



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΑΓΝΗΣΙΑΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΜΕ
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟ-ΟΞΕΙΔΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΛΑΜΠΡΟΣ ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗΣ

Επιβλέπουσα: Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΑΓΝΗΣΙΑΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΜΕ
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟ-ΟΞΕΙΔΙΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΛΑΜΠΡΟΣ ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗΣ

Επιβλέπουσα: Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις: 21/07/2022

Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., (Υπογραφή)

Ηλιάνα Χαλικά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., (Υπογραφή)

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής Ε.Μ.Π.,(Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2022

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών κατά το διάστημα μεταξύ Φεβρουαρίου και Ιουλίου 2022 και είχε ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων κεραμικών νάνο-οξειδίων στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες συμβατικών πυρίμαχων μαγνησίας - άνθρακα.

Ολοκληρώνοντας τη μακρά και επίπονη προσπάθεια περάτωσης των σπουδών μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που με στήριξαν και συνέβαλλαν στη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Αρχικά, ευχαριστώ την κ. Τσετσέκου για την ανάθεση του θέματος, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τις εύστοχες συμβουλές της και, γενικότερα, για την προθυμία και την ευγένειά της.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια, Ελένη Ρούσση, για την άψογη συνεργασία μας, την καθοδήγησή της και τη συνεχή επίβλεψη των ενεργειών μου στο εργαστήριο. Χωρίς την πολύτιμη βοήθειά της, η ολοκλήρωση της διπλωματικής μου δεν θα μπορούσε να καταστεί εφικτή.

Σε αυτό το σημείο οφείλω να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή, κ. Τσακίριδη, για τη συμβολή του στις δοκιμές θλιπτικής αντοχής των δοκιμών μου, καθώς επίσης και το προσωπικό της εταιρείας Mirtec S.A. για τη διεξαγωγή Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (X.R.D) στις εγκαταστάσεις τους.

Ακόμη, ευχαριστώ πολύ την Ιωάννα Κίτσου, την Εβίτα Γκομόζα, την Μιχαέλα Παπαγεωργίου και την Παναγιώτα Αγγελοπούλου για το ευχάριστο και δημιουργικό κλίμα που δημιουργήσαν και την ανιδιοτελή προθυμία τους.

Ευχαριστώ πολύ το φίλο μου και συνάδερφο, Κωνσταντίνο Κουτσόπουλο, για την προσφορά του, όταν η παρουσία μου στο εργαστήριο δεν ήταν δυνατή, τη σύντροφό μου, Αλεξάνδρα και το φίλο μου, Δημήτρη Πόγκα, για τη διαρκή στήριξη και τη βοήθειά τους σε διάφορα τεχνικά ζητήματα.

Τέλος, δε θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες προς τους γονείς μου, Γιώργο και Φωτεινή, και την αδερφή μου, Μαρία, για την ηθική και υλική υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Λάμπρος Καραγιάννης

Δήλεσι, Ιούλιος 2022

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο στόχος της παρούσας μελέτης ήταν να αξιολογήσει την επίδραση της προσθήκης διαφορετικών νανοσωματιδίων στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες ενός συμβατικού πυρίμαχου MgO-C. Λαμβάνοντας υπόψη το υψηλό δυναμικό οξειδωσης του άνθρακα, το οποίο υποβαθμίζει την απόδοση του πυρίμαχου υλικού, το ποσοστό του γραφίτη μειωνόταν ταυτόχρονα με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων (έως και 5%). Τέσσερις νάνο-σκόνης παρήχθησαν στο εργαστήριο (MgO, TiO₂, Y-PSZ και γ-Al₂O₃) και προστέθηκαν στα μείγματα μετά τη διασπορά της ρητίνης (Novolac). Δοκιμάστηκαν επίσης συνδυαστικές συνθέσεις νανοσωματιδίων TiO₂ και ZrO₂ (1%/1%, 2%/2%, 3%/3%). Τα μείγματα των πρώτων υλών συμπίεστηκαν μονοαξονικά (250 MPa) και προέκυψαν κυλινδρικά δοκίμια ($r = 1,3$ cm, $h = 0,5-0,8$ cm). Μετά από την θερμική κατεργασία των δειγμάτων στους 200°C για 90 λεπτά (προς πολυμερισμό της ρητίνης) εφαρμόστηκαν τρεις θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης (1400 °C, 1500 °C, 1600 °C) για το ίδιο χρονικό διάστημα (4 ώρες) σε ηλεκτρικό κλίβανο. Η πυκνότητα, το ανοιχτό πορώδες και η απορρόφηση νερού μετρήθηκαν με τη μέθοδο του Αρχιμήδη, ενώ οι μηχανικές ιδιότητες αξιολογήθηκαν με δοκιμές Cold Crushing Strength (Δοκιμές θλιπτικής αντοχής). Οι μικροδομές και οι ενώσεις που σχηματίστηκαν εξετάστηκαν με ανάλυση XRD και SEM. Γενικά, η σταδιακή εισαγωγή νανοσωματιδίων μείωσε την πυκνότητα και το πορώδες, εκτός από τη nano-ZrO₂. Οι σειρές δοκιμών με nano-TiO₂ που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1500°C και 1600°C επέδειξαν τις βέλτιστες τιμές CCS. Τέλος, οι συνδυαστικές συνθέσεις παρουσίασαν ικανοποιητικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, κυρίως, για χαμηλή περιεκτικότητα σε νάνο-οξείδια (1%/1%).

ABSTRACT

The aim of this study was to assess the impact of different nanoparticles' addition on the physical and mechanical properties of a conventional MgO-C refractory. Taking into consideration the high carbon oxidation potential, which degrades the refractory's efficiency, the percentage of graphite was decreasing simultaneously with the increase of the nanoparticles' content (up to 5%). Four nano-powders were produced in the lab (MgO, TiO₂, Y-PSZ and γ -Al₂O₃) and added in the mixture after dispersion of the resin (Novolac). Combinatorial compositions of TiO₂ and ZrO₂ nanoparticles were also tested (1%/1%, 2%/2%, 3%/3%). The mixtures of raw materials were uni-axially pressed (250MPa) and cylindrical specimens ($r = 1,3\text{cm}$, $h = 0,5\text{-}0,8\text{ cm}$) were obtained. After specimens' heat treatment at 200°C for 90 minutes (polymerization of resin) three sintering temperatures (1400 °C, 1500 °C, 1600 °C) were used for the same time span (4 hours) in an electric furnace. Bulk density, apparent porosity and water absorption were measured by Archimedes method, while mechanical properties were evaluated by CCS tests. Microstructures and formed compounds were examined by XRD and SEM analysis. Generally, gradual insertion of nanoparticles deteriorated density and porosity, except for ZrO₂. Nano-TiO₂ series of specimens fired at 1500°C and 1600°C showed the best CCS values. Finally, combinatorial compositions showed adequate physical and mechanical properties, mainly, for low content of nano-oxides (1%/1%).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	<i>ii</i>
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	<i>iii</i>
ABSTRACT	<i>iv</i>
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	<i>1</i>
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	<i>4</i>
1. ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ.....	<i>5</i>
1.1 Ταξινόμηση	<i>5</i>
1.2 Εφαρμογές και ιδιότητες	<i>6</i>
1.3 Τάσεις και προοπτικές	<i>9</i>
2. ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	<i>11</i>
2.1 Πρώτες ύλες	<i>12</i>
2.2 Πρόσθετα	<i>13</i>
2.3 Συνδέτες	<i>14</i>
2.4 Μορφοποίηση.....	<i>15</i>
2.4.1 Μονοαξονική συμπίεση.....	<i>16</i>
2.4.2 Ισοστατική συμπίεση.....	<i>17</i>
2.5 Ξήρανση.....	<i>18</i>
2.6 Έψηση - Πυροσυσσωμάτωση	<i>18</i>
2.6.1 Πρωτογενής ανακρυστάλλωση	<i>19</i>
2.6.2 Μεγέθυνση κρυσταλλιτών.....	<i>19</i>
2.6.3 Δευτερογενής ανακρυστάλλωση.....	<i>19</i>
2.6.4 Πυροσυσσωμάτωση	<i>19</i>
2.6.5 Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση.....	<i>20</i>
2.6.6 Πυροσυσσωμάτωση μέσω υγρής φάσεως.....	<i>22</i>
3. ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΟΞΕΙΔΙΑ.....	<i>24</i>
3.1 Μαγνησία (MgO)	<i>24</i>
3.1.1 Πηγές οξειδίου του μαγνησίου.....	<i>24</i>

3.1.2 Καυστική και δίπτυρη μαγνησία.....	26
3.1.3 Προσμίξεις.....	26
3.1.5 Φυσικές ιδιότητες (MgO).....	27
3.2 Ζιρκονία (ZrO ₂).....	29
3.2.1 Μέθοδος Kroll.....	30
3.2.2 Πηγές διοξειδίου του ζιρκονίου.....	30
3.2.3 Φυσικές ιδιότητες (ZrO ₂).....	30
3.2.4 Μηχανισμοί βελτίωσης της δυσθραυστότητας.....	32
3.3 Τιτανία (TiO ₂).....	33
3.3.1 Φυσικές ιδιότητες.....	34
3.3.2 Πηγές διοξειδίου του τιτανίου.....	35
3.3.3 Βιομηχανική παραγωγή.....	35
3.4 Αλούμινα (Al ₂ O ₃).....	36
3.4.1 Πηγές της αλούμινας.....	37
3.4.2 Φυσικές ιδιότητες.....	38
3.4.3 Παραγωγική διαδικασία και κατηγοριοποιήσεις.....	39
4. ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ - ΑΝΘΡΑΚΑ (MgO-C refractories).....	41
4.1 Τεχνολογική εξέλιξη των πυρίμαχων μαγνησίας-άνθρακα.....	41
4.2 Παραγωγική διαδικασία.....	43
4.3 Τα πυρίμαχα MgO-C στους κάδους δευτερογενούς μεταλλουργίας.....	43
4.4 Ο ρόλος των κεραμικών νάνο-σωματιδίων.....	44
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	47
1. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	48
1.1 Προσδιορισμός πυκνότητας.....	48
1.1.1 Μέθοδος του Αρχιμήδη.....	48
1.1.2 Περιγραφή της προτυποποιημένης μεθόδου.....	49
1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (S.E.M).....	51
1.2.1 Οργανολογία του SEM.....	52
1.2.2 Πηγή ηλεκτρονίων.....	53

1.2.3 Σύστημα κενού	54
1.2.4 Σύστημα πληροφοριών.....	54
1.3 Δοκιμή μέγιστης θλιπτικής αντοχής	55
2. ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	57
2.1 Παράρτημα Συνθέσεων.....	60
3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ NANO-ΟΞΕΙΔΙΩΝ	65
3.1 Nano-MgO	65
3.2 Nano-TiO ₂	65
3.3 Nano-ZrO ₂	67
3.4 Nano-Al ₂ O ₃	69
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ	72
4.1 Δοκίμια χωρίς νάνο-οξείδια (Απλά)	72
4.2 Δοκίμια με nano-MgO	73
4.3 Δοκίμια με nano-MgO και σταθερό γραφίτη 9%	77
4.4 Δοκίμια με nano-TiO ₂	81
4.5 Δοκίμια με nano-ZrO ₂	85
4.6 Δοκίμια με nano-Al ₂ O ₃	89
4.7 Σύγκριση των σειρών.....	92
4.8 Συνδυαστικές προσθήκες TiO ₂ /ZrO ₂	95
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	98
6. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	99
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	100
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	106

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ταξινόμηση των πυρίμαχων υλικών με βάση το σχήμα τους.....	6
Πίνακας 2: Οι κυριότερες πρώτες ύλες για πυρίμαχα υλικά	13
Πίνακας 3: Τα σημαντικότερα πρόσθετα και οι ιδιότητες που προσδίδουν	14
Πίνακας 4: Περιεκτικότητες τυπικών προσμίξεων στη μαγνησία	27
Πίνακας 5: Φυσικές ιδιότητες MgO.....	28
Πίνακας 6: Θερμική αγωγιμότητα πυροσυσσωματωμένης μαγνησίας	28
Πίνακας 7: Συντελεστής θερμικής διαστολής (L) μονοκρυστάλλων περίκλαστου	28
Πίνακας 8: Συντελεστής θερμικής διαστολής (L) πυροσυσσωματωμένης μαγνησίας υψηλής καθαρότητας	29
Πίνακας 9: Ειδική θερμοχωρητικότητα του MgO	29
Πίνακας 10: Φυσικές ιδιότητες ZrO ₂	31
Πίνακας 11: Φυσικές ιδιότητες TiO ₂	35
Πίνακας 12: Φυσικές ιδιότητες Al ₂ O ₃	38
Πίνακας 13: Τεχνολογική εξέλιξη των πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα	42
Πίνακας 14: Πρότυπη σύνθεση συμβατικού πυρίμαχου MgO-C	57
Πίνακας 15: Συνθέσεις με προσθήκη νάνο-μαγνησίας (0,2-5%).....	60
Πίνακας 16: Συνθέσεις με προσθήκη νάνο-τιτανίας (0,2-5%)	61
Πίνακας 17: Συνθέσεις με προσθήκη νάνο-ζirkονίας (0,2-5%)	62
Πίνακας 18: Συνθέσεις με προσθήκη νάνο-αλούμινας (0,2-5%).....	63
Πίνακας 19: Συνθέσεις με συνδυαστική προσθήκη νάνο-τιτανίας/νάνο-ζirkονίας.....	64
Πίνακας 20: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων για τα απλά δοκίμια και τα δοκίμια με νάνο-μαγνησία.....	100
Πίνακας 21: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων για τα δοκίμια με νάνο-μαγνησία και σταθερό γραφίτη (9%).....	101
Πίνακας 22: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων για τα δοκίμια με νάνο-τιτανία.....	102
Πίνακας 23: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων για τα δοκίμια με νάνο-ζirkονία	103
Πίνακας 24: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων για τα δοκίμια με νάνο-αλούμινα	104
Πίνακας 25: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων για τα δοκίμια με συνδυαστική προσθήκη νάνο-τιτανίας/νάνο-ζirkονίας	105

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 1: Συμμετοχή των βιομηχανιών στην κατανάλωση πυρίμαχων	9
Γράφημα 2: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας πυρίμαχων υλικών	11
Γράφημα 3: Μεταβολή της σχετικής πυκνότητας μιας συμπαγούς κονίας συναρτήσει του χρόνου πυροσυσσωμάτωσης	21
Γράφημα 4: Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής μαγνησίτη για το έτος 2014	25
Γράφημα 5: Συνολική παραγωγή TiO_2 και κατανομή του στις εφαρμογές.....	33
Γράφημα 6: Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής βωξίτη.....	37
Γράφημα 7: Κατανομή της χρήσης των πρώτων υλών, για κεραμικά υψηλής τεχνολογίας στην αυτοκινητοβιομηχανία	38
Γράφημα 8: Διάγραμμα XRD σκόνης νάνο-τιτανίας.....	67
Γράφημα 9: Διάγραμμα XRD σκόνης νάνο-ζirkονίας	69
Γράφημα 10: Διάγραμμα XRD σκόνης οξειδίου του αλουμινίου χωρίς θερμική επεξεργασία	70
Γράφημα 11: Διάγραμμα XRD σκόνης οξειδίου του αλουμινίου μετά από θερμική επεξεργασία	70
Γράφημα 12: Διάγραμμα θλιπτικής αντοχής απλών δοκιμίων συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης.....	72
Γράφημα 13: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-MgO.....	73
Γράφημα 14: Διάγραμμα πορώδους των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-MgO.....	74
Γράφημα 15: Συνδυαστικό διάγραμμα πυκνότητας/πορώδους συναρτήσει της περιεκτικότητάς σε nano-MgO για τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης 1600°C	75
Γράφημα 16: Διάγραμμα θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων με nano-MgO (1-5%) (Πυροσυσσωμάτωση 1600°C).....	75
Γράφημα 17: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμίων με σταθερό γραφίτη συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-MgO	77
Γράφημα 18: Διάγραμμα πορώδους των δοκιμίων με σταθερό γραφίτη συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-MgO	78
Γράφημα 19: Διάγραμμα απορρόφησης νερού των δοκιμίων με σταθερό γραφίτη συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-MgO	78
Γράφημα 20: Διάγραμμα θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων με σταθερό γραφίτη και nano-MgO (0-5%) (Πυροσυσσωμάτωση 1400°C)	79

Γράφημα 21: Διάγραμμα θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων με σταθερό γραφίτη και nano-MgO (0-5%) (Πυροσυσσωμάτωση 1500°C)	79
Γράφημα 22: Διάγραμμα θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων με σταθερό γραφίτη και nano-MgO (0-5%) (Πυροσυσσωμάτωση 1500°C)	80
Γράφημα 23: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-TiO ₂	82
Γράφημα 24: Διάγραμμα πορώδους των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-TiO ₂	82
Γράφημα 25: Συνδυαστικό διάγραμμα πυκνότητας/πορώδους συναρτήσει της περιεκτικότητας σε nano-TiO ₂ για τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης 1600°C	83
Γράφημα 26: Διάγραμμα θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων με nano-TiO ₂ (1-5%). Κόκκινες στήλες: Πυροσυσσωμάτωση 1500°C , Πράσινες στήλες: Πυροσυσσωμάτωση 1600°C.....	83
Γράφημα 27: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-ZrO ₂	86
Γράφημα 28: Διάγραμμα πορώδους των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-ZrO ₂	87
Γράφημα 29: Διάγραμμα θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων με nano-ZrO ₂ (1-5%) Πυροσυσσωμάτωση 1500°C.....	87
Γράφημα 30: Διάγραμμα XRD δοκιμίου με 1% nano-ZrO ₂ (Πυροσυσσωμάτωση 1500°C)..	88
Γράφημα 31: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-Al ₂ O ₃	91
Γράφημα 32: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-Al ₂ O ₃	91
Γράφημα 33: Διάγραμμα σύγκρισης πυκνότητας μεταξύ των βέλτιστων σειρών δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νάνο-οξείδιο	93
Γράφημα 34: Διάγραμμα σύγκρισης πυκνότητας μεταξύ των βέλτιστων σειρών δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νάνο-οξείδιο	93
Γράφημα 35: Διάγραμμα σύγκρισης θλιπτικών αντοχών μεταξύ των βέλτιστων σειρών δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νάνο-οξείδιο	94
Γράφημα 36: Σύγκριση τιμών απορρόφησης νερού για δοκίμια με 1% περιεκτικότητα σε νάνο-οξείδιο.....	95
Γράφημα 37: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμίων με συνδυαστική προσθήκη ZrO ₂ /TiO ₂ συναρτήσει της περιεκτικότητας.....	95
Γράφημα 38: Διάγραμμα πορώδους των δοκιμίων με συνδυαστική προσθήκη ZrO ₂ /TiO ₂ συναρτήσει της περιεκτικότητας.....	96
Γράφημα 39: Διάγραμμα σύγκρισης θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων με συνδυαστική προσθήκη ZrO ₂ /TiO ₂ συναρτήσει της περιεκτικότητας	96

Γράφημα 40: Διάγραμμα XRD δοκιμίου με συνδυαστική προσθήκη τιτανίας/ζirkονίας (3%/3%) (Πυροσυσσωμάτωση 1600°C)	98
--	----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου μονοαξονικής συμπίεσης.....	16
Εικόνα 2: Μορφοποίηση πυρίμαχης μάζας με την μέθοδο μονοαξονικής συμπίεσης.....	16
Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου ισοστατικής συμπίεσης	17
Εικόνα 4: Μεταβολές στη μορφή και στο μέγεθος των πόρων κατά την έψηση.....	20
Εικόνα 5: Σχηματική παράσταση της σύνδεσης μεταξύ δύο σφαιρικών μορίων με παρεμβλλόμενο φιλμ υγρού.....	22
Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού βελτίωσης δυσθραυστότητας της ζirkονίας, μέσω μετασχηματισμού, κατά την διάδοση ρωγμής	33
Εικόνα 7: Φωτογραφίες των φυσικών ορυκτών TiO_2 σε συνδυασμό με παράσταση των κρυσταλλογραφικών δομών τους.....	34
Εικόνα 8: Η κρυσταλλική δομή της α-αλούμινας.....	39
Εικόνα 9: Ανάλυση ζωνών κάδου χαλβουργίας.....	43
Εικόνα 10: Σχηματική απεικόνιση για τη διάκριση του κλειστού και ανοιχτού πορώδους. ..	48
Εικόνα 11: Σχηματική αναπαράσταση των τριών φάσεων ζύγισης.....	50
Εικόνα 12: Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση του υδατοκορεσμένου βάρους (a) και του βάρους υπό άνωση (b).....	50
Εικόνα 13: Σχηματική διάταξη λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου	52
Εικόνα 14: Σχηματική διάταξη εκπομπής δέσμης	53
Εικόνα 15: Κάθετη μηχανή εφελκυσμού INSTRON 4482 κατά τη διάρκεια δοκιμής θλιπτικής αντοχής	55
Εικόνα 16: Κυλινδρικό καλούπι με έμβολο σε πρέσσα μονοαξονικής συμπίεσης	58
Εικόνα 17: Άψητα δοκίμια πυρίμαχου MgO-C	59
Εικόνα 18: Σύμπλοκο ιόντων τιτανίου με αμινομάδες πολυμερούς.	66
Εικόνα 19: Πορεία αντιδράσεων παραγωγής διοξειδίου του τιτανίου	66
Εικόνα 20: Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM του υλικού TiO_2 (a, b), περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED (c) και στοιχειομετρική ανάλυση EDS (d).	67
Εικόνα 21: Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM του υλικού ZrO_2 (a, b), περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED (c) και στοιχειομετρική ανάλυση EDS (d).	68
Εικόνα 22: Εικόνες TEM γ-αλούμινας πριν (α, β) και μετά (γ,δ) την ξηρή ένσφαιρη λειοτρίβηση.	71
Εικόνα 23: Δοκίμιο χωρίς νάνο-οξείδια που πυροσυσσωματώθηκε στους 1600°C . a (x500), b (x1000)	73
Εικόνα 24: Δοκίμια με 1% nano-MgO. Αριστερά: Έψηση 1400°C , Δεξιά: Έψηση 1600°C . a,b (x500), c,d (x1000).....	76

Εικόνα 25: Δοκίμιο με 5% nano-MgO και σταθερό γραφίτη (9%) (Πυροσυσσωμάτωση 1600°C). a (x500), b (x1000).....	80
Εικόνα 26: Δοκίμιο με 1% nano-TiO ₂ (Πυροσυσσωμάτωση 1500°C). a (x500), b (x1000) ..	84
Εικόνα 27: Αριστερά: Δοκίμιο με 1% nano-TiO ₂ (Πυροσυσσωμάτωση 1500°C), Δεξιά: Δοκίμιο με 3% nano-TiO ₂ (Πυροσυσσωμάτωση 1600°C). a,b (x 500).....	84
Εικόνα 28: Δοκίμιο με 3% nano-TiO ₂ (Πυροσυσσωμάτωση 1600°C) (x1000).....	85
Εικόνα 29: Δοκίμια με 1% nano-ZrO ₂ με πυροσυσσωμάτωση στους 1400 °C (a.), 1500 °C (b.) και 1600 °C (c.). a,b,c (x1000).....	88
Εικόνα 30: Δοκίμιο με 5% nano-Al ₂ O ₃ (Πυροσυσσωμάτωση 1500°C), EDS για τον σπινέλιο MgAl ₂ O ₄	90
Εικόνα 31: Δοκίμια με 5% nano-Al ₂ O ₃ με πυροσυσσωμάτωση στους 1400°C (a.), 1500°C (b.) και 1600°C (c.). a,b,c (x500).....	92
Εικόνα 32: Δοκίμια με περιεκτικότητα 3%/3% σε nano-TiO ₂ / nano-ZrO ₂ . a.) Πυροσυσσωμάτωση 1400 °C (x500), b.) Πυροσυσσωμάτωση 1500 °C (x500), c.) Πυροσυσσωμάτωση 1600 °C (x500).....	97
Εικόνα 33: Δοκίμια με περιεκτικότητα 3%/3% σε nano-TiO ₂ / nano-ZrO ₂ . a.) Πυροσυσσωμάτωση 1500 °C (x2000), b.) Πυροσυσσωμάτωση 1600 °C (x2000).....	97

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα (MgO-C refractories) εισήλθαν στην αγορά τη δεκαετία του 1970 και από τότε επιλέγονται για μια ευρεία γκάμα εφαρμογών στη χαλυβουργία, στη μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων και στη τσιμεντοβιομηχανία [1]. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται σχεδόν σε όλους τους τύπους μεταλλακτών χάλυβα και ιδιαίτερα στη ζώνη σκωρίας των μεταλλακτών L.D, στις ηλεκτρικές καμίνους τήξης, στους κάδους δευτερογενούς μεταλλουργίας, στη βιομηχανία αλουμινίου, στη βιομηχανία χαλκού και στις περιστροφικές καμίνους του clinker [1],[2],[3],[4]. Η εκτεταμένη χρήση των πυρίμαχων μαγνησίας-άνθρακα οφείλεται εν πολλοίς στην υψηλή τους πυριμαχικότητα, στην εξαιρετική αντίσταση έναντι των θερμικών αιφνιδιασμών και της εκτριβής, στην αντοχή στη διάβρωση από βασικές σκωρίες και πτητικά και φυσικά στο λογικό τους κόστος [1],[2],[3].

Το ποσοστό του άνθρακα στα συμβατικά πυρίμαχα MgO-C κυμαίνεται από 5 έως 20% και συνίσταται πρωτίστως από την περιεκτικότητα σε γραφίτη και δευτερευόντως από την περιεκτικότητα σε υγρό συνδέτη (συνήθως ρητίνες Novolac) [1],[3]. Η περιεκτικότητα σε γραφίτη αποτελεί κομβικής σημασίας παράμετρο για τη διαμόρφωση των τελικών ιδιοτήτων του πυριμάχου. Με την αύξηση του γραφίτη διασφαλίζεται η χαμηλή διαβρεξιμότητα του υλικού από διαβρωτικούς παράγοντες και ταυτόχρονα αυξάνεται η ήδη υψηλή (λόγω της μαγνησίας) θερμική αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα να βελτιώνονται η αντοχή στη διάβρωση και η αντίσταση στα θερμικά σοκ, αντίστοιχα [2]. Από την άλλη πλευρά, ο γραφίτης είναι επιρρεπής στην οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που, για μεγάλα ποσοστά, δύναται να αναιρέσει τις προηγούμενες θετικές επιδράσεις [5]. Πιο αναλυτικά, η οξείδωση του γραφίτη οδηγεί σε πορώδεις δομές και χαλαρή διασύνδεση, με συνέπεια να διευκολύνεται η διείσδυση του τηγμένου χάλυβα ή της σκωρίας και να επέρχεται ταχεία διάβρωση [1]. Επιπλέον, η πυκνότητα του γραφίτη ($2,20 \text{ g/cm}^3$) είναι μικρότερη από την πυκνότητα της μήτρας μαγνησίας και επομένως, μεγάλη αύξηση του ποσοστού του επιφέρει υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων [3]. Ακόμη, λόγω της αυξημένης θερμικής αγωγιμότητας του υλικού προκύπτουν ζητήματα, όπως, οι μεγάλες θερμικές απώλειες, η αυξημένη θερμοκρασία του κελύφους και η αυξημένη ενεργειακή κατανάλωση προς κάλυψη της χαμένης θερμότητας [1].

Από τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό, πως η περιεκτικότητα σε γραφίτη συνιστά ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης. Λαμβάνοντας υπόψη τις σύγχρονες απαιτήσεις του κλάδου της χαλυβουργίας για ακριβέστερη ρύθμιση του ποσοστού άνθρακα στο χάλυβα, για μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (CO_2 και CO) και για πυρίμαχα που ανθίστανται σε ολόένα και πιο έντονες συνθήκες λειτουργίας [1],[6], οι ερευνητές προσανατολίστηκαν: στην ανάπτυξη πυριμάχων με χαμηλότερο ποσοστό άνθρακα (low carbon & ultra low carbon refractories), στην τροποποίηση του μεγέθους και των ιδιοτήτων του γραφίτη [carbon black

(CB), carbon nano-fibers (CNFs), carbon nano-tubes (CNTs), expanded graphite (EG), graphene or graphite oxide nano-sheets (GONs) κ.α.] και στην εισαγωγή νάνο-οξειδίων ή άλλων νάνο-ουσιών που παρεμποδίζουν την οξειδωσή του (anti-oxidants) και βελτιώνουν τις ιδιότητες του πυρίμαχου υλικού [1],[2],[3],[4],[5],[6],[7].

Για τον τελευταίο σκοπό, έχουν δοκιμαστεί ποικίλες ενώσεις και στοιχεία, όπως: τα Al, Mg, Si, τα καρβίδια SiC, B₄C, Al₃B₄C₇, τα βορίδια SiB₄, CaB₆, ZrB₂, το νιτρίδιο AlN, ο σπινέλιος MgAl₂O₄ και τα οξείδια CaO, ZnO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ κ.α. [1],[3],[5]. Οι παραπάνω προσθήκες επηρεάζουν θετικά την αντίσταση του υλικού στην οξείδωση με διάφορους μηχανισμούς. Αρχικά, τα στοιχεία Al, Mg και Si μπορούν να οξειδωθούν αντί του «ελεύθερου» γραφίτη, βάσει της μεγαλύτερης χημικής συγγένειας με το οξυγόνο [2]. Έπειτα, η συμμετοχή ενός μέρους του γραφίτη στο σχηματισμό καρβιδίων και βοριδίων δρα βοηθητικά, διότι, αυτές οι φάσεις αντιστέκονται καλύτερα στην οξείδωση [2] και στις περισσότερες περιπτώσεις είναι δύσμηκτες. Όσον αφορά στις προσθήκες οξειδίων, περιβάλλουν τον «ελεύθερο» γραφίτη, γεμίζοντας πιθανά κενά και επιβραδύνοντας τη διάχυση του οξυγόνου στο πλέγμα [2].

Στην εργασία της Das αναδεικνύεται η σημασία του μεγέθους των προσθηκών, μέσα από τη σύγκριση δειγμάτων που περιείχαν τον σπινέλιο MgAl₂O₄ σε μικρο- και nano-κοκκομετρία. Η Das διατήρησε τη θερμοκρασία έψησης σταθερή και διαπίστωσε ότι το δοκίμιο, στο οποίο είχε εισάγει 1% nano-σπινέλιο, είχε ανώτερες ιδιότητες από το δοκίμιο που περιείχε 10% μικρο-σπινέλιο [8]. Σύμφωνα με τις μελέτες των Azhari *et al.* και Huizhong *et al.*, όπου εξετάστηκε η επίδραση της εισαγωγής οξειδίου του σιδήρου σε μαγνησιοχρωμικά πυρίμαχα, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης βελτιώθηκε σημαντικά, λόγω της προσθήκης nano-Fe₂O₃, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η πυκνότητα και να καταστεί εφικτή η μείωση της θερμοκρασίας έψησης έως και κατά 150°C [9],[10].

Η εισαγωγή νάνο-οξειδίων στα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα έχει δοκιμαστεί από πολλές ερευνητικές ομάδες και φαίνεται, πως κάθε οξείδιο προσφέρει διαφορετικά πλεονεκτήματα. Οι Rodriguez *et al.* χρησιμοποίησαν nano-ZrO₂ (έως 5%) και πέτυχαν θεαματική βελτίωση της μέγιστης θλιπτικής αντοχής, μετά από έψηση στους 1650°C. Παράλληλα, παρατήρησαν ότι οι φάσεις που προέκυψαν από την επαφή του πυρίμαχου με σκωρία χαλκού είχαν υψηλότερο ιξώδες και συνεπώς περιόριζαν τη διεισδυτικότητά της [4]. Οι Ghasemi *et al.* εισήγαγαν nano-TiO₂ (έως 1,5%), διατηρώντας το ποσοστό του άνθρακα σταθερό στο 12%, και κατάφεραν να βελτιώσουν την πυκνότητα, το πορώδες και τις μηχανικές ιδιότητες [2]. Μεταξύ άλλων, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μελέτες που περιλαμβάνουν συνδυαστική εισαγωγή νάνο-οξειδίων, όπως αυτή των Chen *et al.* με nano-Al₂O₃ και nano-ZrO₂, στην οποία επιτεύχθηκε βελτίωση της αντοχής στη διάβρωση και in situ σχηματισμός του σπινελίου MgAl₂O₄ [6].

Αντλώντας έμπνευση από τις παραπάνω μελέτες, η παρούσα εργασία επιδιώκει να αναλύσει την επίδραση τεσσάρων διαφορετικών nano-οξειδίων (MgO , TiO_2 , Y-PSZ και $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες συμβατικών MgO-C πυρίμαχων δοκιμίων, χωρίς, ωστόσο, να διατηρεί το ποσοστό του άνθρακα σταθερό. Εκτός αυτού, αξιολογήθηκε η συνδυαστική προσθήκη nano-TiO_2 και nano-ZrO_2 με έμφαση στην παρατήρηση της μικροδομής και στις μεταβολές της πυκνότητας και του πορώδους.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ

Ως πυρίμαχα ορίζονται τα μη μεταλλικά υλικά με υψηλό σημείο τήξης, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ή την επένδυση καμίνων και για τη μόνωση ή την προστασία άλλων υλικών από υψηλές θερμοκρασίες [11]. Σύμφωνα με το πρότυπο της ASTM C71: «Πυρίμαχα ονομάζονται τα μη μεταλλικά υλικά που έχουν τις κατάλληλες φυσικές και χημικές ιδιότητες ώστε να χρησιμεύουν ως δομές ή εξαρτήματα συστημάτων που λειτουργούν σε θερμοκρασίες ανώτερες των 1000 °F (538°C)». Γενικά, τα πυρίμαχα υλικά ανταποκρίνονται σε σύνθετους συνδυασμούς απαιτήσεων, μερικές από τις οποίες είναι: η ικανότητα ανάληψης φορτίου σε υψηλές θερμοκρασίες, η έκθεση σε στερεούς, υγρούς και αέριους διαβρωτικούς παράγοντες, η αντοχή έναντι απότομων μεταβολών της θερμοκρασίας (θερμικοί αιφνιδιασμοί), η αντίσταση στη μηχανική εκτριβή κ.α. [12],[13].

1.1 Ταξινόμηση

Τα πυρίμαχα υλικά κατηγοριοποιούνται με διάφορους τρόπους. Μία αρχική ταξινόμηση αφορά το θερμοκρασιακό εύρος, στο οποίο δύναται να ανταπεξέλθει το εκάστοτε πυρίμαχο υλικό. Έτσι, διακρίνονται [14]:

- τα πυρίμαχα υλικά που αντέχουν έως την θερμοκρασιακή περιοχή 1580°C-1780°C,
- τα πυρίμαχα υλικά που αντέχουν στην υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 1780°C και 2000°C,
- τα υπέρ-πυρίμαχα υλικά που αντέχουν σε θερμοκρασίες ανώτερες των 2000 °C.

Μία άλλη ταξινόμηση των πυρίμαχων υλικών γίνεται με βάση τη χημική τους συμπεριφορά [11],[12],[13],[14]. Κατά αυτόν τον τρόπο, τα πυρίμαχα κατατάσσονται σε όξινα, βασικά και ουδέτερα, χωρίς, ωστόσο, αυτό να σχετίζεται με το pH τους [13]. Πιο συγκεκριμένα, τα πυρίμαχα υλικά που έχουν ως κύριο συστατικό ένα οξείδιο με γενικό χημικό τύπο RO_2 (όπως SiO_2 , ZrO_2) θεωρούνται όξινα πυρίμαχα και αντιστέκονται καλύτερα σε όξινες σκωρίες και πτητικά. Αντίστοιχα, αυτά που συνίστανται κυρίως από οξείδιο με γενικό χημικό τύπο RO (όπως MgO , CaO) περιλαμβάνονται στα βασικά πυρίμαχα, ενώ αυτά με γενικό χημικό τύπο R_2O_3 (όπως Al_2O_3 , Cr_2O_3) θεωρούνται ουδέτερα πυρίμαχα υλικά [13]. Αναλυτικά:

- Στην κατηγορία των όξινων πυρίμαχων ανήκουν [11]:
 - 1) τα πυριτικά (93-97% SiO_2 , 0,5-3% Al_2O_3)
 - 2) η σειρά των αργιλοπυριτικών που περιλαμβάνει:
 - 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) και
 - τα πυρίμαχης αργίλου (25-45% Al_2O_3 , 40-60% SiO_2)

- Στα ουδέτερα πυρίμαχα περιλαμβάνονται [11]:
 - 1) τα φορστεριτικά (55-58% MgO, 33% SiO₂)
 - 2) τα χρωμικά (40-45% Cr₂O₃, 10-20% MgO, 12-25% Fe₂O₃, 10-30% Al₂O₃)
- Στα βασικά πυρίμαχα κατατάσσονται [11]:
 - 1) τα μαγνησιακά (85-96% MgO)
 - 2) τα μαγνησιοχρωμικά (50-85% MgO, 10-20% Cr₂O₃)
 - 3) τα χρωμομαγνησιακά (35-50% MgO, 22-30% Cr₂O₃)
 - 4) τα δολομιτικά (32-40% MgO, 40-55% CaO).

Η τελευταία ταξινόμηση των πυρίμαχων υλικών σχετίζεται με το σχήμα τους [13],[14].

Σύμφωνα με το ιαπωνικό πρότυπο JIS R 2001-1985 τα πυρίμαχα υλικά διαχωρίζονται σε:

- Μορφοποιημένα
- Μη μορφοποιημένα ή Μονολιθικά
- Ινώδη

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται όλες οι σχετικές υποκατηγορίες πυριμάχων και ο τρόπος εφαρμογής τους:

Πίνακας 1: Ταξινόμηση των πυρίμαχων υλικών με βάση το σχήμα τους [13]

Μορφοποιημένα πυρίμαχα	Πυρίμαχοι πλίνθοι ή πυρότουβλα	Σχηματοποιημένα πυρίμαχα. Ψημένα ή άψητα (π.χ πισσοδεμένα). Επενδύσεις κλιβάνων και ειδικές χρήσεις.
	Μονωτικά πυρότουβλα	Διαθέτουν ιδιαίτερα χαμηλή θερμική αγωγιμότητα.
Μη μορφοποιημένα ή Μονολιθικά πυρίμαχα	Πυρίμαχα κονιάματα	Χρησιμοποιούνται για τη σύνδεση πυρότουβλων. Θερμοσκληρυνόμενα ή Αεροσκληρυνόμενα
	Χυτεύσιμα πυρίμαχα	Αναμειγνύονται με συνδετικά υλικά (π.χ τσιμέντο). Επενδύσεις κλιβάνων και φούρνων.
	Πλαστικά πυρίμαχα	Αναμειγνύονται με πλαστικά ή άλλα χημικά πρόσθετα. Θερμοσκληρυνόμενα ή Αεροσκληρυνόμενα
	Ramming materials	Λειοτριβημένα και κοκκομετρημένα πυρίμαχα με πρόσθετα. Προστίθεται νερό πριν τη χρήση και τοποθετούνται με αερόσφυρα. Σκληραίνουν κατά την ξήρανση και έψηση.
	Μείγματα εκτοξεύσεως	Ψεκάζονται για επιδιόρθωση επιφανειών. Αερο-θερμοσκληρυνόμενα
	Κοκκώδη υλικά	Αναμειγνύονται με πλαστικά και τοποθετούνται σε πυθμένες επενδύσεων.
Ινώδη υλικά	Κεραμικές ίνες	Πυρίμαχες κουβέρτες κ.α.

1.2 Εφαρμογές και ιδιότητες

Τα πυρίμαχα υλικά σχεδιάζονται και παράγονται με σκοπό οι ιδιότητές τους να είναι ιδανικές για την εφαρμογή για την οποία προορίζονται [12]. Κάθε εφαρμογή έχει συγκεκριμένες ιδιαιτερότητες και το πυρίμαχο υλικό θα πρέπει να ανταποκριθεί στις συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο θα εκτεθεί. Ως παραδείγματα, θα αναφερθούν μερικές από τις σημαντικότερες εφαρμογές των πυριμάχων στη μεταλλουργία, στην

πετροχημική βιομηχανία και στην υαλουργία, ώστε να γίνει πλήρως κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο οι διεργασίες καθορίζουν τις ιδιότητες των πυρίμαχων υλικών που θα χρησιμοποιηθούν.

Στην καθετοποιημένη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα, η παραγωγή του χυτοσιδήρου λαμβάνει χώρα στην υψικάμινο (blast furnace). Στη διαδικασία αυτή ο σίδηρος του σιδηρούχου ορυκτού ανάγεται από άνθρακα παρουσία ασβεστόλιθου, ο οποίος συμβάλλει στο σχηματισμό και στη ρύθμιση της σκωρίας. Εντός της υψικαμίνου, η πυρίμαχη επένδυση εκτίθεται σε μηχανική εκτριβή στο επάνω μέρος ενώ στην χαμηλότερη περιοχή εκτίθεται σε υψηλά ποσά θερμότητας και βρίσκεται σε συνεχή επαφή με τηγμένη σκωρία και τηγμένο μέταλλο [12]. Μετά τον διαχωρισμό μετάλλου και σκωρίας, τα προϊόντα πρέπει να εξέλθουν από την κάμινο μέσω κατάλληλων οπών, οι οποίες ανοίγουν περιοδικά, καθώς προχωρούν οι κύκλοι παραγωγής. Η απαιτούμενη ιδιότητα του υλικού, στα σημεία που διεξάγονται η απομετάλλωση και η αποσκωρίωση, σχετίζεται με την ευκολία διάνοιξης οπής, ώστε να εξέλθει ο τηγμένος σίδηρος και η σκωρία και, κατόπιν, οι οπές να σφραγιστούν, για να επαναληφθεί η διαδικασία [12]. Ο σίδηρος διοχετεύεται μέσα από τον αγωγό απορροής σιδήρου στους πυρίμαχους κάδους μεταφοράς και η σκωρία κατευθύνεται μέσα από τον αγωγό απορροής σκωρίας σε πυρίμαχους κάδους ή κατάλληλους λάκκους. Επομένως, το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένοι οι αγωγοί απορροής, πρέπει να αντέχει ικανοποιητικά το φορτίο και τις εκτινάξεις του σιδήρου και της σκωρίας [12]. Πρέπει, επίσης, να ανθίσταται επαρκώς στην επίδραση της διεπιφάνειας σιδήρου-σκωρίας, που φθείρει κατά πολύ τα πυρίμαχα [12]. Έτσι, οι ιδιότητες των πυριμάχων που χρησιμοποιούνται στα σημεία οπής και στους αγωγούς απορροής είναι αυστηρά καθορισμένες.

Στο επόμενο στάδιο της παραγωγής χάλυβα, δηλαδή στους μεταλλάκτες (BOF, Basic Oxygen Furnace), ο τηγμένος χυτοσίδηρος από την υψικάμινο σε συνδυασμό με κάποια ποσότητα ανακυκλωμένου σιδήρου (scrap) απαλλάσσεται από μεγάλο ποσοστό άνθρακα και καθαρίζεται από ανεπιθύμητα στοιχεία, όπως θείο (S), φώσφορο (P), μαγγάνιο (Mn), πυρίτιο (Si) κ.λπ., με τη διοχέτευση οξυγόνου στο τήγμα, είτε εκτοξεύοντάς το από την κορυφή του μεταλλάκτη, είτε εμφυσώντας το με ακροφύσια από τον πυθμένα του. Κατά τη διαδικασία αυτή, το τηγμένο μέταλλο υφίσταται βίαιη ανάδευση και έντονη θέρμανση (λόγω εξώθερμων αντιδράσεων)[12]. Συνεπώς, τα πυρίμαχα στη διεργασία BOF πρέπει να ανθίστανται στην τηγμένη βασική σκωρία και στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται βασικά πυρίμαχα (συνήθως μαγνησίας-άνθρακα), τα οποία διαθέτουν την απαιτούμενη πυριμαχικότητα και αντιστέκονται αποτελεσματικά στη διάβρωση [12].

Οι ιδιότητες των πυριμάχων που απαιτούνται για την παραγωγή χάλυβα στις ηλεκτρικές καμίνους τόξου (EAF, Electric Arc Furnace) είναι ελαφρώς διαφορετικές από εκείνες που κρίνονται απαραίτητες στους μεταλλάκτες BOF [12]. Στις ηλεκτρικές καμίνους τόξου, ο χάλυβας παράγεται με κύρια πρώτη ύλη τον ανακυκλωμένο σίδηρο (scrap). Άμεσα, γίνεται

αντιληπτό, πως οι ιδιότητες των πυρίμαχων πρέπει να είναι τέτοιες, ώστε να ελαχιστοποιείται η φθορά από τις μηχανικές προσκρούσεις των κομματιών του ανακυκλωμένου σιδήρου [12]. Επίσης, είναι αναγκαίο, τα πυρίμαχα να αντέχουν στις έντονες τοπικές υπερθερμάνσεις, γνωστές ως «θερμά σημεία» (hot spots), που δημιουργούνται συχνά από το ηλεκτρικό τόξο. Τέλος, στις απαιτήσεις της διεργασίας για πυρίμαχα με καλή μηχανική αντοχή και υψηλή πυριμαχικότητα, θα πρέπει να προστεθεί η αντοχή τους στην προσβολή από τη βασική σκωρία που δημιουργείται [12].

Τα τελευταία χρόνια, η πλειοψηφία των μεταλλουργικών παρεμβάσεων γίνεται στους κάδους δευτερογενούς μεταλλουργίας (LMF, Ladle Metallurgical Furnace). Οι προϋποθέσεις για τα πυρίμαχα αυτής της κατηγορίας είναι, προφανώς, αυστηρότερες εν συγκρίσει με αυτές των κλασικών πυρίμαχων κάδων μεταφοράς. Τα πυρίμαχα πρέπει να διαθέτουν τέτοιες ιδιότητες ώστε να ανταποκρίνονται στις διεργασίες κραματοποίησης, ταυτόχρονα με την αναθέρμανση του τηγμένου μετάλλου, όταν αυτό κρίνεται απαραίτητο [12]. Επιπροσθέτως, οι ιδιότητες των πυρίμαχων που χρησιμοποιούνται στους κάδους, στις σωληνώσεις που ρέει το τηγμένο μέταλλο, στις συρόμενες θύρες και στα ακροφύσια, πρέπει, συγχρόνως, να επιτρέπουν στο χειριστή να συνεχίζει τη διαδικασία στο επιθυμητό επίπεδο και για μεγάλη διάρκεια [12]. Ακόμη, απαιτούνται ειδικές ιδιότητες για τα πυρίμαχα που χρησιμοποιούνται στις δεξαμενές αποθήκευσης τηγμένου μετάλλου και στις επενδύσεις υποδοχής [12]. Οι επενδύσεις υποδοχής πρέπει να αντέχουν στη συνεχή, δυναμική επαφή με το μέταλλο και συγχρόνως να παρουσιάζουν αρκετή συρρίκνωση, ώστε να μπορούν να αποστραγγίζονται εύκολα και άνετα.

Σε άλλες βιομηχανικές διαδικασίες παραγωγής πρωτογενών μετάλλων, όπως αυτή του αλουμινίου, οι απαιτούμενες ιδιότητες των πυρίμαχων είναι εντελώς διαφορετικές από εκείνες της παραγωγής χάλυβα. Αν και η θερμοκρασία εξευγενισμού και κραματοποίησης του αλουμινίου είναι πολύ χαμηλότερη από του χάλυβα, υπάρχει το σοβαρό πρόβλημα της υψηλής διαβρεξιμότητας στα πυρίμαχα [12]. Επομένως, το πυρίμαχο πρέπει να είναι σχεδιασμένο, ώστε να διαβρέχεται όσο το δυνατό λιγότερο από το τηγμένο αλουμίνιο. Οι ιδιότητες αδιαβροχοποίησης αποκτούνται με την εισαγωγή ειδικών πρόσθετων [12].

Στις βιομηχανίες πετροχημικών-υδρογονανθράκων, οι απαιτούμενες ιδιότητες των πυρίμαχων διαφέρουν σημαντικά σε σχέση με αυτές που απαιτούνται κατά την παραγωγή μετάλλων. Παρότι, οι θερμοκρασίες που επικρατούν στην διύλιση των πετροχημικών είναι πολύ χαμηλότερες εν συγκρίσει με τις θερμοκρασίες στις βιομηχανίες μετάλλων, τα πυρίμαχα υφίστανται μια ιδιαίτερη μηχανική εκτριβή, καθώς υπάρχει συνεχής ροή σωματιδίων με μεγάλη ταχύτητα. Ως εκ τούτου, ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά αυτών των πυρίμαχων είναι η αντίσταση στη μηχανική εκτριβή [12]. Επιπλέον, τα συγκεκριμένα πυρίμαχα πρέπει να είναι ικανά να διατηρούν τη θερμότητα. Για αυτό το σκοπό, υπάρχουν καθορισμένες διακυμάνσεις της θερμικής αγωγιμότητας σε διαφορετικά τμήματα της

διαδικασίας, ούτως ώστε να αποθηκεύεται ενέργεια κατά τη διάρκεια των διεργασιών μετατροπής [12].

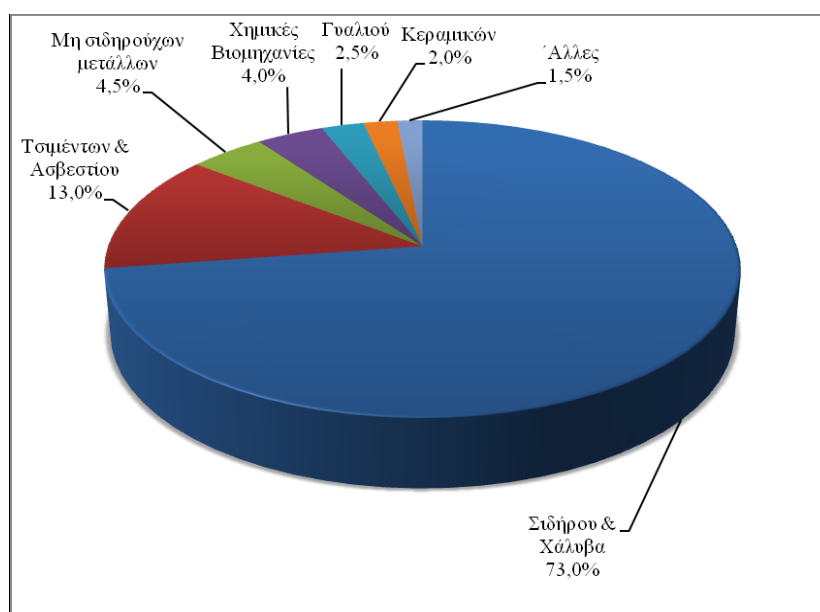
Στις διαδικασίες παρασκευής γυαλιού, τα πυρίμαχα των δεξαμενών βρίσκονται σε συνεχή επαφή με το τηγμένο γυαλί, και αυτό επιβάλλει σύνθετες απαιτήσεις για τις ιδιότητές τους. Δεδομένου ότι, το γυαλί στην κατάσταση τήξης είναι εντελώς ρευστό και τείνει να εισχωρεί στους πόρους της επένδυσης, το πλέον απαιτούμενο χαρακτηριστικό των πυριμάχων αυτών είναι η έλλειψη πορώδους [12]. Για αυτό το λόγο, χρησιμοποιούνται πυρίμαχα που έχουν πυροσυσσωματωθεί πριν την εφαρμογή τους και παρουσιάζουν χαμηλό πορώδες.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν όλα τα παραπάνω, γίνεται σαφές, ότι οι απαιτήσεις στις ιδιότητες των πυριμάχων ποικίλουν σημαντικά, ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στις τελικές χρήσεις. Συνεπώς, επιβάλλεται προσεκτικός σχεδιασμός πυριμάχων με χαρακτηριστικές ιδιότητες προσαρμοσμένες στο εκάστοτε σύστημα.

1.3 Τάσεις και προοπτικές

Είναι βέβαιο, πως η χρήση των πυριμάχων υλικών είναι ευρεία και αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της παραγωγικής διαδικασίας σπουδαίων, για την κοινωνία μας, προϊόντων, όπως τα μέταλλα, τα κεραμικά, το τσιμέντο, τα γυαλιά, τα πετρελαιοειδή κ.α.. Εκτός αυτού, αξίζει να σημειωθεί πως πολλές επιστημονικές εξελίξεις και τεχνολογικές ανακαλύψεις δεν θα μπορούσαν να καταστούν εφικτές, χωρίς τη χρήση προηγμένων πυριμάχων υλικών [8].

Η μεγαλύτερη ζήτηση για πυρίμαχα υλικά προέρχεται, κυρίως, από τις βιομηχανίες μετάλλων, τσιμέντου και γυαλιού, με τις βιομηχανίες χάλυβα να απορροφούν περίπου το 73 % της παγκόσμιας παραγωγής [14]. Στο *Γράφημα 1* παρουσιάζεται η κατανομή του ποσοστού κατανάλωσης για τις διάφορες βιομηχανίες στην παγκόσμια αγορά.



Γράφημα 1: Συμμετοχή των βιομηχανιών στην κατανάλωση πυριμάχων [14]

Η παγκόσμια παραγωγή των πυρίμαχων υλικών για το έτος 2013, ανήλθε στους 38,6 εκατ. τόνους [14] ενώ οι εκτιμήσεις για την φετινή χρονιά δείχνουν ότι η παγκόσμια παραγωγή θα ξεπεράσει τους 45 εκατ. τόνους. Η Κίνα κατέχει το μεγαλύτερο μερίδιο στην παραγωγή και εξαγωγή πυρίμαχων υλικών με ποσοστό 68% και ακολουθούν οι ευρωπαϊκές χώρες, οι Η.Π.Α, η Ιαπωνία, η Ρωσία, η Ινδία και ορισμένες χώρες της Λατινικής Αμερικής [14].

Η απόδοση και η λειτουργικότητα των πυρίμαχων υλικών διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του κόστους λειτουργίας μιας βιομηχανίας ενώ παράλληλα ρυθμίζουν την εξοικονόμηση ενέργειας [14]. Με γνώμονα τα παραπάνω, οι κατασκευαστές πυρίμαχων θέτουν ως στόχο την παραγωγή προϊόντων με υψηλή λειτουργικότητα και ολοένα μικρότερο δείκτη κατανάλωσης (ο δείκτης αυτός αποτυπώνει την κατανάλωση πυρίμαχων σε kg / τόνο προϊόντος) [14]. Στο πλαίσιο αυτό, η βιομηχανία πυρίμαχων, αναβαθμίζοντας την ποιότητα και την καινοτομία των προϊόντων της, κατόρθωσε να ελαττώσει το μέσο δείκτη κατανάλωσης πυρίμαχων χαλυβουργίας στα 15 kg/t το 2014, από 60 kg/t που ίσχυε το 1950, ενώ ο μακροπρόθεσμος στόχος είναι τα 5 kg/t [14].

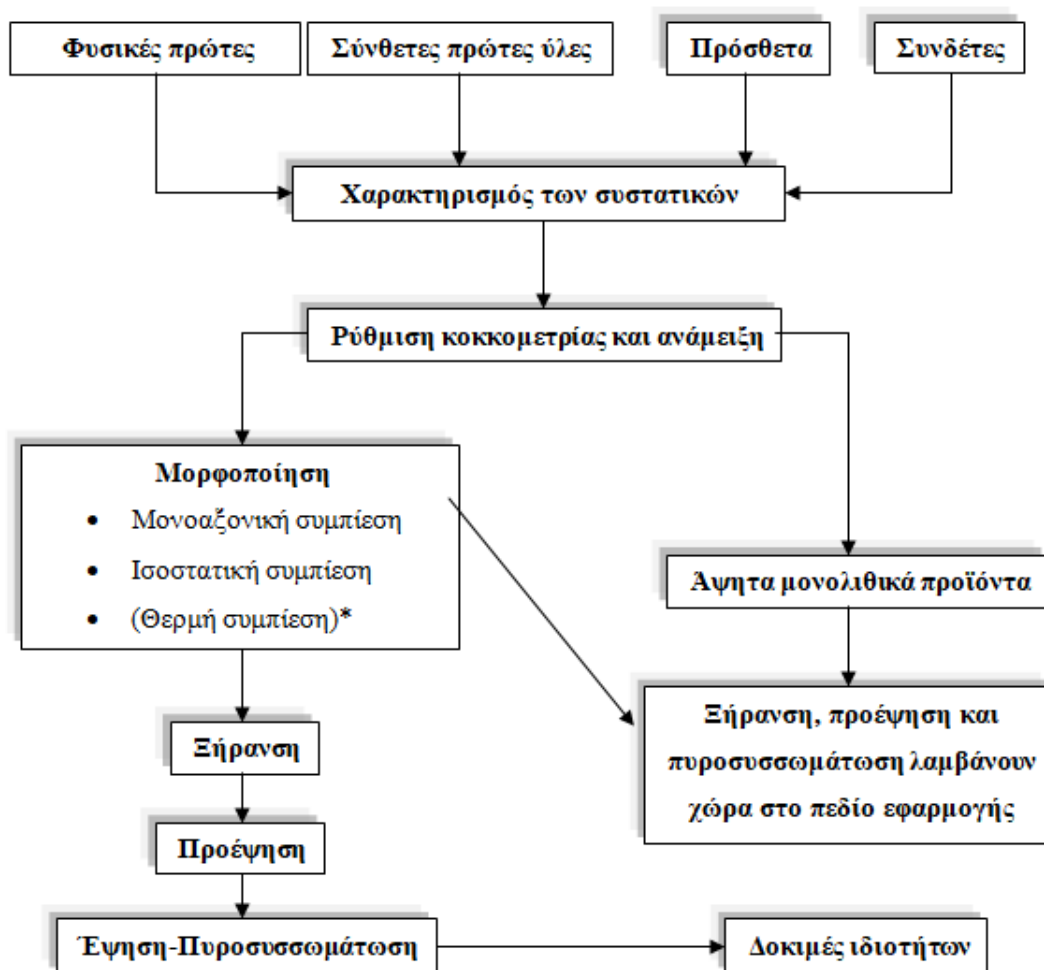
Οι διευρυνόμενοι χρόνοι ζωής των επενδύσεων και η ποικιλομορφία των νέων διεργασιών παραγωγής χάλυβα καθορίζονται από την διαθεσιμότητα και την απόδοση των μορφοποιημένων πυρίμαχων με εξαιρετική μηχανική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και αυξημένη αντίσταση στη διάβρωση [8]. Είναι γνωστό, ότι οι κάδοι, παλαιότερα, χρησιμοποιούνταν, αποκλειστικά και μόνο, για να μεταφέρουν τον χάλυβα από τη μονάδα παραγωγής στη δεξαμενή χύτευσης, ωστόσο, στις μέρες μας, εντός του κάδου λαμβάνει χώρα και ο εξευγενισμός του μετάλλου. Για αυτό το λόγο, οι βιομηχανίες παραγωγής χάλυβα σε όλο τον κόσμο καταβάλλουν συνεχή προσπάθεια για να αυξήσουν το χρόνο ζωής των κάδων και να βελτιώσουν την απόδοσή τους [8]. Κατά αυτόν τον τρόπο, μειώνεται η ειδική κατανάλωση πυρίμαχων και επιτυγχάνεται ένας ισχυρός δεσμός μεταξύ κόστους και ποιότητας του χάλυβα [8]. Επιπλέον, αυξάνεται η διαθεσιμότητα των κάδων, καθώς λιγότεροι κάδοι οδηγούνται σε επισκευή επανεπένδυσης με πυρίμαχα ανά ημέρα. Εξαιτίας των παραπάνω παρατηρήσεων, υπήρξε μεγάλη τεχνολογική πρόοδος στην αντίληψη γύρω από την επένδυση των κάδων, όπως, για παράδειγμα, η ιδέα για επιλογή επένδυσης ανά ζώνη, που σχετίζεται, τόσο με την επιλογή της κατάλληλης ποιότητας πυρίμαχου, όσο και με το πάχος της επένδυσης [8].

Σε πλήρη εναρμόνιση με τις μεταβαλλόμενες τάσεις στην βιομηχανία του χάλυβα, και ειδικότερα στη δευτερογενή μεταλλουργία κάδου, τα υψηλής ποιότητας μορφοποιημένα πυρίμαχα βρίσκονται σε αυξανόμενη ζήτηση τα τελευταία χρόνια [8]. Αντίθετα, η παραγωγή του κύριου παραδοσιακού προϊόντος, που ήταν τα πυρίμαχα τούβλα πυρωμένης αργίλου, μειώνεται σταθερά τα τελευταία 25 χρόνια, κατά 4% το χρόνο [14]. Παράλληλα, σε ανοδική τάση, βρίσκεται η παραγωγή μονολιθικών προϊόντων, πυρίμαχων υψηλής περιεκτικότητας σε αλούμινα και προϊόντων με καθαρά πυρίμαχα οξείδια [14].

2. ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα πυρίμαχα ανήκουν στα παραδοσιακά κεραμικά υλικά [15] και η παραγωγική τους διαδικασία είναι συνυφασμένη με τη ρύθμιση ποικίλων παραμέτρων, οι οποίες επηρεάζουν, σε μεγάλο βαθμό, τις τελικές ιδιότητες των προϊόντων. Ο όρος «παραδοσιακά» παραπέμπει, πολλές φορές, σε τεχνικές χαμηλής τεχνολογίας [15]. Εντούτοις, ο έντονος ανταγωνισμός έχει δώσει μεγάλη ώθηση στον κλάδο των πυρίμαχων, με αποτέλεσμα η παραγωγή τους να στηρίζεται, σε πολλές περιπτώσεις, σε εξοπλισμό και τεχνικές υψηλής τεχνολογίας που βελτιώνουν, διαρκώς, την ποιότητα και την λειτουργικότητα των προϊόντων [15].

Είναι γνωστό, πως τα πυρίμαχα είναι ετερογενή και πολυφασικά υλικά, των οποίων η σύσταση αποτελείται, κυρίως, από μία ή περισσότερες πρώτες ύλες που συνιστούν το πυρίμαχο μέσο (aggregate) [11]. Επιπλέον, είναι σύνηθες να γίνεται χρήση κάποιου πρόσθετου, το οποίο προσφέρει ή ενισχύει συγκεκριμένες ιδιότητες. Η συνοχή των πυρίμαχων υλικών διασφαλίζεται με την εισαγωγή κάποιου κατάλληλου συνδέτη [11]. Στο *Γράφημα 2* δίνεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής για όλες τις πιθανές διαδρομές προς παραγωγή πυρίμαχων υλικών.



Γράφημα 2: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας πυρίμαχων υλικών

Μαζί με τα προαναφερθέντα συστατικά υπάρχει και μια επιπλέον φάση που συνιστάται από πόρους (ανοιχτούς και κλειστούς). Το πορώδες επιδρά σημαντικά στις τελικές ιδιότητες των πυρίμαχων υλικών και κρίνεται αδύνατο να εξαλειφθεί πλήρως, ανεξάρτητα από την παραγωγική διαδικασία που θα ακολουθηθεί. Μάλιστα, σε ορισμένες περιστάσεις, το πορώδες είναι απαραίτητο για τη ρύθμιση της θερμικής αγωγιμότητας ενώ δύναται να απορροφήσει θερμικές τάσεις κατά τη διάρκεια θερμικών αιφνιδιασμών.

Τα δύο τρίτα των πυρίμαχων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι μορφοποιημένα και ψημένα με τη μορφή τούβλων ή άλλων σχημάτων [15]. Όσον αφορά στο υπόλοιπο ένα τρίτο, πρόκειται για μονολιθικά πυρίμαχα που δεν έχουν υποστεί μορφοποίηση και η έψησή τους συμβαίνει απευθείας στο πεδίο εφαρμογής [15]. Είναι σαφές, πως τα διαγράμματα ροής της παραγωγικής διαδικασίας, των δύο αυτών κατηγοριών, διαφέρουν ουσιωδώς. Στην πρώτη περίπτωση, η μέθοδος μορφοποίησης και οι συνθήκες που θα επιλεγθούν αποτελούν το βασικότερο σημείο ενδιαφέροντος ενώ, στη δεύτερη περίπτωση, αυτό που έχει μεγαλύτερη σημασία, είναι η επίτευξη των επιθυμητών ρεολογικών χαρακτηριστικών του υλικού.

Στην παρούσα εργασία παρήχθησαν μορφοποιημένα πυρίμαχα δοκίμια μαγνησίας-άνθρακα και ελέγχθηκαν παράμετροι, όπως η σύσταση των πρώτων υλών, η εισαγωγή και η περιεκτικότητα διαφόρων πρόσθετων και οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης.

2.1 Πρώτες ύλες

Η επιλογή των πρώτων υλών αποτελεί κομβικής σημασίας παράμετρο για την επιτυχία του τελικού πυρίμαχου προϊόντος. Η πλειοψηφία των κοινών πυρίμαχων πλίνθων κατασκευάζεται από φυσικά ορυκτά υλικά, όπως η άργιλος, ο δολομίτης, ο βωξίτης, ο μαγνησίτης, ο χαλαζίας, ο χρωμίτης, ο πυροφυλλίτης κ.α. [15]. Ωστόσο, τα πυρίμαχα που προορίζονται για πιο απαιτητικές εφαρμογές εμπεριέχουν, σε μεγαλύτερο ποσοστό, σύνθετες, επεξεργασμένες πρώτες ύλες, με αυστηρές προδιαγραφές ποιότητας και καθαρότητας, όπως οι διάφοροι τύποι αλούμινας, η δίτυρη μαγνησία (dead burned magnesia), η μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία με ύττρια (Y-PSZ), η τιτανία, το καρβίδιο του πυριτίου, το νιτρίδιο του αλουμινίου, διάφοροι σπινέλιοι κ.α.. Προκύπτει, λοιπόν, πως όσο υψηλότερες είναι οι θερμοκρασίες που θα εκτεθεί το πυρίμαχο, τόσο μεγαλύτερη έμφαση δίνεται στην επεξεργασία και στην καθαρότητα των πρώτων υλών που θα χρησιμοποιηθούν. Μπορεί να γίνει μία διάκριση μεταξύ των διαφορετικών τύπων πρώτων υλών, στηριζόμενη στην προέλευση και στο βαθμό επεξεργασίας τους [16]:

- **Φυσικές πρώτες ύλες:** περιέχουν στις περισσότερες περιπτώσεις προσμίξεις και συνήθως χρειάζεται να υποστούν κατεργασία εμπλουτισμού.

- **Σύνθετες πρώτες ύλες:** παρουσιάζουν πολύ υψηλή καθαρότητα και η κατεργασία τους γίνεται είτε θερμικά, με χρήση κάποιας φυσικής πρώτης ύλης, που έχει ήδη υποστεί μετατροπή, είτε μέσω φυσικοχημικών αντιδράσεων από συνθετικά προϊόντα.

Πίνακας 2: Οι κυριότερες πρώτες ύλες για πυρίμαχα υλικά [16]

Κατηγορία	Πρώτη ύλη	Χημική κατάταξη (%)					Τύπος
Αργιλοπυριτικό σύστημα		Al ₂ O ₃	SiO ₂				
Αργιλικά	- Πινακοειδής (Tabular) αλούμινα, Πυροσυσσωματωμένη	99					Συνθ.
	- Διάπυρη αλούμινα	99					Συνθ.
	- Λευκή ηλεκτρο-τηγμένη αλούμινα	99					Συνθ.
	- Σκούρα ηλεκτρο-τηγμένη αλούμινα	94-96					Συνθ.
	- Πυρίμαχος βωξίτης	82-89					Φυσ.
	- Πυροσυσσωματωμένος και ηλεκτρο-τηγμένος μουλλίτης	72-78					Συνθ.
	- Ανδαλουσίτης	52-59					Φυσ.
Αργιλο-πυριτικά	- Σαμμότ	35-60					Φυσ.
	- Πυρίμαχη άργιλος	30-45					Φυσ.
	- Μπεντονίτης-Πυροφυλλίτης	20-35					Φυσ.
	- Περγλίτης-Βερμικουλίτης	9-12	40-75				Φυσ.
Πυριτικά	- Χαλαζίτης		99				Φυσ.
	- Υαλώδης πυριτιά		99				Φυσ.
	- Πτητική πυριτιά		90-95				Συνθ.
Βασικά		MgO	CaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
Μαγνησία	- Ηλεκτρο-τηγμένη μαγνησία	93-99					Συνθ.
	- Φυσική μαγνησία	70-97	2-20				Συνθ.
Φοστερίτης	Ολιβίνη	39-44					Φυσ.
Δολομίτης	Πυροσυσσωματωμένος δολομίτης	38	59				Συνθ.
Σπινέλιος	- Ηλεκτρο-τηγμένος σπινέλιος	28-31				67-72	Συνθ.
	- Πυροσυσσωματωμένος σπινέλιος	10-28				67-90	Συνθ.
Λοιπά		C	SiC	ZrO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	
Καρβίδιο	Καρβίδιο του πυριτίου		87-99				Συνθ.
Ζιρκόνιο	-Ζιρκονία						Συνθ.
	- Ηλεκτρο-τηγμένη ζιρκονία/μουλλίτης					46-52	Συνθ.

Οι πρώτες ύλες, ευρύτερα στην βιομηχανία των κεραμικών, επιλέγονται με βάση την διαθεσιμότητα και την τιμή τους, αλλά και σύμφωνα με κριτήρια που αφορούν στους σκοπούς της παραγωγής [15]. Αυτά τα κριτήρια σχετίζονται με την επίτευξη ενός τελικού προϊόντος με αποδεκτές, για την αγορά, ιδιότητες ή με κάποια προστιθέμενη αξία. Ταυτόχρονα, επιδιώκεται πάντα η ελαχιστοποίηση του κόστους.

Στο στάδιο της προετοιμασίας των πρώτων υλών αποφασίζεται και η κατανομή της κοκκομετρίας. Τα πυρίμαχα υλικά περιέχουν κατά βάση αδρομερείς πρώτες ύλες, αλλά αυτό είναι ένας γενικός κανόνας που επιδέχεται εξαιρέσεις, ανάλογα με την τελική εφαρμογή. Επιπλέον, τα πρόσθετα που επιλέγονται για να προσφέρουν συγκεκριμένες ιδιότητες στις πυρίμαχες μάζες έχουν συχνά πολύ μικρό μέγεθος (π.χ νάνο-υλικά) και παρασκευάζονται με χημικές μεθόδους, όπως η καταβύθιση λόγω υπέρκορου διαλύματος, το sol-gel κ.α..

2.2 Πρόσθετα

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα πρόσθετα έχουν ως στόχο να προσδώσουν ή να ενισχύσουν μία συγκεκριμένη ιδιότητα στα τελικά προϊόντα [11]. Ως πρόσθετα,

χρησιμοποιούνται πολλά υλικά όπως μέταλλα, οξείδια, καρβίδια, νιτρίδια, γραφίτης, αιθάλη, πίσσα κ.α.. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται διάφορα σημαντικά πρόσθετα και οι ιδιότητες που προσφέρουν.

Πίνακας 3: Τα σημαντικότερα πρόσθετα και οι ιδιότητες που προσδίδουν [11]

Πρόσθετα	Ιδιότητες
Χρωμίτης, πυροσυσσωματωμένος και ηλεκτρο-τηγμένος Μουλλίτης, Σπινέλιος	Αυξάνουν την πυριμαχικότητα
Αλουμίνιο (σε χαμηλές θερμοκρασίες) Πυρίτιο (μεταλλικό) (σε υψηλές θερμοκρασίες) συνδυασμένο με γραφίτη	Αυξάνουν τη μηχανική αντοχή εν θερμώ
Καρβίδιο του πυριτίου Ανθρακικό οξείδιο του χρωμίου Ζirkονία Σπινέλιος Αιθάλη, Ρητίνη, Πίσσα	Αυξάνουν την αντοχή σε χημική διάβρωση
Καρβίδιο του πυριτίου Ηλεκτρο-τηγμένα αλούμινα	Αυξάνουν την αντοχή σε εκτριβή και σε μηχανική διάβρωση
Μουλλίτης Γραφίτης Υαλώδης πυριτία	Αυξάνουν την αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς
Καρβίδιο του πυριτίου Γραφίτης	Αυξάνουν τη θερμική αγωγιμότητα
Πυρολυτικά προϊόντα (σχηματισμός πορώδους)	Μειώνουν τη θερμική αγωγιμότητα
Εμποτισμός με Πίσσα	Αυξάνει την ικανότητα συμπίεσης και μειώνει το πορώδες

2.3 Συνδέτες

Σε ό, τι αφορά τους συνδέτες, υπάρχουν πολλοί τύποι, είτε φυσικοί, είτε συνθετικοί, που χρησιμοποιούνται ευρέως στα κεραμικά συστήματα. Οι προϋποθέσεις για την σωστή επιλογή του συνδέτη βασίζονται στις παρακάτω παρατηρήσεις:

- Αρχικά, ο συνδέτης πρέπει να έχει τέτοιο κόστος ώστε να είναι συμφέρουσα η προσθήκη του στην παραγωγή του συγκεκριμένου προϊόντος [17].
- Επίσης, πρέπει να είναι γνωστές οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες που προσδίδει, για να κριθεί, αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην δεδομένη μέθοδο μορφοποίησης [17].
- Ακόμη, είναι αναγκαία η γνώση της περιοχής θερμοκρασιών που μπορεί να ανταποκριθεί [17].
- Τέλος, πρέπει να ερευνάται η συμβατότητα του με την εκάστοτε σκόνη που θα αναμειχθεί ώστε να ληφθούν τα βέλτιστα αποτελέσματα στο τελικό προϊόν [17].

Τα συστήματα σύνδεσης περιλαμβάνουν τέσσερις διαφορετικούς μηχανισμούς σύνδεσης, οι οποίοι εξασφαλίζουν τη συνοχή των υλικών [16]:

α) **Κεραμικός δεσμός:** Πρόκειται για ένα δεσμό ο οποίος σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η φυσική και η ορυκτολογική δομή του λεπτόκοκκου μέρους του υλικού προσδιορίζει την ανάπτυξη του κεραμικού δεσμού, ο οποίος επιτυγχάνεται

μέσω μιας διαδικασίας δύο βημάτων [11]. Καταρχήν, το υλικό μορφοποιείται στο επιθυμητό σχήμα και θερμαίνεται στη θερμοκρασία της πρώτης πυρηνοποίησης [11]. Έπειτα, ακολουθεί έψηση στη θερμοκρασία της μέγιστης ανάπτυξης κρυστάλλων (ελαφρώς υψηλότερη από την προηγούμενη), έχοντας ένα συγκεκριμένο χρόνο παραμονής σε κάθε θερμοκρασία, πριν ακολουθήσει το στάδιο της ψύξης [11].

β) Υδραυλικός δεσμός: Ο συγκεκριμένος δεσμός εξασφαλίζεται από την ενυδάτωση ενός αλουμινούχου πυρίμαχου τσιμέντου, το οποίο προστίθεται στο προϊόν [11]. Ο συνδέτης αυτός αποτελείται από ένα μείγμα με αργλικό ασβέστιο, το οποίο ενυδατώνεται, παρουσία νερού, σε χαμηλές θερμοκρασίες, και προκαλεί σκλήρυνση του υλικού [11]. Συνεπώς, πρόκειται για μια μέθοδο σύνδεσης εν ψυχρώ, κι έτσι, το συγκεκριμένο τσιμέντο αποτελεί τον κατ' εξοχήν χρησιμοποιούμενο συνδέτη στα χυτά μονολιθικά πυρίμαχα.

γ) Μεταλλικοί, χημικοί δεσμοί: Αυτή η κατηγορία χημικών δεσμών (όπως είναι τα αλκάλια ή γενικά υλικά που τήκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες) αντιδρά με περίπλοκο τρόπο, π.χ. με σχηματισμό γέλης, οπότε τροποποιείται η δομή τους σε χαμηλές θερμοκρασίες και ορισμένες φορές πραγματοποιείται χημική αντίδραση με τα λεπτόκοκκα μέρη των αδρανών υλικών [11].

δ) Οργανικοί δεσμοί: Πρόκειται για χαμηλής ή μεσαίας θερμοκρασίας δεσμούς. Κυρίως χρησιμοποιούνται συνδέτες που περιέχουν άνθρακα, όπως η πίσσα και οι οργανικές ρητίνες. Από τους δεσμούς αυτούς, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, παραμένει λεπτόκοκκος άνθρακας εντός των πόρων, κι έτσι, βελτιώνεται η υφή των υλικών και η αντοχή τους σε διάβρωση [11].

2.4 Μορφοποίηση

Γενικά, οι μέθοδοι μορφοποίησης των κεραμικών υλικών μπορούν να χωριστούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: τις ξηρές, τις υγρές και τις ημί-υγρές/πλαστικές [15]. Παρά ταύτα, οι πυρίμαχοι πλίνθοι μορφοποιούνται μόνο με ξηρές μεθόδους, δηλαδή με μονοαξονική συμπίεση, με ισοστατική συμπίεση και με θερμή μονοαξονική ή ισοστατική συμπίεση.

Οι πιέσεις που ασκούνται είναι της τάξεως των 800-1500 kg/c.m² και έχουν σπουδαία επίδραση στο τελικό πορώδες του προϊόντος [11]. Μάλιστα, σε ορισμένες περιπτώσεις, η συμπίεση πραγματοποιείται υπό κενό με στόχο την απομάκρυνση του αέρα από τη μάζα του υλικού [11].

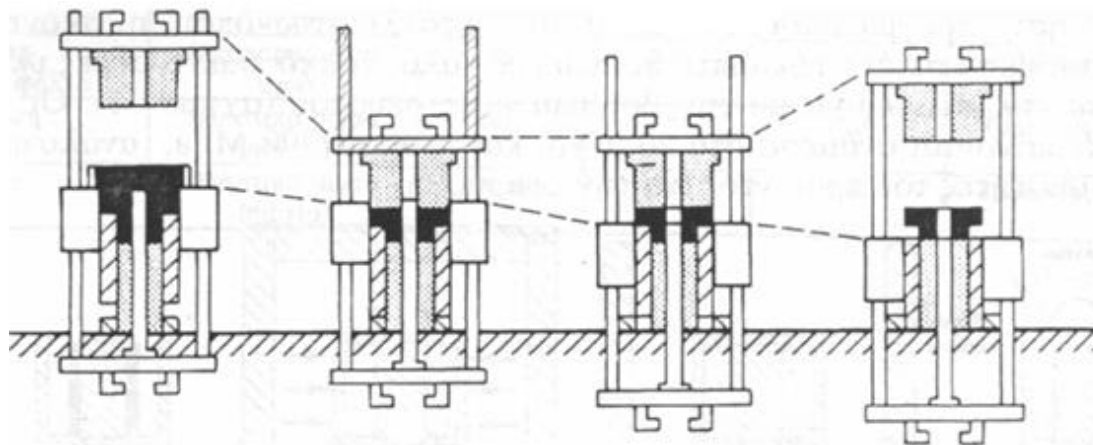
Πυρότουβλα που προορίζονται για χρήση χωρίς τελική έψηση στο εργοστάσιο παραγωγής, συνήθως, παράγονται με ενσωμάτωση ενός μεταλλικού οπλισμού κατά το στάδιο της μορφοποίησης [18]. Επιπλέον, με τις ξηρές μεθόδους συμπίεσης καθίσταται δυνατή η μηχανική κατεργασία των μορφοποιημένων σχημάτων πριν την έψηση [15],[18].

Τα κριτήρια σύμφωνα με τα οποία επιλέγεται η σωστή μέθοδος για τη διαμόρφωση του σχήματος είναι [15]:

- τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του σχήματος,
- η ρεολογία της σκόνης,
- το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων,
- η χημεία της επιφάνειας.

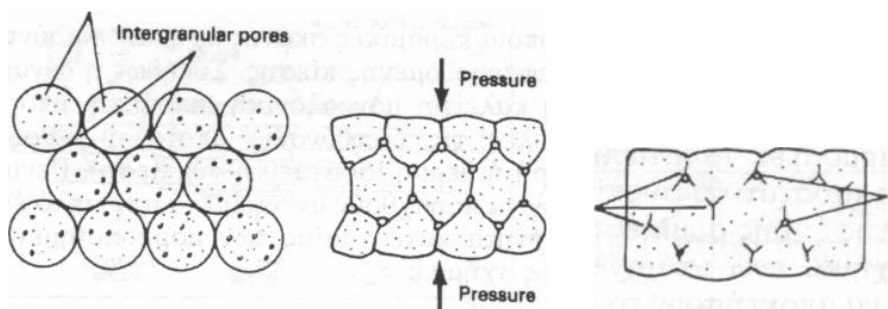
2.4.1 Μονοαξονική συμπίεση

Σε αυτή την μέθοδο, το τελικό πυρίμαχο προϊόν σχηματοποιείται με συμπίεση της κεραμικής σκόνης, μέσα σε ένα καλούπι, κατά μία διεύθυνση. Ο ρυθμός παραγωγής εξαρτάται από την πολυπλοκότητα του επιθυμητού σχήματος και από τον τύπο της μηχανής συμπίεσης (πρέσσα) [15].



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου μονοαξονικής συμπίεσης [15]

Ανάλογα με το είδος του αντικείμενου που πρόκειται να παραχθεί, οι πιέσεις που εφαρμόζονται κυμαίνονται, ανάμεσα στα 20 και σε μερικά εκατοντάδες MPa [15]. Χαμηλές πιέσεις χρησιμοποιούνται, κυρίως, στην περίπτωση των αργιλούχων υλικών, ενώ για πυρίμαχα υψηλότερων απαιτήσεων εφαρμόζονται, συνήθως, υψηλότερες πιέσεις. Γενικά, ο βαθμός συμπίεσης επηρεάζει το βαθμό πυροσυσσωμάτωσης και την τελική πυκνότητα του αντικείμενου [15]. Όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση που ασκείται σε μια κεραμική σκόνη, τόσο πιο πυκνό γίνεται το αντικείμενο που θα προκύψει [17].



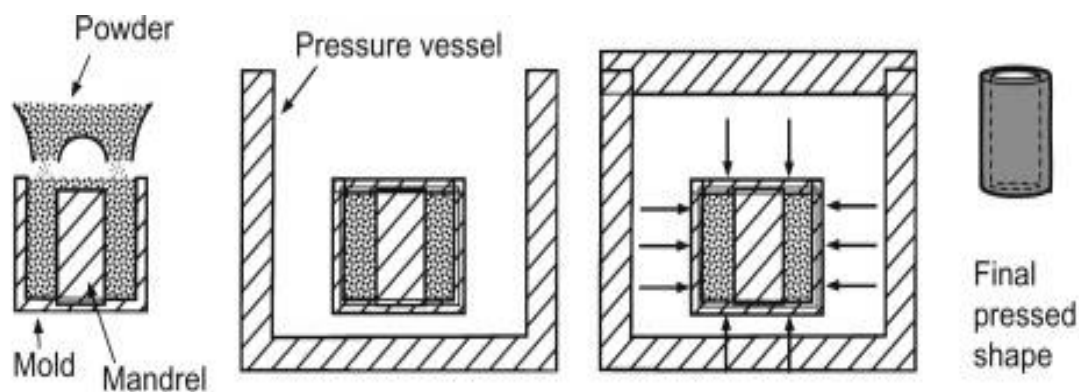
Εικόνα 2: Μορφοποίηση πυρίμαχης μάζας με την μέθοδο μονοαξονικής συμπίεσης [15]

Τα συμπληρωματικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση της ξηρής συμπίεσης βρίσκονται σε μικρή περιεκτικότητα και μπορεί να είναι συνδέτες, λιπαντικά ή και διασπορείς. Ο λόγος της χρησιμοποίησής τους είναι η διευκόλυνση της ροής της σκόνης μέσα στο καλούπι και η επίτευξη της καλύτερης δυνατής πλήρωσης του καλουπιού [15].

Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η συμπίεση δεν είναι ομοιόμορφη σε όλα τα σημεία της μάζας του υλικού, με αποτέλεσμα το τελικό αντικείμενο να χαρακτηρίζεται από ανισοτροπία των μηχανικών του ιδιοτήτων [15]. Το πρόβλημα διορθώνεται μερικώς με συμπίεση και από τις δύο κατευθύνσεις του άξονα συμπίεσης, ταυτόχρονα (συμπίεση από πάνω και από κάτω) [15]. Βέβαια, υπάρχουν και περιορισμοί της μεθόδου ως προς το σχήμα και τις μέγιστες διαστάσεις του αντικειμένου [15],[17].

2.4.2 Ισοστατική συμπίεση

Σε αυτή την μέθοδο, η πίεση εφαρμόζεται ισοστατικά σε όλη τη μάζα της κεραμικής σκόνης, με αποτέλεσμα να παράγεται, τελικά, ισότροπο αντικείμενο, ως προς τις μηχανικές του ιδιότητες [15]. Η μορφοποίηση πραγματοποιείται μέσα σε αυτόκλειστα, όπου η σκόνη είναι τοποθετημένη μέσα σε ένα εύκαμπτο πολυμερές καλούπι από ελαστομερές υλικό και η πίεση ασκείται εξωτερικά με τη βοήθεια ενός ρευστού [15]. Οι πιέσεις μπορεί να κυμαίνονται ανάμεσα στα 20 μέχρι και περίπου τα 700 MPa, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του προϊόντος και την εφαρμογή [15].



Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου ισοστατικής συμπίεσης [15]

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνεται το γεγονός ότι τα αντικείμενα συμπιέζονται τελείως ομοιόμορφα ενώ τα καλούπια είναι σχετικά φτηνά [15]. Αντίθετα, στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται ο ανεπαρκής διαστασιακός έλεγχος και οι περιορισμοί στο σχήμα. Ακόμη, είναι σύνηθες, να απαιτείται κατεργασία του ωμού προϊόντος αμέσως μετά τη μορφοποίηση για να διαμορφωθεί το επιθυμητό σχήμα, ενώ παράλληλα η συρρίκνωση κατά τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι πολύ μεγάλη [15]. Τέλος, η μέθοδος ενδείκνυται για απλά σχήματα και η αυτοματοποίησή της είναι σχετικά δύσκολη.

2.5 Ξήρανση

Την μορφοποίηση ακολουθεί, πάντα, η διαδικασία της ξήρανσης. Το μορφοποιημένο αντικείμενο, ανάλογα με τη μέθοδο μορφοποίησης, περιέχει ένα ποσοστό υγρασίας που πρέπει να απομακρυνθεί πριν την έψηση [15]. Το στάδιο της ξήρανσης είναι πάρα πολύ κρίσιμο για την όλη διαδικασία παραγωγής, καθώς, αν δεν γίνει προσεκτικά, είναι δυνατόν, να αναπτυχθούν τάσεις στη μάζα, να συμβεί παραμόρφωση του σχήματος ή να δημιουργηθούν μικρορωγμές που θα ενισχυθούν κατά το μετέπειτα στάδιο της έψησης [15]. Επιπλέον, είναι πιθανό η υγρασία να αντιδράσει με τα πυρίμαχα οξείδια της πρώτης ύλης κατά την έψηση, ενυδατώνοντάς τα [19].

Προς αποφυγή των παραπάνω δυσάρεστων φαινομένων, πρέπει να διασφαλίζεται ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης νερού από την επιφάνεια δεν είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό μεταφοράς νερού από το εσωτερικό του αντικειμένου προς την επιφάνεια, διότι διαφορετικά η ξήρανση γίνεται ανομοιόμορφη και δημιουργούνται εσωτερικές τάσεις [15]. Ο κατάλληλος ρυθμός ξήρανσης μπορεί να επιτευχθεί με ξήρανση του υλικού σε χαμηλή θερμοκρασία και ακόμη καλύτερα σε περιβάλλον ελεγχόμενης υγρασίας [15]. Η ξήρανση πραγματοποιείται βιομηχανικά είτε σε σπυραγοειδείς φούρνους συνεχούς λειτουργίας, είτε σε θαλαμωτούς φούρνους ασυνεχούς λειτουργίας [11]. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, επέρχεται μικρή συρρίκνωση του αντικειμένου και μεταβάλλονται ελαφρώς οι διαστάσεις, λόγω της σημαντικής απομάκρυνσης νερού από την πυρίμαχη μάζα.

2.6 Έψηση - Πυροσυσσωμάτωση

Η έψηση είναι, τις περισσότερες φορές, η τελική και ίσως η πιο σημαντική διεργασία της παραγωγής κεραμικών υλικών. Είναι το στάδιο στο οποίο, το αρχικά αδύνατο μηχανικά υλικό, που έχει μόλις μορφοποιηθεί και ξηραθεί, μετατρέπεται σε ένα δυνατό και ανθεκτικό προϊόν [15]. Ακόμη, στο στάδιο αυτό αποκαλύπτονται ενδεχόμενες ατέλειες και ελαττώματα του υλικού που δεν έγιναν αντιληπτά σε προηγούμενα στάδια.

Κατά την έψηση λαμβάνουν χώρα διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες, ανάλογα με τη σύσταση της κεραμικής μάζας, όπως για παράδειγμα θερμικές διασπάσεις (π.χ CaCO_3 προς CaO και CO_2) ή αλλοτροπικοί μετασχηματισμοί [15]. Τα θεμελιώδη, όμως, φαινόμενα που συνοδεύουν πάντα την έψηση είναι [15]:

- η ανακρυστάλλωση,
- η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών,
- η πυροσυσσωμάτωση (sintering).

Κατά την πυροσυσσωμάτωση επέρχεται δομική διασύνδεση των κόκκων της κεραμικής σκόνης και το σώμα αποκτά μηχανική αντοχή με ταυτόχρονη συρρίκνωση του όγκου, λόγω εξάλειψης των πόρων (densification) [15].

2.6.1 Πρωτογενής ανακρυστάλλωση

Πρωτογενής ανακρυστάλλωση ονομάζεται η διεργασία κατά την οποία σε μία κρυσταλλική μήτρα, που έχει υποστεί πλαστική παραμόρφωση, γίνεται σχηματισμός πυρήνων και στη συνέχεια δημιουργείται μια νέα γενιά κρυστάλλων χωρίς τάσεις [15],[18]. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα συνηθισμένο στα μέταλλα, που υφίστανται σημαντικές πλαστικές παραμορφώσεις κατά τις διεργασίες διαμορφώσεώς τους [15]. Τα πυρίμαχα, σπάνια, παραμορφώνονται πλαστικά κατά την κατεργασία τους, γι' αυτό και δεν παρατηρείται συχνά το φαινόμενο της πρωτογενούς ανακρυστάλλωσης [15].

2.6.2 Μεγέθυνση κρυσταλλιτών

Μεγέθυνση κρυσταλλιτών ονομάζεται η διεργασία κατά την οποία το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων μεγεθύνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια μιας θερμικής κατεργασίας (π.χ έψηση), χωρίς να υπάρχει αλλαγή στην κατανομή τους [15]. Καθώς το μέσο μέγεθος ορισμένων κρυσταλλιτών αυξάνει, είναι προφανές ότι μερικοί κρυσταλλίτες μικραίνουν μέχρι να εξαφανισθούν [11],[15]. Καθώς τα όρια των κρυσταλλιτών, λοιπόν, μετατοπίζονται, συχνά συναντούν εγκλείσματα, δεύτερες φάσεις ή διαλυμένα συστατικά, τα οποία εμποδίζουν τη μεγέθυνση, αυξάνοντας την ενέργεια που απαιτείται για την κίνηση των ορίων τους [20].

2.6.3 Δευτερογενής ανακρυστάλλωση

Δευτερογενής ανακρυστάλλωση είναι η διαδικασία με την οποία μερικοί κρυσταλλίτες επανξάνονται σε μέγεθος, ενσωματώνοντας υλικό από τη λεπτοκρυσταλλική, αλλά χωρίς τάσεις, μήτρα [15],[18]. Αν και οι τρεις παραπάνω διεργασίες συμβαίνουν στα κεραμικά συστήματα, η μεγέθυνση κρυσταλλιτών και η δευτερογενής ανακρυστάλλωση είναι οι σπουδαιότερες [15].

2.6.4 Πυροσυσσωμάτωση

Η πυροσυσσωμάτωση είναι η διαδικασία που εξασφαλίζει την ενδοσωματιδιακή διασύνδεση των επί μέρους συστατικών ενός κεραμικού συστήματος κατά την έψηση, με ταυτόχρονη μεταβολή στο μέγεθος και στο σχήμα των πόρων [15]. Με τη διεργασία αυτή, ένα πορώδες και χαλαρό συσσωμάτωμα μετατρέπεται σε ισχυρό και συμπαγές σώμα [15],[18].

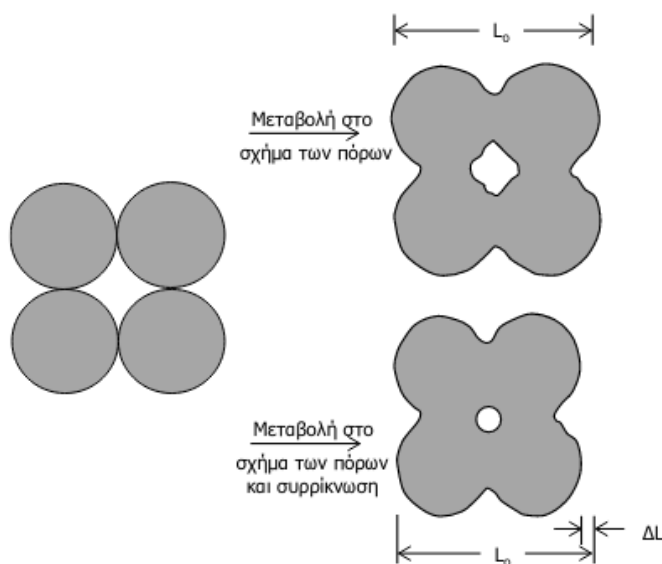
Η κίνηση των ατόμων που διεγείρονται από την υψηλή θερμοκρασία διαμορφώνει το φαινόμενο της διάχυσης και οδηγεί τελικά στην πυροσυσσωμάτωση. Όταν τα συστατικά παραμένουν σε στερεή κατάσταση, η πυροσυσσωμάτωση εξαρτάται εξ' ολοκλήρου από τον τύπο διάχυσης σε στερεή κατάσταση. Ωστόσο, η πυροσυσσωμάτωση υγρής κατάστασης είναι πολύ πιο συχνό φαινόμενο, κατά το οποίο, μικρό ποσοστό από το υλικό τήκεται κι έτσι διαβρέχει και προκαλεί συγκόλληση στο υπόλοιπο υλικό, το οποίο παραμένει σε στερεά

κατάσταση [21]. Σε κάθε περίπτωση, οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης που έχουν τη μεγαλύτερη σημασία είναι:

- η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης,
- ο χρόνος παραμονής,
- ο ρυθμός ανόδου/καθόδου της θερμοκρασίας,
- ο τύπος του κλιβάνου,
- η αρχική πυκνότητα και η κοκκομετρική κατανομή του αντικειμένου.

2.6.5 Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση

Όταν μορφοποιείται με συμπίεση ένα κονιώδες υλικό, σε κάποιο σχήμα, παρατηρείται ένα πορώδες της τάξης του 25 - 60% κατ' όγκο, ανάλογα με τη φύση και την κοκκομετρική κατανομή του υλικού, καθώς και τη μέθοδο μορφοποίησής του [11]. Για να μεγιστοποιηθούν ορισμένες ιδιότητες κεραμικών ή πυρίμαχων, όπως π.χ. η μηχανική αντοχή, η θερμική αγωγιμότητα, η χημική αντοχή σε διάβρωση από σκωρίες κ.ά. το πορώδες αυτό πρέπει να ελαττωθεί σημαντικά. Για άλλες εφαρμογές επιθυμείται να αυξηθεί η μηχανική αντοχή, χωρίς όμως να μειωθεί το πορώδες, αλλά ταυτόχρονα να επέλθει δομική διασύνδεση των επιμέρους κόκκων του υλικού [18]. Στην *Εικόνα 4* παρουσιάζονται οι μεταβολές που μπορούν να πραγματοποιηθούν κατά την πυροσυσσωμάτωση και περιλαμβάνουν μεταφορά υλικού από κάποιο σημείο της μάζας σε ένα άλλο.



Εικόνα 4: Μεταβολές στη μορφή και στο μέγεθος των πόρων κατά την έψηση [18]

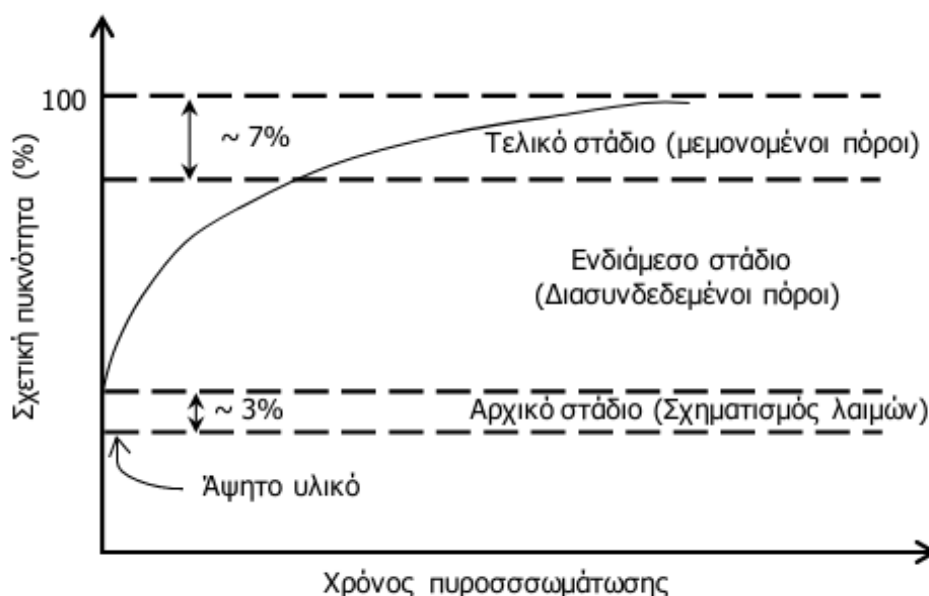
Οι πόροι που αρχικά υπάρχουν μπορεί να αλλάξουν σχήμα παίρνοντας σφαιροειδή ή σφαιρική μορφή, χωρίς να μεταβληθούν ως προς το μέγεθος [11]. Συνήθως όμως, κατά την έψηση μεταβάλλονται και ως προς το μέγεθος και ως προς το σχήμα και γίνονται μικρότεροι

και σφαιρικότεροι [11]. Κατά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης το πορώδες των πυρίμαχων μειώνεται εξαιτίας των ακόλουθων λόγων:

- το κεραμικό υλικό επιθυμεί να προσεγγίσει τη χαμηλότερη δυνατή ενεργειακή στάθμη [22],
- τα όρια των κόκκων, καθώς επίσης και οι επιφάνειες των κεραμικών μορίων, είναι περιοχές υψηλής ενέργειας, οι οποίες επιθυμούν να εξαλειφθούν [22],
- η θερμική ενέργεια που προσδίδεται στο κεραμικό υλικό από την κάμιντο του επιτρέπει να διαφοροποιήσει το μέγεθος των ορίων των κόκκων, με αποτέλεσμα το πορώδες να μειώνεται [22].

Η ωθούσα δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση είναι η ταπείνωση αφ' ενός της ελεύθερης ενθαλπίας, λόγω ελάττωσης της επιφάνειας, και αφ' ετέρου της επιφανειακής ενέργειας, λόγω εξάλειψης της διεπιφάνειας στερεού-ατμού [15],[18].

Κατά την πορεία της πυροσυσσωμάτωσης διακρίνονται τρία στάδια. Κατά το αρχικό στάδιο σχηματίζονται «λαιμοί» στα σημεία επαφής των κόκκων και συνήθως παρατηρείται ότι τα κέντρα των κόκκων πλησιάζουν μεταξύ τους [11]. Στο στάδιο αυτό η συρρίκνωση περιορίζεται στο 2-3% της συνολικής. Καθώς οι «λαιμοί» μεγεθύνονται, έρχονται σε επαφή μεταξύ τους και αναπτύσσεται μία δομή με διασυνδεδεμένους πόρους και συνεχές στερεό [11]. Το ενδιάμεσο αυτό στάδιο συνοδεύεται από 70 έως και 92% αύξηση της σχετικής πυκνότητας. Με την πρόοδο της διεργασίας, οι πόροι απομονώνονται ως φυσαλίδες μέσα στη μάζα του στερεού, και αυτό ορίζεται σαν το τελευταίο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης [11]. Στο *Γράφημα 3* παρουσιάζεται σχηματικά η χαρακτηριστική καμπύλη της μεταβολής της πυκνότητας κατά τα τρία στάδια της πυροσυσσωμάτωσης.



Γράφημα 3: Μεταβολή της σχετικής πυκνότητας μιας συμπαγούς κόνιας συναρτήσει του χρόνου πυροσυσσωμάτωσης [18]

Συνήθως, κατά τη διάρκεια και των τριών σταδίων της πυροσυσσωμάτωσης παρατηρείται ταυτόχρονα μείωση του όγκου (συρρίκνωση) [15]. Συχνά όμως, κατά την πυροσυσσωμάτωση λεπτομερών οξειδίων, παρατηρείται μία αύξηση του πορώδους κατά τα πρώτα στάδια της διεργασίας [18]. Αυτό οφείλεται σε δύο αιτίες:

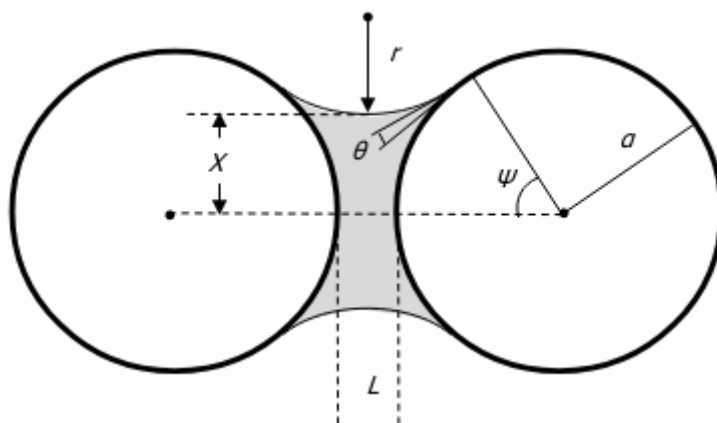
- υπάρχουν συσσωματώματα λεπτομερών τεμαχιδίων που πυροσυσσωματώνονται γρήγορα, αφήνοντας μεταξύ τους πόρους [11],
- πραγματοποιείται μία ταχύτατη μεγέθυνση κρυσταλλινών, κατά την οποία οι πόροι παρασύρονται από τα μετακινούμενα όρια [11].

2.6.6 Πυροσυσσωμάτωση μέσω υγρής φάσεως

Η πυροσυσσωμάτωση σε στερεά κατάσταση που αναπτύχθηκε προηγουμένως, αφορά κυρίως σε μονοφασικά ή πολυφασικά υλικά, των οποίων όλες οι φάσεις είναι στερεές στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης [11],[15]. Στα κεραμικά συστήματα, όμως, συχνά μία ή περισσότερες από τις φάσεις τους τήκονται κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης [15]. Η διεργασία αυτή ονομάζεται «πυροσυσσωμάτωση μέσω υγρής φάσης» ή «υαλοποίηση» (vitrification) [15]. Ο μηχανισμός του φαινομένου είναι συνοπτικά ο εξής [11],[15]:

- Στη θερμοκρασία έψησης, μέρος του υλικού τήκεται, δημιουργώντας μια υγρή φάση υψηλού ιξώδους.
- Στη μάζα του υλικού δημιουργούνται διαφορές πιέσεις, που οφείλονται σε μικρές ακτίνες καμπυλότητας.
- Υπό την επίδραση των διαφόρων πιέσεων, η υγρή ιξώδης φάση ρέει προς τα σημεία χαμηλής πίεσης, τα οποία αντιστοιχούν σε πόρους, κι έτσι προκαλείται η πυροσυσσωμάτωση.

Στην *Εικόνα 5* παρατηρείται η ποσότητα υγρού που παρεμβάλλεται μεταξύ δύο σφαιρικών σωματιδίων. Η πίεση του υγρού επηρεάζεται από τη γεωμετρία του συστήματος, το οποίο περιλαμβάνει το κλάσμα όγκου του υγρού, την ακτίνα του μορίου (a), τη διαμοριακή απόσταση (L) και τη γωνία διαβροχής (θ) [22].



Εικόνα 5: Σχηματική παράσταση της σύνδεσης μεταξύ δύο σφαιρικών μορίων με παρεμβαλλόμενο φιλμ υγρού [22]

Κατά τη διάρκεια της έψησης ενός πυρίμαχου, όπου συνυπάρχει στερεά και υγρή φάση, η μηχανική αντοχή του υλικού είναι χαμηλή κι έτσι μπορεί να παραμορφωθεί [11],[15]. Επομένως, θα πρέπει το ποσό και το ιξώδες της υγρής φάσης να ελέγχονται, ώστε η πυροσυσσωμάτωση να γίνει σε βραχύ διάστημα, πριν επέλθει παραμόρφωση του υλικού[11], [15]. Άλλα είδη πυροσυσσωμάτωσης αποτελούν [11],[15],[18]:

- η πυροσυσσωμάτωση μέσω ενός αντιδρώντος υγρού,
- η πυροσυσσωμάτωση υπό θερμή συμπίεση*.

3. ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΟΞΕΙΔΙΑ

3.1 Μαγνησία (MgO)

Το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) ή αλλιώς μαγνησία είναι μία λευκή, στερεή και υγροσκοπική χημική ένωση που απαρτίζεται από κατιόντα μαγνησίου Mg^{2+} και ανιόντα οξυγόνου O^{2-} , συνδεδεμένα με ιοντικό δεσμό. Η ονομασία του οξειδίου, και κατ' επέκτασιν του στοιχείου “Mg”, προέρχεται από την περιοχή Μαγνησία της Θεσσαλίας και σχετίζεται με την ύπαρξη οξειδωμένων και ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου, του μαγγανίου και του σιδήρου [23]. Πιο αναλυτικά, ως “magnesia alba” ήταν γνωστό το ανθρακικό μαγνήσιο ($MgCO_3$) που σήμερα καλείται μαγνησίτης ή λευκόλιθος, ενώ με το όνομα “magnesia negra” ήταν γνωστό το διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2) ή αλλιώς ο πυρολουσίτης [23]. Με την ίδια λογική προέκυψαν η λέξη «μαγνητίτης» για το οξειδωμένο ορυκτό “ Fe_3O_4 ” και οι λέξεις «μαγνήτης» και «μαγνητικός» εξαιτίας των ιδιοτήτων του [23].

Η μαγνησία υπάρχει στη φύση με τη μορφή του ορυκτού «περίκλαστο», λέξη που έχει επίσης ελληνική προέλευση και περιγράφει τον τέλειο κυβικό σχισμό. Το περίκλαστο εμφανίζεται συνήθως με στρογγυλεμένους κόκκους και συναντάται σπάνια στις Η.Π.Α, στην Ιταλία και στη Σουηδία [24]. Η υψηλή αντιδραστικότητα του ορυκτού αιτιολογεί την σπανιότητά του, και σε ορισμένες περιπτώσεις, εξηγεί τον σχηματισμό άλλων ορυκτών του μαγνησίου, όπως ο μαγνησίτης και ο βρουκίτης, μετά από αλληλεπίδραση με την ατμόσφαιρα [24].

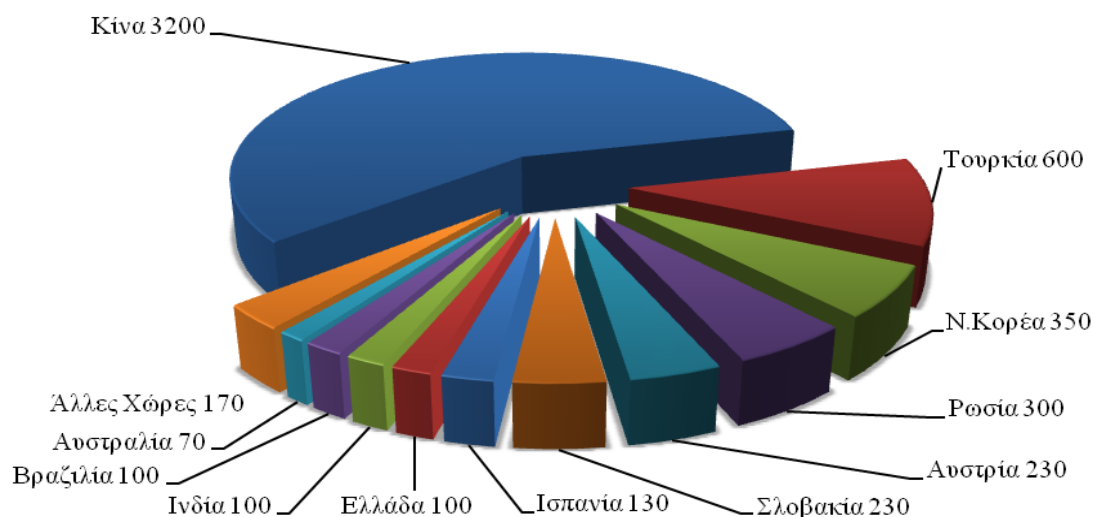
3.1.1 Πηγές οξειδίου του μαγνησίου

Γενικά, το μαγνήσιο είναι το 8^ο στοιχείο κατά σειρά αφθονίας στο φλοιό της Γης και απαντάται σε περισσότερα από 60 ορυκτά παγκοσμίως. Ωστόσο, για την παραγωγή καθαρού μαγνησίου και μαγνησίας χρησιμοποιούνται εμπορικά μόνο έξι από αυτά (μαγνησίτης, δολομίτης, βρουκίτης, καρναλίτης, τάλκης και ολιβίνης) ενώ τα τελευταία χρόνια στην εξίσωση έχει προστεθεί και η αξιοποίηση του μαγνησίου του θαλασσινού νερού [13].

Η σημαντικότερη πηγή οξειδίου του μαγνησίου για τη βιομηχανία πυρίμαχων είναι ο μαγνησίτης ($MgCO_3$) [14]. Τα παγκόσμια αποθέματα μαγνησίτη ξεπερνούν τους 10^{10} τόνους και η θεωρητική κατά βάρος περιεκτικότητά του σε MgO αγγίζει το 47,6% [25]. Ο μαγνησίτης υπάρχει στη φύση με δύο διακριτές μορφές: ως μακρο-κρυσταλλικός (ή χόνδρο-κρυσταλλικός) και ως κρύπτο-κρυσταλλικός [13],[25]. Όταν ο μακροκρυσταλλικός μαγνησίτης υψηλής καθαρότητας, από κοιτάσματα όπως της Κίνας, της Κορέας και της Ρωσίας, υποβάλλεται σε θερμική διάσπαση, προκύπτει ένα πυροσυσσωματωμένο προϊόν MgO, χαμηλής πυκνότητας και ακατάλληλο για χρήση σε προηγμένα πυρίμαχα [25]. Για την αξιοποίηση αυτού του μαγνησίτη, απαιτείται η εφαρμογή κοστοβόρων μεθόδων, όπως η λειοτρίβηση, η μπρικετοποίηση και η έψηση σε σύγχρονες φρεατώδεις καμίνους [25]. Παρά

ταύτα, στην Αυστρία και στη Σλοβακία, υπάρχουν κοιτάσματα μακροκρυσταλλικού μαγνησίτη που περιέχουν μικρό ποσοστό ανθρακικού σιδήρου (FeCO_3) [25]. Η φρύξη του συγκεκριμένου είδους μαγνησίτη, που ονομάζεται βρουνερίτης, οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα, καθώς η παρουσία του σιδήρου διευκολύνει την καλή πυροσυσσωμάτωση του υλικού σε χαμηλότερη θερμοκρασία [13]. Από την άλλη πλευρά, η παρουσία του σιδήρου μειώνει αισθητά την πυριμαχικότητα [13]. Όσον αφορά στον κρυπτοκρυσταλλικό μαγνησίτη, απαντάται κυρίως στα κοιτάσματα της Ελλάδας, της Τουρκίας και της Αυστραλίας και έχει ιδιαίτερα μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών, της τάξεως του $1\mu\text{m}$ [13],[25]. Οι μαγνησίτες της κατηγορίας αυτής είναι λευκοί, σκληροί, συμπαγείς και με χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο, ιδιότητες που τους καθιστούν ιδανικούς για την παραγωγή πυρίμαχων υλικών [13].

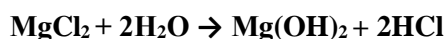
ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ (2014) (x 10^3 Τόννοι)



Γράφημα 4: Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής μαγνησίτη για το έτος 2014 [14]

Ως δευτερεύουσα πηγή οξειδίου του μαγνησίου χαρακτηρίζεται ο βρουκίτης ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) με θεωρητική περιεκτικότητα σε MgO κοντά στο 70% [25]. Και σε αυτή την περίπτωση η πρώτη ύλη, πρωτίστως, εμπλουτίζεται, και ύστερα υπόκειται σε θερμική διάσπαση. Σημαντικά αποθέματα βρουκίτη εντοπίζονται στην πολιτεία Νεβάδα των Η.Π.Α. [25].

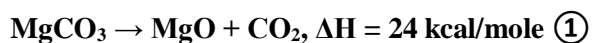
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, σπουδαία και σχεδόν ανεξάντλητη πηγή οξειδίου του μαγνησίου αποτελούν το θαλασσίνο νερό και οι εβαπορίτες, καθώς περιέχουν χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl_2) [25]. Η ένωση αυτή διασπάται στους $600 - 800^\circ\text{C}$ σε αυτόκλειστα με τη μέθοδο AMAN και σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [13]:



Οι μεγαλύτερες εγκαταστάσεις αυτού του τύπου βρίσκονται στην Ιαπωνία ενώ σημαντικές μονάδες υπάρχουν επίσης στην Αγγλία, στην Ιρλανδία, στις Η.Π.Α, στο Μεξικό και στη Ρωσία [14]. Το προϊόν αυτής της μεθόδου καλείται «συνθετική» ή «θαλάσσια» μαγνησία [13].

3.1.2 Καυστική και δίπτυρη μαγνησία

Η θερμική διάσπαση του μαγνησίτη, του βρουκίτη, και του προϊόντος της μεθόδου AMAN είναι κομβικής σημασίας διεργασία για τις τελικές ιδιότητες του οξειδίου του μαγνησίου. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι ενδόθερμες και περιγράφονται παρακάτω [13]:



Η θερμική διάσπαση του μαγνησίτη (1) ξεκινάει στους 440°C, αλλά, σύμφωνα με μελέτες χημικής κινητικής, εξελίσσεται με μέγιστη ταχύτητα στους 630°C. Από την άλλη πλευρά, ο βρουκίτης (2) διασπάται ταχύτερα στη θερμοκρασία των 440°C [13].

Γενικά, διάσπαση σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 1000 °C επιφέρει το σχηματισμό κρυσταλλικής μαγνησίας με ιδιαίτερα μικρούς κόκκους και χαμηλή φαινόμενη πυκνότητα [13]. Η μαγνησία αυτή ονομάζεται καυστική, είναι εξαιρετικά ενεργή χημικά, και επομένως δύναται να ξανααπορροφήσει μόρια νερού και διοξειδίου του άνθρακα [13],[25]. Η καυστική μαγνησία χρησιμοποιείται σε μη κεραμικές εφαρμογές ή αποτελεί το ενδιάμεσο στάδιο για την παραγωγή δίπτυρης μαγνησίας, όταν η πρώτη ύλη είναι λεπτομερής [13]. Εφόσον, ο εμπλουτισμός του μαγνησίτη επιτυγχάνεται, είτε με τη μέθοδο της επίπλευσης, είτε με βαριά υγρά, η παρεμβολή του σταδίου παραγωγής καυστικής μαγνησίας είναι πολύ συχνή [25].

Η δίπτυρη μαγνησία αναφέρεται στην ορολογία της βιομηχανίας πυριμάχων ως “dead burned magnesia” και ορίζεται από την ASTM ως ένα βασικό πυρίμαχο υλικό που έχει υποστεί τέτοια θερμική κατεργασία, ώστε να αντιστέκεται στην ενυδάτωση από την υγρασία της ατμόσφαιρας και στην επανένωση με το διοξείδιο του άνθρακα [25]. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού, οι θερμοκρασίες που επιβάλλονται είναι μεγαλύτερες των 1500 °C, επιφέρουν σημαντική μεγέθυνση των κόκκων, αύξηση της φαινόμενης πυκνότητας και σημαντική εξάλειψη των πόρων. Η ακριβής θερμοκρασία έψησης εξαρτάται άμεσα από την καθαρότητα της πρώτης ύλης και το είδος των προσμείξεων που αυτή φέρει [13]. Κατά κανόνα, οι προσμείξεις ελαττώνουν αισθητά την απαιτούμενη θερμοκρασία έψησης και ως εκ τούτου, όταν η πρώτη ύλη είναι πολύ καθαρή, απαιτούνται θερμοκρασίες έψησης της τάξεως των 2000 °C [13].

3.1.3 Προσμίξεις

Η χημική καθαρότητα συνδέεται άμεσα με την πυριμαχικότητα, τη σταθερότητα όγκου, την υφή και τις μηχανικές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες [14]. Είναι, επίσης, άρρηκτα συνδεδεμένη με την αντίσταση του υλικού στην προσβολή από σκωρίες. Στον Πίνακα 4 περιγράφονται ορισμένες τυπικές προσμείξεις με τις συνήθεις περιεκτικότητες τους στη σύσταση της μαγνησίας. Η παρουσία των προσμίξεων αυτών θεωρείται δεδομένη, ακόμα και στα άριστης ποιότητας μαγνησιακά πυρίμαχα [14].

Πίνακας 4: Περιεκτικότητες τυπικών προσμίξεων στη μαγνησία [14]

Οξείδια	Περιεκτικότητα %
SiO ₂	0,2-2
CaO	1,0-3,0
Fe ₂ O ₃	0,2-0,7
Al ₂ O ₃	0,2
B ₂ O ₃	0,01

Οι προσμίξεις διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂) και οξειδίου του ασβεστίου (CaO) μπορούν να αντιδράσουν κατά τις εφαρμογές και να σχηματίσουν είτε CaSiO₃, είτε Ca₂SiO₄. Ο στόχος των μηχανικών κατά την παραγωγική διαδικασία είναι να ρυθμίζεται η αναλογία των οξειδίων αυτών, ώστε να σχηματιστεί Ca₂SiO₄, δεδομένου ότι η ένωση αυτή είναι πιο πυρίμαχη [14]. Αναλογία οξειδίων μικρότερη από 2:1 είναι πιθανό να οδηγήσει στο σχηματισμό MgCaSiO₄ που είναι λιγότερο πυρίμαχο, και προκαλεί αξιοσημείωτη πτώση των αντοχών στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 1400-1600°C. Πάντως, έχει παρατηρηθεί ότι η αντίσταση στην προσβολή από σκωρίες μειώνεται ταχύτατα παράλληλα με την αύξηση της συνολικής περιεκτικότητας σε πυριτικά, τα οποία, επομένως, πρέπει να διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα [14].

Το οξείδιο του βορίου (B₂O₃) πρέπει να διατηρείται σε πολύ χαμηλή περιεκτικότητα, αφού μπορεί να αντιδράσει με την πυριτία και τις πυριτικές φάσεις, και να σχηματίσει, χαμηλού σημείου τήξης, υαλώδη φάση στην περιφέρεια των κόκκων [14]. Η κατάσταση αυτή είναι επιζήμια για τις αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες, διότι προκαλούνται διατμητικές τάσεις μέσω της ιξώδους ροής.

Όσον αφορά στο οξείδιο του σιδήρου (Fe₂O₃), η προσθήκη του προσφέρει τη δυνατότητα σχηματισμού ενός συνεκτικού κατακρημνίσματος, λόγω υπέρκορου στερεού διαλύματος. Πιο αναλυτικά, η μέγιστη διαλυτότητα του οξειδίου του σιδήρου στο πλέγμα της μαγνησίας για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1500°C είναι περίπου 4% [14]. Κατά την ψύξη, κατακρημνίζονται κρύσταλλοι σπινέλιου MgFe₂O₄ με κυβική δομή σε συνεκτικά οκτάεδρα με ακμές 111 και <110> [14]. Τα κατακρημνίσματα εμφανίζονται με εξαγωνικό σχήμα στις αδύναμες διευθύνσεις που επέρχεται η θραύση της μαγνησίας και άρα βελτιώνουν σημαντικά την ολική τάση διαρροής και παρεμποδίζουν την έναρξη εξάπλωσης μικρορωγμών.

Η επίδραση της αλούμινας (Al₂O₃) στα μαγνησιακά πυρίμαχα διερευνάται πλέον ως στοχευμένη προσθήκη και όχι ως πρόσμιξη. Για αυτό το λόγο, θα αναλυθεί περαιτέρω σε επόμενο κεφάλαιο.

3.1.5 Φυσικές ιδιότητες (MgO)

Το οξείδιο του μαγνησίου κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, όπως ακριβώς και το ορυκτό αλάτι (αλίτης), με τη διαφορά να έγκειται στο διπλάσιο φορτίο των ιόντων που ισχυροποιεί το δεσμό. Η μαγνησία δεν παρουσιάζει αλλοτροπία με αποτέλεσμα

να διατηρεί την κυβική της δομή σε όλο το εύρος θερμοκρασιών μέχρι και το ιδιαίτερα υψηλό σημείο τήξης που ξεπερνά τους 2850°C [13].

Πίνακας 5: Φυσικές ιδιότητες MgO

Μοριακό βάρος	40,304 g/mol
Πυκνότητα	3,58 g/c.m ³
Σημείο τήξης	2852°C
Σημείο βρασμού	3600°C
Σκληρότητα (Mohs)	5,5
Σταθερά πλέγματος	a = 4,212 Å
Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού	-601,24 kJ /mol
Πρότυπη εντροπία	26,95 J / mol · K
Μαγνητική επιδεκτικότητα	-10,2 c.m ³ /mol

Επίσης, οι θερμικές ιδιότητες του οξειδίου του μαγνησίου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και εξηγούν εν πολλοίς τη συμπεριφορά του ως πυρίμαχο υλικό. Πιο συγκεκριμένα, η μαγνησία έχει σχετικά υψηλή θερμική αγωγιμότητα με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται σημαντικές ενεργειακές απώλειες και στρεβλώσεις των μεταλλουργικών κάδων κατά τη χρήση της ως πυρίμαχη επένδυση [26]. Ακόμη, η θερμική αγωγιμότητα της μαγνησίας μεταβάλλεται με την άνοδο της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6: Θερμική αγωγιμότητα πυροσυσσωματωμένης μαγνησίας

Θερμοκρασία (°C)	Θερμική αγωγιμότητα (cal s⁻¹ c.m⁻² °C⁻¹ c.m)
0	0,10
100	0,083
300	0,067
500	0,031
600	0,026
1000	0,015
1200	0,014
1400	0,014
1600	0,016
1700	0,018

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής του περίκλαστου είναι ο μεγαλύτερος από όλα τα καθαρά πυρίμαχα οξείδια και προσεγγίζει την διαστολή των μετάλλων. Μετρήσεις έχουν διενεργηθεί, τόσο σε μονοκρυσταλλους περίκλαστου, όσο και σε υψηλής καθαρότητας δείγματα πυροσυσσωματωμένης μαγνησίας.

Πίνακας 7: Συντελεστής θερμικής διαστολής (L) μονοκρυσταλλών περίκλαστου

Θερμοκρασία (°C)	L x 10⁻⁶/°C
50	6,7
100	9,1
300	11,6
600	13
700	13,2
800	13,5
900	13,7
1000	13,8

Πίνακας 8: Συντελεστής θερμικής διαστολής (L) πυροσυσσωματωμένης μαγνησίας υψηλής καθαρότητας

Θερμοκρασία (°C)	L x 10 ⁻⁶ /°C
300	12
500	12,6
700	13,2
900	13,7
1100	14,7
1300	14,5
1500	15
1700	15,6
1800	16

Ακόμη, ιδιαίτερη σημασία για την πυριμαχικότητα του οξειδίου του μαγνησίου έχει η μέτρηση της ειδικής θερμοχωρητικότητάς του, η οποία αυξάνεται με την θερμοκρασία.

Πίνακας 9: Ειδική θερμοχωρητικότητα του MgO

Θερμοκρασία (K)	Ειδική θερμοχωρητικότητα (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
298,15	37.106
600	47.430
1000	51.208
1800	54.898
2800	58.491
3600	61.214

3.2 Ζιρκονία (ZrO₂)

Το διοξείδιο του ζιρκονίου (ZrO₂) ή αλλιώς ζιρκονία είναι μία κρυσταλλική κεραμική ένωση με εξαιρετες ιδιότητες και ανακαλύφθηκε το 1789 από τον Γερμανό χημικό Martin Heinrich Klaproth [27],[28]. Μέχρι τότε, η ύπαρξη του μετάλλου ζιρκόνιο (Zr) ήταν άγνωστη, ενώ το ορυκτό ζιρκόν ή γιργκόν (ZrSiO₄) θεωρούταν εσφαλμένα ως ένα είδος μαλακού διαμαντιού, και επομένως συγκαταλεγόταν στους πολύτιμους λίθους, χωρίς να αποκτά περαιτέρω χρήσεις [27]. Ο Klaproth επιχείρησε την αντίδραση μεταξύ ενός κρυστάλλου ζιρκόν και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) υπό την επιβολή θερμότητας και διαπίστωσε τον σχηματισμό ενός οξειδίου. Άμεσα πείστηκε, πως πρόκειται για το οξείδιο ενός νέου στοιχείου και έτσι ονόμασε το στοιχείο ζιρκόνιο, λόγω του ορυκτού από το οποίο προέκυψε [27].

Η επόμενη πρόκληση ήταν η απομόνωση του νέου μετάλλου, αλλά αυτό ήταν εξαιρετικά δύσκολο για την εποχή, εξαιτίας των παρόμοιων χημικών ιδιοτήτων του ζιρκονίου με το άφνιο και της συνύπαρξής τους στα γνωστά ορυκτά. Εν τέλει, μετά από διάφορες αποτυχημένες προσπάθειες, το 1824 ο Σουηδός χημικός Jons Jacob Berzelious κατάφερε να εξάγει καθαρό ζιρκόνιο (~93%) θερμαίνοντας έναν χαλύβδινο σωλήνα που περιείχε μείγμα καλίου και ένωσης του καλίου με εξαφθοριούχο ζιρκόνιο (K₂[ZrF₆]) [27],[28].

Η μέθοδος “crystal bar” (επίσης γνωστή ως “iodide process”), που εφαρμόστηκε από τους Anton Eduard van Arkel και Jan Hendrik de Boer το 1925, ήταν η πρώτη βιομηχανική

μέθοδος για την παραγωγή μεταλλικού ζirkονίου από ζirkόν [29]. Περιελάμβανε το σχηματισμό και την επακόλουθη θερμική διάσπαση του τετραϊωδιούχου ζirkονίου (ZrI_4) και αντικαταστάθηκε το 1945 από την πολύ φθηνότερη μέθοδο του William Justin Kroll, στην οποία το τετραχλωριούχο ζirkόνιο ($ZrCl_4$) ανάγεται από μαγνήσιο [29].

3.2.1 Μέθοδος Kroll

Η μέθοδος Kroll εφαρμόζεται μαζικά μέχρι και σήμερα για παραγωγή μεταλλικού ζirkονίου, ενώ το πρώτο της στάδιο (χλωρίωση στους $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ για περίπου 30 λεπτά) ακολουθείται από πύρωση στους 900°C για 1 ώρα προς παραγωγή διοξειδίου του ζirkονίου [30]. Η ανάκτηση της μεθόδου Kroll αγγίζει το 92% και το παραγόμενο οξείδιο έχει καθαρότητα έως και 99% [30]. Για ακόμη μεγαλύτερη καθαρότητα τελικού προϊόντος, εφαρμόζεται η διάλυση του τετραχλωριούχου ζirkονίου στο νερό και ο σχηματισμός της ένωσης $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, είτε μέσω εξάτμισης του διαλύματος, είτε με αύξηση της οξύτητας, μέσω προσθήκης θερμού υδροχλωρικού οξέος [30]. Στη συνέχεια, η ένωση πυρώνεται στους $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 1 ώρα, όπως ακριβώς συμβαίνει και στην πρώτη εκδοχή της μεθόδου, με τη διαφορά ότι το οξείδιο που προκύπτει αποκτά καθαρότητα μεγαλύτερη του 99,8%.

Οι παραπάνω διαδικασίες αφορούν στη παραγωγή εμπορικής ποιότητας διοξειδίου του ζirkονίου και δεν σχετίζονται με την εκτεταμένη χρήση της ζirkονίας ως νάνο-υλικό. Για αυτές τις χρήσεις έχουν αναπτυχθεί ποικίλες μέθοδοι παραγωγής από πρόδρομα διαλύματα, με στόχο την ακριβή ρύθμιση του μεγέθους, αλλά και των ιδιοτήτων, ώστε το τελικό προϊόν να ικανοποιεί τις προδιαγραφές που ορίζονται από την εκάστοτε εφαρμογή.

3.2.2 Πηγές διοξειδίου του ζirkονίου

Το ορυκτό ζirkόν ($ZrSiO_4$) είναι ένα νησοπυριτικό ορυκτό, αρκετά διαδεδομένο στον φλοιό της Γης, και αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή διοξειδίου του ζirkονίου. Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα ζirkόν εντοπίζονται στην Αυστραλία, στη Νότια Αφρική και στις Η.Π.Α, αλλά σημαντικά κοιτάσματα υπάρχουν επίσης στη Βραζιλία, στη Κίνα, στην Ινδία, στη Ρωσία, στην Ιταλία, στη Νορβηγία, στη Ταϊλάνδη, στη Μαδαγασκάρη και στον Καναδά [29].

Μία άλλη σημαντική πηγή διοξειδίου του ζirkονίου είναι το ορυκτό μπαντελεϊτης (ZrO_2), το οποίο σε αντίθεση με το ζirkόν έχει υψηλή συγκέντρωση διοξειδίου του ζirkονίου και συνεπώς, πολλές φορές, χρησιμοποιείται χωρίς να προηγηθεί κάποιο στάδιο εξευγενισμού. Ο μπαντελεϊτης είναι γενικά σπάνιος και συναντάται μόνο στη Νότια Αφρική, στη Βραζιλία και στη Φλόριντα των Η.Π.Α [29].

3.2.3 Φυσικές ιδιότητες (ZrO_2)

Η ζirkονία χαρακτηρίζεται συχνά ως «ο χάλυβας των κεραμικών» εξαιτίας των εντυπωσιακών μηχανικών ιδιοτήτων και της υψηλής της δυσθραυστότητας [13]. Πέρα όμως,

από τις μηχανικές ιδιότητες, το διοξείδιο του ζirkονίου ξεχωρίζει λόγω της πυρίμαχης φύσης του και της χαμηλής θερμικής του αγωγιμότητας [28]. Ακόμη, ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι μικρός και παραμένει σχεδόν αμετάβλητος με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ιδιαίτερη σημασία έχει και το γεγονός πως, η ζirkονία παραμένει χημικά αδρανής σε πολύ «αφιλόξενα» περιβάλλοντα με αποτέλεσμα να αντιστέκεται εντυπωσιακά στη διάβρωση [13]. Εκτός αυτού, παρουσιάζει σημαντική αντοχή στην εκτριβή και στην κόπωση ενώ παράλληλα η εφαρμογή της έχει σπουδαία επιτυχία στον χώρο των βιοϋλικών, κυρίως λόγω της υψηλής της βιοσυμβατότητας [28].

Πίνακας 10: Φυσικές ιδιότητες ZrO_2

Μοριακό βάρος	123,218 g/mol
Πυκνότητα (μονοκλινές)	5,68 g/c.m ³
Πυκνότητα (τετραγωνικό)	6,10 g/c.m ³
Σημείο τήξης	2710°C
Σημείο βρασμού	4300°C
Σκληρότητα (Mohs)	6,5
Σταθερές πλέγματος (μονοκλινές)	a = 5,1454 Å
	b = 5,2075 Å
	c = 5,3107 Å
	β = 99°14'
Σταθερές πλέγματος (τετραγωνικό)	a = 3,64 Å
	b = 5,27 Å
Σταθερές πλέγματος (κυβικό)	a = 5,065 Å
Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού	-1096,73 kJ /mol
Πρότυπη εντροπία	50,3 J / mol · K

Οι σπουδαίες μηχανικές ιδιότητες προκύπτουν, κυρίως, από την αλλοτροπία της ένωσης, δηλαδή την αλλαγή κρυσταλλογραφικού συστήματος ανάλογα με τη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα:

- Από το σημείο τήξης (2700° C) έως τους 2370° C το διοξείδιο του ζirkονίου έχει κυβική δομή (c-phase)
- Από τους 2370° C έως τους 1170 ° C το διοξείδιο του ζirkονίου έχει τετραγωνική δομή (t-phase)
- Από τους 1170 ° C έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και χαμηλότερα το διοξείδιο του ζirkονίου κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα (m-phase) [13],[28].

Ο μετασχηματισμός από τετραγωνική σε μονοκλινή ζirkονία είναι μαρτενσιτικού τύπου και συνοδεύεται από αύξηση όγκου κατά 3% και άνω. Η μεγάλη αυτή μεταβολή είναι ικανή να οδηγήσει σε υπέρβαση των ελαστικών ορίων και των ορίων θραύσης, ακόμη και σχετικά μικρών κόκκων ζirkονίας, με αποτέλεσμα τον θρυμματισμό του υλικού [13]. Γίνεται εύκολα αντιληπτό, πως η κατασκευή μεγάλων αντικειμένων από καθαρή ζirkονία είναι πολύ πιθανό να αποτύχει λόγω ρωγμάτωσης, κατά τη διάρκεια της ψύξης που ακολουθεί την πυροσυσσωμάτωση. Επομένως, η δημιουργία στερεού διαλύματος με σταθεροποιητικά

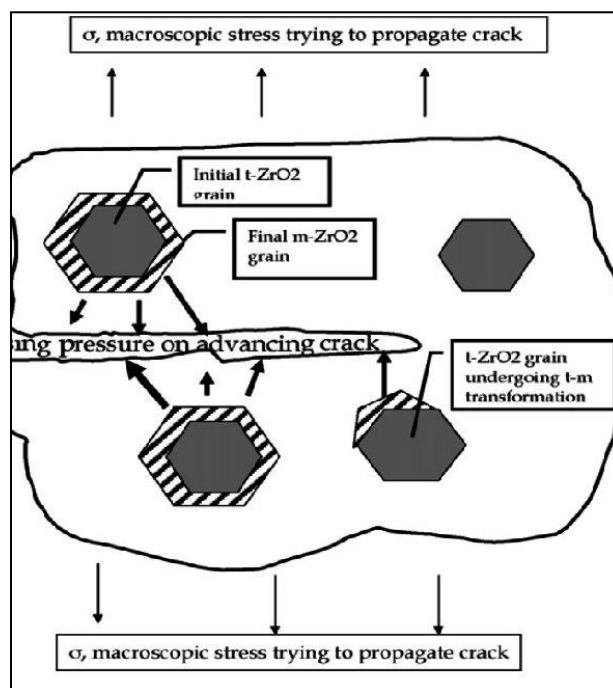
οξειδία (stabilizing oxides) είναι επιβεβλημένη, τόσο για την παραγωγή ανθεκτικών τελικών προϊόντων, όσο και για την περαιτέρω εκμετάλλευση του μετασχηματισμού. Κατάλληλα οξειδία για σταθεροποίηση είναι: το οξείδιο του μαγνησίου (MgO), το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), η ύττρια (Y_2O_3), το διοξείδιο του δημητρίου (CeO_2), η αλούμινα (Al_2O_3) κ.α. [28].

3.2.4 Μηχανισμοί βελτίωσης της δυσθραυστότητας

- 1) Ο μαρτενσιτικού τύπου μετασχηματισμός από τετραγωνική σε μονοκλινή ζirkονία προκαλεί την διατμητική παραμόρφωση των κόκκων και εισάγει τάσεις στο πλέγμα. Οι τάσεις αυτές αντιτίθενται στην διάδοση μιας πιθανής ρωγμής, επιβραδύνοντας ή και καθυλώνοντας το οξύ άκρο της [13].
- 2) Ένας άλλος μηχανισμός ενίσχυσης μιας μήτρας ζirkονίας, αλλά και πολλών άλλων κεραμικών, είναι η εισαγωγή μικρορωγμών κατά το στάδιο της μορφοποίησης. Πιο αναλυτικά, το οξύ άκρο μιας μεγάλης ρωγμής αμβλύνεται όταν συναντά μια μικρορωγή, με αποτέλεσμα η επιφάνεια του άκρου να αυξάνεται και η τάση να μειώνεται ($\sigma = F/A$), παρεμποδίζοντας την περαιτέρω εξάπλωση.
- 3) Μικρορωγμές, ωστόσο, σχηματίζονται και γύρω από μετασχηματισμένους κόκκους, ως απόρροια εφαπτομενικών τάσεων [13]. Οι μικρορωγμές απορροφούν ή και σκεδάζουν την ενέργεια άλλων μεγαλύτερων ρωγμών και έτσι συνδράμουν στην βελτίωση της δυσθραυστότητας του υλικού. Σε αυτό τον μηχανισμό, ιδιαίτερη σημασία έχει η επίτευξη του βέλτιστου μεγέθους κόκκων της τετραγωνικής ζirkονίας. Το μικρό μέγεθος ενδέχεται να μην επιτρέψει την ενεργοποίηση του μετασχηματισμού ενώ το μεγάλο μέγεθος οδηγεί σε μη ελεγχόμενη ανάπτυξη ρωγμών, όπως στην καθαρή ζirkονία. Η επιθυμητή κατανομή του μεγέθους κόκκων επιτυγχάνεται με σωστή λειοτρίβηση και κατάλληλη ρύθμιση του χρόνου παραμονής κατά την πυροσυσσωμάτωση [13].
- 4) Παρά ταύτα, η παραμονή κόκκων τετραγωνικής ζirkονίας είναι εξίσου σημαντικός μηχανισμός ενίσχυσης για οποιαδήποτε κεραμική μήτρα, αφού οι τετραγωνικοί κόκκοι δύνανται να λάβουν την απαραίτητη ενέργεια για να μετασχηματιστούν (φράγμα ελεύθερης χημικής ενέργειας) από μία εξαναγκασμένη τάση στην οποία θα υποβληθεί το τελικό υλικό. Μεγαλύτερη ενέργεια προσφέρεται από το πεδίο τάσεων γύρω από το οξύ άκρο μιας σημαντικής ρωγμής, κι ως εκ τούτου, αυτή, είναι η περιοχή όπου λαμβάνουν χώρα οι πρώτοι μετασχηματισμοί. Έπειτα, οι μεγαλύτεροι σε όγκο μονοκλινείς κόκκοι ζirkονίας επιβάλλουν με τη σειρά τους θλιπτικές τάσεις στην απόληξη της ρωγμής, προκαλώντας τη συμπίεσή της και παρεμποδίζοντας την προχώρηση [13].

Η διατήρηση τετραγωνικών κόκκων σε μια μήτρα επιτυγχάνεται κατά βάση με δύο τρόπους: ο πρώτος αφορά το μικρό μέγεθος των κόκκων που αναφέρθηκε και προηγουμένως

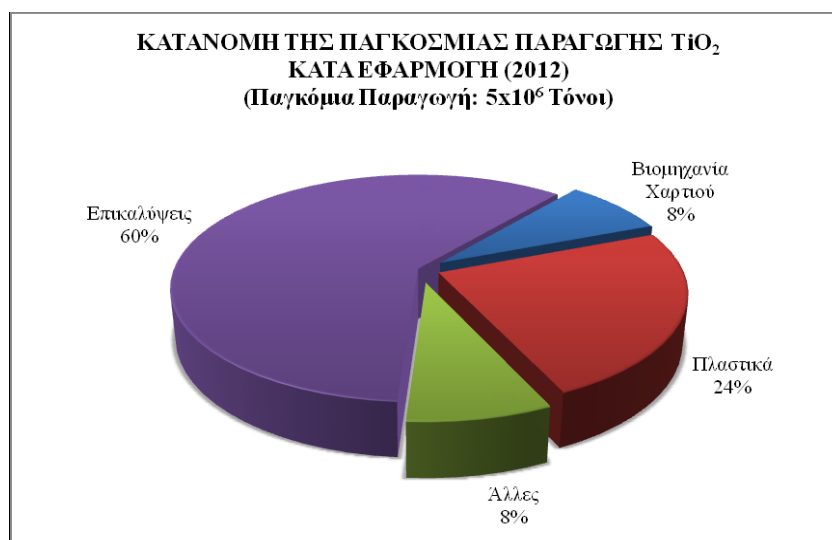
ενώ ο δεύτερος αφορά το ποσοστό των σταθεροποιητικών οξειδίων. Αύξηση αυτού του ποσοστού αποτρέπει ολοένα και μεγαλύτερους κόκκους να μετασχηματιστούν [13].



Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού βελτίωσης δυσθραυστότητας της ζirkονίας, μέσω μετασχηματισμού, κατά την διάδοση ρωγμής

3.3 Τιτανία (TiO₂)

Το διοξείδιο του τιτανίου ή αλλιώς τιτανία χρησιμοποιείται ευρύτατα στις βιομηχανίες χρωμάτων, πλαστικών, κεραμικών και ελαστικών, κυρίως, ως λευκή χρωστική ένωση ή για να προσδώσει αδιαφάνεια (opacifier) [14]. Στη βιομηχανία των κεραμικών οι κύριες εφαρμογές του αναφέρονται στα σμάλτα και στην κατάλυση [14].

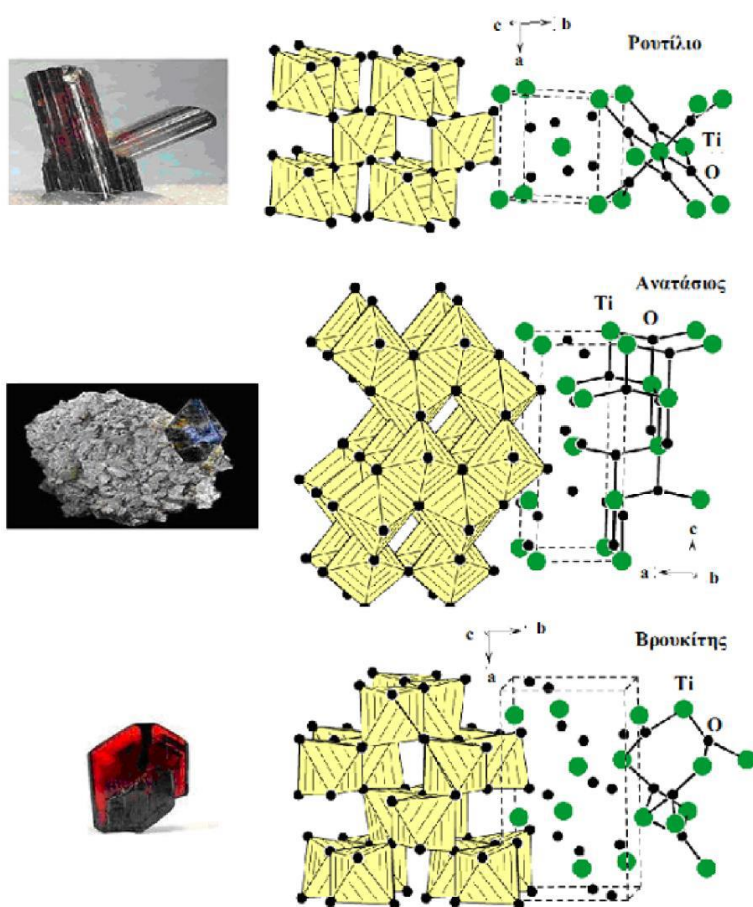


Γράφημα 5: Συνολική παραγωγή TiO₂ και κατανομή του στις εφαρμογές [14]

Στο *Γράφημα 5* φαίνεται ότι η συνολική παραγωγή διοξειδίου του τιτανίου για το έτος 2012 άγγιξε τους 5 εκατομμύρια τόνους και η μαζικότερη χρήση έγινε στον τομέα των επικαλύψεων.

3.3.1 Φυσικές ιδιότητες

Το διοξείδιο του τιτανίου παρουσιάζει αλλοτροπία και διαθέτει τρεις διαφορετικές κρυσταλλογραφικές μορφές. Οι δύο πρώτες, δηλαδή ο ανατάσης και ο βρουκίτης, είναι σταθερές μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες, και για πολλούς πρέπει να χαρακτηρίζονται ως μετασταθείς. Η τρίτη κρυσταλλογραφική μορφή ονομάζεται ρουτίλιο από το ομώνυμο ορυκτό και είναι σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε αυτή τη φάση αναφέρεται και το σημείο τήξης του διοξειδίου του τιτανίου.



Εικόνα 7: Φωτογραφίες των φυσικών ορυκτών TiO_2 σε συνδυασμό με παράσταση των κρυσταλλογραφικών δομών τους [14]

Ο ανατάσης και ο βρουκίτης μετασχηματίζονται αναπόφευκτα σε ρουτίλιο στο εύρος θερμοκρασιών από 400 έως 1000°C [13]. Η θερμοκρασία έναρξης και η ταχύτητα του μετασχηματισμού εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το ποσοστό των ακαθαρσιών, το μέγεθος των κρυστάλλων και τις συνθήκες παρασκευής [13].

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι, σε γενικές γραμμές, ένα χημικά σταθερό υλικό. Εντούτοις, είναι διαλυτό σε θερμόθειϊκό οξύ (H_2SO_4) και αντιδρά γρήγορα με τηγμένα

υδροξειδία και ανθρακικά άλατα αλκαλίων [13]. Το χλωρίδιο, το καρβίδιο και το νιτρίδιο του τιτανίου σχηματίζονται μέσω επαφής του οξειδίου με χλώριο στους 800 με 1000 °C, με άνθρακα πάνω από τους 1100 °C και με άζωτο κοντά στους 1200 °C, αντίστοιχα [13]. Στον Πίνακα 11, εμπεριέχονται οι βασικότερες φυσικές ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου. Ακόμη, αναφέρεται ότι έχει χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής εν συγκρίσει με άλλα πυρίμαχα οξείδια (π.χ μαγνησία).

Πίνακας 11: Φυσικές ιδιότητες TiO₂

Μοριακό βάρος	79,866 g / mol
Πυκνότητα (ανατάσης)	3,78 g / c.m ³
Πυκνότητα (ρουτίλιο)	4,23 g / c.m ³
Σημείο τήξης	1843 °C
Σημείο βρασμού	2972 °C
Σκληρότητα Mohs (ανατάσης)	5,5
Σκληρότητα Mohs (ρουτίλιο)	6,5
Σταθερές πλέγματος (ανατάσης)	a = b = 3.7845 Å, c = 9.5143 Å
Σταθερές πλέγματος (ρουτίλιο)	a = b = 4.5937 Å, c = 2.9587 Å
Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού	-945 kJ/ mol
Πρότυπη εντροπία	50 J/mol·K

3.3.2 Πηγές διοξειδίου του τιτανίου

Τα δύο σημαντικότερα ορυκτά του Ti είναι ο ιλμενίτης (FeTiO₃) και το ρουτίλιο (TiO₂) [14],[24]. Τα δύο τρίτα της παγκόσμιας παραγωγής ιλμενίτη προέρχονται από την Αυστραλία, τον Καναδά και τη Ν. Αφρική, ενώ αξιόλογα κοιτάσματα, που συνοδεύονται από μαγνητίτη, εντοπίζονται στη Νορβηγία [24]. Όσον αφορά στο ρουτίλιο, σημαντικά κοιτάσματα απαντώνται στις πολιτείες Β. Καρολίνα και Βιρτζίνια των Η.Π.Α, καθώς επίσης και στη Ν. Ουαλία της Αυστραλίας [24]. Το τιτάνιο συναντάται σε μεγάλο αριθμό ορυκτών (π.χ σε διάφορα πυριτικά), τα οποία όμως δεν είναι αξιοποιήσιμα.

3.3.3 Βιομηχανική παραγωγή

Η κλασική παραγωγική διαδικασία με θειικά άλατα επικρατεί στη βιομηχανία του οξειδίου, αλλά ενδιαφέρον παρουσιάζει, επίσης, και η διαδικασία παραγωγής του με την τεχνική των χλωριόντων (Μέθοδος Kroll). Οι απαιτήσεις πρώτων υλών για τις δύο αυτές διαδικασίες είναι πολύ διαφορετικές, ενώ και οι δύο παρουσιάζουν οικονομικοτεχνικά προβλήματα επειδή χρησιμοποιούν ακριβά αντιδραστήρια [14]. Συγκεκριμένα, έχουν υψηλή ενεργειακή κατανάλωση και οδηγούν σε παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων παραπροϊόντων με μικρό οικονομικό ενδιαφέρον [14].

- **Διαδικασία θεικών:** Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ανάμειξη των κατάλληλων ορυκτών του τιτανίου με θεικό οξύ. Πρέπει να ληφθεί υπόψη, ότι το H₂SO₄ δεν προσβάλλει το ρουτίλιο ή τα υψηλής καθαρότητας ορυκτά του τιτανίου [14]. Κατά τη διαδικασία αυτή, γίνεται κατεργασία του λειοτριβημένου ιλμενίτη με πυκνό θεικό οξύ

(98 %) σε υψηλές θερμοκρασίες. Σκοπός της κατεργασίας είναι να μετατραπούν το τιτάνιο και ο σίδηρος στα αντίστοιχα θειικά άλατα, ώστε να μπορέσουν να απομακρυνθούν από την κύρια μάζα του ορυκτού με νερό ή αραιό διάλυμα οξέος [14]. Τα άλατα του τρισθενούς σιδήρου στο στάδιο αυτό ανάγονται στα αντίστοιχα του δισθενούς με την προσθήκη scrap σιδήρου. Κατά την ψύξη, ο $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, γνωστός ως “*copperas*”, διαχωρίζεται και μπορεί να απομακρυνθεί [14]. Ακολουθεί κατεργασία του συμπυκνωμένου υγρού με ατμό, για να υδρολυθεί το θειικό τιτανίλιο, TiOSO_4 , με μια ισχυρώς εξώθερμη διαδικασία, η οποία πήζει τον πολτό και δημιουργεί ένα κολλοειδές ένυδρο οξειδίο γνωστό ως «πάστα θεικών» [14]. Πριν από την υδρόλυση, προστίθενται ορισμένα αντιδραστήρια, για να δημιουργηθούν πυρήνες κρυστάλλωσης, που καθορίζουν τον κρυσταλλικό τύπο του TiO_2 . Ανάλογα με την απαίτηση του προϊόντος, προστίθενται μικρές ποσότητες ψευδαργύρου ή άλατα του αργιλίου, για να ληφθεί ο πιο ανθεκτικός και λευκός τύπος του ρουτίλιου ή προστίθενται φωσφορικά άλατα, για να ληφθεί ο τύπος του ανατάσιου [14]. Τέλος, η πάστα θεικών πυρώνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 800-900°C, όπου απαιτείται αυστηρός έλεγχος της θερμοκρασίας, με ανοχή $- / + 5^\circ\text{C}$, ώστε να αποτραπεί πυροσυσσωμάτωση ή αποχρωματισμός του οξειδίου [14].

- **Διαδικασία χλωριόντων (Μέθοδος Kroll):** Η τεχνική αυτή αποσκοπεί στην παρασκευή TiCl_4 , το οποίο στη συνέχεια θα καθαριστεί και θα οξειδωθεί σε TiO_2 [14].

Στη διαδικασία αυτή χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες τόσο το ρουτίλιο, όσο και ο ιλμενίτης, αλλά το ρουτίλιο έχει το πλεονέκτημα ότι απαιτούνται μόνο 0,77 τόνοι χλωρίου ανά τόνο παραγόμενου TiCl_4 , από τους οποίους οι 0,73 ανακτώνται. Αντίθετα, ο ιλμενίτης χρειάζεται 1,1 τόνους χλωρίου, από τους οποίους επιστρέφουν μόνο οι 0,73 στο δεύτερο στάδιο [14]. Συνεπώς, αποτελεί συνήθη πρακτική, η αποικοδόμηση του ιλμενίτη σε ρουτίλιο με μια διαδικασία εκχύλισης από το ορυκτό, και, στη συνέχεια, η οξείδωσή του μέσα σε μια κάμινο. Η αντίδραση μεταξύ πρώτης ύλης, κοκ και υδροχλωρίου, συνήθως, γίνεται γύρω στους 950°C, ενώ η αντίδραση μεταξύ TiCl_4 και εμπλουτισμένου σε οξυγόνο αέρα γίνεται στους 1000°C [14].

Όπως και στην περίπτωση της ζirkονίας, έτσι και στην περίπτωση της τιτανίας, οι βιομηχανικές μέθοδοι, προς παραγωγή εμπορικής ποιότητας οξειδίων, είναι εντελώς διαφορετικές από τις μεθόδους που εφαρμόζονται για την παρασκευή νάνο-κόνεων που θα χρησιμοποιηθούν π.χ ως μικρής περιεκτικότητας πρόσθετα στη παραγωγή καινοτόμων πυρίμαχων υλικών.

3.4 Αλούμινα (Al_2O_3)

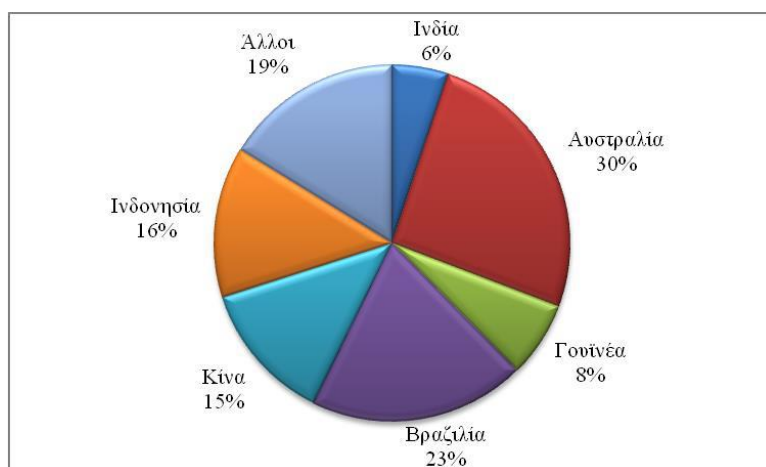
Ως «αλούμινα» καλείται το οξείδιο του αλουμινίου, το οποίο περιγράφεται από το χημικό τύπο Al_2O_3 . Η αλούμινα αντιπροσωπεύει περίπου το 25% του στερεού φλοιού της γης, όμως, συνήθως, δεν απαντάται με την ελεύθερη μορφή της στη φύση [14]. Λόγω του ιδιαίτερου

συνδυασμού ιδιοτήτων που διαθέτει και του σχετικά χαμηλού της κόστους, η αλούμινα είναι το κεραμικό που χρησιμοποιείται περισσότερο από κάθε άλλο. Μάλιστα, υπολογίζεται πως καλύπτει το 95% της παραγωγής των προηγμένων κεραμικών [15]. Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιείται σε κοπτικά εργαλεία, σε εξαρτήματα μηχανών, σε αντιτριβικές και αντιδιαβρωτικές εφαρμογές, στην οδοντιατρική και στην προσθετική ιατρική για βιοϊατρικές εφαρμογές [15] κ.α.. Ακόμη, σε μείγμα με άλλα οξείδια (π.χ. μουλλίτη, σπινέλιο) χρησιμοποιείται στην κατασκευή πυρίμαχων [15].

3.4.1 Πηγές της αλούμινας

Η αλούμινα υφίσταται τόσο σε ένυδρες, όσο και σε άνυδρες μορφές. Οι συνηθέστερες πηγές από τις οποίες λαμβάνεται είναι ο υδραργιλίτης ή γυψίτης ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ή όπως συνήθως γράφεται λανθασμένα $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) που αντιπροσωπεύει τη μορφή της πλήρως ενυδατωμένης φάσης [14]. Άλλες μορφές της αλουμίνας είναι ο βωξίτης, $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$, που συχνά αποδίδεται ως $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και ο διάσπορος $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ή πιο σωστά $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})$ [14]. Αυτοί οι τύποι αντιπροσωπεύουν διάφορα στάδια ενυδάτωσης, και συχνά υπάρχουν σε μείγματα μεταξύ τους. Η καθαρή μορφή του Al_2O_3 εμφανίζεται στη φύση με τη μορφή του ορυκτού, κορούνδιο. Από το κορούνδιο, με τις κατάλληλες προσμίξεις, σχηματίζεται ο σάπφειρος, γνωστότερος ως ζαφείρι, και το ρουμπίνι [24],[32]. Το κορούνδιο αποτελεί το δεύτερο σκληρότερο ορυκτό στη φύση μετά το διαμάντι.

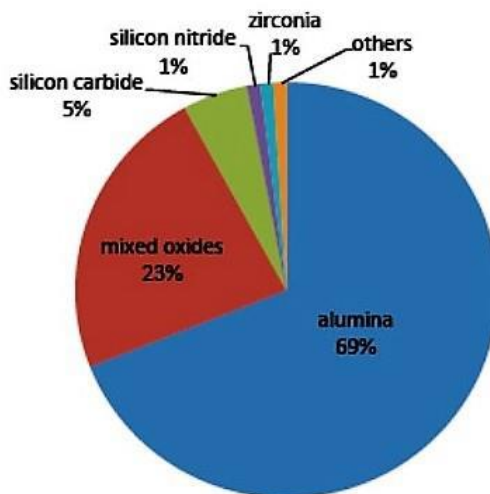
Ο βωξίτης είναι το κύριο ορυκτό, από την επεξεργασία του οποίου εξάγεται η αλουμίνα, και η παγκόσμια παραγωγή του το 2012 ξεπερνούσε τους 257.106 τόνους με κατανομή παραγωγής που φαίνεται στο *Γράφημα 6*.



Γράφημα 6: Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής βωξίτη [14]

Η παγκόσμια παραγωγή αλούμινας ανέρχεται περίπου στους 90 εκατομμύρια τόνους, ετησίως (για το έτος 2014). Η Κίνα και η Αυστραλία είναι οι κύριοι παραγωγοί του συνόλου της παραγωγής αυτής [33]. Περίπου το 90% της παραγόμενης αλούμινας χρησιμοποιείται για την εξαγωγή καθαρού αλουμινίου. Το υπόλοιπο 10% βρίσκει πλήθος εφαρμογών, τελειώς

διαφορετικών μεταξύ τους. Αυτό οφείλεται στην ίδια τη φύση της αλούμινας και τις εξαιρετικές φυσικοχημικές της ιδιότητες. Η αλούμινα χρησιμοποιείται ευρέως ως κεραμικό υψηλής τεχνολογίας στην αυτοκινητοβιομηχανία, υπερτερώντας έναντι των άλλων κεραμικών [32].



Γράφημα 7: Κατανομή της χρήσης των πρώτων υλών, για κεραμικά υψηλής τεχνολογίας στην αυτοκινητοβιομηχανία [34]

3.4.2 Φυσικές ιδιότητες

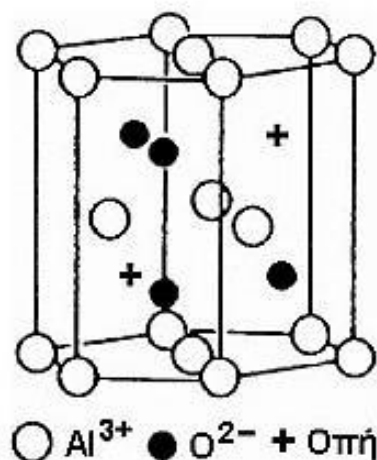
Η αλούμινα κατέχει εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρικές και χημικές ιδιότητες που την καθιστούν κατάλληλη για πληθώρα εφαρμογών. Στις συνήθεις μορφές του το οξείδιο Al_2O_3 είναι ένα σκληρό και δύσκαμπτο στερεό, πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και εξαιρετικός μονωτής του ηλεκτρικού ρεύματος [32]. Εκτός αυτού, η αλούμινα είναι ένα σημαντικό διηλεκτρικό υλικό, με αρκετά υψηλό σημείο τήξης και με πυκνότητα που προσεγγίζει τα $3,96 \text{ g/cm}^3$. Παράλληλα, είναι χημικά αδρανής στα περισσότερα οξέα ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες [32]. Προσβάλλεται μόνο από το υδροφθορικό (HF) και το φωσφορικό (H_3PO_4) οξύ.

Πίνακας 12: Φυσικές ιδιότητες Al_2O_3

Μοριακό βάρος	101,96 g / mol
Πυκνότητα	3,96 g / c.m ³
Σημείο τήξης	2072 °C
Σημείο βρασμού	2977 °C
Σκληρότητα Mohs (κορούνδιο)	9
Σταθερές πλέγματος (εξαγωνικό)	a = 4.754 , c = 12.99 Å
Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού	-1675,7 kJ/ mol
Πρότυπη εντροπία	50,92 J/mol·K

Οι ιδιότητες της αλούμινας εξαρτώνται, κυρίως, από την κρυσταλλική φάση στην οποία βρίσκεται. Οι πιο σημαντικές κρυσταλλικές φάσεις της αλούμινας είναι, η γ-, η θ- και η α- [32]. Έτσι, για παράδειγμα όταν βρίσκεται στην α- φάση της (κορούνδιο), παρουσιάζει υψηλή σκληρότητα και σταθερότητα δομής και είναι κατάλληλη για χρήση σε εφαρμογές

όπου απαιτούνται υψηλές μηχανικές, θερμικές και χημικές αντοχές. Αντίθετα, σε εφαρμογές όπου απαιτείται μεγάλη ειδική επιφάνεια, όπως οι καταλυτικές εφαρμογές, η γ - φάση της θεωρείται καταλληλότερη για χρήση [32].



Εικόνα 8: Η κρυσταλλική δομή της α -αλούμινας [32]

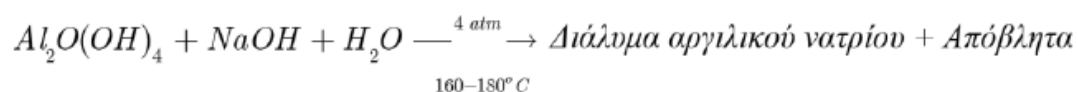
Όλες οι φάσεις της αλούμινας καταλήγουν στη σταθερή ρομβοεδρική δομή της α -αλούμινας. Η διαδρομή των αλλαγών φάσεων που θα ακολουθηθεί κάθε φορά εξαρτάται από την πρόδρομη φάση στην οποία βρίσκεται, από την θερμοκρασία έψησης και από τον ρυθμό ανόδου της θερμικής κατεργασίας στην οποία υπόκειται (θερμικό κύκλο) [32]. Αρχικά, η μετάβαση της γ -αλούμινας στη πολυμορφική μορφή της θ -αλούμινας συμβαίνει μέσω ενός μαρτενσιτικού μετασχηματισμού χωρίς να επέλθει πλήρης μεταβολή των δομικών χαρακτηριστικών [35]. Σε υψηλότερες όμως θερμοκρασίες, η θ -αλούμινα μεταβαίνει στην θερμοδυναμικά σταθερή φάση της α -αλούμινας μέσω ενός διαχυσιακού μετασχηματισμού που συνοδεύεται από φαινόμενα πύκνωσης-ανακρυστάλλωσης [35],[36]. Ο τελικός αυτός μετασχηματισμός οδηγεί σε σκληροποιούμενες μικροδομές που εμφανίζουν ένα δίκτυο από πολύ μεγάλους πόρους [37]. Οι αλλαγές των φάσεων είναι μη αντιστρεπτές, η θερμοδυναμικά σταθερή φάση της α -αλούμινας μετά τον σχηματισμό της διατηρείται σε όλες τις θερμοκρασίες μέχρι του σημείου τήξεως περίπου στους 2070 °C.

Ένας ακόμα παράγοντας, που παίζει σημαντικό ρόλο στον βαθμό αλλά και τον τρόπο αλλαγής των κρυσταλλικών φάσεων της αλούμινας, είναι το μέγεθος των κρυστάλλων του υλικού [32]. Οι θερμοκρασίες μετασχηματισμού φάσεων μειώνονται ή αυξάνονται ανάλογα με το κρυσταλλικό μέγεθος του υλικού. Έτσι, κρύσταλλοι που προσεγγίζουν τη νάνο-κλίμακα προκαλούν μείωση της θερμοκρασίας μετασχηματισμού [32].

3.4.3 Παραγωγική διαδικασία και κατηγοριοποιήσεις

Η αλούμινα εξάγεται κατά βάση από το βωξίτη με τη μέθοδο Bayer [14],[32]. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται για τις μεγαλύτερες ποσότητες φθινης αλούμινας που εξάγονται από το βωξίτη, με κόστος που κυμαίνεται ανάλογα με το βαθμό καθαρότητας

και την κοκκομετρική διαβάθμιση που απαιτεί ο καταναλωτής [14]. Η διαδικασία αποτελείται από 5 στάδια: προετοιμασία της πρώτης ύλης, εκχύλιση, καθαρισμός, καταβύθιση και πύρωση.



Το διάλυμα αργιλικού νατρίου διαχωρίζεται και συμπυκνώνεται μέχρι κορεσμού. Κατόπιν λαμβάνει χώρα το στάδιο της γήρανσης, για να σχηματιστεί λεπτόκοκκος γυψίτης. Στη συνέχεια, δημιουργείται με υδρόλυση ένα παχύρρευστο ίζημα $Al(OH)_3$ και ακολουθεί πύρωση [14]. Οι συνθήκες της γήρανσης, δηλαδή, θερμοκρασία, ανάδευση και χρόνος κατά τη διάρκεια της καθίζησης, ελέγχονται αυστηρά, ώστε να σχηματιστεί γυψίτης, όσο το δυνατό οικονομικότερα και να ελεγχθεί το μέγεθος των κόκκων, η υφή και η καθαρότητα του [14]. Οι ιδιότητες αυτές είναι τελικά εκείνες που καθορίζουν την ποιότητα της πυρωμένης κεραμικής αλούμινας. Η τελική πύρωση γίνεται σε θερμοκρασίες γύρω στους $1200^\circ C$, για να μετατραπεί ο γυψίτης στην κεραμική αλούμινα [14]. Οι κύριες προσμίξεις που απομακρύνονται κατά το στάδιο της εκχύλισης είναι ο σίδηρος, το πυρίτιο και το τιτάνιο, οι μεγαλύτερες ποσότητες των οποίων απορρίπτονται ως ερυθρά ιλύς.

Οι υψηλής καθαρότητας αλούμινες που χρησιμοποιούνται στην κεραμική βιομηχανία ταξινομούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες [32]:

1. Tabular αλούμινα
2. Τετηγμένη αλούμινα
3. Ειδικά πυρωμένη αλούμινα

Η tabular αλούμινα παράγεται με πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες ($\sim 2000^\circ C$). Η πύρωση αυτή γίνεται μέσα σε μεγάλους περιστροφικούς κλιβάνους. Η τετηγμένη αλούμινα παράγεται με τήξη της πυρωμένης αλούμινας. Και οι δυο ποιότητες περιέχουν Al_2O_3 σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 99.5 % με κύρια πρόσμειξη το Na_2O που βρίσκεται σε περιεκτικότητα ≤ 0.3 % [32]. Το πορώδες των κόκκων είναι της τάξης του 5 %. Η κύρια χρήση αυτών των δύο τύπων αλούμινας είναι στην βιομηχανία πυριμάχων για την κατασκευή πυρότουβλων και πυρίμαχων μαζών. Για τα προηγμένα κεραμικά χρησιμοποιούνται οι πυρωμένες αλούμινες, οι οποίες παράγονται σε διάφορες ποιότητες. Ακόμη παράγονται αλούμινες πολύ καθαρές ελαχιστοποιώντας την περιεκτικότητα σε νάτριο ή πολύ λεπτόκοκκες αλούμινες στις οποίες το μέσο μέγεθος κόκκων μπορεί να είναι της τάξης του $0.5\ \mu m$ [32].

4. ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ - ΑΝΘΡΑΚΑ (MgO-C refractories)

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, τα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα αποδίδουν εξαιρετικά καλά σε πληθώρα εφαρμογών, και κυρίως ως επενδύσεις στους μεταλλάκτες χάλυβα (B.O.F), στις ηλεκτρικές καμίνους τόξου (E.A.F) και σε διάφορες δεξαμενές και κάδους δευτερογενούς μεταλλουργίας, καθώς, συγκρινόμενα με αντίστοιχα πυρίμαχα χωρίς άνθρακα, παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα, μικρότερη θερμική διαστολή, μεγαλύτερη χημική σταθερότητα και υψηλότερη αντίσταση στους θερμικούς αιφνιδιασμούς [37],[39]. Είναι, επίσης, γεγονός, πως τα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα αποτελούν μία από τις πιο υψηλά καταναλισκόμενες κατηγορίες πυρίμαχων στον τομέα της χαλυβουργίας, με ειδική κατανάλωση που ξεπερνά τα 2,5 kg/ton στις ηλεκτροκαμίνους και τα 3 kg/ton στους μεταλλάκτες [8]. Η κατάσταση αυτή, σε συνδυασμό με την ανάγκη για παγκόσμια αύξηση στην παραγωγή χάλυβα και περιορισμό του περιβαλλοντικού αποτυπώματος της διαδικασίας, ώθησε, τόσο τους κατασκευαστές, όσο και τους χρήστες πυρίμαχων MgO-C, να εντείνουν το ενδιαφέρον τους για περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων και της λειτουργικότητάς τους [1],[8]. Πράγματι, οι φυσικές, θερμομηχανικές και θερμοχημικές ιδιότητες των πυρίμαχων MgO-C έχουν βελτιωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, με έμφαση σε τρεις άξονες:

- την μείωση του περιεχόμενου άνθρακα και την ανάπτυξη low και ultra low carbon MgO-C refractories,
- την εισαγωγή ειδικών νάνο-δομημένων πρόσθετων,
- και την εφαρμογή καινοτόμων συνδετών.

Εκτός από τα παραπάνω, ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στην καθαρότητα των πρώτων υλών, το μέγεθος και την κατανομή του μεγέθους των κόκκων δίτυρης μαγνησίας, καθώς επίσης και στη συνολική λειτουργία των συστημάτων διασύνδεσης. Παρά ταύτα, ο χρόνος ζωής των πυρίμαχων μαγνησίας-άνθρακα έχει κατά κάποιον τρόπο περιοριστεί, λόγω της παρατεταμένης χρήσης και της αυξανόμενης έντασης των συνθηκών λειτουργίας, κι αυτό, αποδίδεται εν πολλοίς στην μειωμένη αντίσταση έναντι της οξειδωσης και στη σχετικά χαμηλή μηχανική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες [8].

4.1 Τεχνολογική εξέλιξη των πυρίμαχων μαγνησίας-άνθρακα

Από τη δεκαετία του 1950, ο άνθρακας αναγνωριζόταν ως ένα πολύ βασικό συστατικό των πυρίμαχων [8]. Παρατηρήθηκε, ότι η προσθήκη άνθρακα οδηγεί σε καλύτερη θερμική και χημική αντίσταση, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο τον χρόνο ζωής των επενδύσεων και μειώνοντας, εμμέσως, το κόστος παραγωγής του χάλυβα [40]. Σήμερα, ο άνθρακας αποτελεί ένα αναπόσπαστο συστατικό των κεραμικών-σύνθετων υλικών για πολλές πυρίμαχες εφαρμογές. Σημειώνεται ότι, μια συμβατική σύνθεση πυρίμαχου MgO-C περιέχει από 5 έως 20% άνθρακα [1].

Σύμφωνα με τις επικρατούσες τεχνολογικές συνθήκες, τα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα αποτελούν το κοινώς αποδεκτό πρότυπο για τις επενδύσεις των μεταλλακτών, των ηλεκτροκαμίνων και της ζώνης σκωρίας των κάδων δευτερογενούς μεταλλουργίας [41]. Η λεπτομερής τεχνολογική εξέλιξη των πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα καθώς και οι τομείς των εφαρμογών τους δίνονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13: Τεχνολογική εξέλιξη των πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα [42]

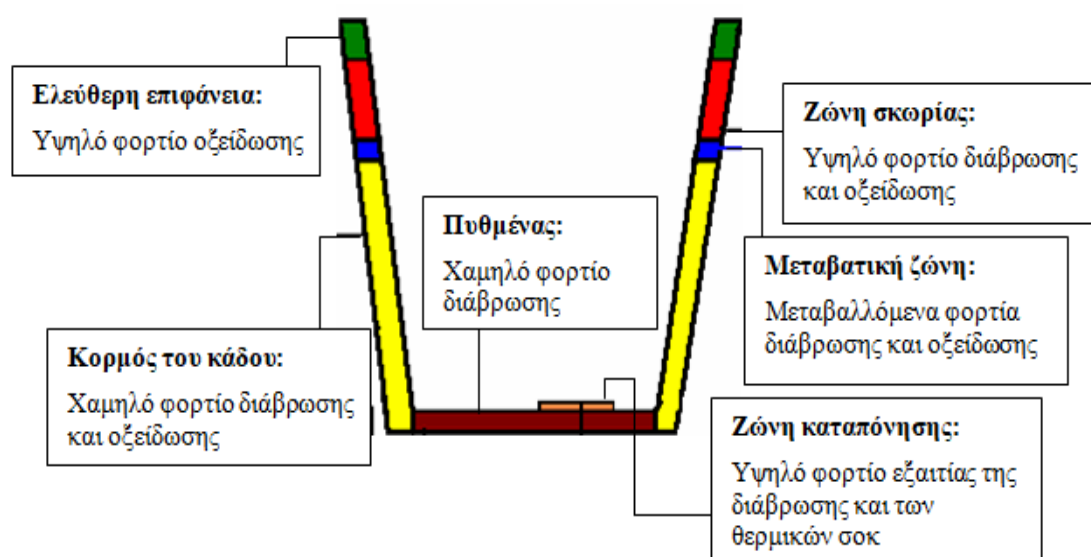
Χρονολογία	Τεχνολογική εξέλιξη
1950	Ανάπτυξη και χρήση δολομιτικών πυριμάχων με άνθρακα και πίσσα ως συνδέτες. Η ενανθράκωση λάμβανε χώρα κατά την προθέρμανση των κάδων, παρεμποδίζοντας τη διείσδυση της σκωρίας και την θερμική αποφλοίωση. Χρήση στους μεταλλάκτες (B.O.F)
1970	Η καθαρότητα της μαγνησίας καθίσταται σημαντικός παράγοντας. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται μαζικά κόκκοι μαγνησίας με χαμηλή περιεκτικότητα σε βόριο και λόγο CaO προς SiO ₂ ανάμεσα στο 2:1 και στο 3:1. Παράγονται πυροσυσσωματωμένα μαγνησιακά πυρότουβλα με ελεγχόμενο μέγεθος πόρων ώστε να περιοριστεί η διείσδυση της σκωρίας και η θερμική αποφλοίωση. Χρήση στο τοίχωμα φόρτωσης του κάδου και στα φθειρόμενα τμήματα των μεταλλκτών (B.O.F). Ξεκινά η σκέψη για επενδύσεις των καμίνων ανά ζώνη.
1980	Ανάπτυξη των πυριμάχων μαγνησίας-γραφίτη με ρητίνη ως συνδέτη και υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα. Προσθήκη αντιοξειδωτικών ουσιών (antioxidants) προς διατήρηση του περιεχομένου άνθρακα.
2000 έως και σήμερα	Χρήση υψηλής καθαρότητας κόκκων μαγνησίας (πυροσυσσωματωμένων) με μεγάλο μέγεθος κρυστάλλων προς περαιτέρω βελτίωση της αντίστασης στη διάβρωση. Ποικιλομορφία τόσο στον τύπο όσο και στη ποσότητα του περιεχόμενου άνθρακα με έμφαση στη βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας και της αντοχής στην οξείδωση. Εισαγωγή ποικίλων πρόσθετων (μετάλλων, κραμάτων και ανόργανων ενώσεων) με στόχο τη βελτίωση της μηχανικής αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες και την αύξηση της αντίστασης στην οξείδωση και στη διάβρωση. In-situ σχηματισμός σπινελίων προς βελτίωση της διασύνδεσης και της αντοχής στη θερμική αποφλοίωση. Εισαγωγή νάνο-υλικών.

4.2 Παραγωγική διαδικασία

Τα πυρότουβλα μαγνησίας-άνθρακα είναι μορφοποιημένα και ψημένα πυρίμαχα υλικά, τα οποία κατασκευάζονται από την ανάμειξη κόκκων δίπυρης μαγνησίας (λεπτομερής, 0-1, 1-3, 3-5 m.m), γραφίτη και άλλων πρόσθετων με υγρή ρητίνη (συνήθως Novolac) ή πίσσα στο ρόλο του συνδέτη. Στο στάδιο της μορφοποίησης, συμπιέζονται μονοαξονικά με τη χρήση υδραυλικής πρέσας και με πιέσεις που δεν ξεπερνούν τα 2000 kg/c.m² [8]. Έπειτα, τα σχηματοποιημένα, άψητα τούβλα υπόκεινται σε θερμική κατεργασία στους 220-250 °C, με σκοπό να διευκολυνθεί ο πολυμερισμός της ρητίνης εντός του άνθρακα και να εξαλειφθεί το υπολειπόμενο νερό και οι φαινόλες, αναπτύσσοντας επαρκή αντοχή [8]. Τελικά, επιλέγονται οι κατάλληλες συνθήκες έψησης ώστε να πραγματοποιηθεί επαρκής πυροσυσσωμάτωση και να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες στα τελικά προϊόντα.

4.3 Τα πυρίμαχα MgO–C στους κάδους δευτερογενούς μεταλλουργίας

Στη σημερινή πραγματικότητα, είναι πραγματικά αδύνατο να εντοπίσουμε έναν λειτουργικό κάδο δευτερογενούς μεταλλουργίας που να μην εμπεριέχει πυρότουβλα μαγνησίας-άνθρακα και αυτό οφείλεται στην ανώτερη τους αντίσταση στη διείσδυση της σκουριάς, στην εξαιρετική τους αντίσταση στα θερμικά σοκ, στην ιδιότητα αδιαβροχοποίησης που προσφέρει ο άνθρακας έναντι στη σκωρία, στην υψηλή τους θερμική αγωγιμότητα και στην μεγάλη τους σκληρότητα [43]. Τα πυρίμαχα που χρησιμοποιούνται στις επενδύσεις των κάδων πρέπει να αντέχουν στις ολοένα και πιο έντονες συνθήκες λειτουργίας που σχετίζονται με τη δευτερογενή μεταλλουργία, με σκοπό να παραχθούν διάφορες ποιότητες χάλυβα με αυστηρές προδιαγραφές [8]. Στην *Εικόνα 8* φαίνεται ένα σχηματικό πλάνο των διάφορων ζωνών του κάδου χαλυβουργίας και των συνθηκών που θέτουν περιορισμούς στην επιλογή του κατάλληλου πυρίμαχου.



Εικόνα 9: Ανάλυση ζωνών κάδου χαλυβουργίας [8]

Οι πιο σημαντικές προαπαιτούμενες ιδιότητες των πυρίμαχων για κάδους δευτερογενούς μεταλλουργίας είναι οι εξής [8]:

- Υψηλή αντίσταση στη διάβρωση από τη σκωρία
- Υψηλή αντίσταση στη μηχανική εκτριβή από το τηγμένο μέταλλο
- Υψηλή αντίσταση στη θερμική αποφλοίωση
- Υψηλή μηχανική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες
- Χαμηλή διαβρεξιμότητα από το τηγμένο μέταλλο

4.4 Ο ρόλος των κεραμικών νάνο-σωματιδίων

Οι βιομηχανίες πυρίμαχων υλικών είναι αρκετά διορατικές και με σκοπό να ανταπεξέλθουν στον στιβαρό ανταγωνισμό που επικρατεί στη διεθνή αγορά, ανέπτυξαν νέες τεχνολογίες με υψηλή προστιθέμενη αξία που δεν μπορούν να αντιγραφούν με ευκολία [8]. Για αυτό το λόγο, η χρήση νάνο-σωματιδίων έχει φέρει μία επανάσταση στο χώρο των πυρίμαχων υλικών με την παρουσίαση αξιοσημείωτης βελτίωσης.

Τα νάνο-σωματίδια δεν είναι τίποτε άλλο παρά μικροσκοπικά σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 100 n.m. Όταν το μέγεθος των κόκκων του υλικού φτάνει στη νάνο-κλίμακα, ο σχετικός όγκος των ατόμων στα όρια των κόκκων βελτιώνεται και οι προκαθορισμένες συνθήκες διάταξης των αρχικών ατόμων και μορίων καταστρέφονται, με αποτέλεσμα να επέρχεται η αλλαγή πολλών ιδιοτήτων, όπως οι δομικές, οι μικροδομικές, οι χημικές και οι μηχανικές [44]. Μία μικρή προσθήκη νάνο-σωματιδίων στα πυρίμαχα υλικά, μπορεί να έχει σπουδαία επίδραση στις θερμοχημικές τους ιδιότητες [8]. Τα νάνο-σωματίδια διασπείρονται σε χώρους μεταξύ των αδρομερών, των μέσων και των λεπτομερών σωματιδίων των πρώτων υλών και γεμίζουν εσωτερικούς πόρους και κενά, βελτιώνοντας τη μικροδομή και την αντιδραστικότητα [45]. Τα νάνο-υλικά όχι μόνο απορροφούν και μετριάζουν τις τάσεις από την θερμική διαστολή και συρρίκνωση των πυρίμαχων σωματιδίων αλλά, ταυτόχρονα, μειώνουν την επίδραση της κακής κατανομής των θερμικών τάσεων στα ενδότερα τμήματα του πυρίμαχου [45]. Η ενσωμάτωση νάνο-σωματιδίων αυξάνει επίσης τη μηχανική αντοχή και την αντίσταση στη διάβρωση των πυρίμαχων σε υψηλές θερμοκρασίες εξαιτίας της μεγάλης τους επιφάνειας σε σχέση με την αναλογία όγκου [45].

Για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των πυρίμαχων MgO-C έχουν δοκιμασθεί ποικίλες ενώσεις (τις περισσότερες φορές οξείδια) σε κλίμακα nano. Κάθε μία από αυτές τις ενώσεις προσδίδει διαφορετικά χαρακτηριστικά και γι' αυτό το λόγο δεν είναι λίγοι οι ερευνητές που επιχείρησαν να συνδυάσουν ενώσεις ώστε να επωφεληθούν από τις θετικές τους επιδράσεις. Η ερευνητική ομάδα του Chen, αρχικά, πειραματίστηκε με την εισαγωγή μικρών ποσοτήτων νάνο-ζirkονίας (περίπου 2% κατ' όγκο) σε δολομιτικά πυρίμαχα και διαπίστωσαν τη βελτίωση της πυκνότητας, της αντίστασης έναντι των θερμικών σοκ και της αντίστασης στη σκωρία [46]. Πρόσφατα όμως, δοκίμασαν τη συνδυαστική προσθήκη νάνο-ζirkονίας και

νάνο-αλούμινας (έως 1% μαζί) σε low carbon πυρίμαχα MgO-C και κατέληξαν σε ιδιαιτέρως ενθαρρυντικά αποτελέσματα [6]. Πρώτα απ' όλα, παρατήρησαν τον in-situ σχηματισμό του σπινέλιου $MgAl_2O_4$ και του νιτρίδιου του αλουμινίου (AlN), δηλαδή ενώσεων με υψηλό σημείο τήξης και μεγάλη χημική σταθερότητα. Πέρα από αυτό, η μελέτη των εικόνων S.E.M τους οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η νάνο-ζirkονία διασκορπίστηκε ικανοποιητικά στη μήτρα μαγνησίας και πλήρωσε διάφορα κενά, επιφέροντας καλύτερη διασύνδεση και μείωση του πορώδους των δοκιμίων [6]. Ακόμη, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξήγηση που έδωσαν για τη μείωση της διαφοράς μεταξύ των τιμών της δοκιμής Cold Modulus of Rapture (C.M.O.R) πριν και μετά τη δοκιμή θερμικού αιφνιδιασμού. Είναι απολύτως λογικό η τιμή του CMOR (σε MPa) ενός δοκιμίου να πέφτει αισθητά μετά από έναν έντονο θερμικό αιφνιδιασμό (από τους 900°C σε λουτρό λαδιού για 5 min) εν συγκρίσει με την τιμή που είχε αμέσως μετά την πυροσυσσωμάτωσή του. Ωστόσο, η ομάδα του Chen κατόρθωσε να περιορίσει αυτό το χάσμα, εκμεταλλευόμενη τον διατμησιακό μετασχηματισμό της τετραγωνικής ζirkονίας σε μονοκλινή και τη διαφορά στο συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ σπινέλιου και μήτρας μαγνησίας. Αμφότερα, τα φαινόμενα, δημιούργησαν χρήσιμες μικρορωγμές και βελτίωσαν τις μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων.

Οι αλλαγές που επιβάλλει η εισαγωγή νάνο-κόνων στη μικροδομή των πυρίμαχων δεν επηρεάζουν μόνο τις μηχανικές παραμέτρους (πυκνότητα, πορώδες, CCS, CMOR). Η έρευνα των Gomez *et al.* εστίασε στη βελτίωση της αντοχής στη διάβρωση που είναι ικανή να προσφέρει η εισαγωγή νάνο-ζirkονίας σε πυρίμαχα καθαρής μαγνησίας [4]. Χρησιμοποιώντας μεγαλύτερα ποσοστά ζirkονίας (έως 5% κατά βάρος) και υψηλή θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (1650°C), κατασκεύασαν και εξέθεσαν τα δοκίμια τους σε μία συνηθισμένη σκωρία βιομηχανίας χαλκού, πλούσια σε φαυαλίτη, οξειδία του χαλκού και μαγνητίτη. Η περιεχόμενη νάνο-ζirkονία εξαπλώθηκε επαρκώς μέσα στη μήτρα, αντέδρασε εν μέρει με οξείδιο του ασβεστίου, που συμπεριλήφθηκε στην χημική ανάλυση ως ακαθαρσία της μαγνησίας, αλλά και ως δευτερεύον συστατικό της σκωρίας, και σχηματίστηκε η ένωση $CaZrO_3$ με σημείο τήξης τους 2300°C και υψηλό ιξώδες [4]. Επιπροσθέτως, σημειώθηκε η εικασία για σχηματισμό της ένωσης $ZrSiO_4$ που έχει επίσης υψηλό ιξώδες και είναι πυρίμαχη. Το υψηλό ιξώδες των ενώσεων αυτών συνδράμει στην καθυστέρηση της διείσδυσης της σκωρίας σε συνδυασμό με την εγκατάσταση κόκκων νάνο-ζirkονίας, που δεν αντέδρασε, στα τριπλά σημεία της μήτρας.

Σημαντική φαίνεται να είναι και η επίδραση της νάνο-τιτανίας στις ιδιότητες των συμβατικών πυρίμαχων MgO-C. Οι Ghasemi *et al.* εισήγαγαν nano- TiO_2 (έως 1,5%), διατηρώντας το ποσοστό του άνθρακα σταθερό στο 12%, και κατάφεραν να βελτιώσουν την πυκνότητα, το πορώδες και τις μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1550°C [2]. Οι παραπάνω θετικές επιδράσεις αποδίδονται στο σχηματισμό νιτρίδιου του τιτανίου (TiN), καρβιδίου του τιτανίου (TiC) και TiCN. Όλες οι προαναφερθείσες

ενώσεις έχουν υψηλή πυκνότητα ενώ, ιδιαίτερα, τα καρβίδια στερούν άνθρακα από τη μήτρα, γεγονός που συμβάλλει στην αντιμετώπιση της οξειδωσης. Παρ' όλα αυτά, και το νιτρίδιο του τιτανίου συνδράμει στην αντίσταση κατά της οξειδωσης, διότι αφενός περιβάλλει τον εναπομείναντα «ελεύθερο» γραφίτη και αφετέρου αποτελεί ένα σημαντικό εμπόδιο στη διάχυση του οξυγόνου, λόγω της χημικής του σταθερότητας.

Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί ότι πολλές έρευνες επιχείρησαν να συγκρίνουν τις επιδράσεις του ίδιου υλικού (π.χ σπινέλιος $MgAl_2O_4$) αλλά σε διαφορετική κλίμακα μεγέθους (μικρο- και nano) π.χ η [8] και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα αποτελέσματα απέχουν παρασάγγας.

Συνεπώς, μπορούμε να πούμε ότι όλα τα νανοϋλικά που έχουν δοκιμασθεί ως ειδικά πρόσθετα προσφέρουν ξεχωριστές ιδιότητες και δημιουργούν διαφορετικές φάσεις, αλλά λειτουργούν στη μήτρα με παρόμοιους τρόπους που επιβάλλονται από το νανοσκοπικό τους μέγεθος, την τεράστια ειδική τους επιφάνεια και τις ιδιαιτερότητες που έχουν τα όρια κόκκων τους.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

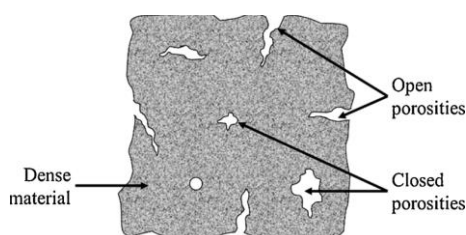
1. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

1.1 Προσδιορισμός πυκνότητας

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας είναι μία από τις σημαντικότερες μετρήσεις κατά την μελέτη των πυρίμαχων υλικών, διότι σχετίζεται άμεσα τόσο με την μηχανική αντοχή, όσο και με την αντίσταση στη διάβρωση των παραγόμενων δοκιμίων. Πιο αναλυτικά, πυκνές δομές παρουσιάζουν κατά κανόνα καλύτερες μηχανικές ιδιότητες ενώ παράλληλα ανθίστανται πιο αποτελεσματικά στη διείσδυση των διαβρωτικών παραγόντων [47].

Η πυκνότητα υπολογίζεται διαιρώντας το ξηρό βάρος ενός αντικειμένου με τον όγκο του και η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μονάδα μέτρησής της είναι το g/cm^3 . Στην περίπτωση των συμπαγών στερεών αντικειμένων, ο όγκος υπολογίζεται γεωμετρικά, σύμφωνα με τις διαστάσεις του εκάστοτε αντικειμένου. Ωστόσο, είναι σύνηθες, η μέτρηση να αφορά αντικείμενα ακανόνιστου σχήματος ή αντικείμενα με πορώδες.

Τα πυρίμαχα υλικά κατασκευάζονται από στερεές πρώτες ύλες διαφόρων κοκκομετριών και ταυτόχρονα εμπεριέχουν υγρές φάσεις, όπως η υγρασία και οι υγροί συνδέτες (π.χ ρητίνες). Κατά συνέπεια, έχουν πάντα ένα αξιόλογο ποσοστό πορώδους που εξαρτάται εν πολλοίς από τη φύση των αναμειγμένων υλικών, τη μέθοδο μορφοποίησης και τις συνθήκες έψησης [15].



Εικόνα 10: Σχηματική απεικόνιση για τη διάκριση του κλειστού και ανοιχτού πορώδους [48].

Έτσι, για τον προσδιορισμό του όγκου και κατ' επέκτασιν της πυκνότητας των πυρίμαχων δοκιμίων επιλέγεται η μέθοδος του Αρχιμήδη, αντί του γεωμετρικού υπολογισμού.

1.1.1 Μέθοδος του Αρχιμήδη

Ο σπουδαίος μαθηματικός και εφευρέτης ανακάλυψε τη δύναμη της άνωσης, όταν κλήθηκε να διαλευκάνει μία πιθανή περίπτωση απάτης. Μάλιστα, για πολλούς, αυτή ήταν η πρώτη φορά στην ιστορία που ο άνθρωπος προσέφυγε στις επιστημονικές γνώσεις για να εξιχνιάσει ένα έγκλημα. Πιο συγκεκριμένα, ο βασιλιάς Ιέρων Β΄ των Συρακουσών ζήτησε την συνδρομή του Αρχιμήδη για να διαπιστώσει, αν η κορώνα που είχε παραγγείλει από κάποιον χρυσοκόο, ήταν όντως εξ' ολοκλήρου χρυσή [49]. Σύμφωνα με την επικρατέστερη εκδοχή, ο βασιλιάς είχε δώσει στο χρυσοκόο μία πλάκα χρυσού με συγκεκριμένο βάρος και γνωστές διαστάσεις, προκειμένου να κατασκευάσει την κορώνα, που θα στόλιζε ένα άγαλμα σε ναό της περιοχής. Ο χρυσοκόος παρέδωσε την κορώνα και πράγματι, αυτή είχε το ίδιο

βάρος με την πλάκα χρυσού που έλαβε από τον βασιλιά. Παρά ταύτα, οι φήμες στην πόλη έλεγαν ότι ο χρυσοχόος κράτησε ένα κομμάτι χρυσού για τον εαυτό του και το αντικατέστησε με άργυρο, ώστε να επωφεληθεί περαιτέρω της αμοιβής του [49]. Ο Αρχιμήδης αδυνατούσε να ελέγξει αυτή την υπόθεση μέχρι τη στιγμή που μπήκε στη γεμάτη μπανιέρα του και εκτόπισε μεγάλο όγκο νερού. Τότε, συνειδητοποίησε ότι ο όγκος του σώματος του ήταν ίδιος με τον όγκο του νερού που εκτοπίστηκε και φώναξε την περίφημη φράση «Εύρηκα». Αμέσως, πήγε στο βασιλιά και του ζήτησε μία πλάκα χρυσού σαν αυτή που έδωσε στον χρυσοχόο. Μετά, βύθισε την πλάκα σε μία γεμάτη λεκάνη και εξήγησε στο βασιλιά τη σκέψη του: Αν η κορώνα ήταν όντως χρυσή, με τη βύθισή της, δεν θα υπερχειλίζει επιπλέον νερό σε σχέση με την πλάκα χρυσού. Αν όμως η κορώνα είχε νοθευθεί με μέταλλο ελαφρύτερο του χρυσού, τότε αναγκαστικά θα έπρεπε να έχει μεγαλύτερο όγκο από την πλάκα για να φτάσει το βάρος της, και άρα θα υπερχειλίζει επιπλέον νερό. Πράγματι, η κορώνα υπερχειλίζει κι άλλο νερό και ο Αρχιμήδης απέδειξε την απάτη του χρυσοχόου.

Η αρχή του Αρχιμήδη περιγράφεται συνοπτικά στην εξής φράση: «Κάθε σώμα που βυθίζεται σε ένα υγρό (π.χ. το νερό), χάνει τόσο βάρος, όσο το βάρος του υγρού που εκτοπίζει» [32]. Κατά τον υπολογισμό της πυκνότητας με τη μέθοδο του Αρχιμήδη, ο προσδιορισμός του όγκου μετατρέπεται σε προσδιορισμό του βάρους, το οποίο μπορεί να μετρηθεί με μεγάλη ακρίβεια με τη χρήση ζυγού ακριβείας [32].

1.1.2 Περιγραφή της προτυποποιημένης μεθόδου

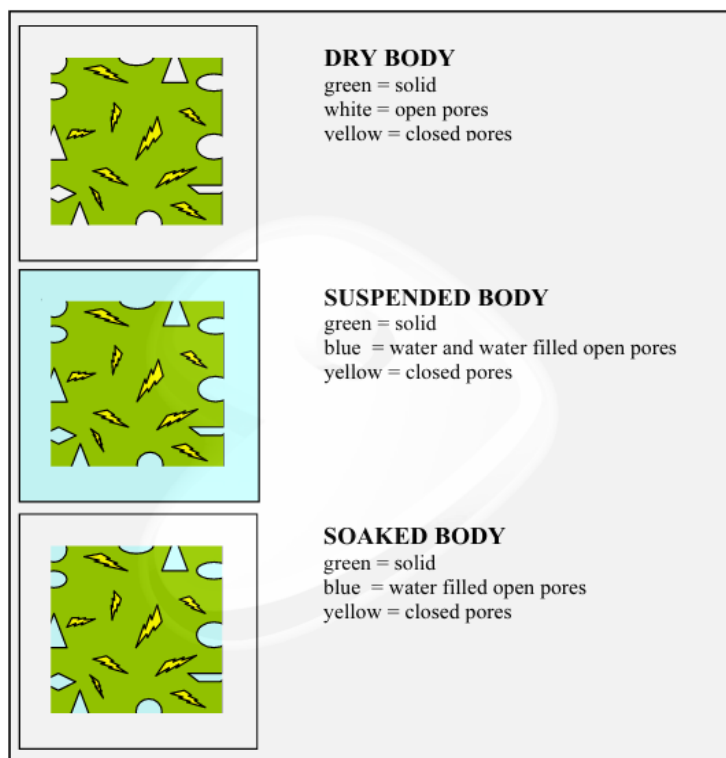
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε συμβαδίζει με το πρότυπο της ASTM International: C20-00 για τον προσδιορισμό της πυκνότητας (bulk density), του ποσοστού ανοιχτού πορώδους (apparent porosity), της απορρόφησης νερού (water absorption) και του φαινόμενου ειδικού βάρους (apparent specific gravity) σε ψημένα πυρίμαχα δοκίμια [50]. Γενικά, σε όλα τα πρότυπα περιλαμβάνονται οι μετρήσεις ξηρού βάρους (dry weight), κορεσμένου βάρους (saturated or soaked weight) και βάρους υπό άνωση (suspended weight).

Το υγρό που επιλέγεται συνήθως για τον κορεσμό του δείγματος είναι το απιονισμένο νερό. Ωστόσο, σε περιπτώσεις που το πυρίμαχο δοκίμιο είναι ευαίσθητο στην παρουσία νερού επιλέγονται ουσίες όπως ο υδράργυρος, το ξυλένιο και το φωτιστικό οινόπνευμα [47]. Η δίπτυρη μαγνησία είναι το προϊόν πυροσυσσωμάτωσης της καυστικής μαγνησίας και έχει καταστεί χημικά αδρανής [13]. Επομένως, η χρήση απιονισμένου νερού για τον κορεσμό των δοκιμίων δεν προκαλεί, θεωρητικά, την ενυδάτωση του οξειδίου του μαγνησίου.

Ο κορεσμός των δειγμάτων με νερό επιτυγχάνεται με δύο διαφορετικούς τρόπους:

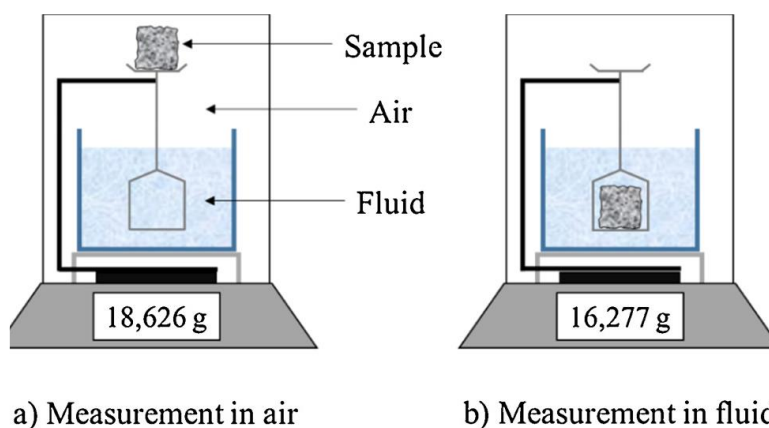
- 1) Τα δοκίμια βυθίζονται σε απιονισμένο νερό και παραμένουν υπό κενό για μεγάλο χρονικό διάστημα.
- 2) Τα δοκίμια βυθίζονται σε απιονισμένο νερό και παραμένουν σε θερμοκρασία βρασμού για μικρότερο χρονικό διάστημα.

Οι ακριβείς συνθήκες και οι χρόνοι παραμονής περιγράφονται αναλυτικά στα διάφορα πρότυπα.



Εικόνα 11: Σχηματική αναπαράσταση των τριών φάσεων ζύγισης [47].

Το πρότυπο που επιλέχθηκε για την παρούσα εργασία (ASTM: C20-00) ακολουθεί τον δεύτερο τρόπο και δίνει ως χρόνο βρασμού τις 2 ώρες. Σε αυτό το διάστημα τα δοκίμια βρίσκονται σε μισό-γεμάτα φιαλίδια που επιπλέουν στο νερό ενός μεγαλύτερου δοχείου. Αυτό συμβαίνει για να αποφευχθεί η άμεση επαφή με την θερμή πλάκα και να γίνει ο βρασμός ομοιόμορφα. Μετά το πέρας των 2 ωρών, τα δοκίμια παραμένουν καλυμμένα με νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 12 ώρες, και έπειτα, γίνονται οι μετρήσεις του υδατοκορεσμένου βάρους και του βάρους υπό άνωση. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η πειραματική διάταξη για τον προσδιορισμό της πυκνότητας με τη μέθοδο του Αρχιμήδη.



Εικόνα 12: Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση του υδατοκορεσμένου βάρους (a) και του βάρους υπό άνωση (b) [48]

Το υδατοκορεσμένο βάρος μετريέται στον ζυγό, αφού το δοκίμιο έρθει σε επαφή με ελαφρώς βρεγμένο πανί [50]. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη, καθώς επιδιώκουμε να ζυγίσουμε το νερό που απορροφήθηκε στους πόρους, αλλά όχι το νερό που απέμεινε στην επιφάνεια του δοκιμίου. Ακόμη, η επαφή με στεγνό πανί ενδεχομένως να αφαιρούσε νερό από τους πόρους [50]. Ύστερα, γίνεται η ζύγιση υπό άνωση, όπου το δοκίμιο εισάγεται σε ειδικό δειγματοφορέα και βυθίζεται σε δοχείο με νερό. Ο δειγματοφορέας δεν εφάπτεται στα τοιχώματα του δοχείου και το δοχείο δεν έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του ζυγού.

Έχοντας ως δεδομένα:

- το ξηρό βάρος (D),
- το υδατοκορεσμένο βάρος (W),
- και το βάρος υπό άνωση (S),

είναι πλέον δυνατός ο υπολογισμός όλων των ζητούμενων ιδιοτήτων.

Ο όγκος (V) του δοκιμίου δίνεται:

$$V (c.m^3) = W - S$$

Η πυκνότητα ($B.D$) δίνεται:

$$B.D (g/ c.m^3) = D / V$$

Οι όγκοι του ανοιχτού και του κλειστού πορώδους δίνονται:

$$V_{open} (c.m^3) = W - D$$

$$V_{impervious} (c.m^3) = D - S$$

Το ποσοστό του ανοιχτού πορώδους ($A.P$) στο δοκίμιο δίνεται:

$$A.P \% = [(W - D) / V] \times 100$$

Το ποσοστό απορρόφησης νερού (A) δίνεται:

$$A \% = [(W - D) / D] \times 100$$

Το φαινόμενο ειδικό βάρος ($A.S.G$) δίνεται:

$$A.S.G = D / (D - S)$$

1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (S.E.M)

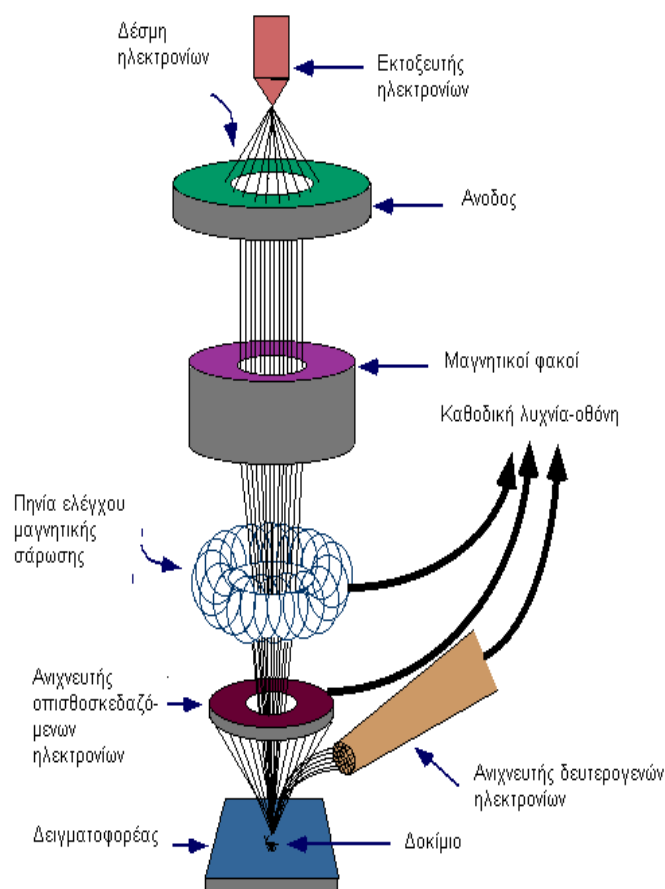
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, S.E.M) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα [51]. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή

(secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το S.E.M δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας [51]. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης [51].

1.2.1 Οργανολογία του SEM

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού. Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου περιγράφονται παρακάτω [51]:

- 1) Αρχικά σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.



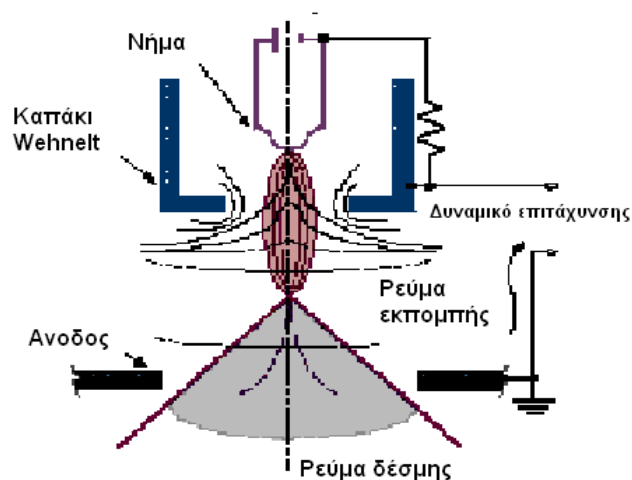
Εικόνα 13: Σχηματική διάταξη λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
- 3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων [51].

1.2.2 Πηγή ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου σε κενό (υπάρχουν και άλλα πιθανά υλικά), το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Το κενό, όπως ακριβώς συμβαίνει και στις κοινές λάμπες πυρακτώσεως, δημιουργείται πρωτίστως για να μην οξειδώνεται το μέταλλο και όπως θα δούμε και στη συνέχεια για να μην συγκρούεται με μόρια αέρα και σκόνης η παραγόμενη δέσμη ηλεκτρονίων [51]. Μέσα από το νήμα (υψηλής αντίστασης (R) $\rightarrow Q = I \times R^2$) περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια (ιονίζονται λόγω υψηλής ενέργειας) τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική όπως και το κύκλωμα δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι, η άνοδος να κατευθύνει και να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχοντας δηλαδή την ενέργειά τους [51]. Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου και έτσι το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει [51].



Εικόνα 14: Σχηματική διάταξη εκπομπής δέσμης [51]

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current -100 μ A). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο μικρή είναι αυτή η απόσταση τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής [51]. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (Στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος [51].

1.2.3 Σύστημα κενού

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και να διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδικά τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των 2-3Pa (περίπου 0,02 Torr) [51].

1.2.4 Σύστημα πληροφοριών

Το σύστημα πληροφοριών περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση - παρουσίαση - καταγραφή) [51]. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) [51]. Οι ακτίνες X σχηματίζονται λόγω της πτώσης ηλεκτρονίων του υλικού από στοιβάδα υψηλής σε στοιβάδα χαμηλής ενέργειας. Το φαινόμενο αυτό προκαλείται κατά κύριο λόγο από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που αναφέρθηκαν παραπάνω και σε μικρότερο βαθμό από την απευθείας σύγκρουση της διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων. Όλοι οι παραπάνω ανιχνευτές σχετίζονται συνήθως με φθορίζουσες οθόνες φωσφόρου, οι οποίες έχουν την ιδιότητα να «μεταφράζουν» την ενέργεια που λαμβάνουν σε φωτεινότητα [51]. Ως εκ τούτου μεγάλο πλήθος ηλεκτρονίων σημαίνει μεγάλη φωτεινότητα. Η διαδικασία αυτή διεξάγεται από σημείο σε σημείο (σάρωση) και το μήκος κάθε σημείου που προσβάλλει η δέσμη είναι 10nm [51].

1.3 Δοκιμή μέγιστης θλιπτικής αντοχής

Η δοκιμή μέγιστης θλιπτικής αντοχής ή αλλιώς “Cold Crushing Strength” (C.C.S) διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) και αποτελεί μία σημαντική ένδειξη για την μηχανική αντοχή των πυρίμαχων δοκιμίων. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι η μέτρηση αυτή είναι αντίστοιχη με τη συμβατική δοκιμή εφελκυσμού που εφαρμόζεται στα μεταλλικά δοκίμια. Παρά το γεγονός, ότι οι μηχανικές ιδιότητες των πυρίμαχων υλικών υποβαθμίζονται ουσιαστικά με την άνοδο της θερμοκρασίας, η δοκιμή C.C.S μας προϋποθέτει εμμέσως για διάφορες συμπεριφορές του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, η υψηλές τιμές μέγιστης θλιπτικής αντοχής φαίνεται να σχετίζονται με καλή αντοχή στην εκτριβή και ικανοποιητική αντίσταση στη διεισδυτικότητα της σκουριάς, των αντίστοιχων δοκιμίων. Γενικά, η δοκιμή C.C.S μπορεί να δώσει μια σαφή εικόνα για την επιτυχία της πυροσυσσωμάτωσης και την επίδραση που είχαν στη μηχανική αντοχή τα ειδικά πρόσθετα.

Σε σύγκριση με δοκιμές που προσδιορίζουν τις μηχανικές ιδιότητες εν θερμώ, η δοκιμή cold crushing strength δεν μπορεί να προσφέρει τόσο ασφαλή συμπεράσματα. Ωστόσο, είναι απλή δοκιμή και φυσικά πιο φθηνή από άποψη εξοπλισμού σε σχέση με τις δοκιμές εν θερμώ. Συχνά, χρησιμοποιούνται κάθετες μηχανές εφελκυσμού που μπορούν να τροποποιηθούν ώστε να αλλάξει η κατεύθυνση της φόρτισης.



Εικόνα 15: Κάθετη μηχανή εφελκυσμού INSTRON 4482 κατά τη διάρκεια δοκιμής θλιπτικής αντοχής

Είναι προφανές, ότι το φορτίο στη δοκιμή μέγιστης θλιπτικής αντοχής αυξάνεται αργά και σταθερά, μέχρι να προσεγγίσει τις τιμές θραύσης που αναμένονται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Γι' αυτό το λόγο, κρίνεται απαραίτητο, ο χειριστής της μηχανής να γνωρίζει τις ακριβείς διαστάσεις του εκάστοτε δοκιμίου ούτως ώστε να φροντίσει για την ομαλή ταχύτητα φόρτισης. Εκτός αυτού, οι επιφάνειες του δοκιμίου που εξετάζεται πρέπει να είναι εντελώς επίπεδες και λείες ώστε το φορτίο να εφαρμόζεται ομοιόμορφα. Δοκίμια με ρωγμές

και ατέλειες είναι ικανά να δώσουν σοβαρά σφάλματα, αλλά η παρουσία τους είναι σε μεγάλο βαθμό αναπόφευκτη εφ' όσον μιλάμε για ετερογενή, κεραμικά υλικά, όπως είναι τα πυρίμαχα.

2. ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάσθηκε η επίδραση της προσθήκης τεσσάρων διαφορετικών νάνο-οξειδίων (MgO , TiO_2 , Y-PSZ και $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες μίας συμβατικής σύνθεσης πυρίμαχου μαγνησίας-άνθρακα (MgO-C refractory). Η σύσταση και η κοκκομετρία αυτής της πρότυπης σύνθεσης παρατίθεται στον Πίνακα 14.

Πίνακας 14: Πρότυπη σύνθεση συμβατικού πυρίμαχου MgO-C

Πρότυπη σύσταση		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(%)
Δίπυρη μαγνησία	3-5 m.m	3,5
	1-3 m.m	30
	0,5-1 m.m	14
	0-0,5 m.m	20
	>200mesh	22,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	5
	Λεπτόκοκκος	5
Ρητίνη Novolak	-	1,5
	Σύνολο:	101,5

Η δίπυρη μαγνησία, ο γραφίτης και η ρητίνη Novolak αποκτήθηκαν από την εταιρία ΜΑΘΙΟΣ ΠΥΡΙΜΑΧΑ Α.Ε. Οι προσμίξεις στη δίπυρη μαγνησία και στο γραφίτη ήταν περιορισμένες. Το λεπτόκοκκο κλάσμα (>200mesh) προέκυψε από μεγαλύτερο κλάσμα (3-5 mm) έπειτα από κατεργασία σε μηχανήμα “pulverizer” του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού. Οι νάνο-κόνεις μαγνησίας, τιτανίας, ζirkονίας και αλούμινας παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας με μεθόδους που θα περιγραφούν αναλυτικά παρακάτω.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 14, η συνολική περιεκτικότητα της πρότυπης σύνθεσης σε γραφίτη ήταν 10%. Με γνώμονα την τάση για περιορισμό του ποσοστού γραφίτη, λόγω της επιρρέπειάς του στην οξείδωση, αποφασίστηκε η μερική αντικατάστασή του από τα νάνο-οξείδια που παρήχθησαν. Συγκεκριμένα, οι συνθέσεις περιείχαν κατά σειρά 9,8%, 9,4%, 9%, 7% και 5% κ.β. γραφίτη και 0,2%, 0,6%, 1%, 3% και 5% κ.β. νάνο-οξείδιο, αντίστοιχα.

Προφανώς, ο τρόπος με τον οποίο επηρεάστηκαν οι τελικές ιδιότητες συνδιαμορφώθηκε από τη μεταβολή δύο διαφορετικών παραμέτρων, δηλαδή της περιεκτικότητας σε γραφίτη και της περιεκτικότητας στο εκάστοτε νάνο-οξείδιο. Προκειμένου, λοιπόν, να εκτιμηθεί η επίδραση ενός νάνο-οξειδίου μεμονωμένα, παρασκευάστηκε σειρά συνθέσεων με nano- MgO , στην οποία το ποσοστό του γραφίτη διατηρήθηκε σταθερό στο 9%. Η συγκεκριμένη σειρά συνθέσεων αξιολογήθηκε σε σύγκριση με την αντίστοιχη σειρά με nano- MgO , όπου το ποσοστό του γραφίτη μειωνόταν σταδιακά.

Επιπροσθέτως, παρασκευάστηκε σειρά συνθέσεων με συνδυαστική προσθήκη nano-TiO₂ και nano-ZrO₂ (1%/1%, 2%/2% και 3%/3%) στην οποία η μέγιστη περιεκτικότητα σε γραφίτη ήταν 8% και η ελάχιστη 6% κ.β..

Οι ποσότητες πρώτων υλών που περιγράφονται στους πίνακες του *Παραρτήματος Συνθέσεων* ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας και τοποθετήθηκαν, σταδιακά, σε πλαστικά, αεροστεγή δοχεία. Η σημασία της ανάμειξης των πρώτων υλών έχει τονισθεί από πολλούς ερευνητές των πυρίμαχων MgO-C με προσθήκη νάνο-πρόσθετων και σχετίζεται, κυρίως, με την τάση των νάνο-κόνεων και των λεπτομερών κλασμάτων να προσκολλώνται, άμεσα, στη ρητίνη, παρεμποδίζοντας την ομοιόμορφη κατανομή της στο μείγμα. Με σκοπό να ξεπεραστεί το συγκεκριμένο πρόβλημα, τα κλάσματα δίπτυρης μαγνησίας και ο γραφίτης αναμείχθηκαν με τη ρητίνη, πριν την εισαγωγή των νάνο-κόνεων. Αρχικά, το περιεχόμενο των πλαστικών δοχείων αναδεύθηκε έντονα με το χέρι, αλλά αυτό δεν ήταν αρκετό για να αποτραπεί η συσσωμάτωση των υλικών. Για αυτό το λόγο, ακολούθησε μία διαδικασία κοσκίνισης (άνοιγμα οπών 1mm) σε συνδυασμό με πίεση από κεραμικό γουδοχέρι. Η διαδικασία αυτή εκτυλίχθηκε με δύο επαναλήψεις και είχε ως στόχο την διάσπαση των συσσωματωμάτων (deagglomeration) και την βελτίωση της διασποράς της ρητίνης. Πράγματι, μετά το πέρας του σταδίου αυτού, το χρώμα του μείγματος άλλαξε από σκούρο γκρι σε ανοιχτό γκρι, γεγονός που εμπειρικά σήμαινε πως η ρητίνη είχε πλέον διασκορπιστεί επαρκώς. Εν συνεχεία, στα μείγματα προστέθηκαν τα αντίστοιχα νάνο-οξείδια και η απαραίτητη ανάδευση εκτελέστηκε μηχανικά για περίπου 20min.

Τα μείγματα ήταν πλέον έτοιμα για το επόμενο στάδιο, δηλαδή τη μορφοποίηση με τη μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης.



Εικόνα 16: Κυλινδρικό καλούπι με έμβολο σε πρέσα μονοαξονικής συμπίεσης

Στην *Εικόνα 16* διακρίνεται το ανοξείδωτο, κυλινδρικό καλούπι και η υδραυλική πρέσσα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δοκιμίων. Στην κοιλότητα του καλουπιού εισάγονταν περίπου 3g μείγματος και ακολουθούσε η συμπίεση της σκόνης σε δύο σύντομα στάδια. Η πίεση που ασκήθηκε ήταν 250MPa και διατηρήθηκε σταθερή για όλες τις συνθέσεις. Τα δοκίμια που προέκυψαν είχαν διάμετρο 13mm και ύψος που κυμαινόταν από 5 έως 8 mm. (*Εικόνα 17*).



Εικόνα 17: Άψητα δοκίμια πυρίμαχου MgO-C

Μετά τη μορφοποίηση, ακολούθησε η ξήρανση των δοκιμίων στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 200°C (με αργή άνοδο) για 90min. Κατά το στάδιο αυτό επιτεύχθηκε ταυτόχρονα και ο πολυμερισμός της ρητίνης.

Έπειτα, έλαβε χώρα η έψηση των δοκιμίων σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες: στους 1400°C, στους 1500°C και στους 1600°C σε αναγωγική ατμόσφαιρα (καλυμμένα με κάρβουνο). Η διάρκεια της έψησης διατηρήθηκε σταθερή στις 4 ώρες για όλες τις συνθέσεις, όπως έγινε και για το ρυθμό ανόδου/καθόδου της θερμοκρασίας που ήταν 5°C/min.

Στα πυρίμαχα, πλέον, δοκίμια διεξήχθησαν μετρήσεις προσδιορισμού της πυκνότητας και του πορώδους με τη μέθοδο του Αρχιμήδη, όπως ακριβώς αυτή περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 1 και σύμφωνα με το πρότυπο της ASTM C20-00.

Αργότερα, ακολούθησαν οι δοκιμές θλιπτικής αντοχής (Cold Crushing Strength tests) οι οποίες διενεργήθηκαν στη μηχανή εφελκυσμού του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας, αντιστρέφοντας την κατεύθυνση της φόρτισης.

Τέλος, η μικροδομή των δοκιμίων εξετάστηκε με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (S.E.M).

2.1 Παράρτημα Συνθέσεων

Σύνθεση με προσθήκη 0,2% MgO (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,96
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη μαγνησίας		0,04
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		9,80%

Σύνθεση με προσθήκη 0,6% MgO (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,88
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη μαγνησίας		0,12
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		9,40%

Σύνθεση με προσθήκη 1% MgO (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,8
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη μαγνησίας		0,2
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		9,00%

Σύνθεση με προσθήκη 3% MgO (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,4
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη μαγνησίας		0,6
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		7,00%

Σύνθεση με προσθήκη 5% MgO (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	0,6
	Λεπτόκοκκος	0,4
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη μαγνησίας		1
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		5,00%

Πίνακας 15: Συνθέσεις με προσθήκη νάνο-μαγνησίας (0,2-5%)

Σύνθεση με προσθήκη 0,2% TiO ₂ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,96
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη τιτανίας		0,04
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		9,80%

Σύνθεση με προσθήκη 0,6% TiO ₂ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,88
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη τιτανίας		0,12
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		9,40%

Σύνθεση με προσθήκη 1% TiO ₂ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,8
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη τιτανίας		0,2
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		9,00%

Σύνθεση με προσθήκη 3% TiO ₂ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,4
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη τιτανίας		0,6
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		7,00%

Σύνθεση με προσθήκη 5% TiO ₂ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	0,6
	Λεπτόκοκκος	0,4
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη τιτανίας		1
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		5,00%

Πίνακας 16: Συνθέσεις με προσθήκη νάνο-τιτανίας (0,2-5%)

Σύνθεση με προσθήκη 0,2% ZrO ₂ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,96
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη ζirkονίας		0,04
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		9,80%

Σύνθεση με προσθήκη 0,6% ZrO ₂ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,88
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη ζirkονίας		0,12
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		9,40%

Σύνθεση με προσθήκη 1% ZrO ₂ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,8
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη ζirkονίας		0,2
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		9,00%

Σύνθεση με προσθήκη 3% ZrO ₂ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,4
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη ζirkονίας		0,6
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		7,00%

Σύνθεση με προσθήκη 5% ZrO ₂ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	0,6
	Λεπτόκοκκος	0,4
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη ζirkονίας		1
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		5,00%

Πίνακας 17: Συνθέσεις με προσθήκη νάνο-ζirkονίας (0,2-5%)

Σύνθεση με προσθήκη 0,2% Al ₂ O ₃ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,96
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη αλούμινας		0,04
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		9,80%

Σύνθεση με προσθήκη 0,6% Al ₂ O ₃ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,88
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη αλούμινας		0,12
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		9,40%

Σύνθεση με προσθήκη 1% Al ₂ O ₃ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,8
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη αλούμινας		0,2
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		9,00%

Σύνθεση με προσθήκη 3% Al ₂ O ₃ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	1
	Λεπτόκοκκος	0,4
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη αλούμινας		0,6
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		7,00%

Σύνθεση με προσθήκη 5% Al ₂ O ₃ (np)		
Μείγμα 20g		
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	(g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7
	1-3 m.m	6
	0,5-1 m.m	2,8
	0-0,5 m.m	4
	>200mesh	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	0,6
	Λεπτόκοκκος	0,4
Ρητίνη Novolak		0,3
Νανοσκόνη αλούμινας		1
Σύνολο:		20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		5,00%

Πίνακας 18: Συνθέσεις με προσθήκη νάνο-αλούμινας (0,2-5%)

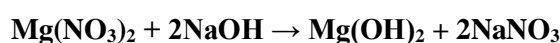
Συνθέσεις με συνδυαστική προσθήκη ZrO ₂ (np) και TiO ₂ (np)				
Πρώτες ύλες	Κοκκομετρία	1% ZrO ₂ / 1% TiO ₂ (g)	2% ZrO ₂ / 2% TiO ₂ (g)	3% ZrO ₂ / 3% TiO ₂ (g)
Δίπτυρη μαγνησία	3-5 m.m	0,7	0,7	0,7
	1-3 m.m	6	6	5,6
	0,5-1 m.m	2,8	2,8	2,8
	0-0,5 m.m	4	4	4
	>200mesh	4,5	4,5	4,5
Γραφίτης	Χονδρόκοκκος	0,8	0,6	0,6
	Λεπτόκοκκος	0,8	0,6	0,6
Ρητίνη Novolak		0,3	0,3	0,3
Νανοσκόνη ζirkονίας		0,2	0,4	0,6
Νανοσκόνη τιτανίας		0,2	0,4	0,6
	Σύνολο:	20,3	20,3	20,3
Ποσοστό γραφίτη στο μείγμα:		8,00%	6,00%	6,00%

Πίνακας 19: Συνθέσεις με συνδυαστική προσθήκη νάνο-τιτανίας/νάνο-ζirkονίας

3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ NANO-ΟΞΕΙΔΙΩΝ

3.1 Nano-MgO

Η σύνθεση νάνο-οξειδίου του μαγνησίου έλαβε χώρα με την τεχνική της καταβύθισης από πρόδρομο διάλυμα νιτρικού μαγνησίου $[Mg(NO_3)_2]$ συγκέντρωσης 0,2M. Το νιτρικό μαγνήσιο διαλύθηκε σε 250ml απιονισμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 30min. Παράλληλα, σε άλλο δοχείο με ίδια ποσότητα απιονισμένου νερού προετοιμάστηκε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 1M, ξανά με μαγνητικό αναδευτήρα για 30min [52]. Μόλις ολοκληρώθηκε η ανάδευση, το διάλυμα NaOH προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα νιτρικού μαγνησίου προκειμένου να αυξηθεί το pH και να πραγματοποιηθεί η ακόλουθη αντίδραση [52]:



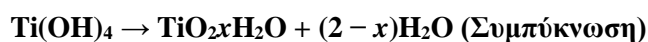
Με την συνεχή αύξηση του pH, λόγω της προσθήκης του ισχυρού βασικού διαλύματος, η μέγιστη διαλυτότητα της ένωσης $Mg(OH)_2$ μειώθηκε, με αποτέλεσμα το σχηματισμό υπέρκορου διαλύματος και την καταβύθισή της ως λευκό ίζημα. Το λευκό ίζημα συγκεντρώθηκε με τη μέθοδο της διήθησης υπό κενό και εν συνεχεία ξηράνθηκε, προκειμένου να ληφθεί το καθαρό οξύδιο του μαγνησίου.

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε με τη διαφορά ότι τη δεύτερη φορά χρησιμοποιήθηκε διάλυμα αμμωνίας ως βάση και προέκυψαν παρόμοια αποτελέσματα.

3.2 Nano-TiO₂

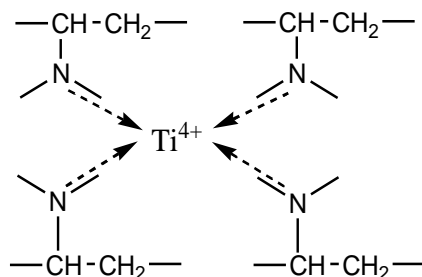
Η σύνθεση διοξειδίου του τιτανίου πραγματοποιήθηκε μέσω υδρόλυσης σε οργανικό διαλύτη του πρόδρομου αντιδραστηρίου Titanium (IV) Isopropoxide (TTIP) και καταβύθισης με χρήση διαλύματος υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (HBPEI, Mw 25000)-H₂O 10%w/v. Η διαδικασία ολοκληρώθηκε με συλλογή, έκπλυση με αιθανόλη και πύρωση στους 600°C για 4 ώρες υπό ροή αέρα.

Η σύνθεση διοξειδίου του τιτανίου στη νανοκλίμακα μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί μέσω αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης αλκοξειδίων του τιτανίου σε υδατικά μέσα. Παρουσία νερού, τα αλκοξείδια υδρολύονται και ακολούθως πολυμερίζονται προς σχηματισμό ενός τριών διαστάσεων δικτύου. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι ακόλουθες [53]:

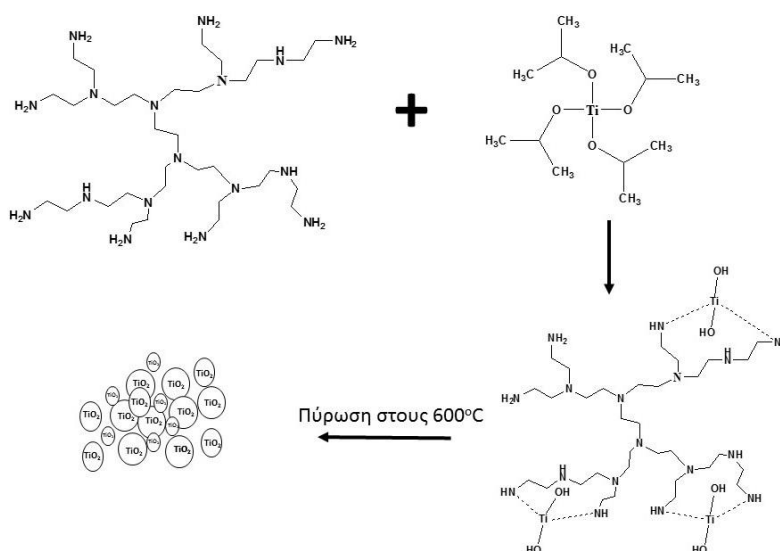


Το κατιονικό υδατοδιαλυτό πολυμερές, πολυαιθυλενιμίνη, φέρει αμινομάδες που μπορούν να σχηματίσουν σταθερούς δεσμούς με διάφορα μέταλλα λόγω του ελεύθερου ζεύγους των ηλεκτρονίων του αζώτου. Τα άτομα αζώτου στην τριών διαστάσεων δομή, επιτρέπουν τη συμπλοκοποίηση των μεταλλοϊόντων, ενώ οι εσωτερικές κοιλότητες

λειτουργούν ως νάνο-ενεργά κέντρα και επιτρέπουν την έκθεση των νανοσωματιδίων σε καταλυτικές αντιδράσεις. Επιπλέον, οι εσωτερικές αυτές κοιλότητες μπορούν να λειτουργήσουν ως ξενιστές για τη δημιουργία μικρών και σταθερών νάνο-σωματιδίων. Η σχεδόν σφαιρική δομή της πολυαιθυλενιμίνης παρέχει ένα κέλυφος το οποίο εμποδίζει τη συσσωμάτωση [54]. Ο μεγάλος αριθμός των ατόμων του αζώτου στις μακρομοριακές αλυσίδες έχει ως αποτέλεσμα τις σταθερές χηλικές αντιδράσεις με τα διάφορα ιόντα μετάλλων, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 18*. Στην *Εικόνα 19* απεικονίζεται η πορεία παραγωγής του διοξειδίου του τιτανίου.



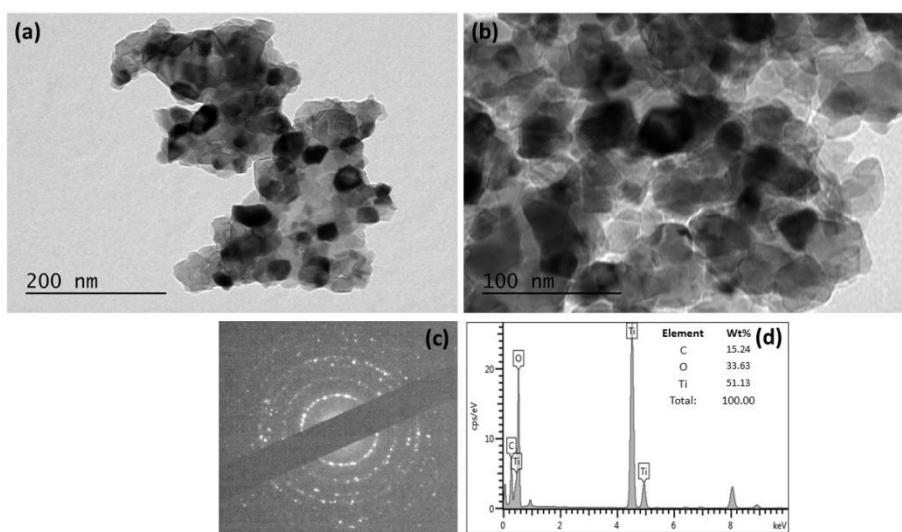
Εικόνα 18: Σύμπλοκο ιόντων τιτανίου με αμινομάδες πολυμερούς.



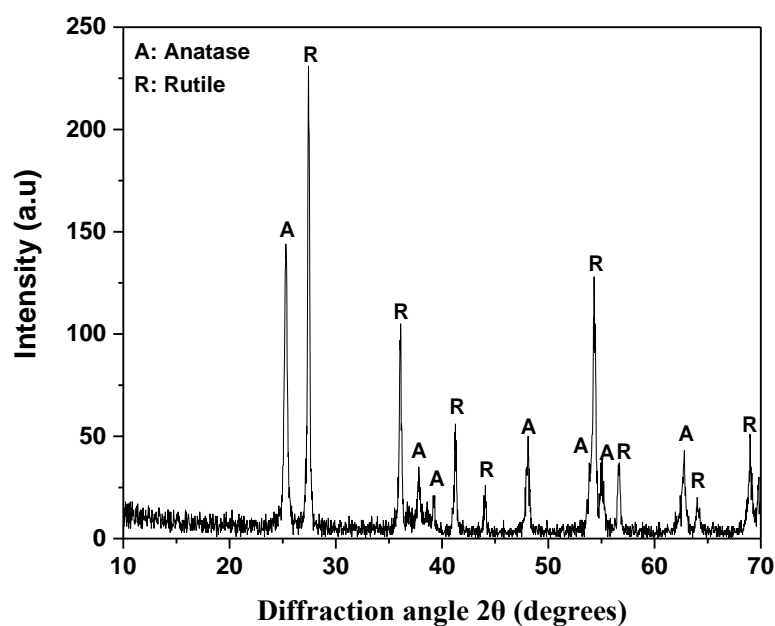
Εικόνα 19: Πορεία αντιδράσεων παραγωγής διοξειδίου του τιτανίου

Η μορφολογία και η ομοιογένεια της παραχθείσας νάνο-σκόνης μελετήθηκε με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM). Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται η μικροδομή του διοξειδίου του τιτανίου μετά από πύρωση στους 600°C. Το υλικό αποτελείται από κόκκους ακανόνιστου σχήματος. Η μέτρηση του μέσου μεγέθους κόκκων υπολογίστηκε γύρω στα 15-30nm. Επιπλέον, από το διάγραμμα περίθλασης ηλεκτρονίων και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ που παρουσιάζονται παρακάτω, προκύπτει ότι το υλικό είναι νανοκρυσταλλικό. Τέλος από το γράφημα της στοιχειομετρικής ανάλυσης μπορούμε για ακόμη μία φορά να διαπιστώσουμε την επιτυχή δημιουργία αμιγούς διοξειδίου του τιτανίου, καθώς παρουσιάζονται μόνο οι

κορυφές τιτανίου (Ti) και οξυγόνου (O). Αυτή του άνθρακα καθώς και οι άλλες που δεν ταυτοποιούνται προέρχονται από το δειγματοφόρέα που χρησιμοποιήθηκε για την εν λόγω ανάλυση.



Εικόνα 20: Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM του υλικού TiO_2 (a, b), περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED (c) και στοιχειομετρική ανάλυση EDS (d).



Γράφημα 8: Διάγραμμα XRD σκόνης νάνο-τιτανίας

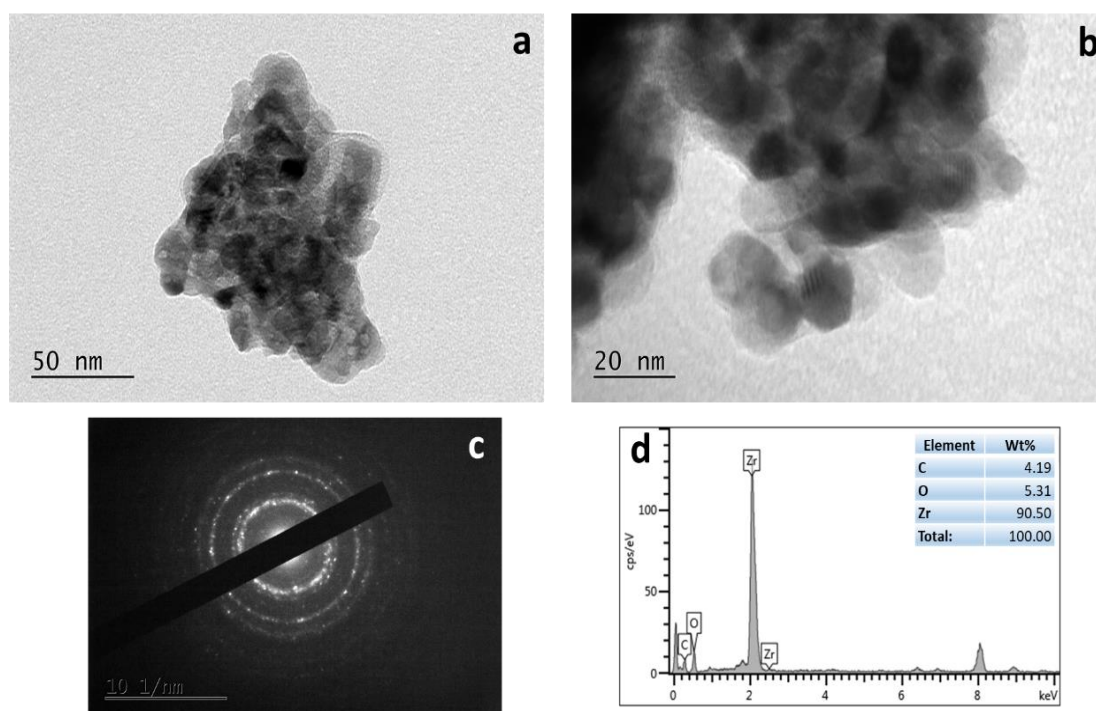
3.3 Nano-ZrO₂

Πραγματοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μεθοδολογίες σύνθεσης ζirkονίας, η μέθοδος sol-gel και η μέθοδος της καταβύθισης, με σκοπό τη σύγκριση αυτών. Στην πρώτη περίπτωση ως φορέας του Zr χρησιμοποιήθηκε η πρόδρομη ένωση του $(\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$ (70 wt % in n-propanol) (POZ). Αρχικά, η πρόδρομη ένωση του Zr (0.025 M) διαλύεται σε 30 wt % n-

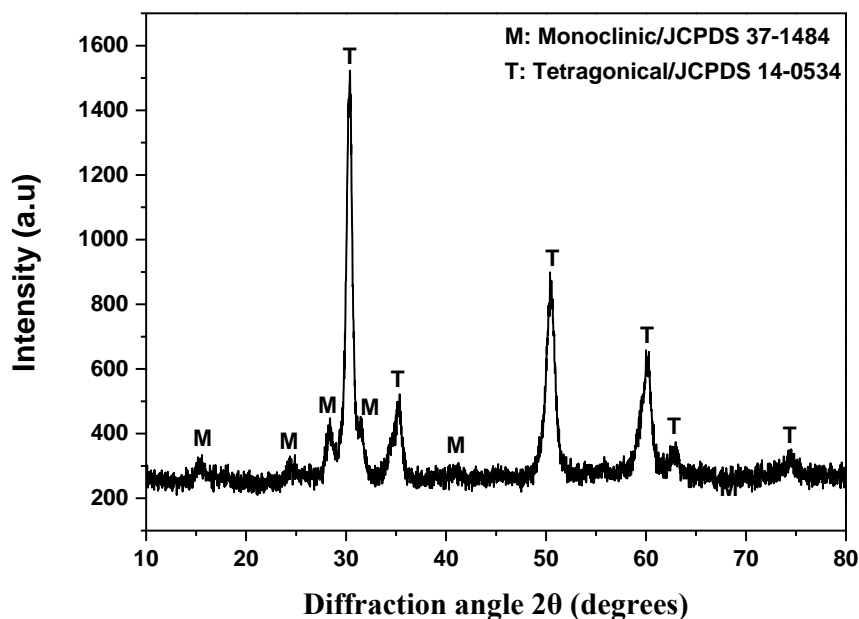
propanol. Στη συνέχεια, ακολουθεί η υδρόλυση καθώς διάλυμα αμμωνίας προστίθεται στάγδην υπό συνεχή ανάδευση στο διάλυμα του αραιωμένου προδρόμου έως το pH να φτάσει 10-10.5. Μετά την ολοκλήρωση της υδρόλυσης, το sol συνεχίζει να αναδεύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1 h προς σχηματισμό της γέλης (gel). Το προκύπτον πήκτωμα ξηράνθηκε σε θερμοκρασία 110 °C για περίπου 24 h και στη συνέχεια υπέστη θερμική κατεργασία για 4 h στους 500 °C.

Στην περίπτωση της καταβύθισης, το πρόδρομο του ζirkονίου $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε υδρόλυση με την προσθήκη στάγδην διαλύματος αμμωνίας υπό συνεχή ανάδευση έως το pH να φτάσει τιμές μεταξύ 10 και 10,5. Ακολούθησε η συλλογή της σκόνης με φυγοκέντριση, εκπλύσεις με νερό και τέλος ξήρανση στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 110 °C για 24 h. Τέλος, ακολούθησε θερμική κατεργασία για 4 h στους 500 °C.

Η μορφολογία της παραχθείσας νάνο-σκόνης μελετήθηκε με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης. Στις Εικόνες 19a και 19b δίνεται η μικροδομή της ζirkονίας ύστερα από έψηση στους 500°C. Όπως φαίνεται και στις εικόνες το σχήμα των πρωτογενών σωματιδίων είναι σφαιρικό με μέσο μέγεθος τα 15 n.m ενώ κατά τη διάρκεια εξέτασης του δείγματος εντοπίστηκαν συσσωματώματα με εύρος μεγεθών από 100 έως 300 n.m. Επιπλέον, από το διάγραμμα περίθλασης ηλεκτρονίων (Εικόνα 19 c) και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X που παρουσιάζονται παρακάτω προκύπτει ότι το υλικό είναι νανοκρυσταλλικό.



Εικόνα 21: Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM του υλικού ZrO_2 (a, b), περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED (c) και στοιχειομετρική ανάλυση EDS (d).



Γράφημα 9: Διάγραμμα XRD σκόνης νάνο-ζirkονίας

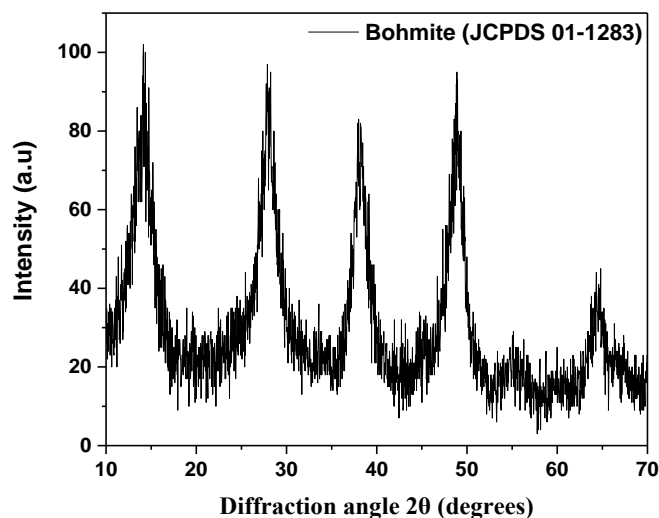
3.4 Nano-Al₂O₃

Για την παραγωγή σκόνης βαιμίτη αλλά και γ-αλούμινας ακολουθήθηκε η κλασσική 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 ισχυρού 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. Στο προκύπτον πήκτωμα ακολούθησε ξήρανση στο πυριαντήριο στους 110 °C για περίπου 24 h ενώ στη συνέχεια ακολούθησε έκπλυση της σκόνης με απιονισμένο νερό και ακετόνη και ξανά ξήρανση στους 40°C.

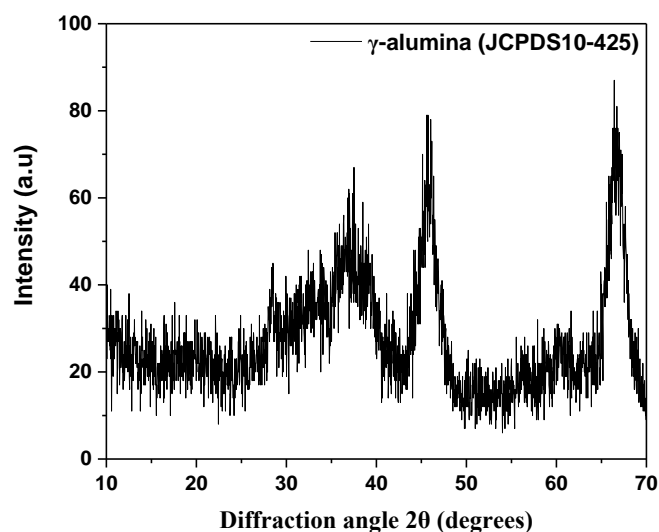
Η ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθήθηκε και στην περίπτωση της γ-αλούμινας όπου η σκόνη βαιμίτη υπέστη έψηση στους 600°C για 2 ώρες με ρυθμό ανόδου 2 °C/min. Επιπλέον, έχοντας ως στόχο τη μείωση της συσσωμάτωσης της νάνο-σκόνης πραγματοποιήθηκε ένσφαιρη λειοτρίβηση σε πλανητικό σφαιρόμυλο άλεσης για 40 min με σφαίρες αλούμινας διαμέτρου 5 m.m.

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα φάσματα ακτίνων X για τις δύο νανοκόνεις. Στην περίπτωση που το υλικό δεν έχει υποστεί κάποια θερμική επεξεργασία παρατηρείται η φάση του βαιμίτη (JCPDS No. 01-1283) με τις χαρακτηριστικές κορυφές των ανακλάσεων: (020), (120), (140), (200), (151) και (231) ενώ μετά από έψηση στους 600°C ο

βαιμίτης μετασχηματίζεται στη φάση της γ -αλούμινας (JCPDS No. 10-425), όπου οι χαρακτηριστικές κορυφές αντιστοιχούν στις ανακλάσεις: (111), (220), (311), (222), (400), (511) και (440).



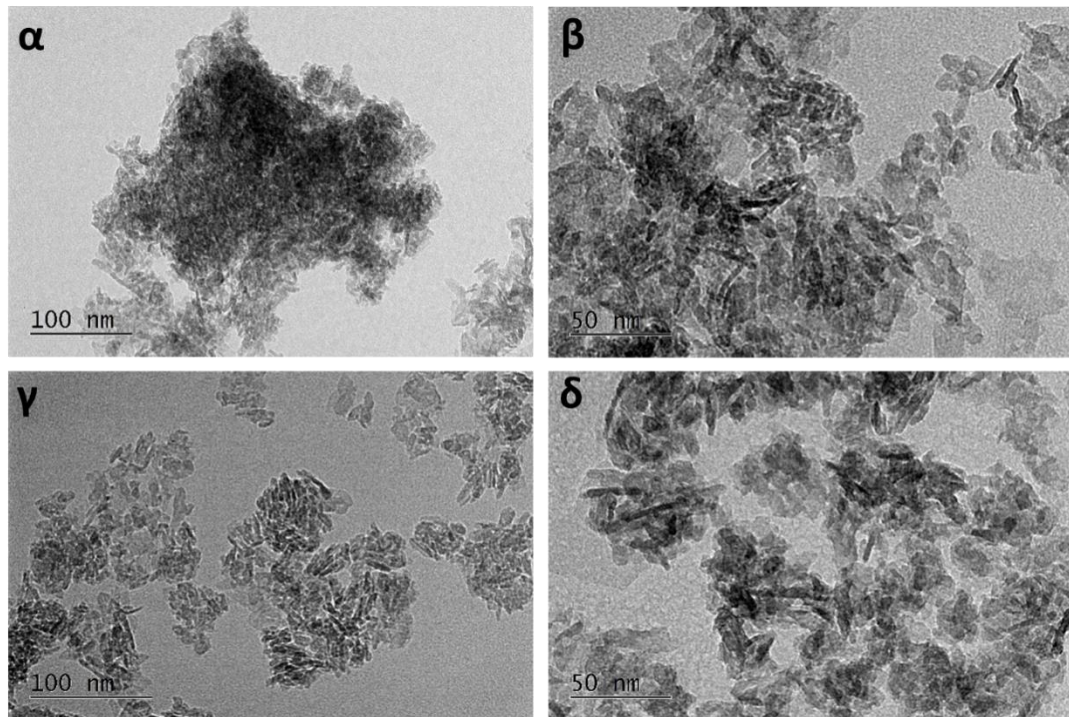
Γράφημα 10: Διάγραμμα XRD σκόνης οξειδίου του αλουμινίου χωρίς θερμική επεξεργασία



Γράφημα 11: Διάγραμμα XRD σκόνης οξειδίου του αλουμινίου μετά από θερμική επεξεργασία

Στις *Εικόνες 22α και 22β* παρουσιάζεται η μικροδομή της γ -αλούμινας πριν την επεξεργασία της με ξηρή ένσφαιρη λειοτρίβηση ενώ στις *Εικόνες 22γ και 22δ* παρουσιάζεται η μικροδομή μετά την επεξεργασία. Όπως βλέπουμε στην πρώτη περίπτωση έχουμε έντονη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων της αλούμινας, μέσου μεγέθους 10 nm, τα οποία σχηματίζουν συσσωματώματα της τάξης των 300 nm. Στην περίπτωση όμως που η σκόνη έχει υποστεί ένσφαιρη λειοτρίβηση βλέπουμε ότι το μέγεθος των συσσωματωμάτων έχει μειωθεί αισθητά καθώς το μέσο μέγεθος τους είναι περίπου 150 nm. Συνεπώς το στάδιο της

ξηρής ένσφαιρης λειοτρίβησης κρίνεται απαραίτητο στάδιο επεξεργασίας της συγκεκριμένης νάνο-σκόνης.



Εικόνα 22: Εικόνες TEM γ-αλούμινας πριν (α, β) και μετά (γ,δ) την ξηρή ένσφαιρη λειοτρίβηση.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και αξιολογούνται όλα τα αποτελέσματα για την πυκνότητα, το πορώδες, την απορρόφηση νερού και τις θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων. Η παράθεση των αποτελεσμάτων γίνεται ανά οξειδίο και συνδυάζεται με παρουσίαση εικόνων από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (S.E.M.).

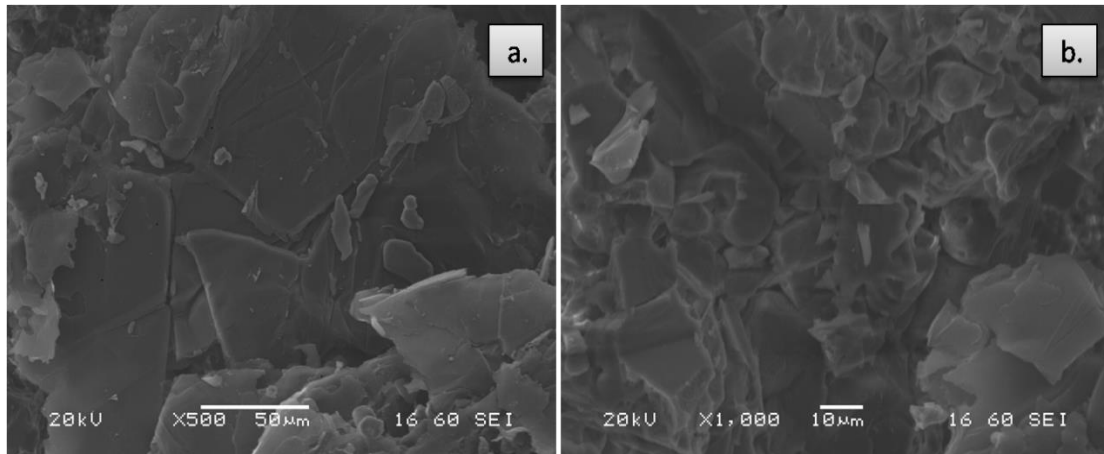
4.1 Δοκίμια χωρίς νάνο-οξείδια (Απλά)

Στην αρχή, έχει ενδιαφέρον να αξιολογηθούν οι ιδιότητες των δοκιμίων που δεν περιέχουν κάποιο νάνο-οξείδιο και κατασκευάστηκαν σύμφωνα με την πρότυπη σύσταση του Πίνακα 14. Στα δοκίμια αυτά, η μόνη μεταβλητή παράμετρος ήταν η θερμοκρασία έψησης. Τα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στις θερμοκρασίες των 1400 °C και 1600 °C είχαν όμοια πυκνότητα, με τιμές 2,86 και 2,85 g/cm³, αντίστοιχα. Το δοκίμιο που πυροσυσσωματώθηκε στους 1500°C επέδειξε ελαφρώς βελτιωμένη πυκνότητα (2,90 g/cm³) και παρουσίασε το χαμηλότερο πορώδες της σειράς (13,9%). Ωστόσο, η καλύτερη θλιπτική αντοχή (39MPa) σημειώθηκε στο δοκίμιο των 1600°C, όπως φαίνεται στο Γράφημα 12.



Γράφημα 12: Διάγραμμα θλιπτικής αντοχής απλών δοκιμίων συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης

Παρατηρούμε, πως το δοκίμιο των 1600°C έδωσε τη βέλτιστη θλιπτική αντοχή, παρά το ότι επέδειξε τη μικρότερη πυκνότητα (2,85 g/cm³) και το μεγαλύτερο πορώδες (15,9%). Σε γενικές γραμμές, οι υψηλές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης οδηγούν σε δοκίμια με ανώτερες μηχανικές ιδιότητες, καθώς επιτυγχάνεται ισχυρότερη ενδοσωματιδιακή διασύνδεση μεταξύ των πρώτων υλών. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στις ευνοϊκότερες συνθήκες διάχυσης που συνοδεύουν τις υψηλές θερμοκρασίες και προωθούν την ταχύτερη μεγέθυνση των κρυστάλλων. Ωστόσο, η ταχύτητα του τελευταίου φαινομένου, ενδεχομένως, να ευθύνεται για το υψηλό παραμένον ποσοστό πορώδους, αφού συχνά οι πόροι δεν προλαβαίνουν να εξαλειφθούν, αλλά μετακινούνται προς άλλα σημεία της μικροδομής [11].

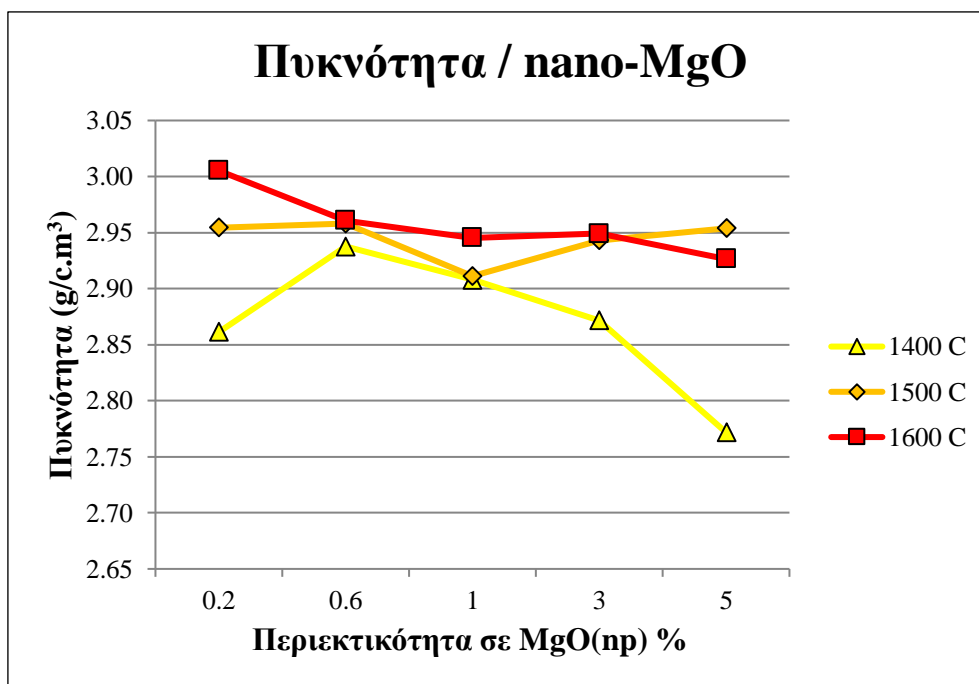


Εικόνα 23: Δοκίμιο χωρίς νάνο-οξείδια που πυροσυσσωματώθηκε στους 1600°C. a (x500), b (x1000)

Στις Εικόνες 23a. και 23b. από τη μικροδομή του δοκιμίου των 1600°C διακρίνονται ορισμένοι μεγάλοι πόροι και κάποια μικρότερα κενά. Η μήτρα μαγνησίας φαίνεται να αποτελείται από ανομοιογενείς σε μέγεθος κρυστάλλους, οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί σε ακανόνιστα σχήματα και έτσι δεν διευκολύνεται η επίτευξη πυκνής διάταξης στο χώρο.

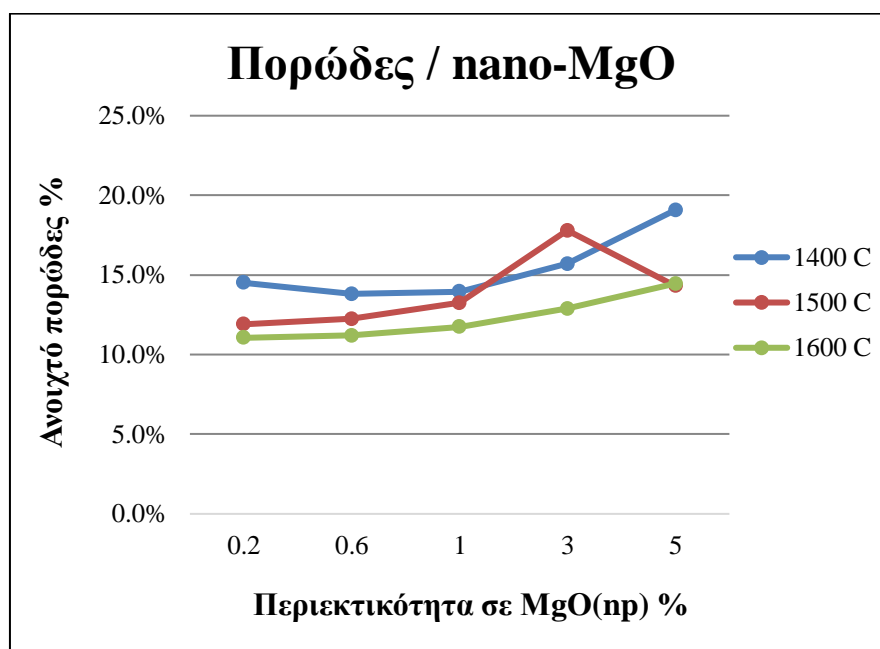
4.2 Δοκίμια με nano-MgO

Η προσθήκη νάνο-μαγνησίας στο συμβατικό πυρίμαχο MgO-C είχε ως στόχο να βελτιώσει τις συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης, γεμίζοντας τα κενά μεταξύ των κόκκων των πρώτων υλών. Ευρύτερα, με την προσθήκη νάνο-κόνεων αναμένεται βελτίωση της πυκνότητας και ελάττωση του πορώδους, λόγω της τάσης των νάνο-υλικών να συσσωρεύονται στα όρια των κόκκων και, συχνά, στα τριπλά σημεία.



Γράφημα 13: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-MgO

Στο *Γράφημα 13* αξιολογείται, σε πρώτη φάση, η επίδραση της θερμοκρασίας έψησης στις τιμές της πυκνότητας. Η κόκκινη γραμμή που αντιστοιχεί στα δοκίμια που πυροσυσσωμάτωθηκαν στους 1600°C βρίσκεται ψηλότερα από τις υπόλοιπες γραμμές και προσεγγίζει τιμές πυκνότητας ανώτερες των 2,95 g/cm³. Σε δεύτερη ανάγνωση, παρατηρούμε πως η αύξηση του ποσοστού νάνο-μαγνησίας δεν επιφέρει κάποια σταθερή μεταβολή στις τιμές της πυκνότητας. Αντίθετα, αν επικεντρωθούμε στις γραμμές των 1400°C και 1600°C μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε νάνο-μαγνησία, τόσο μειώνεται η πυκνότητα. Η τάση αυτή επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα του πορώδους (*Γράφημα 14*).



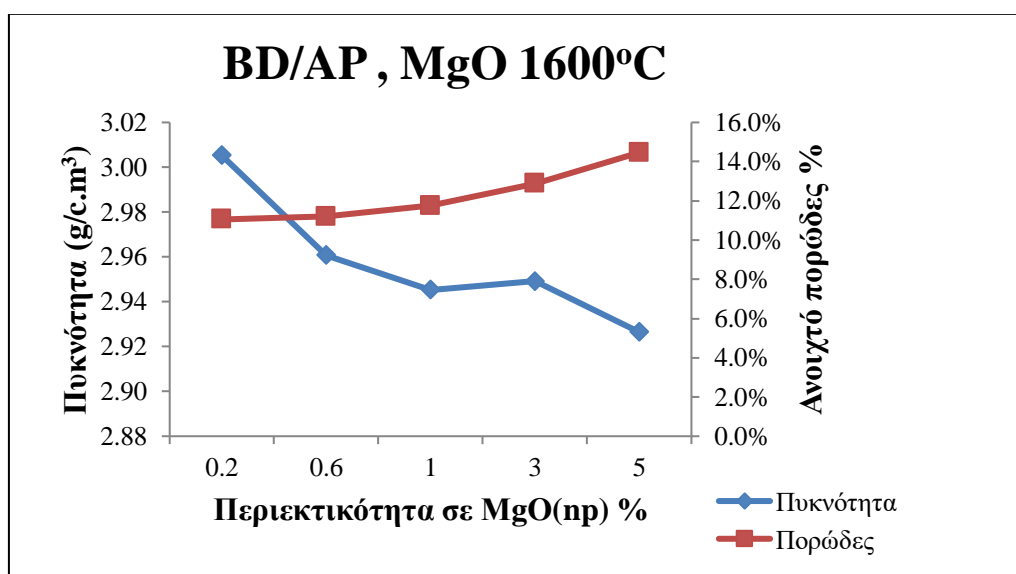
Γράφημα 14: Διάγραμμα πορώδους των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-MgO

Και σε αυτό το διάγραμμα φαίνεται ότι η υψηλή θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (1600 °C) απέδωσε, συγκριτικά, τα πιο συμπαγή δοκίμια. Παράλληλα, είναι προφανές πως η αύξηση της περιεκτικότητας σε νάνο-μαγνησία προκάλεσε σημαντική αύξηση του πορώδους και για τις τρεις θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης.

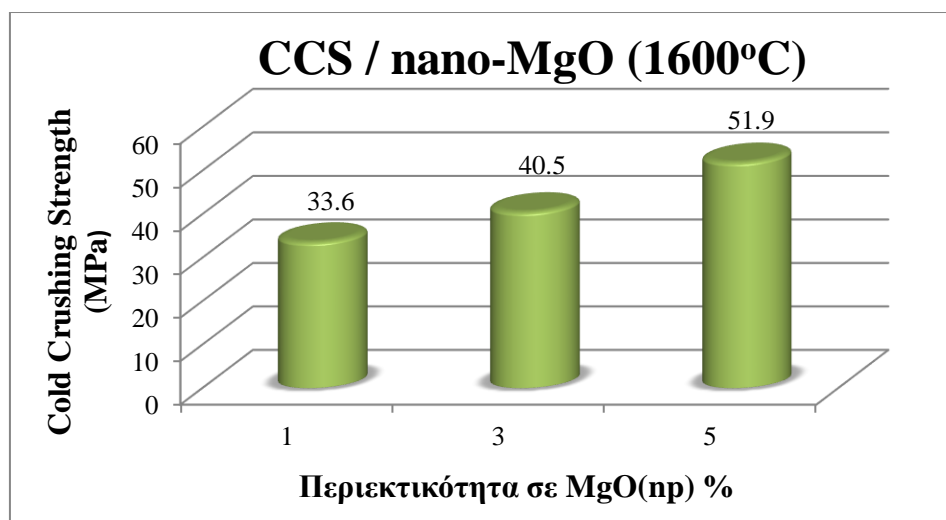
Η παραπάνω διαπίστωση μοιάζει παράδοξη, αλλά έχει εξήγηση, η οποία σχετίζεται με την κινητική των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την πυροσυσσωμάτωση. Στα πρώτα στάδια της πυροσυσσωμάτωσης, τα νάνο-υλικά διευκολύνουν το σχηματισμό λαιμών στις επαφές των κόκκων των πρώτων υλών [55]. Ως αποτέλεσμα, οι κόκκοι μεγαλώνουν πολύ γρήγορα, αναπτύσσονται προς όλες τις κατευθύνσεις και τελικά αποκτούν ίσο-αξονικά σχήματα [55]. Στο διάστημα αυτό, ωστόσο, η πλειοψηφία των μικρών κόκκων εξαλείφεται, καθώς το υλικό τους ενσωματώνεται στους μεγάλους κόκκους που αναπτύσσονται με μεγάλο ρυθμό [11],[15],[20].

Έτσι, στα τελευταία στάδια της πυροσυσσωμάτωσης κι ενώ οι συνθήκες διάχυσης παραμένουν ίδιες, η μήτρα δεν διαθέτει επιπλέον υλικό για διασύνδεση κι απαρτίζεται κατά βάση από μεγάλους κόκκους που όμως, δεν δύνανται να ελαττώσουν περαιτέρω την απόσταση μεταξύ τους. Προφανώς, η κατάσταση αυτή ισχύει μέχρι ένα δεδομένο σημείο καμπής της περιεκτικότητας που, φυσικά, διαφέρει από νάνο-υλικό σε νάνο-υλικό [55]. Μόλις η περιεκτικότητα ξεπεράσει το συγκεκριμένο όριο, η επίδραση του νάνο-υλικού στη πυκνότητα και στο πορώδες γίνεται θετική, με τους τρόπους που αναφέρθηκαν στην αρχή της παραγράφου.

Απομονώνοντας τη θερμοκρασία των 1600°C, ως τη συνθήκη που παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα στη σειρά, μπορούμε να αξιολογήσουμε την επίδραση της nano-MgO στην πυκνότητα και στο πορώδες, ταυτόχρονα, όπως φαίνεται στο *Γράφημα 15*.

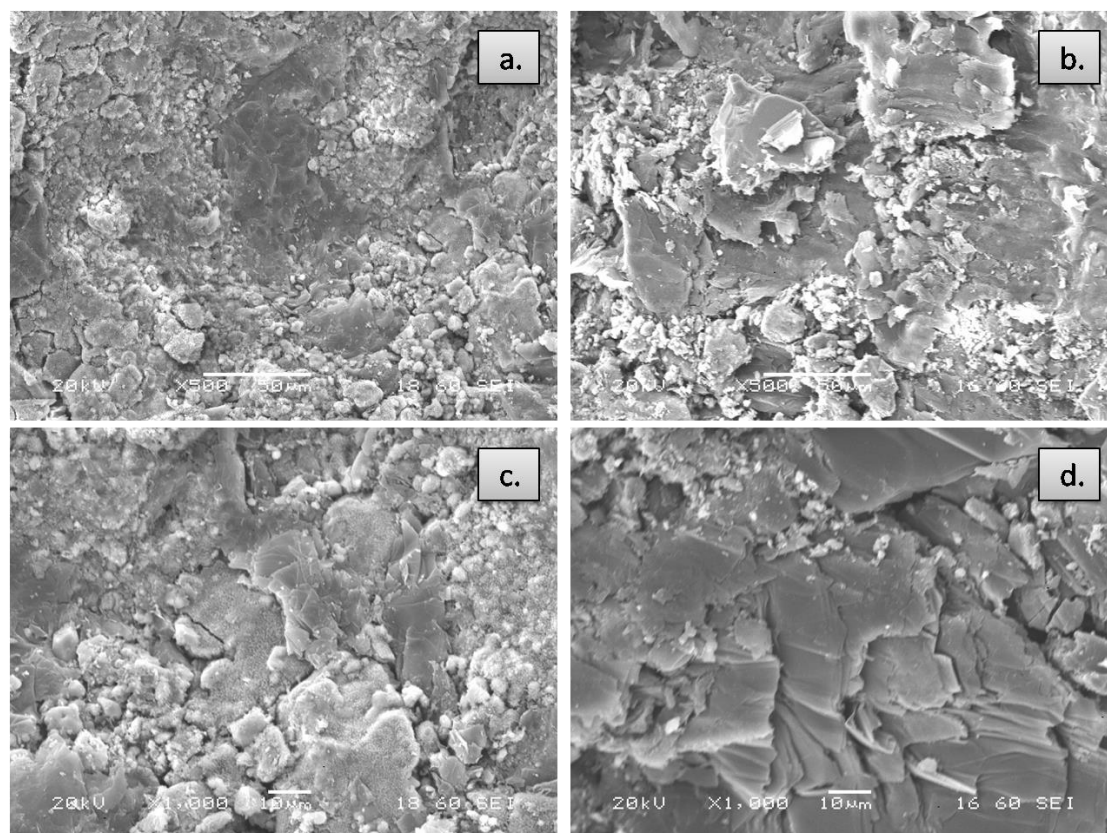


Γράφημα 15: Συνδυαστικό διάγραμμα πυκνότητας/πορώδους συναρτήσει της περιεκτικότητας σε nano-MgO για τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης 1600°C



Γράφημα 16: Διάγραμμα θλιπτικών αντοχών των δοκιμών με nano-MgO (1-5%) (Πυροσυσσωμάτωση 1600°C)

Στο *Γράφημα 16* συμπεριλαμβάνονται οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1600°C και είχαν περιεκτικότητα σε νάνο-μαγνησία από 1% και άνω. Από το διάγραμμα, γίνεται άμεσα σαφές, ότι η αύξηση του ποσοστού νάνο-μαγνησίας είχε σπουδαία επίδραση στη βελτίωση της θλιπτικής αντοχής των δοκιμίων. Πιο αναλυτικά, η βέλτιστη θλιπτική αντοχή της σειράς nano-MgO ήταν 51,9MPa και προέκυψε στο δοκίμιο που περιείχε το μεγαλύτερο ποσοστό νάνο-σκόνης (5%). Αποδεικνύεται, λοιπόν, ότι η δυνατότητα ισχυρής διασύνδεσης των σωματιδίων, την οποία προσφέρει η νάνο-μαγνησία από τα πρώτα, κιόλας, στάδια της πυροσυσσωμάτωσης, έχει σημαντικότερο αντίκτυπο στις μηχανικές ιδιότητες από ότι η μικρή υποβάθμιση της πυκνότητας και του πορώδους που η ίδια επιφέρει.



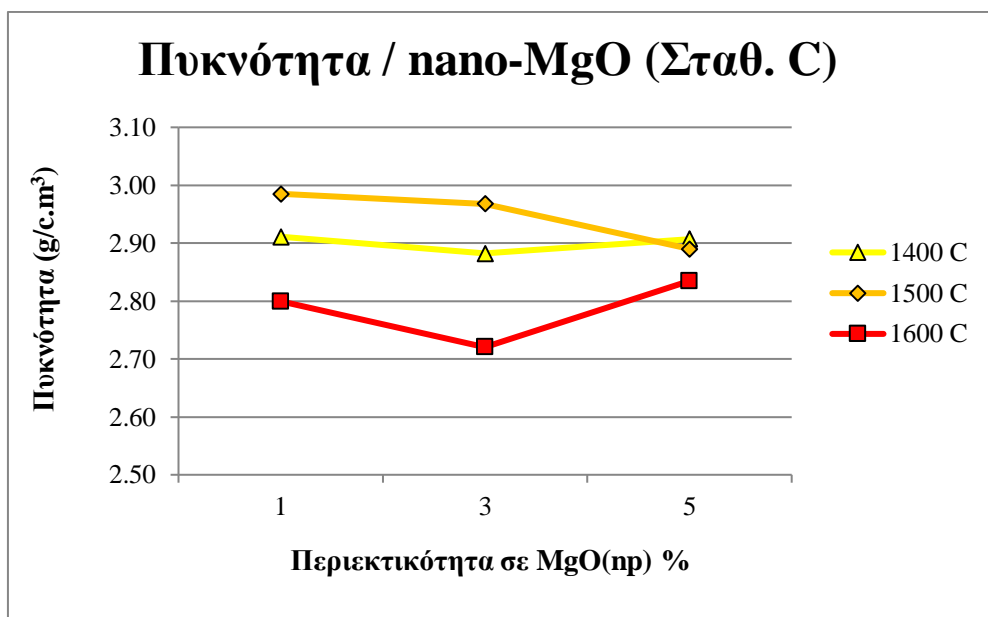
Εικόνα 24: Δοκίμια με 1% nano-MgO. Αριστερά: Έψηση 1400°C, Δεξιά: Έψηση 1600°C. a,b (x500), c,d (x1000).

Οι παραπάνω εικόνες SEM έχουν ληφθεί από δοκίμια με περιεκτικότητα 1% nano-MgO. Η διαφορά τους έγκειται στη θερμοκρασία έψησης. Το δοκίμιο των *Εικόνων 24a.* και *24c.* πυροσυσσωματώθηκε στους 1400°C ενώ το δοκίμιο των *Εικόνων 24b.* και *24d.* στους 1600°C. Είναι εμφανές, πως το μέσο μέγεθος κόκκων του δοκιμίου στα αριστερά είναι μικρότερο από αυτό του δοκιμίου στα δεξιά. Επίσης, φαίνεται ότι το δεξί δοκίμιο έχει λιγότερους και μικρότερους πόρους (11,7% έναντι 14%) κι επομένως χαρακτηρίζεται πιο συμπαγές. Από τις παρατηρήσεις των εικόνων SEM αλλά και από τα διαγράμματα

πυκνότητας και πορώδους επιβεβαιώνεται ότι η υψηλή θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (1600 °C) οδήγησε σε πιο συμπαγή και ανθεκτικά δοκίμια.

4.3 Δοκίμια με nano-MgO και σταθερό γραφίτη 9%

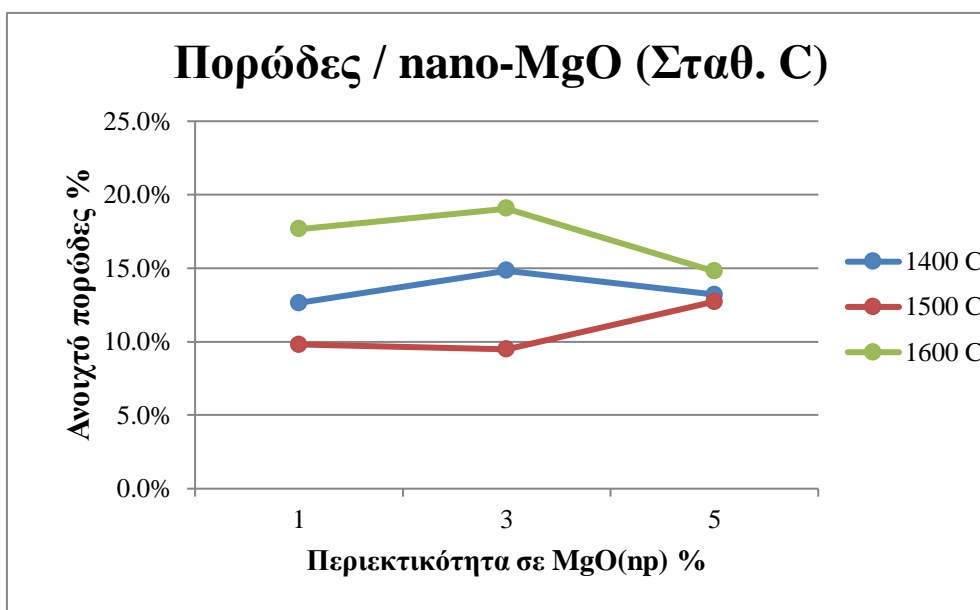
Στην προηγούμενη σειρά, η περιεκτικότητα σε γραφίτη ελαττωνόταν παράλληλα με την αύξηση του ποσοστού της νάνο-μαγνησίας, κι αυτό είχε θετική επίδραση στις τιμές της πυκνότητας, δεδομένου ότι, ο γραφίτης είναι ένα υλικό με χαμηλότερη πυκνότητα ($2,20\text{g/cm}^3$) σε σχέση με τη μήτρα μαγνησίας ($3,58\text{g/cm}^3$). Όπως ήταν αναμενόμενο, όλα τα δοκίμια της σειράς των 1600°C, με σταδιακά ελαττούμενο ποσοστό γραφίτη, παρουσίασαν μεγαλύτερη πυκνότητα από το αντίστοιχο απλό δοκίμιο που περιείχε γραφίτη στο μέγιστο ποσοστό (10%). Στην ίδια σειρά, όμως, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε νάνο-μαγνησία (έως 5%) υποβάθμιζε σταδιακά την πυκνότητα από τα υψηλά επίπεδα στα οποία την είχε οδηγήσει η μείωση του γραφίτη. Ως εκ τούτου, οι δύο μεταβλητές παράμετροι αναιρούσαν κατά κάποιο τρόπο η μία την άλλη, και, έτσι, κρίθηκε απαραίτητη η παρασκευή μιας σειράς στην οποία ο γραφίτης θα παρέμενε σταθερός (9%), με σκοπό να αξιολογηθεί, αποκλειστικά, η επίδραση της nano-MgO στις ιδιότητες.



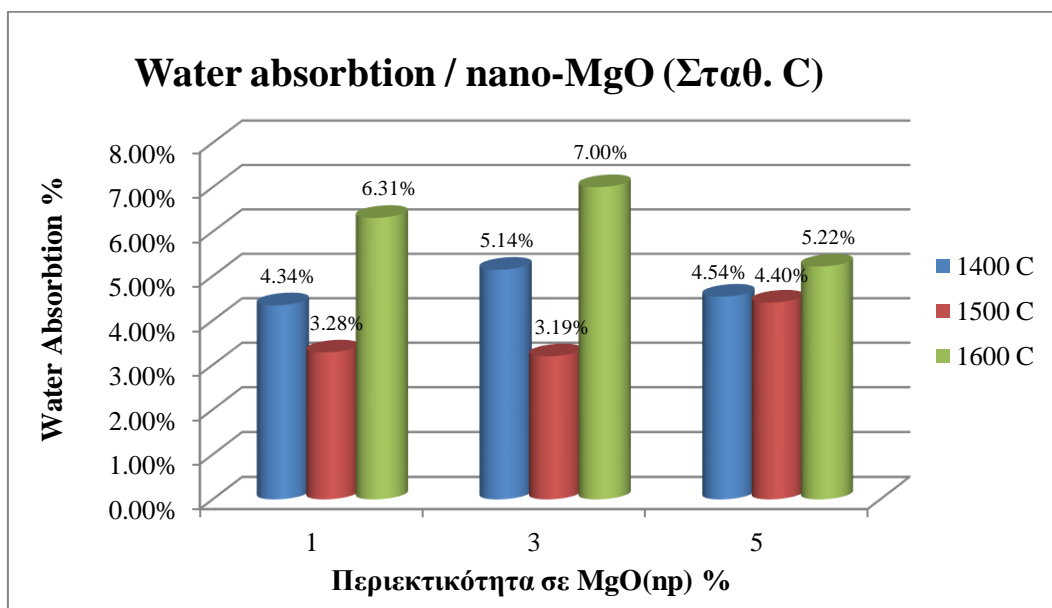
Γράφημα 17: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμών με σταθερό γραφίτη συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-MgO

Για τις θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης των 1400°C και 1500°C, τα δοκίμια με σταθερό γραφίτη επέδειξαν ικανοποιητικές τιμές πυκνότητας, συνήθως ανώτερες από $2,90\text{g/cm}^3$. Αντίθετα, για τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης των 1600°C, τα δοκίμια παρουσίασαν πολύ χαμηλότερη πυκνότητα, ακόμη και σε σύγκριση με το αντίστοιχο απλό δοκίμιο ($2,85\text{g/cm}^3$). Όσον αφορά στις τάσεις που επέφερε η σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας σε nano-MgO, θα λέγαμε ότι οι γραμμές πυκνότητας των 1400°C και 1600°C είναι σχετικά σταθερές και μόνο η γραμμή των 1500°C έχει την πτωτική τάση που

αναμέναμε. Από τα *Γραφήματα 17, 18 και 19* προκύπτει ότι η ιδανική θερμοκρασία πυροσυσσώματωσης για τη σειρά δοκιμών με σταθερό γραφίτη ήταν οι 1500°C, διότι απέδωσε τις βέλτιστες τιμές πυκνότητας, πορώδους και απορρόφησης νερού.



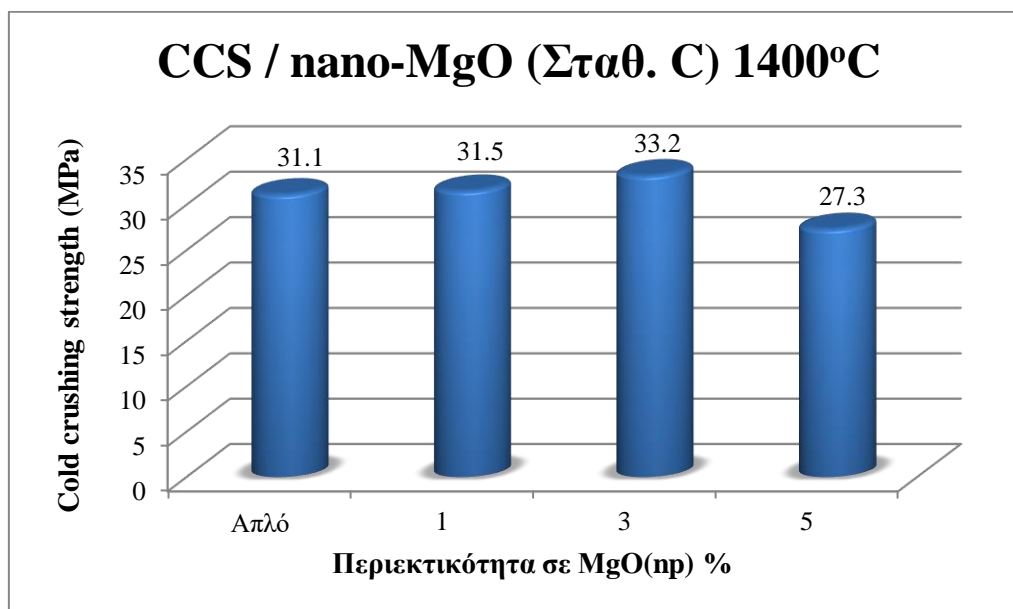
Γράφημα 18: Διάγραμμα πορώδους των δοκιμών με σταθερό γραφίτη συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-MgO



Γράφημα 19: Διάγραμμα απορρόφησης νερού των δοκιμών με σταθερό γραφίτη συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-MgO

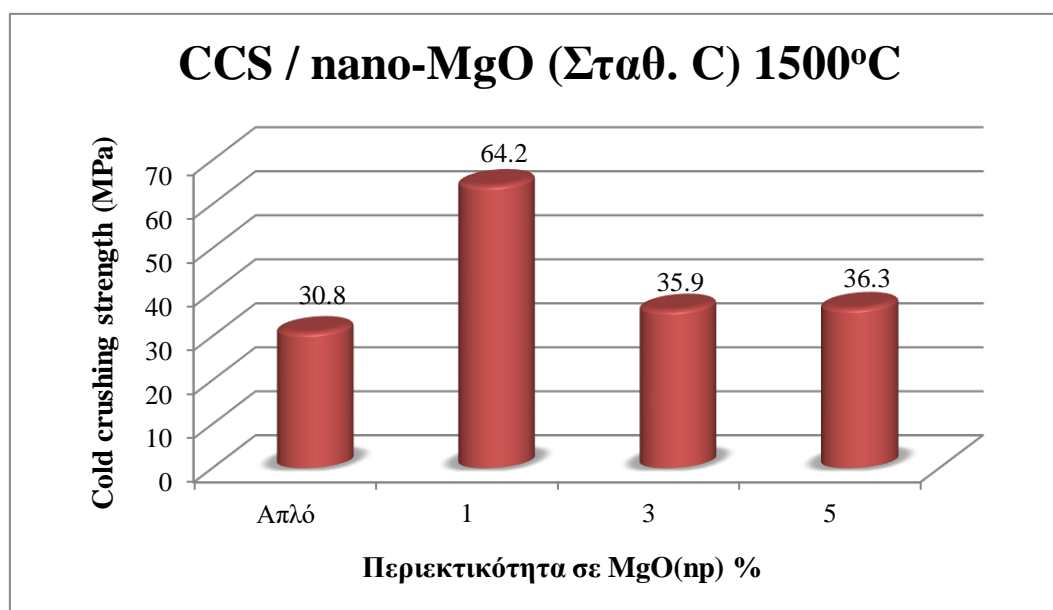
Στο *Γράφημα 19* παρατηρούμε ότι η καλύτερη τιμή απορρόφησης νερού (3,19%) καταγράφηκε στο δοκίμιο με περιεκτικότητα 3% σε nano-MgO. Εντούτοις, η περιεκτικότητα αυτή δεν έδωσε βέλτιστες τιμές στις άλλες δύο θερμοκρασίες πυροσυσσώματωσης. Επομένως, σε όλα τα διαγράμματα της σειράς, δεν προέκυψε κάποια περιεκτικότητα νάνο-μαγνησίας που να ευνοεί τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων.

Όλα τα δοκίμια της σειράς με σταθερό γραφίτη υπέστησαν τη δοκιμή Cold Crushing Strength. Στο *Γράφημα 20* παρατίθενται οι τιμές θλιπτικής αντοχής για τα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1400°C και ακολουθούν τα δοκίμια των 1500°C (*Γράφημα 21*) και των 1600°C (*Γράφημα 22*). Επίσης, για λόγους σύγκρισης, στα διαγράμματα περιλαμβάνονται, ξανά, οι θλιπτικές αντοχές των απλών δοκιμίων, δεδομένου ότι περιέχουν όμοιο ποσοστό γραφίτη (10%) με τα δοκίμια της τρέχουσας σειράς (9%).



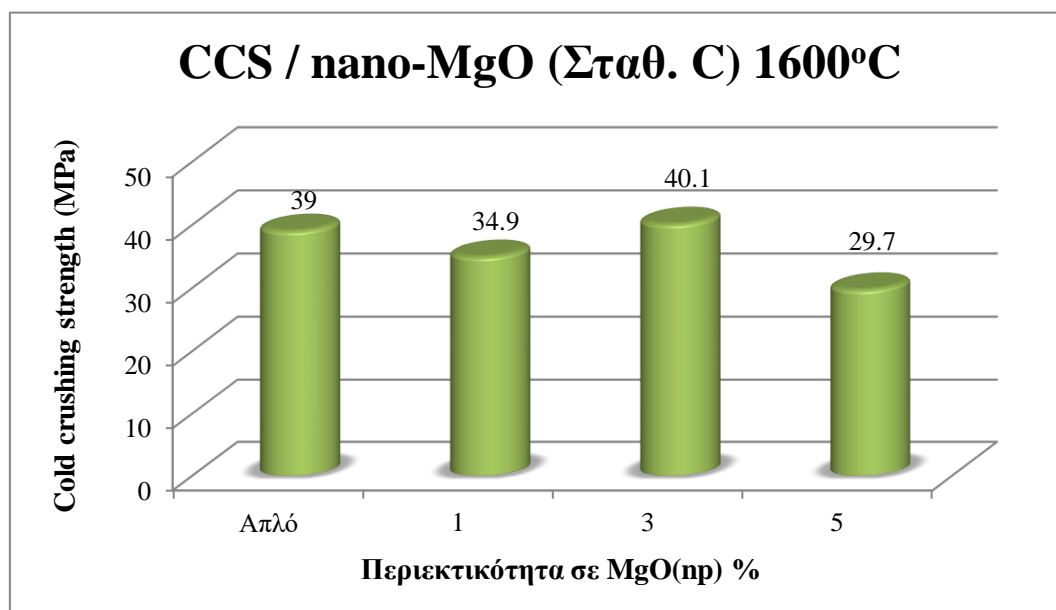
Γράφημα 20: Διάγραμμα θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων με σταθερό γραφίτη και nano-MgO (0-5%) (Πυροσυσσωμάτωση 1400°C)

Τα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1400°C επέδειξαν παρόμοιες τιμές θλιπτικής αντοχής, ανεξάρτητα από την αύξηση της περιεκτικότητας σε nano-MgO.



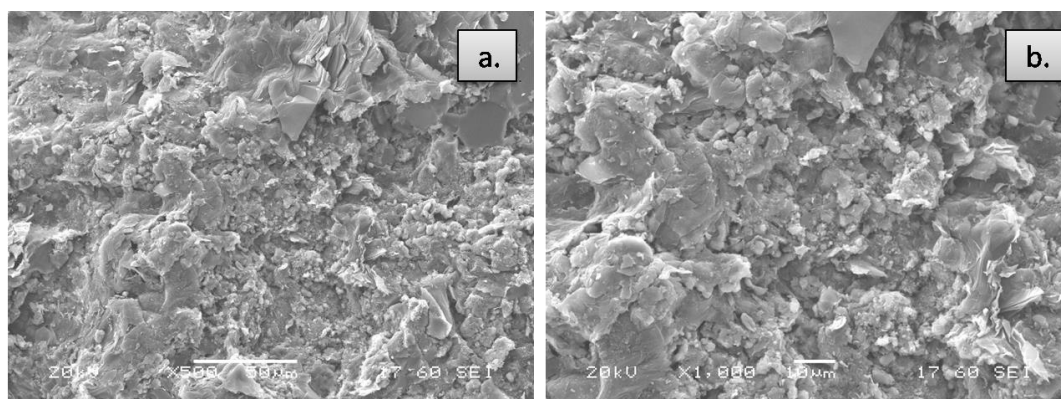
Γράφημα 21: Διάγραμμα θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων με σταθερό γραφίτη και nano-MgO (0-5%) (Πυροσυσσωμάτωση 1500°C)

Στο *Γράφημα 21* (1500 °C), οι θλιπτικές αντοχές φαίνονται βελτιωμένες με μέγιστη τη θλιπτική αντοχή του δοκιμίου με περιεκτικότητα 1% σε nano-MgO που άγγιξε τα 64,2MPa.



Γράφημα 22: Διάγραμμα θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων με σταθερό γραφίτη και nano-MgO (0-5%) (Πυροσυσσωμάτωση 1500°C)

Τα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1600°C παρουσίασαν ικανοποιητικές τιμές θλιπτικής αντοχής, παρά το γεγονός ότι είχαν μικρότερη πυκνότητα και μεγαλύτερο πορώδες από τα δοκίμια των άλλων θερμοκρασιών έψησης. Η κατάσταση αυτή μπορεί και πάλι να αποδοθεί στις ευνοϊκές συνθήκες διάχυσης της θερμοκρασίας 1600°C που, αφενός ισχυροποιούν τη διασύνδεση των κόκκων από τα πρώτα στάδια της πυροσυσσωμάτωσης, και αφετέρου ευθύνονται για την διατήρηση σημαντικού ποσοστού πορώδους, μέσω της μετακίνησής των πόρων, κατά τη διάρκεια της ταχείας μεγέθυνσης των κρυστάλλων. Όπως φαίνεται στο *Γράφημα 22*, η μέγιστη θλιπτική αντοχή της σειράς καταγράφηκε στο δοκίμιο με 3% περιεκτικότητα σε nano-MgO (40,1MPa) και η ελάχιστη στο δοκίμιο με 5% περιεκτικότητα σε nano-MgO (29,7 MPa), όπως ακριβώς συνέβη και στη σειρά των 1400°C.



Εικόνα 25: Δοκίμιο με 5% nano-MgO και σταθερό γραφίτη (9%) (Πυροσυσσωμάτωση 1600°C). a (x500), b (x1000)

Στις Εικόνες 25a. και 25b. διακρίνεται το δοκίμιο με 5% nano-MgO, το οποίο παρουσίασε τη χαμηλότερη θλιπτική αντοχή στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης των 1600°C. Με μια πρώτη ματιά, φαίνεται πως το δοκίμιο διαθέτει αξιόλογο ποσοστό πορώδους (14,8%) και απαρτίζεται από αρκετά μεγάλους κόκκους ακανόνιστου σχήματος.

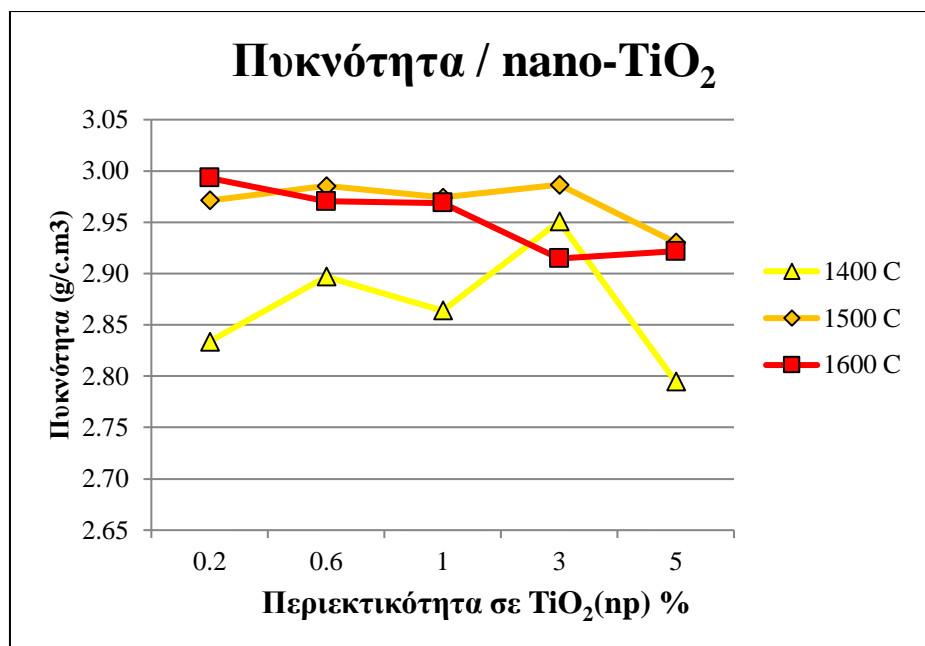
Υπενθυμίζεται ότι, το αντίστοιχο δοκίμιο της σειράς με ελαττούμενο ποσοστό γραφίτη (περιείχε 5% γραφίτη έναντι 9% εδώ) επέδειξε θλιπτική αντοχή 51,9MPa και παρεμφερές πορώδες (14,5%). Αν επιχειρήσουμε να συνεχίσουμε τη σύγκριση των θλιπτικών αντοχών στις μικρότερες περιεκτικότητες νάνο-μαγνησίας των δύο σειρών, θα διαπιστώσουμε ότι αυτές κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα. Πιο αναλυτικά, στη σειρά με ελαττούμενο ποσοστό γραφίτη καταγράφηκαν αντοχές 33,6 και 40,5MPa και στη σειρά με σταθερό ποσοστό γραφίτη 34,9 και 40,1MPa για τις περιεκτικότητες 1 και 3% nano-MgO, αντίστοιχα. Συνεπώς, η διαφοροποίηση υφίσταται μόνο στην υψηλή περιεκτικότητα νάνο-μαγνησίας (5%) και εικάζουμε πως σχετίζεται εκ νέου με το φαινόμενο μεγέθυνσης των κόκκων κατά την πυροσυσσωμάτωση. Η μεγάλη ποσότητα νάνο-υλικού ωθούσε περαιτέρω την ταχεία μεγέθυνση των κρυστάλλων, αλλά η σταθερά υψηλή περιεκτικότητα σε γραφίτη που περιέβαλλε τους κόκκους, ενδεχομένως, επέβαλλε τη μεγέθυνσή τους, μόνο, προς τις ελεύθερες κατευθύνσεις. Κατά αυτόν τον τρόπο, προέκυψαν μεγάλοι και ασύμμετροι κρύσταλλοι που, πιθανότατα, ευθύνονται για την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του συγκεκριμένου δοκιμίου.

4.4 Δοκίμια με nano-TiO₂

Η εισαγωγή νάνο-τιτανίας σε μαγνησιακά πυρίμαχα είναι μία πρακτική που έχει δοκιμαστεί από διάφορους ερευνητές. Φυσικά, κάθε πειραματική διαδικασία έχει ξεχωριστές παραμέτρους που οδηγούν σε διαφορετικά αποτελέσματα και συμπεράσματα. Παραδείγματος χάριν, στην εργασία των Ghasemi *et al.* η προσθήκη νάνο-τιτανίας έγινε μέχρι το ποσοστό του 1,5% κ.β., ο γραφίτης διατηρήθηκε σταθερός στο 12%, η μορφοποίηση έγινε με πίεση 170MPa και η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιήθηκε στους 1550°C με εναλλασσόμενους ρυθμούς ανόδου και καθόδου της θερμοκρασίας [2]. Παρά τις ουσιαστικές διαφορές που εντοπίζονται μεταξύ της παρούσας πειραματικής διαδικασίας και αυτών που αναφέρονται βιβλιογραφικά ([2],[56]), θα ήταν λογικό να περιμένουμε κάποιες από τις θετικές επιδράσεις της νάνο-τιτανίας και στα δικά μας δοκίμια. Πιο αναλυτικά, αναμέναμε:

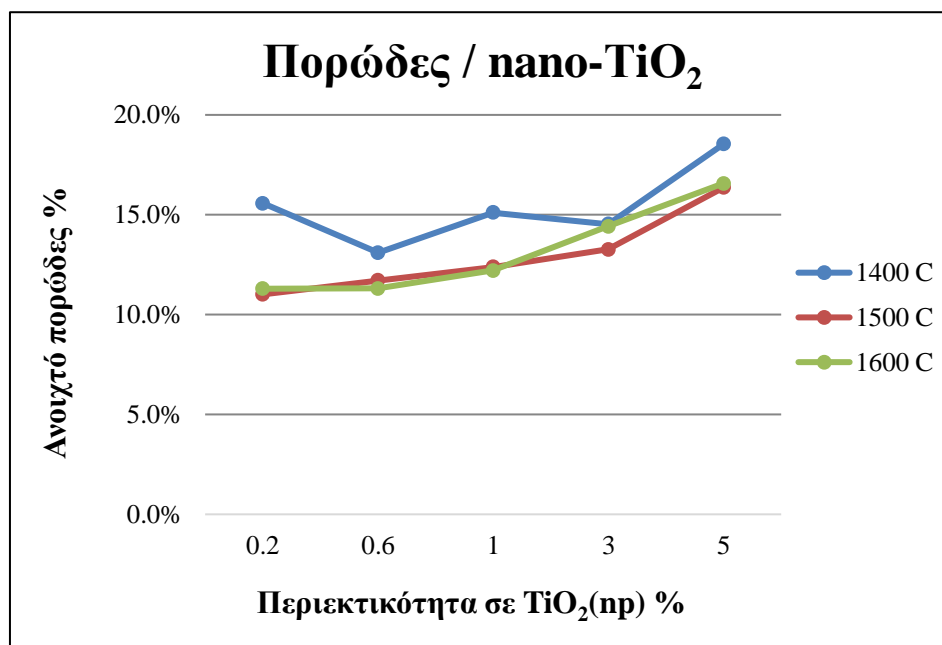
- αύξηση της πυκνότητας και ελάττωση του πορώδους [2],[56],
- βελτίωση της μέγιστης θλιπτικής αντοχής [2],[56],
- σχηματισμό καρβιδίων και νιτριδίων TiC, TiN και TiCN [2],
- σχηματισμό ενώσεων όπως: Mg₂TiO₄, CaTiO₃ [56].

Τα πειραματικά αποτελέσματα της εισαγωγής nano-TiO₂ αναλύονται παρακάτω:



Γράφημα 23: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-TiO₂

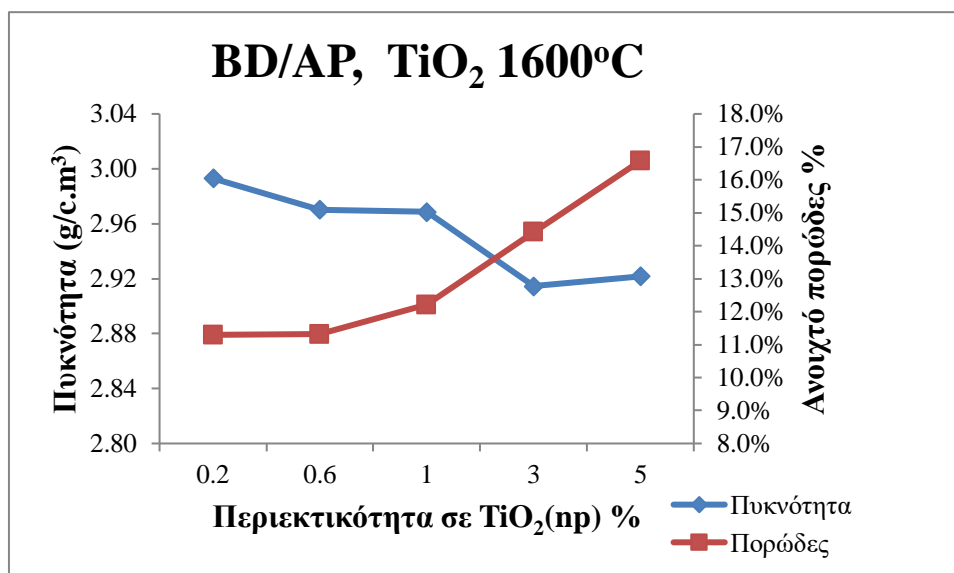
Στο Γράφημα 23 παρατηρούμε ότι οι θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης 1500 °C και 1600°C απέδωσαν δοκίμια με ιδιαίτερα υψηλή πυκνότητα. Ωστόσο, η σταδιακή αύξηση του ποσοστού νάνο-τιτανίας, φαίνεται να επηρέασε ελαφρώς αρνητικά τις τιμές της πυκνότητας, όπως συνέβη και κατά την εισαγωγή νάνο-μαγνησίας. Πορτοκαλί και κόκκινη γραμμή εκκίνησαν από πυκνότητες κοντά στα 3 g/c.m³ και κατέληξαν λίγο πάνω από τα 2,90 g/c.m³.



Γράφημα 24: Διάγραμμα πορώδους των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-TiO₂

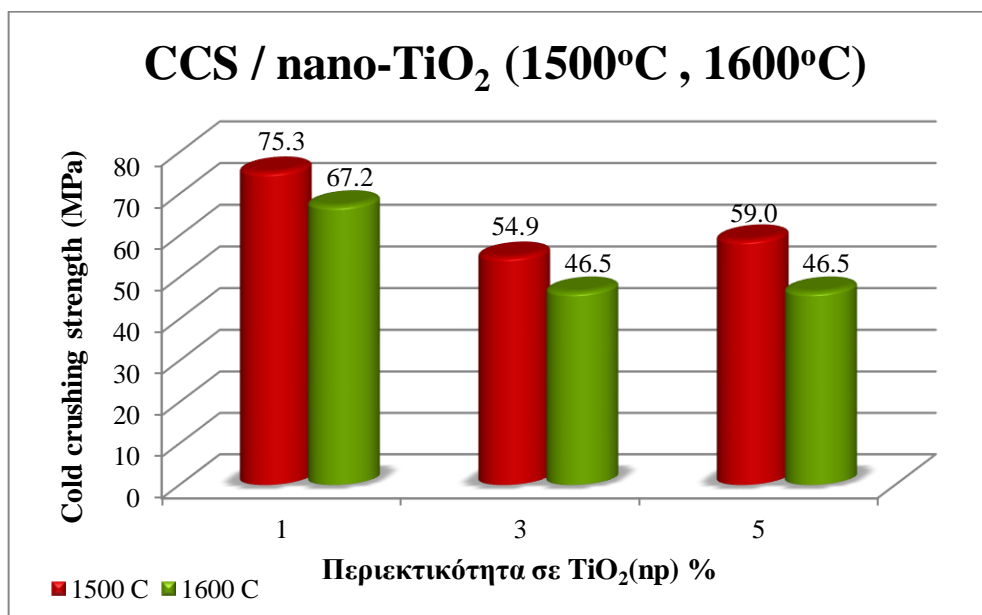
Ίδια κατάσταση επικράτησε και στις τιμές του πορώδους, οι οποίες αυξήθηκαν ταυτόχρονα με την αύξηση του ποσοστού της νάνο-τιτανίας (Γράφημα 24).

Η διαφορά σε σχέση με το διάγραμμα της πυκνότητας έγκειται στο γεγονός ότι οι ακραίες τιμές του πορώδους ξεπέρασαν το 16,5% ενώ οι αντίστοιχες ακραίες τιμές της πυκνότητας παρέμειναν σε ικανοποιητικά επίπεδα. Ως εκ τούτου, η προσθήκη νάνο-τιτανίας είχε δυσμενέστερη επίδραση στο πορώδες παρά στην πυκνότητα. Η διαπίστωση αυτή επιβεβαιώνεται και στο *Γράφημα 25*.



Γράφημα 25: Συνδυαστικό διάγραμμα πυκνότητας/πορώδους συναρτήσει της περιεκτικότητας σε nano-TiO₂ για τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης 1600°C

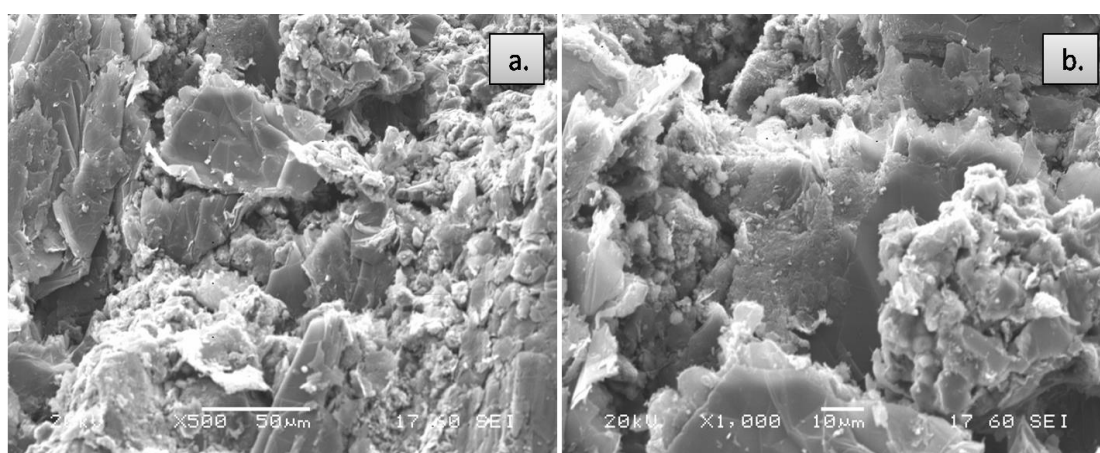
Συγκρατώντας πως αμφότερες οι υψηλές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης (1500 °C και 1600 °C) παρουσίασαν δοκίμια με εξαιρετική πυκνότητα, αποφασίστηκε να υποβληθούν όλα σε δοκιμές θλιπτικής αντοχής και τα αποτελέσματα να συγκριθούν στο *Γράφημα 26* που επισυνάπτεται παρακάτω:



Γράφημα 26: Διάγραμμα θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων με nano-TiO₂ (1-5%). Κόκκινες στήλες: Πυροσυσσωμάτωση 1500°C, Πράσινες στήλες: Πυροσυσσωμάτωση 1600°C

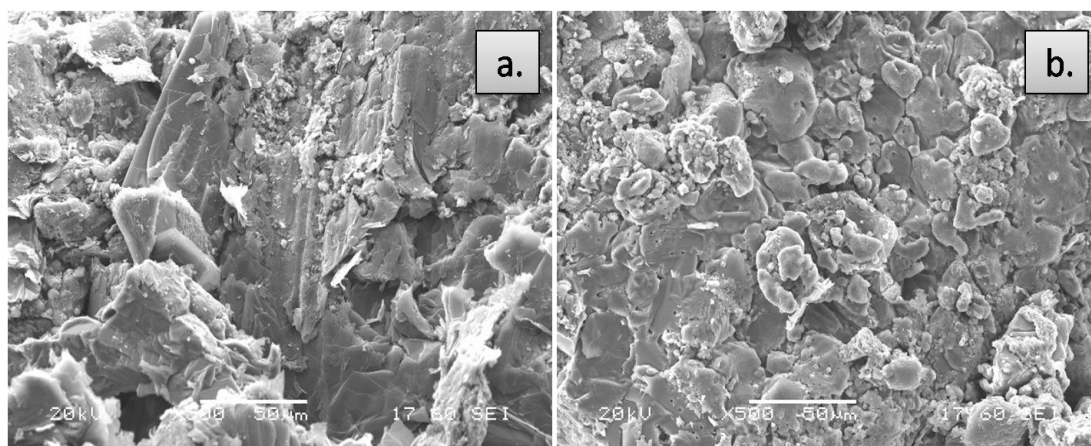
Πρώτα απ' όλα, παρατηρούμε ότι οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1500°C ήταν μεγαλύτερες από αυτές των αντίστοιχων δοκιμίων που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1600°C. Ακόμη, είναι εμφανές ότι τα δοκίμια με περιεκτικότητα 1% nano-TiO₂ παρουσίασαν την ανώτερη θλιπτική αντοχή και στις δύο θερμοκρασίες έψησης, γεγονός που καθιστά την περιεκτικότητα αυτή ως τη βέλτιστη της σειράς.

Από τις εικόνες SEM γίνεται να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τις ιδιαιτερότητες της μικροδομής που οδήγησαν σε υψηλές τιμές θλιπτικής αντοχής. Στην *Εικόνα 26* παρουσιάζεται το δοκίμιο που πυροσυσσωματώθηκε στους 1500°C με περιεκτικότητα 1% σε nano-TiO₂. Το συγκεκριμένο δοκίμιο είχε πυκνότητα 2,97 g/cm³, πορώδες 12,4% και επέδειξε τη μέγιστη θλιπτική αντοχή του πειράματος, 75,3MPa.



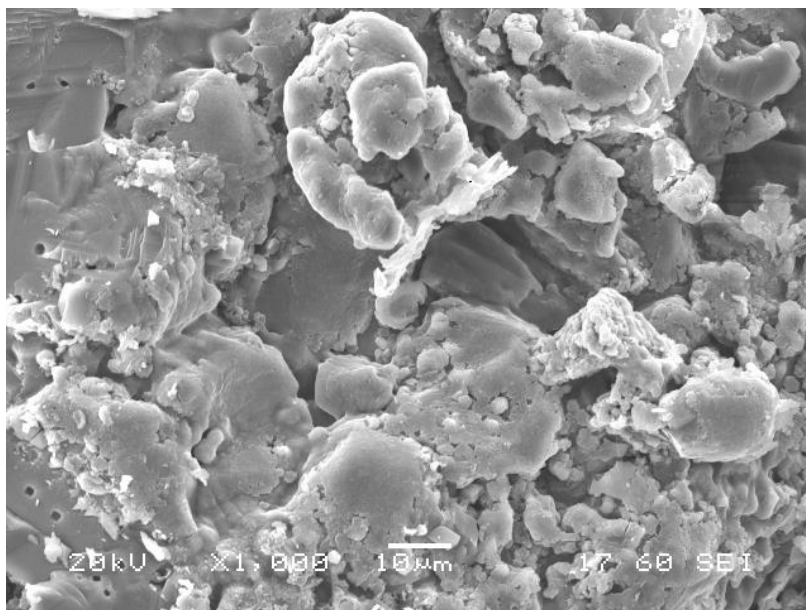
Εικόνα 26: Δοκίμιο με 1% nano-TiO₂ (Πυροσυσσωμάτωση 1500°C). a (x500), b (x1000)

Η παραπάνω μικροδομή περιέχει μικρό πλήθος πόρων και είναι αρκετά συμπαγής. Οι κόκκοι παρουσιάζουν σχετική ομοιογένεια ως προς το σχήμα, αλλά είναι αρκετά ανομοιογενείς ως προς το μέγεθος. Η κατάσταση αυτή, ενδεχομένως να ευνόησε μια πιο πυκνή διάταξή τους στο χώρο, διευκολύνοντας τη συνέχιση της διασύνδεσής τους μέχρι τα τελευταία στάδια της πυροσυσσωμάτωσης.



Εικόνα 27: Αριστερά: Δοκίμιο με 1% nano-TiO₂ (Πυροσυσσωμάτωση 1500°C), Δεξιά: Δοκίμιο με 3% nano-TiO₂ (Πυροσυσσωμάτωση 1600°C). a,b (x 500)

Στην *Εικόνα 27* επιχειρείται σύγκριση μεταξύ του προαναφερθέντος δοκιμίου και ενός δοκιμίου που πυροσυσσωματώθηκε στους 1600°C με 3% περιεκτικότητα σε nano-TiO₂ (Πορώδες 14,4%). Αρχικά, γίνεται αντιληπτό πως η πυροσυσσωμάτωση στους 1600°C σε συνδυασμό με το υψηλότερο ποσοστό νάνο-τιτανίας επέφεραν ακόμη μεγαλύτερη ομοιογένεια στο σχήμα, δίνοντας εντελώς ίσο-αξονικούς κόκκους. Η διαφορά έγκειται στην ομοιογένεια του μεγέθους που είναι εμφανής στην *Εικόνα 27b*, αλλά διακρίνεται ακόμη πιο σαφώς στην *Εικόνα 28*.



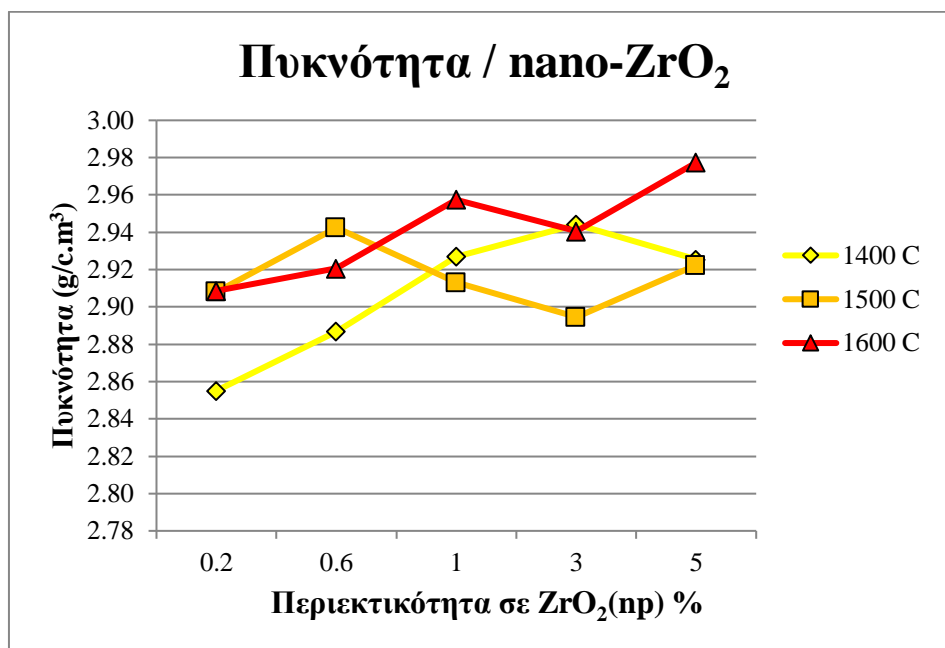
Εικόνα 28: Δοκίμιο με 3% nano-TiO₂ (Πυροσυσσωμάτωση 1600°C) (x1000)

Λαμβάνοντας υπ' όψιν όλες τις παραπάνω παρατηρήσεις, οι συνθέσεις με υψηλά ποσοστά νάνο-οξειδίου δεν έδωσαν τόσο υψηλές θλιπτικές αντοχές, όσο οι συνθέσεις του 1%, διότι αύξησαν την ταχύτητα μεγέθυνσης των κρυστάλλων και διατήρησαν σημαντικά ποσοστά πορώδους. Το βέλτιστο δοκίμιο (1% σε nano-TiO₂) προέκυψε στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης των 1500°C, παρόλο που είχε ακριβώς ίδια πυκνότητα με το αντίστοιχο δοκίμιο των 1600°C κι ελάχιστα μεγαλύτερο πορώδες (12,4% έναντι 12,2%). Μία αιτιολογία δόθηκε παραπάνω και σχετίζεται με την ανομοιογένεια του μεγέθους κόκκων που παρουσίασε. Και στις δύο θερμοκρασίες επιτεύχθηκε ισχυρή διασύνδεση, αλλά στην περίπτωση του δοκιμίου των 1500°C αυτή μάλλον συνεχίστηκε μέχρι τα τελευταία στάδια της πυροσυσσωμάτωσης, λόγω της διαθεσιμότητας μικρών κόκκων που προσέφεραν το υλικό τους στις ήδη εδραιωμένες θέσεις διασύνδεσης.

4.5 Δοκίμια με nano-ZrO₂

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 4, η εισαγωγή νάνο-ζιρκονίας στα πυρίμαχα μαγνησίας - άνθρακα έχει μελετηθεί εκτενώς, τόσο μεμονωμένα, όσο και σε συνδυασμό με άλλα ειδικά νάνο-πρόσθετα. Οι κύριες επιδράσεις της σχετίζονται με την εκμετάλλευση του

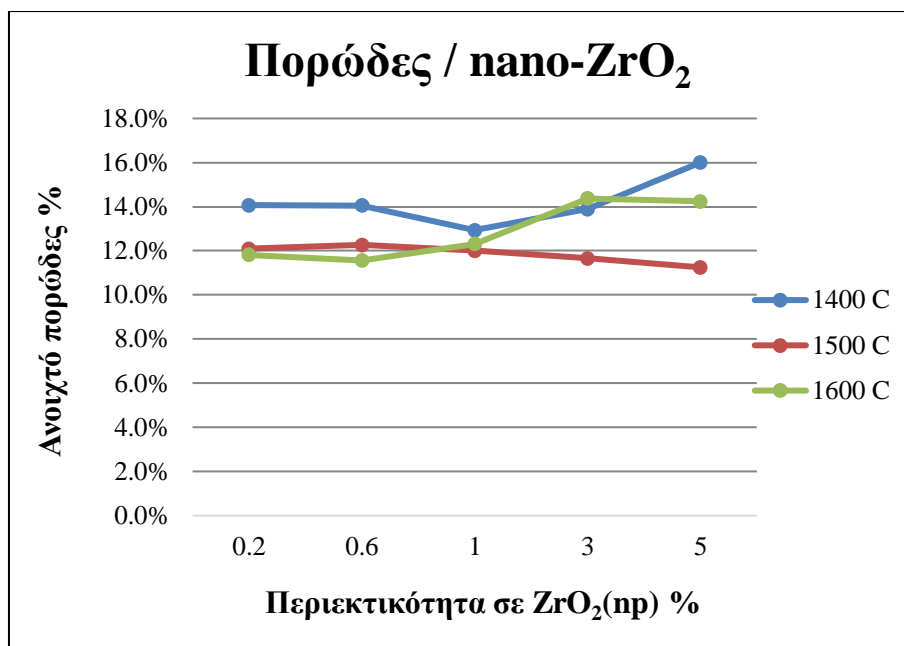
διατμησιακού μετασχηματισμού της τετραγωνικής φάσης σε μονοκλινή, την τάση των νάνο-κόκκων της για εγκατάσταση στα τριπλά σημεία της μικροδομής και το σχηματισμό ενώσεων, όπως οι CaZrO_3 και ZrSiO_4 , μετά από αντίδραση με τις προσμίξεις της μαγνησίας (CaO και SiO_2) σε υψηλές θερμοκρασίες [4],[6]. Βιβλιογραφικά, τα παραπάνω φαινόμενα βελτίωσαν την πυκνότητα και την πυριμαχικότητα των δοκιμίων και παράλληλα τα έκαναν πιο ανθεκτικά έναντι της οξείδωσης, των σκωριών και των θερμικών σοκ [4],[6].



Γράφημα 27: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-ZrO₂

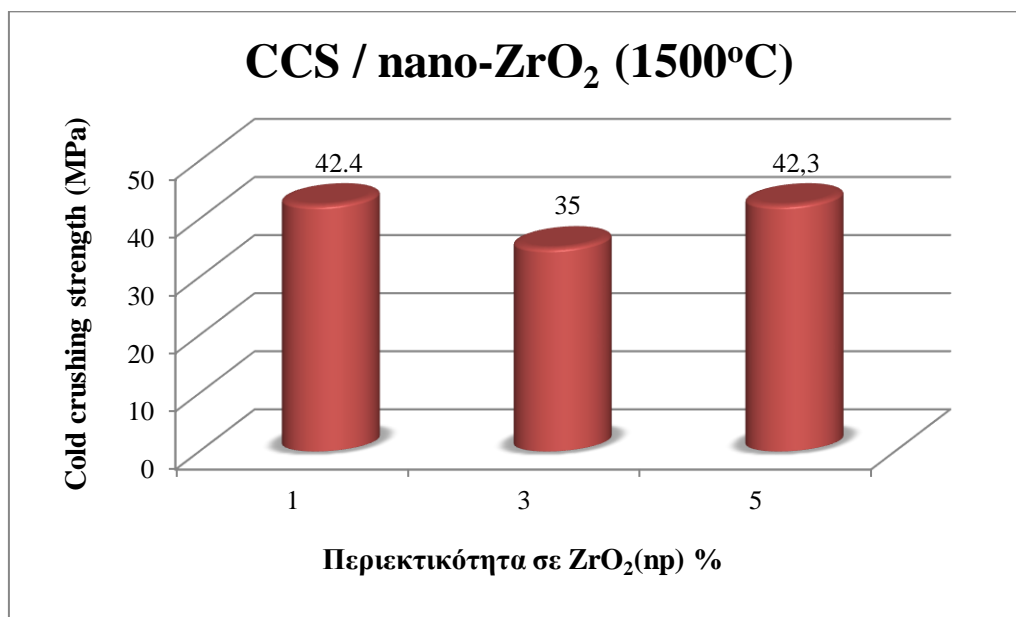
Από το *Γράφημα 27* για την πυκνότητα των δοκιμίων με nano-ZrO₂ εξάγονται πολλά χρήσιμα συμπεράσματα. Σε πρώτη φάση, παρατηρείται ότι η πλειοψηφία των τιμών πυκνότητας ξεπερνά τα 2,90 g/c.m³ και στο σύνολο αυτό συμπεριλαμβάνονται δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν, μόλις, στους 1400°C. Επιπροσθέτως, βλέπουμε για πρώτη φορά ανοδική τάση στις τιμές της πυκνότητας (κίτρινη και κόκκινη γραμμή) παράλληλα με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νάνο-υλικό. Με βάση την τελευταία επισήμανση συμπεραίνουμε ότι η nano-ZrO₂ είναι το μόνο οξείδιο, του οποίου η σταδιακή αύξηση, επηρεάζει θετικά την πυκνότητα. Όσον αφορά στις θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης, προκύπτει ότι στους 1600°C παρελήφθησαν τα δοκίμια με τις ανώτερες τιμές πυκνότητας. Η γραμμή των 1500°C είναι αρκετά σταθερή γύρω από το εύρος 2,90 έως 2,95 g/c.m³ ενώ η γραμμή των 1400 °C την ξεπερνά για το διάστημα περιεκτικότητων από 1 έως 5%.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, θα ήταν αναμενόμενο τα δοκίμια της σειράς των 1600°C και 1400°C να παρουσιάσουν χαμηλότερο πορώδες από αυτά της σειράς των 1500°C. Παρά ταύτα, κάτι τέτοιο δεν συνέβη, όπως φαίνεται και στο *Γράφημα 28*, όπου η γραμμή των 1500°C βρίσκεται χαμηλότερα από όλες τις άλλες, δίνοντας τα πιο πυκνά και συμπαγή δοκίμια, κυρίως στο εύρος περιεκτικότητων από 1 έως 5%.



Γράφημα 28: Διάγραμμα πορώδους των δοκιμών συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-ZrO₂

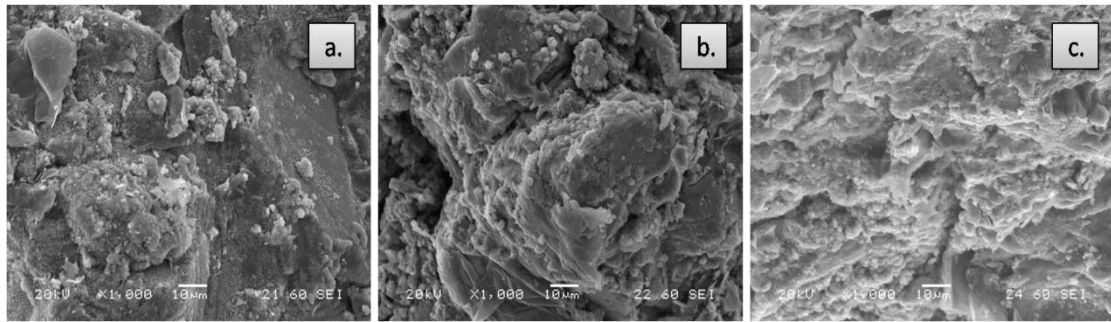
Στη συνέχεια επισυνάπτεται το διάγραμμα θλιπτικών αντοχών (Γράφημα 29) των δοκιμών που πυροσυσσωμάτωθηκαν στους 1500 °C και παρουσίασαν το βέλτιστο πορώδες.



Γράφημα 29: Διάγραμμα θλιπτικών αντοχών των δοκιμών με nano-ZrO₂ (1-5%) Πυροσυσσωμάτωση 1500°C

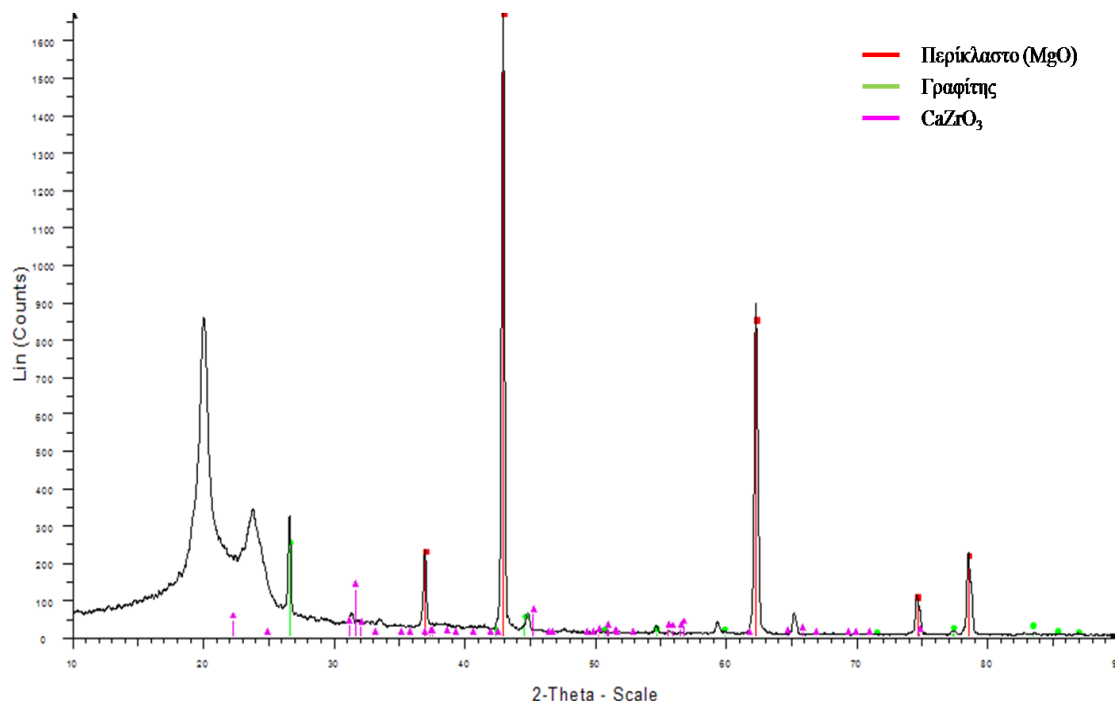
Οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμών κυμαίνονται σε όμοια επίπεδα αλλά, όπως και στην περίπτωση της νάνο-τιτανίας, η περιεκτικότητα 1% nano-ZrO₂ κατέγραψε, έστω και οριακά, την ανώτερη τιμή.

Στην Εικόνα 29 που ακολουθεί, συγκρίνεται η επίδραση των τριών διαφορετικών θερμοκρασιών πυροσυσσωμάτωσης στο πορώδες, με τη βοήθεια 3 δοκιμών που είχαν κοινή περιεκτικότητα σε νάνο-ζιρκονία (1% κ.β.).



Εικόνα 29: Δοκίμια με 1% nano-ZrO₂ με πυροσυσσωμάτωση στους 1400 °C (a.), 1500 °C (b.) και 1600 °C (c.). a,b,c (x1000)

Από τις εικόνες SEM δεν προκύπτει κάποια διαφορά στο πλήθος και στο μέγεθος των κενών, παρά τις διαφορετικές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης. Σε γενικές γραμμές, όλα τα δοκίμια φαίνονται πυκνά και συμπαγή. Με εξαίρεση την *Εικόνα 29a.* (1400°C) όπου διακρίνονται κάποιοι γωνιώδεις κόκκοι, οι υπόλοιπες εικόνες χαρακτηρίζονται από ομοιογένεια, τόσο ως προς το σχήμα (σφαιρικό - ίσο-αξονικό), όσο και ως προς το μέγεθος των κόκκων. Αποδεικνύεται, λοιπόν, πως η προσθήκη nano-ZrO₂ δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα στον περιορισμό του πορώδους, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία έψησης. Η διαπίστωση αυτή μας επιτρέπει να σκεφτούμε ότι η εισαγωγή νάνο-ζιρκονίας προσφέρει τη δυνατότητα για μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης ή για ελάττωση του χρόνου παραμονής σε αυτή, δηλαδή, ενέργειες που ελαττώνουν ουσιαστικά το κόστος παραγωγής.



Γράφημα 30: Διάγραμμα XRD δοκιμίου με 1% nano-ZrO₂ (Πυροσυσσωμάτωση 1500°C)

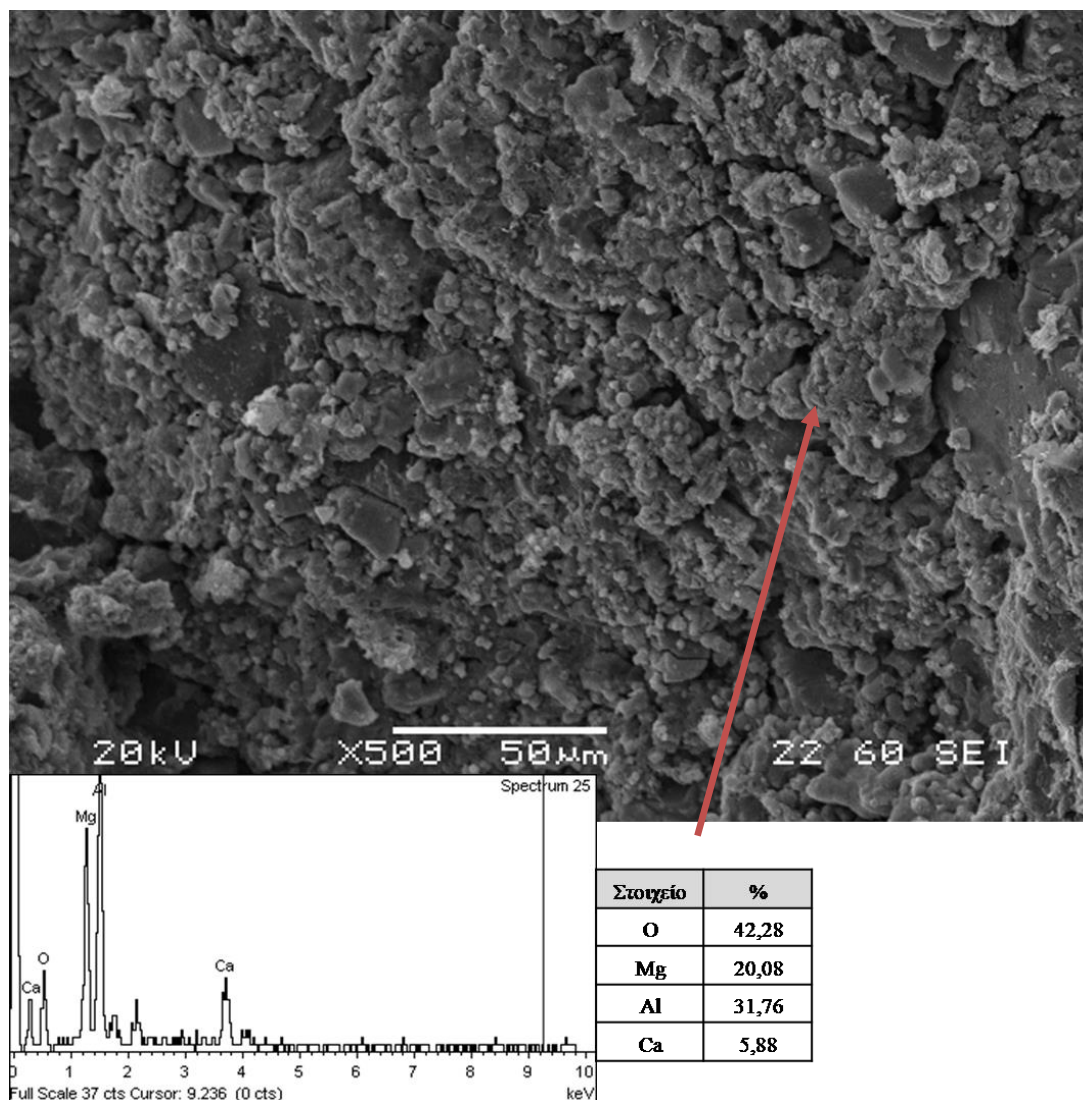
Στο *Γράφημα 30* επιβεβαιώνεται ο in situ σχηματισμός της πυρίμαχης ένωσης CaZrO₃. Παράλληλα διακρίνονται οι κορυφές της μήτρας μαγνησίας και του περιεχόμενου γραφίτη.

4.6 Δοκίμια με nano-Al₂O₃

Ένας από τους κύριους σκοπούς της εισαγωγής nano-Al₂O₃ στα πυρίμαχα μαγνησίας - άνθρακα είναι ο in-situ σχηματισμός του σπινέλιου MgAl₂O₄ [1],[3]. Η ένωση αυτή είναι χημικά σταθερή, παρουσιάζει υψηλό σημείο τήξης και ξεχωρίζει για τον ιδιαίτερα χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής. Το τελευταίο χαρακτηριστικό έρχεται σε πλήρη αντίθεση με τον υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής της μήτρας μαγνησίας και προκαλεί το σχηματισμό μικρορωγμών εντός της μικροδομής [1]. Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 3.2.4, οι μικρορωγμές βελτιώνουν τη δυσθραυστότητα και ευρύτερα τις μηχανικές ιδιότητες ενώ, ταυτόχρονα, κάνουν τις πυρίμαχες μάζες πιο ανθεκτικές στους θερμικούς αιφνιδιασμούς.

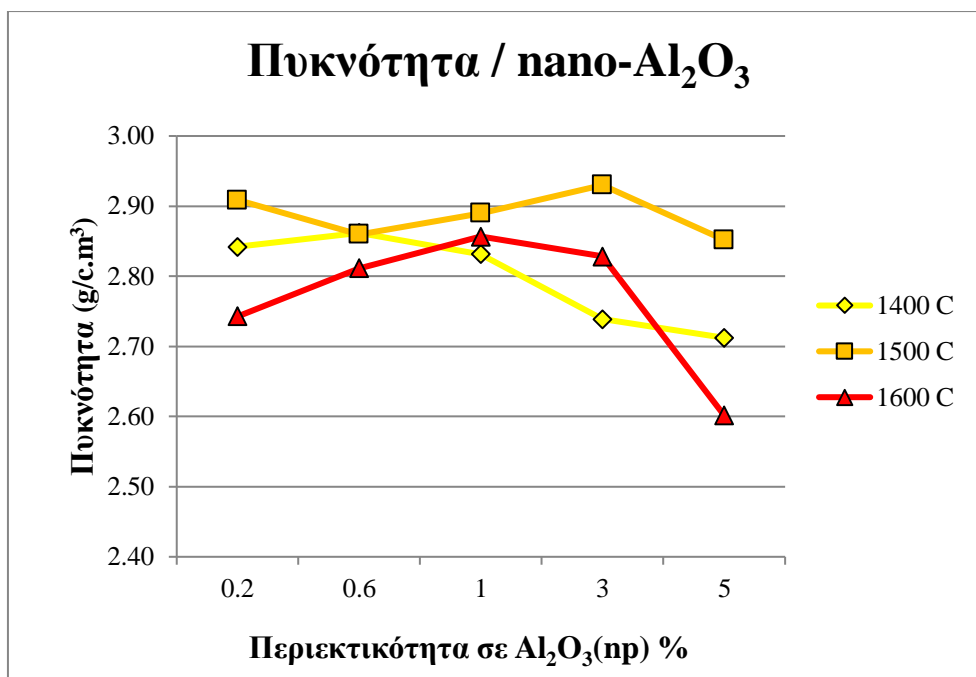
Οι συγκεκριμένες δράσεις του σπινέλιου MgAl₂O₄ έχουν σημειωθεί στα άρθρα των Gomez *et al.* [1], Ghasemi *et al.* [3] κ.α.. Επίσης, σε αρκετές μελέτες ο σπινέλιος δεν σχηματίστηκε in situ μέσω της εισαγωγής αλούμινας, αλλά εισήχθη έτοιμος σε μορφή νάνο-σκόνης, από την αρχή της πειραματικής διαδικασίας, με σκοπό να ενεργοποιήσει τα παραπάνω θετικά φαινόμενα (π.χ στην εργασία της R. Das [8]). Ωστόσο, στο άρθρο των Gomez *et al.* αναφέρεται και μία αρνητική επίδραση του σπινέλιου. Σε υψηλές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης οι κρύσταλλοι MgAl₂O₄ μεγεθύνονται υπερβολικά, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ανησυχητικά το πλήθος και το μέγεθος των ρωγμών που προκύπτουν [1].

Στην *Εικόνα 30* επισυνάπτεται σημειακή χημική ανάλυση που επιβεβαιώνει την παρουσία σπινέλιου MgAl₂O₄ σε δοκίμιο με περιεκτικότητα 5% σε nano-Al₂O₃, το οποίο πυροσυσσωματώθηκε στους 1500 °C.

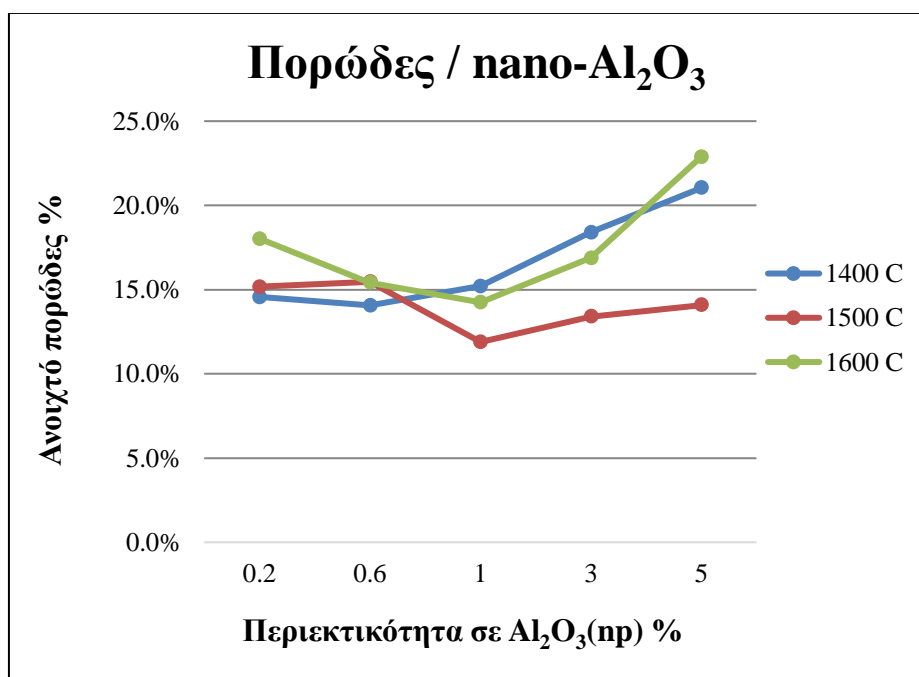


Εικόνα 30: Δοκίμιο με 5% nano- Al_2O_3 (Πυροσυσσωμάτωση 1500°C), EDS για τον σπινέλιο MgAl_2O_4

Στην εργασία των Gomez *et al.* τις μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας παρουσίασαν τα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1600°C . Στην παρούσα πειραματική διαδικασία, όμως, η σειρά δοκιμών των 1600°C (κόκκινη γραμμή) βρίσκεται για μεγάλα διαστήματα κάτω από τα δοκίμια των υπόλοιπων θερμοκρασιών πυροσυσσωμάτωσης. Εκτός αυτού, στο *Γράφημα 31* μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι κάθε θερμοκρασία έψησης παρουσιάζει διαφορετική τάση σε σχέση με την άνοδο του ποσοστού nano- Al_2O_3 . Πιο αναλυτικά, για θερμοκρασία έψησης 1400°C , η πυκνότητα φαίνεται να ελαττώνεται, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε nano- Al_2O_3 (κίτρινη γραμμή). Η γραμμή των 1500°C μοιάζει να μένει σταθερή γύρω από την τιμή των $2,90 \text{ g/c.m}^3$ και η γραμμή των 1600°C παρουσιάζει ανοδική τάση μέχρι την απότομη πτώση στην περιεκτικότητα 5%. Μια πιο σαφή εικόνα, σχετικά με το πόσο συμπαγή ήταν τα δοκίμια, δίνει το διάγραμμα του πορώδους (*Γράφημα 32*).



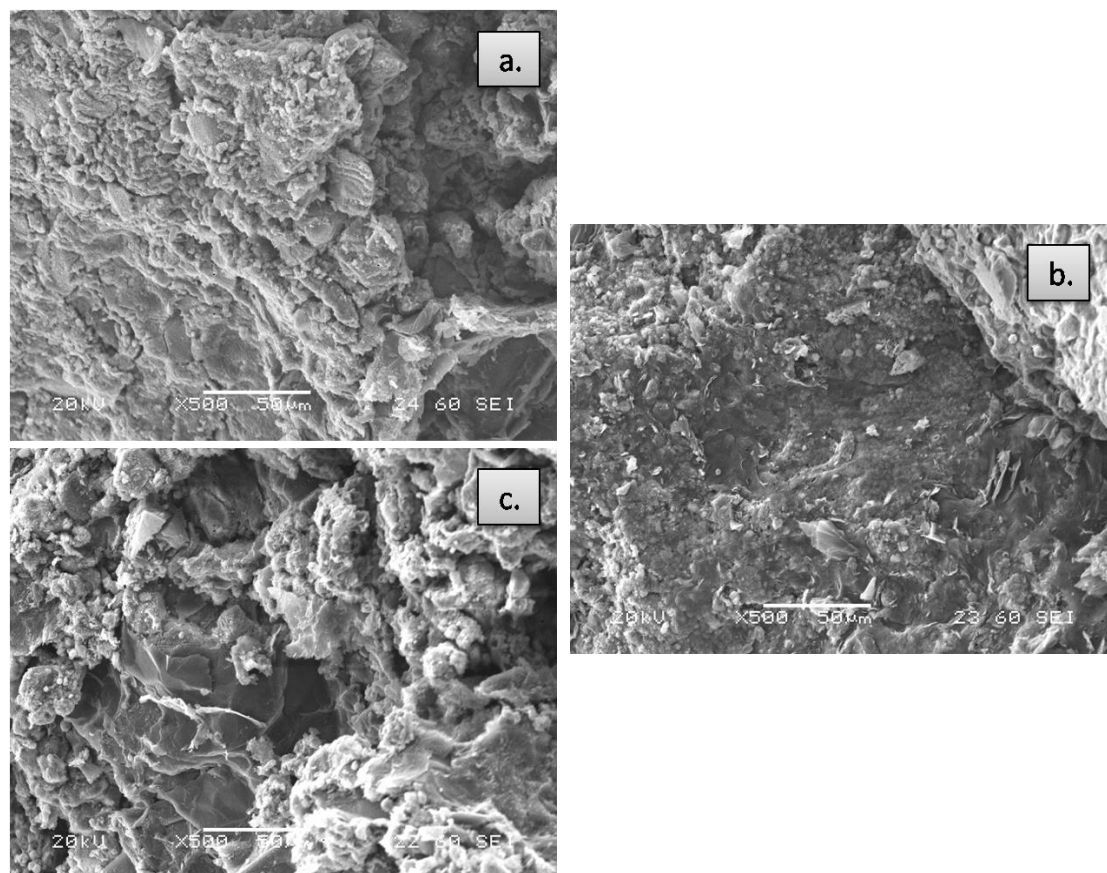
Γράφημα 31: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-Al₂O₃



Γράφημα 32: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμίων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε nano-Al₂O₃

Είναι προφανές, πως οι βέλτιστες τιμές πορώδους επιτεύχθηκαν στα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1500 °C. Επιπροσθέτως, διακρίνεται ότι η περιεκτικότητα 1% σε νάνο-αλούμινα ευνοεί την ελάττωση του πορώδους, αφού και οι δύο γραμμές υψηλών θερμοκρασιών έψησης (κόκκινη και πράσινη) παρουσιάζουν ελάχιστη τιμή στο συγκεκριμένο σημείο. Από τα παραπάνω διαγράμματα, διαπιστώνουμε πως η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης που επιφέρει τα καλύτερα αποτελέσματα στις φυσικές ιδιότητες των

δοκιμίων με νάνο-αλούμινα είναι αυτή των 1500°C. Το ίδιο φαίνεται να ισχύει και για τη μέγιστη θλιπτική αντοχή, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Gomez *et al.* [1].



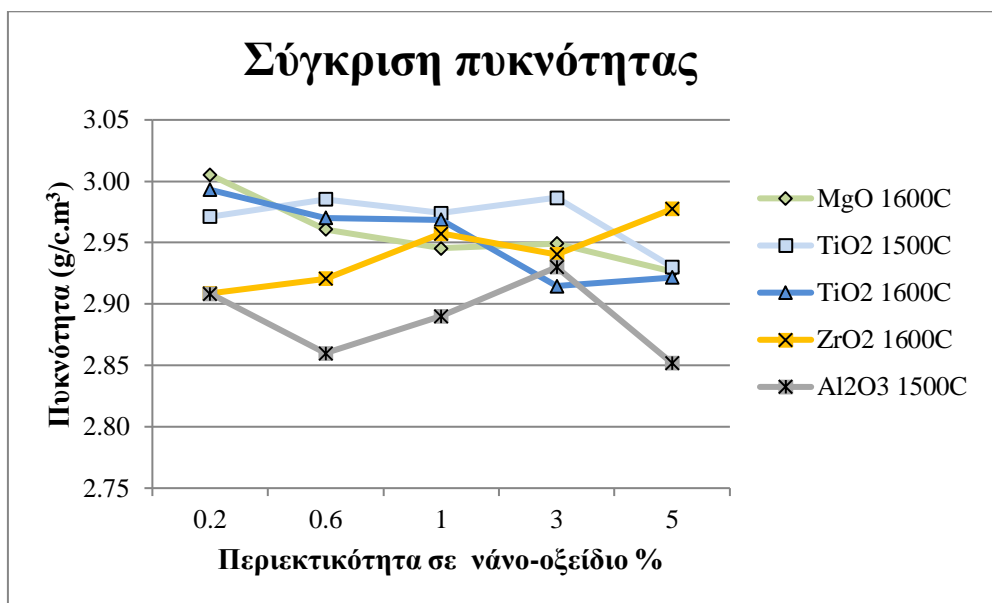
Εικόνα 31: Δοκίμια με 5% nano-Al₂O₃ με πυροσυσσωμάτωση στους 1400°C (a.), 1500°C (b.) και 1600°C (c.). a,b,c (x500)

Στην *Εικόνα 31* προβάλλονται δοκίμια με περιεκτικότητα 5% σε nano-Al₂O₃ που πυροσυσσωματώθηκαν σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες. Με μία γρήγορη ματιά, ξεχωρίζει η *Εικόνα 31b.*, στην οποία διακρίνεται η συμπαγής δομή με ελάχιστα κενά του δοκιμίου που πυροσυσσωματώθηκε στους 1500°C (πορώδες 14,1%). Από την άλλη πλευρά, στην *Εικόνα 29c.*, παρατηρούμε μεγάλους πόρους και κενά, τα οποία εναρμονίζονται πλήρως με τη μέτρηση του πορώδους του συγκεκριμένου δοκιμίου (22,9%). Ακόμη, είναι ξεκάθαρο πως η μικροδομή των 1600 °C διαθέτει τους μεγαλύτερους και σφαιρικότερους κόκκους που, όμως, απέχουν πολύ μεταξύ τους. Αντίθετα, η μικροδομή της *Εικόνας 29a.* που προέκυψε από πυροσυσσωμάτωση στους 1400 °C διαθέτει κατά βάση μικρούς και ασύμμετρους κόκκους ενώ παρουσίασε πορώδες 21%.

4.7 Σύγκριση των σειρών

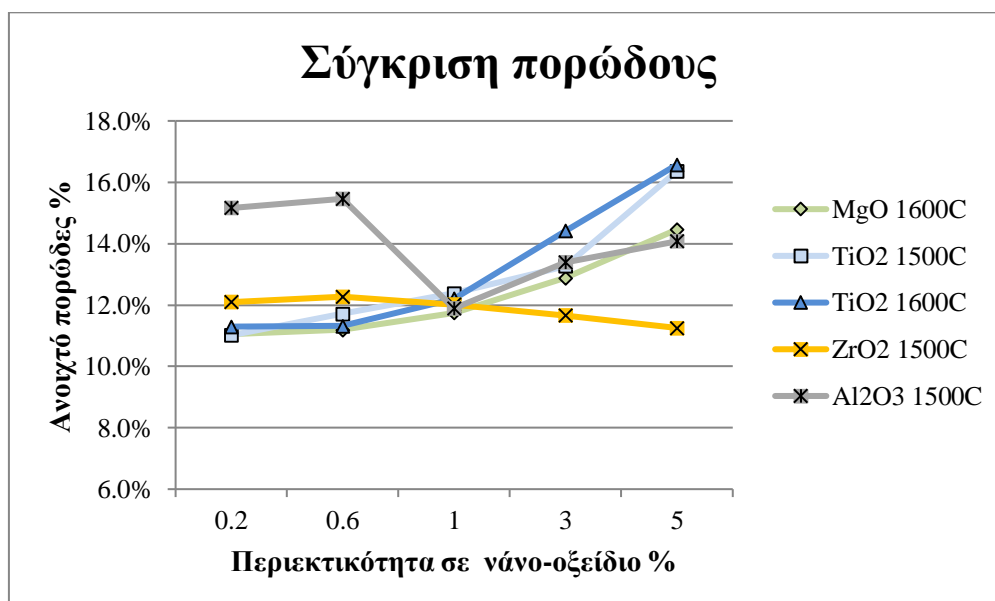
Στο παρόν υποκεφάλαιο επιχειρείται μία σύγκριση των καλύτερων σειρών δοκιμίων από κάθε νάνο-οξείδιο, όπως αυτές επιλέχθηκαν με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα. Επιπλέον, συμπεριλαμβάνονται συγκρίσεις μεταξύ βέλτιστων δοκιμίων, με την προϋπόθεση ότι αυτά

διαθέτουν κοινή σύσταση (ίδια περιεκτικότητα σε νάνο-οξείδιο και ίδια περιεκτικότητα σε γραφίτη).



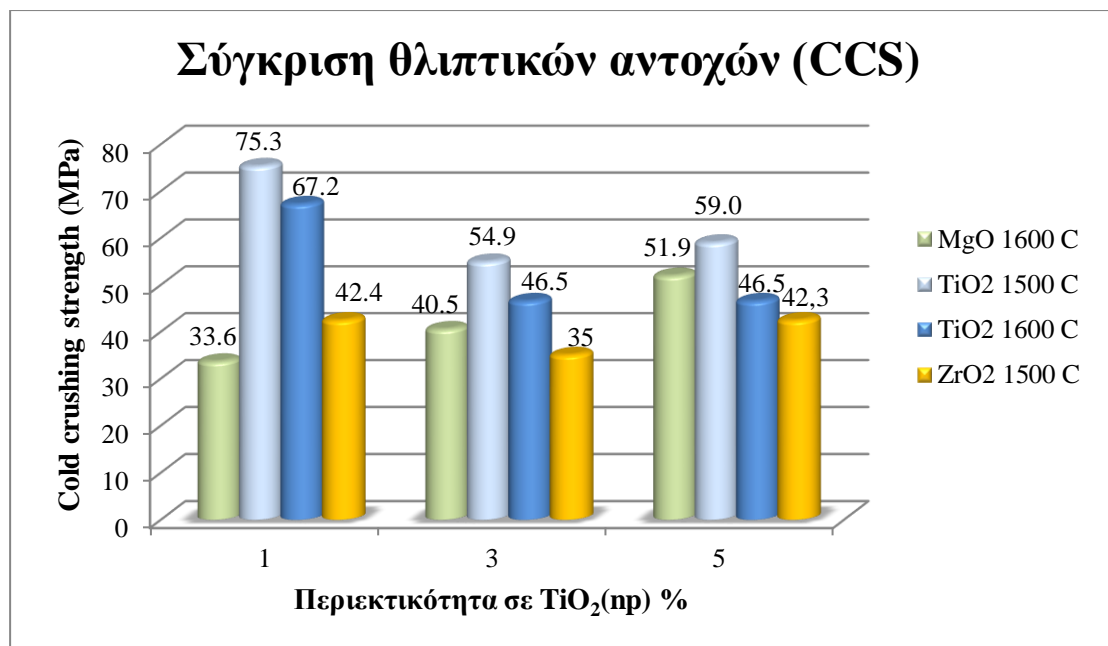
Γράφημα 33: Διάγραμμα σύγκρισης πυκνότητας μεταξύ των βέλτιστων σειρών δοκιμών συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νάνο-οξείδιο

- Η σειρά δοκιμών ($\text{TiO}_2 \rightarrow 1500^\circ\text{C}$) είναι η βέλτιστη σειρά από άποψη πυκνότητας ενώ η σειρά ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 1500^\circ\text{C}$) είναι η χειρότερη.
- Η σειρά δοκιμών ($\text{ZrO}_2 \rightarrow 1600^\circ\text{C}$) είναι η μοναδική σειρά που παρουσιάζει ανοδική τάση στις τιμές της πυκνότητας, παράλληλα με την αύξηση του ποσοστού σε νάνο-οξείδιο.
- Οι σειρές ($\text{MgO} \rightarrow 1600^\circ\text{C}$) και ($\text{TiO}_2 \rightarrow 1600^\circ\text{C}$) κινούνται στα ίδια επίπεδα πυκνότητας και έχουν όμοια πτωτική τάση.



Γράφημα 34: Διάγραμμα σύγκρισης πυκνότητας μεταξύ των βέλτιστων σειρών δοκιμών συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νάνο-οξείδιο

- Για το διάστημα από 0,2 έως 1%, όλα τα δοκίμια παρουσιάζουν σταθερά χαμηλό πορώδες, κάτω από 12,5%, εκτός από τα δύο δοκίμια της σειράς ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 1500^\circ\text{C}$) με χαμηλή περιεκτικότητα.
- Για το διάστημα από 1% έως 5%, η σειρά δοκιμών ($\text{ZrO}_2 \rightarrow 1500^\circ\text{C}$) είναι η βέλτιστη ενώ η σειρά ($\text{TiO}_2 \rightarrow 1600^\circ\text{C}$) είναι η χειρότερη.
- Ακριβώς στην περιεκτικότητα 1%, οι τιμές πορώδους είναι σχεδόν ίδιες για όλες τις σειρές.
- Η σειρά ($\text{ZrO}_2 \rightarrow 1500^\circ\text{C}$) είναι η μοναδική σειρά που παρουσιάζει πτωτική τάση στις τιμές του πορώδους, παράλληλα με την αύξηση του ποσοστού σε νάνο-οξείδιο.

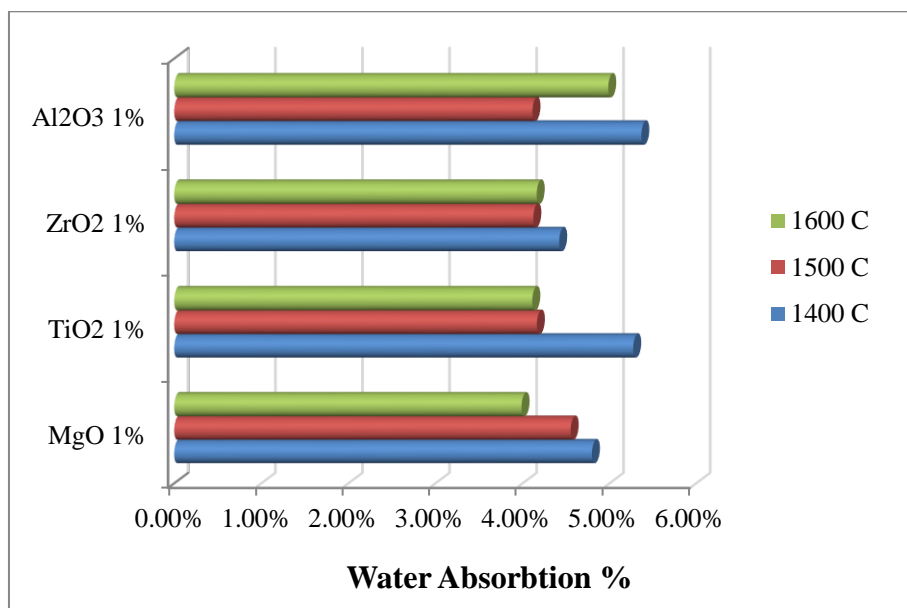


Γράφημα 35: Διάγραμμα σύγκρισης θλιπτικών αντοχών μεταξύ των βέλτιστων σειρών δοκιμών συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νάνο-οξείδιο

- Η σειρά δοκιμών ($\text{TiO}_2 \rightarrow 1500^\circ\text{C}$) είναι η βέλτιστη σειρά από άποψη θλιπτικής αντοχής και αυτό ισχύει για όλες τις περιεκτικότητες.
- Η σειρά ($\text{MgO} \rightarrow 1600^\circ\text{C}$) είναι η μοναδική σειρά που παρουσιάζει ανοδική τάση στις τιμές θλιπτικής αντοχής, παράλληλα με την αύξηση του ποσοστού σε νάνο-οξείδιο.
- Γενικά, η περιεκτικότητα 1% σε νάνο-οξείδιο ευνόησε τις τιμές θλιπτικής αντοχής για την πλειοψηφία των βέλτιστων σειρών.

Με γνώμονα το τελευταίο συμπέρασμα, κατασκευάστηκε διάγραμμα για την απορρόφηση νερού όλων των δοκιμών με περιεκτικότητα 1% σε νάνο-οξείδιο και παρατίθεται παρακάτω για λόγους σύγκρισης. Η πλειοψηφία των δοκιμών που πυροσυσσωματώθηκαν στις υψηλές θερμοκρασίες των 1500°C και 1600°C επέδειξε τιμές απορρόφησης νερού κοντά στο 4%, εκτός από το δοκίμιο νάνο-αλούμινας στους 1600°C και το δοκίμιο νάνο-μαγνησίας στους 1500°C , τα οποία απορρόφησαν παραπάνω. Αντίθετα, όλα

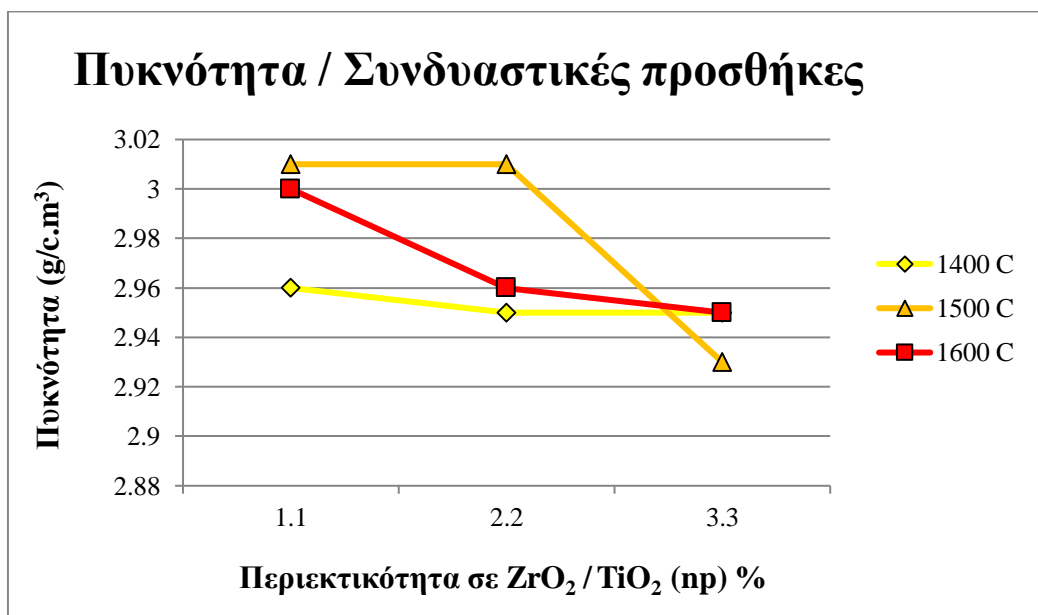
τα δοκίμια που ψήθηκαν στους 1400 °C παρουσίασαν τιμές απορρόφησης μεγαλύτερες του 4,5% και κάποια μεγαλύτερες κι από 5%.



Γράφημα 36: Σύγκριση τιμών απορρόφησης νερού για δοκίμια με 1% περιεκτικότητα σε νάνο-οξείδιο

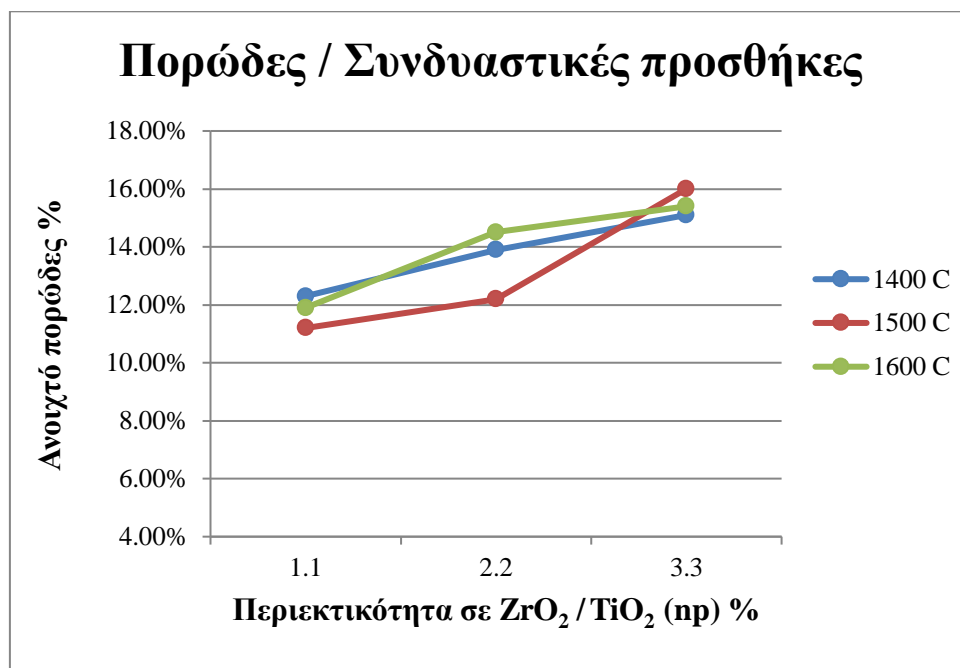
4.8 Συνδυαστικές προσθήκες TiO₂/ZrO₂

Τα συμπεράσματα του προηγούμενου υποκεφαλαίου αιτιολογούν την επιλογή για παρασκευή συνθέσεων με συνδυαστική προσθήκη νάνο-τιτανίας και νάνο-ζirkονίας. Αρχικά, η εισαγωγή νάνο-τιτανίας έδωσε τις καλύτερες σειρές από άποψη πυκνότητας και θλιπτικής αντοχής. Έπειτα, η ζirkονία ήταν το μοναδικό νάνο-οξείδιο, του οποίου η σταδιακή αύξηση βελτίωσε το πορώδες, με αποτέλεσμα να είναι η κορυφαία σειρά από την άποψη αυτή.



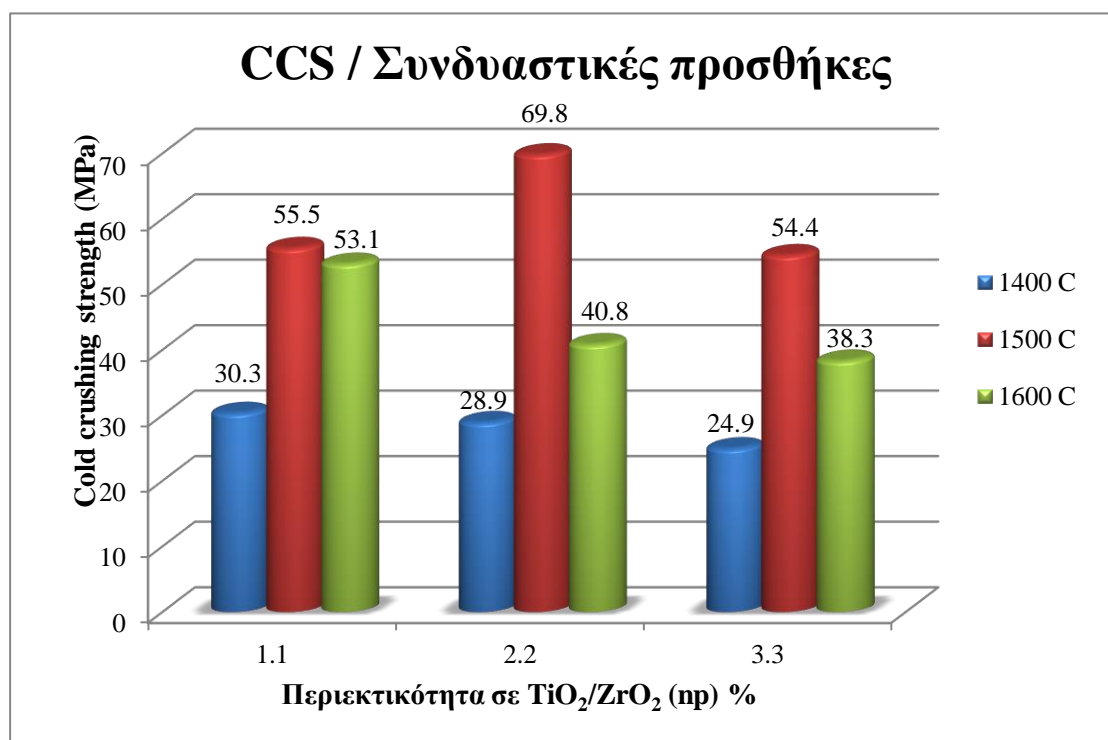
Γράφημα 37: Διάγραμμα πυκνότητας των δοκιμίων με συνδυαστική προσθήκη ZrO₂/TiO₂ συναρτήσει της περιεκτικότητας

Όπως φαίνεται στο *Γράφημα 37*, οι τιμές πυκνότητας των δοκιμών με συνδυαστική προσθήκη nano-TiO₂/ nano-ZrO₂ ήταν, σε γενικές γραμμές, ανώτερες από 2,95 g/c.m³.



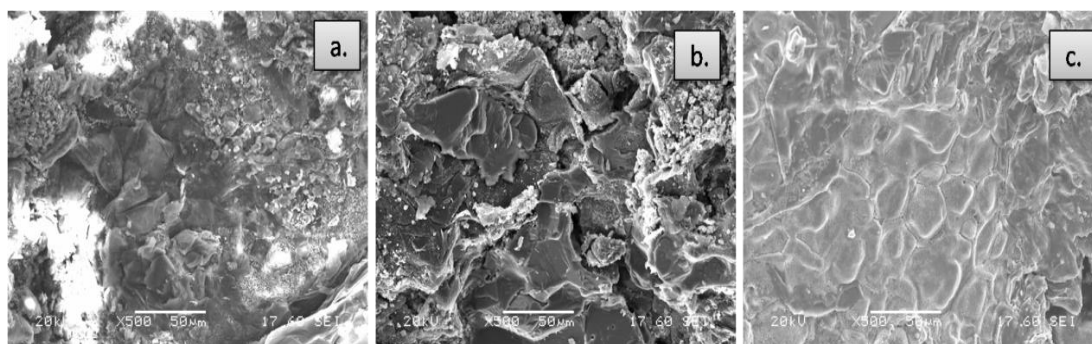
Γράφημα 38: Διάγραμμα πορώδους των δοκιμών με συνδυαστική προσθήκη ZrO₂/ TiO₂ συναρτήσει της περιεκτικότητας

Καλή εικόνα επικράτησε και στο πορώδες με τιμές κατά βάση χαμηλότερες από 15%. Παρά ταύτα, η σταδιακή αύξηση του συνδυαστικού ποσοστού νάνο-σκόνης οδήγησε και πάλι το πορώδες σε υψηλότερα επίπεδα.



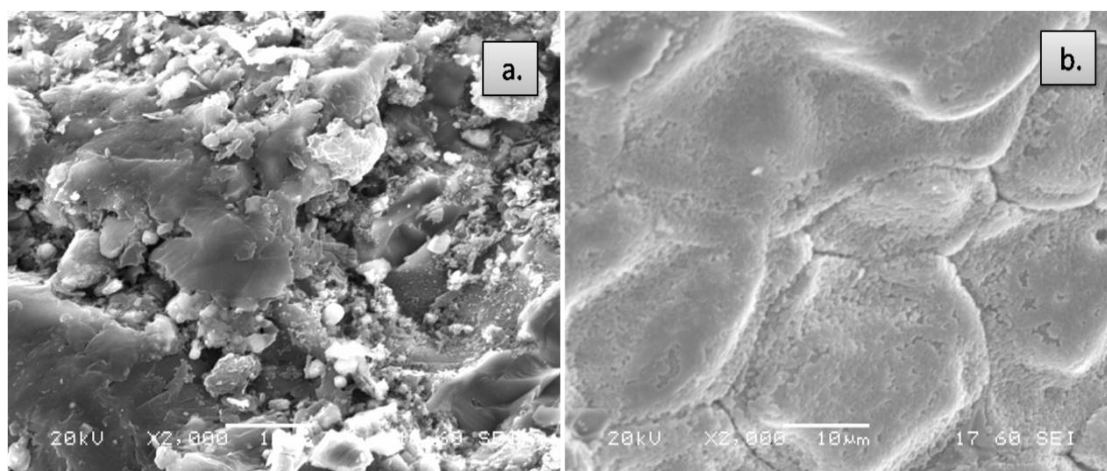
Γράφημα 39: Διάγραμμα σύγκρισης θλιπτικών αντοχών των δοκιμών με συνδυαστική προσθήκη ZrO₂/ TiO₂ συναρτήσει της περιεκτικότητας

Από το *Γράφημα 39*, όπου γίνεται σύγκριση των θλιπτικών αντοχών, προκύπτει ότι η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης των 1500°C οδήγησε σε μεγάλη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων κι αυτό αφορά τα δοκίμια όλων των περιεκτικοτήτων. Επιπλέον, παρατηρείται ότι στις σειρές των 1400 °C και 1600 °C η θλιπτική αντοχή εκκινούσε από υψηλά επίπεδα στην περιεκτικότητα 1%/1% και από κει και πέρα σταδιακά υποχωρούσε. Αντίθετα, η σειρά των 1500°C έδωσε τη μέγιστη θλιπτική αντοχή (69,8MPa) για περιεκτικότητα 2%/2% nano-TiO₂ / nano-ZrO₂.



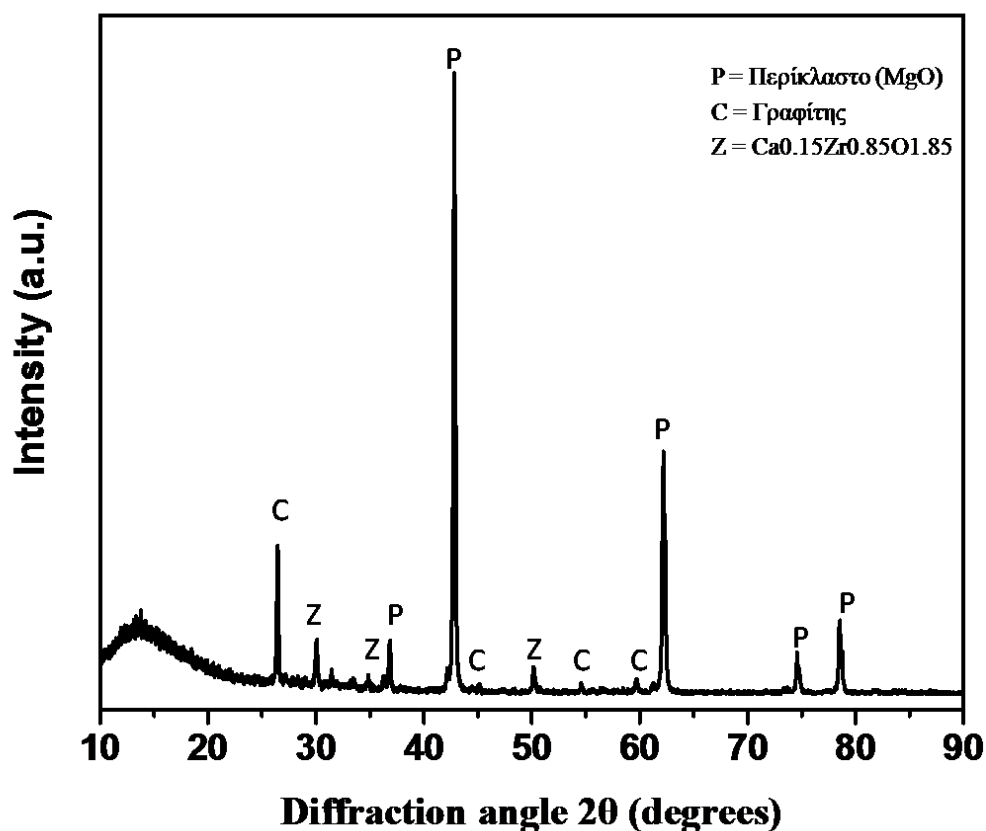
**Εικόνα 32: Δοκίμια με περιεκτικότητα 3%/3% σε nano-TiO₂ / nano-ZrO₂.
a.) Πυροσυσσωμάτωση 1400 °C (x500), b.) Πυροσυσσωμάτωση 1500 °C (x500),
c.) Πυροσυσσωμάτωση 1600 °C (x500)**

Στις *Εικόνες 32a.* και *32c.* βλέπουμε τις συμπαγείς και πυκνές δομές των δοκιμίων που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1400°C και 1600°C, αντίστοιχα. Τα δοκίμια αυτά με περιεκτικότητα 3%/3% σε nano-TiO₂ / nano-ZrO₂ είχαν πυκνότητα, ακριβώς, 2,95 g/c.m³. Παρά ταύτα, το δοκίμιο της *Εικόνας 30b.* με εμφανώς περισσότερους πόρους και πυκνότητα, μόλις, 2,86 g/c.m³ παρουσίασε μεγαλύτερη θλιπτική αντοχή από τα δύο προαναφερθέντα. Αποδεικνύεται, επομένως, για άλλη μια φορά ότι η σχέση μεταξύ πορώδους και μηχανικών ιδιοτήτων δεν είναι άμεση. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται και από εικόνες με μεγαλύτερη μεγέθυνση (x2000).



**Εικόνα 33: Δοκίμια με περιεκτικότητα 3%/3% σε nano-TiO₂ / nano-ZrO₂.
a.) Πυροσυσσωμάτωση 1500 °C (x2000), b.) Πυροσυσσωμάτωση 1600 °C (x2000)**

Υπενθυμίζεται ότι, τα δοκίμια της *Εικόνας 33* περιέχουν ίδιο ποσοστό γραφίτη (6%) και ίδια περιεκτικότητα σε νάνο-κόνεις, επομένως, η μόνη διαφορετική παράμετρος είναι η θερμοκρασία έψησης. Δεξιά διακρίνονται μεγάλοι, ίσο-αξονικοί κόκκοι, συχνά μεγαλύτεροι από 25μm, λόγω των ευνοϊκότερων συνθηκών διάχυσης. Αριστερά, το μέσο μέγεθος κόκκων είναι πολύ μικρότερο και διαμορφώνεται από ανισομεγέθεις κρυστάλλους με, γενικά, όμοιο σχήμα. Άρα, η μεγαλύτερη θλιπτική αντοχή του δοκιμίου στα αριστερά μπορεί να αποδοθεί και πάλι στην συνέχιση της διασύνδεσης κατά τα τελευταία στάδια της πυροσυσσωμάτωσης, γεγονός που δεν φαίνεται να πραγματοποιείται όταν η πυροσυσσωμάτωση διεξάγεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Γράφημα 40: Διάγραμμα XRD δοκιμίου με συνδυαστική προσθήκη τιτανίας/ζirkονίας (3%/3%) (Πυροσυσσωμάτωση 1600°C)

Στο *Γράφημα 40* διακρίνονται οι κορυφές του περίκλαστου, του γραφίτη και ενός σύνθετου οξειδίου του ζirkονίου και του ασβεστίου. Δεν προέκυψε κάποια ταυτοποίηση για ενώσεις του τιτανίου, όπως TiC, TiN και TiCN.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ❖ Τα απλά δοκίμια πρότυπης σύστασης παρουσίασαν τιμές πυκνότητας στο εύρος από 2,85 έως 2,90 g/c.m³ και πορώδες από 13,5 έως 16%. Η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης επέφερε αύξηση της μέγιστης θλιπτικής αντοχής (39MPa στους 1600°C).
- ❖ Η σειρά δοκιμών με nano-MgO, στην οποία η περιεκτικότητα σε γραφίτη διατηρήθηκε σταθερή (9%), επέδειξε βέλτιστες φυσικές ιδιότητες (πυκνότητα, πορώδες, απορρόφηση νερού) για τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης των 1500°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία σημειώθηκε και η μέγιστη θλιπτική αντοχή (64,2MPa) σε δοκίμιο με ποσοστό nano-MgO 1%. Εντούτοις, ο μέσος όρος θλιπτικής αντοχής των υπόλοιπων δοκιμών ήταν 33,6 MPa.
- ❖ Στη σειρά δοκιμών με nano-MgO και μεταβαλλόμενο ποσοστό γραφίτη, οι βέλτιστες φυσικές ιδιότητες προέκυψαν στα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1600°C. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε nano-MgO προκάλεσε σημαντική αύξηση του πορώδους και για τις τρεις θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης.
- ❖ Στη σειρά δοκιμών με nano-TiO₂, παρατηρήθηκαν εξαιρετικές τιμές πυκνότητας (>2,95 g/c.m³) στη πλειοψηφία των δοκιμών που ψήθηκαν στους 1500 °C και 1600°C. Πιο συγκεκριμένα, τα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1500 °C παρουσίασαν τις ανώτερες τιμές πυκνότητας και θλιπτικής αντοχής από όλα τα δοκίμια του πειράματος. Το ποσοστό nano-TiO₂ που ευνόησε την βελτιστοποίηση των τιμών θλιπτικής αντοχής ήταν και πάλι το 1%.
- ❖ Η nano-ZrO₂ ήταν το μοναδικό νάνο-οξείδιο, του οποίου η σταδιακή αύξηση βελτίωσε την πυκνότητα και το πορώδες. Η θερμοκρασία έψησης των 1500°C φάνηκε να είναι η ιδανικότερη για αυτή τη σειρά με μέσο όρο θλιπτικής αντοχής κοντά στα 40MPa.
- ❖ Στη σειρά δοκιμών με nano-Al₂O₃, οι τιμές πυκνότητας κυμάνθηκαν σε χαμηλά επίπεδα (< 2,90 g/c.m³). Για άλλη μια φορά η θερμοκρασία έψησης των 1500°C φάνηκε να είναι η ιδανικότερη, δίνοντας τιμές πορώδους χαμηλότερες από 14% για περιεκτικότητες σε nano-Al₂O₃ από 1% και άνω. Στις θετικές επιδράσεις περιλαμβάνεται ο in situ σχηματισμός του σπινέλιου MgAl₂O₄.
- ❖ Στα δοκίμια με συνδυαστική προσθήκη nano-TiO₂ / nano-ZrO₂, οι τιμές πυκνότητας ήταν, σε γενικές γραμμές, μεγαλύτερες από 2,95 g/c.m³. Ξανά, η θερμοκρασία έψησης των 1500°C οδήγησε σε μεγάλη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων κι αυτό αφορά τα δοκίμια όλων των περιεκτικοτήτων (Μέσος όρος θλιπτικής αντοχής: 59,9Mpa).

6. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στις προοπτικές για περαιτέρω έρευνα μπορούν να συμπεριληφθούν οι ακόλουθες προτάσεις:

- ❖ Ανάπτυξη μαγνησιακών πυρίμαχων με ακόμη πιο περιορισμένα ποσοστά γραφίτη (low carbon and ultra low carbon MgO-C refractories) με την προοπτική βελτίωσης της πυκνότητας και κυρίως της αντίστασης στην οξείδωση που αποτελεί το σημαντικότερο μειονέκτημα των πυρίμαχων μαγνησίας-άνθρακα.
- ❖ Εισαγωγή νάνο-κόνεων μετάλλων, όπως το αλουμίνιο (Al) και το πυρίτιο (Si) με την προοπτική να οξειδώνονται αντί του περιεχόμενου άνθρακα (anti-oxidants).
- ❖ Εισαγωγή μεγαλύτερου ποσοστού συνδέτη (ρητίνη Novolac) με σκοπό την επίτευξη καλύτερης διασύνδεσης των πρώτων υλών.
- ❖ Δοκιμή της προσθήκης nano-Fe₂O₃ με προοπτική την ελάττωση της απαιτούμενης θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης και τον in situ σχηματισμό βοηθητικών φάσεων.

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 20: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων για τα απλά δοκίμια και τα δοκίμια με νάνο-μαγνησία

Κωδ. Δοκιμίου	Περιεκτικότητα & Συνθήκες Έψησης	Πυκνότητα Bulk Density (B)	Ανοιχτό Πορώδες Apparent Porosity (P)	Απορρόφηση Νερού Water Absorbtion (A)	Φαινόμενο Ειδικό Βάρος Apparent Specific Gravity (ASG)	Μέγιστη Θλιπτική Αντοχή (Mpa)
A-Θ1	Απλό, 1400°C, 4h	2,86	14,1%	4,93%	3,33	31,1
A-Θ2a	Απλό, 1500°C, 4h	2,97	10,5%	3,54%	3,32	30,8
A-Θ2b	Απλό, 1500°C, 4h	2,90	13,9%	4,79%	3,37	
A-Θ3	Απλό, 1600°C, 4h	2,85	15,9%	5,56%	3,39	39,0
ΜΑΓΝΗΣΙΑ						
M-Θ1-0,2	MgO (0,2%), 1400°C, 4h	2,86	14,5%	5,08%	3,35	
M-Θ1-0,6	MgO (0,6%), 1400°C, 4h	2,94	13,8%	4,70%	3,41	
M-Θ1-1	MgO (1%), 1400°C, 4h	2,91	14,0%	4,80%	3,38	
M-Θ1-3	MgO (3%), 1400°C, 4h	2,87	15,7%	5,47%	3,41	
M-Θ1-5	MgO (5%), 1400°C, 4h	2,77	19,1%	6,88%	3,43	
M-Θ2-0,2	MgO (0,2%), 1500°C, 4h	2,95	11,9%	4,03%	3,35	
M-Θ2-0,6	MgO (0,6%), 1500°C, 4h	2,96	12,2%	4,14%	3,37	
M-Θ2-1	MgO (1%), 1500°C, 4h	2,91	13,3%	4,55%	3,36	
M-Θ2-3	MgO (3%), 1500°C, 4h	2,94	17,8%	6,05%	3,58	
M-Θ2-5	MgO (5%), 1500°C, 4h	2,95	14,3%	4,85%	3,45	
M-Θ3-0,2	MgO (0,2%), 1600°C, 4h	3,01	11,1%	3,68%	3,38	
M-Θ3-0,6	MgO (0,6%), 1600°C, 4h	2,96	11,2%	3,78%	3,33	
M-Θ3-1	MgO (1%), 1600°C, 4h	2,95	11,7%	3,99%	3,34	33,6
M-Θ3-3	MgO (3%), 1600°C, 4h	2,95	12,9%	4,37%	3,39	40,5
M-Θ3-5	MgO (5%), 1600°C, 4h	2,93	14,5%	4,94%	3,42	51,9

Πίνακας 21: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων για τα δοκίμια με νάνο-μαγνησία και σταθερό γραφίτη (9%)

Κωδ. Δοκιμίου	Περιεκτικότητα & Συνθήκες Έψησης	Πυκνότητα Bulk Density (B)	Ανοιχτό Πορώδες Apparent Porosity (P)	Απορρόφηση Νερού Water Absorbtion (A)	Φαινόμενο Ειδικό Βάρος Apparent Specific Gravity (ASG)	Μέγιστη Θλιπτική Αντοχή (Mpa)
ΜΑΓΝΗΣΙΑ ΜΕ ΣΤΑΘΕΡΟ ΓΡΑΦΙΤΗ 9%						
ΜΓ-Θ1-1	MgO (1%), 1400°C, 4h	2,91	12,6%	4,34%	3,33	31,5
ΜΓ-Θ1-3	MgO (3%), 1400°C, 4h	2,88	14,8%	5,14%	3,38	33,2
ΜΓ-Θ1-5	MgO (5%), 1400°C, 4h	2,91	13,2%	4,54%	3,35	27,3
ΜΓ-Θ2-1a	MgO (1%), 1500°C, 4h	2,99	9,8%	3,28%	3,31	64,2
ΜΓ-Θ2-1b	MgO (1%), 1500°C, 4h	2,96	11,2%	3,80%	3,33	
ΜΓ-Θ2-3a	MgO (3%), 1500°C, 4h	2,97	9,5%	3,19%	3,28	35,9
ΜΓ-Θ2-3b	MgO (3%), 1500°C, 4h	2,92	12,4%	4,25%	3,33	
ΜΓ-Θ2-5a	MgO (5%), 1500°C, 4h	2,89	12,7%	4,40%	3,31	36,3
ΜΓ-Θ2-5b	MgO (5%), 1500°C, 4h	2,85	14,5%	5,07%	3,33	
ΜΓ-Θ3-1	MgO (1%), 1600°C, 4h	2,80	17,7%	6,31%	3,40	34,9
ΜΓ-Θ3-3	MgO (3%), 1600°C, 4h	2,72	19,0%	7,00%	3,36	40,1
ΜΓ-Θ3-5	MgO (5%), 1600°C, 4h	2,83	14,8%	5,22%	3,33	29,7

Πίνακας 22: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων για τα δοκίμια με νάνο-τιτανία

Κωδ. Δοκιμίου	Περιεκτικότητα & Συνθήκες Έψησης	Πυκνότητα Bulk Density (B)	Ανοιχτό Πορώδες Apparent Porosity (P)	Απορρόφηση Νερού Water Absorbtion (A)	Φαινόμενο Ειδικό Βάρος Apparent Specific Gravity (ASG)	Μέγιστη Θλιπτική Αντοχή (Mpa)
TITANIA						
T-Θ1-0,2	TiO ₂ (0,2%), 1400°C, 4h	2,83	15,6%	5,50%	3,36	
T-Θ1-0,6	TiO ₂ (0,6%), 1400°C, 4h	2,90	13,10%	4,52%	3,33	
T-Θ1-1	TiO ₂ (1%), 1400°C, 4h	2,86	15,10%	5,27%	3,37	
T-Θ1-3	TiO ₂ (3%), 1400°C, 4h	2,95	14,53%	4,93%	3,45	
T-Θ1-5	TiO ₂ (5%), 1400°C, 4h	2,79	18,54%	6,63%	3,43	
T-Θ2-0,2	TiO ₂ (0,2%), 1500°C, 4h	2,97	11,0%	3,71%	3,34	
T-Θ2-0,6	TiO ₂ (0,6%), 1500°C, 4h	2,99	11,7%	3,92%	3,38	
T-Θ2-1	TiO ₂ (1%), 1500°C, 4h	2,97	12,4%	4,16%	3,39	75,3
T-Θ2-3	TiO ₂ (3%), 1500°C, 4h	2,99	13,3%	4,44%	3,44	54,9
T-Θ2-5	TiO ₂ (5%), 1500°C, 4h	2,93	16,4%	5,58%	3,50	59,0
T-Θ3-0,2	TiO ₂ (0,2%), 1600°C, 4h	2,99	11,3%	3,77%	3,37	
T-Θ3-0,6	TiO ₂ (0,6%), 1600°C, 4h	2,97	11,3%	3,81%	3,35	
T-Θ3-1	TiO ₂ (1%), 1600°C, 4h	2,97	12,2%	4,11%	3,38	67,2
T-Θ3-3	TiO ₂ (3%), 1600°C, 4h	2,91	14,4%	4,95%	3,41	46,5
T-Θ3-5	TiO ₂ (5%), 1600°C, 4h	2,92	16,6%	5,67%	3,50	46,5

Πίνακας 23: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων για τα δοκίμια με νάνο-ζirkονία

Κωδ. Δοκιμίου	Περιεκτικότητα & Συνθήκες Έψησης	Πυκνότητα Bulk Density (B)	Ανοιχτό Πορώδες Apparent Porosity (P)	Απορρόφηση Νερού Water Absorbtion (A)	Φαινόμενο Ειδικό Βάρος Apparent Specific Gravity (ASG)	Μέγιστη Θλιπτική Αντοχή (Mpa)
ZIPKONIA						
Z-Θ1-0,2	ZrO ₂ (0,2%), 1400°C, 4h	2,86	14,1%	4,93%	3,32	
Z-Θ1-0,6	ZrO ₂ (0,6%), 1400°C, 4h	2,89	14,1%	4,87%	3,36	
Z-Θ1-1	ZrO ₂ (1%), 1400°C, 4h	2,93	12,9%	4,42%	3,36	
Z-Θ1-3	ZrO ₂ (3%), 1400°C, 4h	2,94	13,9%	4,72%	3,42	
Z-Θ1-5	ZrO ₂ (5%), 1400°C, 4h	2,93	16,0%	5,47%	3,48	
Z-Θ2-0,2	ZrO ₂ (0,2%), 1500°C, 4h	2,91	12,1%	4,16%	3,31	
Z-Θ2-0,6	ZrO ₂ (0,6%), 1500°C, 4h	2,94	12,3%	4,17%	3,35	
Z-Θ2-1a	ZrO₂ (1%), 1500°C, 4h	2,66	19,6%	7,35%	3,31	
Z-Θ2-1b	ZrO₂ (1%), 1500°C, 4h	2,91	12,0%	4,12%	3,31	42,4
Z-Θ2-3a	ZrO₂ (3%), 1500°C, 4h	2,89	11,7%	4,03%	3,28	35,0
Z-Θ2-3b	ZrO₂ (3%), 1500°C, 4h	3,02	12,2%	4,04%	3,44	
Z-Θ2-5	ZrO ₂ (5%), 1500°C, 4h	2,92	11,3%	3,85%	3,29	42,3
Z-Θ3-0,2	ZrO ₂ (0,2%), 1600°C, 4h	2,91	11,8%	4,06%	3,30	
Z-Θ3-0,6	ZrO ₂ (0,6%), 1600°C, 4h	2,92	11,6%	3,96%	3,30	
Z-Θ3-1a	ZrO₂ (1%), 1600°C, 4h	2,96	12,3%	4,16%	3,37	
Z-Θ3-1b	ZrO₂ (1%), 1600°C, 4h	2,89	12,8%	4,42%	3,32	
Z-Θ3-3	ZrO ₂ (3%), 1600°C, 4h	2,94	14,4%	4,89%	3,43	
Z-Θ3-5	ZrO ₂ (5%), 1600°C, 4h	2,98	14,2%	4,79%	3,47	

Πίνακας 24: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων για τα δοκίμια με νάνο-αλούμινα

Κωδ. Δοκιμίου	Περιεκτικότητα & Συνθήκες Έψησης	Πυκνότητα Bulk Density (B)	Ανοιχτό Πορώδες Apparent Porosity (P)	Απορρόφηση Νερού Water Absorbtion (A)	Φαινόμενο Ειδικό Βάρος Apparent Specific Gravity (ASG)	Μέγιστη Θλιπτική Αντοχή (Mpa)
ΑΛΟΥΜΙΝΑ						
A-Θ1-0,2	Al ₂ O ₃ (0,2%), 1400°C, 4h	2,84	14,6%	5,12%	3,33	
A-Θ1-0,6	Al ₂ O ₃ (0,6%), 1400°C, 4h	2,86	14,1%	4,91%	3,33	
A-Θ1-1	Al ₂ O ₃ (1%), 1400°C, 4h	2,83	15,2%	5,37%	3,34	
A-Θ1-3	Al ₂ O ₃ (3%), 1400°C, 4h	2,74	18,4%	6,72%	3,36	
A-Θ1-5	Al ₂ O ₃ (5%), 1400°C, 4h	2,71	21,0%	7,75%	3,43	
A-Θ2-0,2	Al ₂ O ₃ (0,2%), 1500°C, 4h	2,91	15,2%	5,22%	3,43	
A-Θ2-0,6	Al ₂ O ₃ (0,6%), 1500°C, 4h	2,86	15,5%	5,41%	3,38	
A-Θ2-1	Al ₂ O ₃ (1%), 1500°C, 4h	2,89	11,9%	4,11%	3,28	
A-Θ2-3	Al ₂ O ₃ (3%), 1500°C, 4h	2,93	13,4%	4,57%	3,38	
A-Θ2-5	Al ₂ O ₃ (5%), 1500°C, 4h	2,85	14,1%	4,94%	3,32	
A-Θ3-0,2	Al ₂ O ₃ (0,2%), 1600°C, 4h	2,74	18,0%	6,57%	3,35	
A-Θ3-0,6	Al ₂ O ₃ (0,6%), 1600°C, 4h	2,81	15,4%	5,48%	3,32	
A-Θ3-1	Al ₂ O ₃ (1%), 1600°C, 4h	2,86	14,2%	4,99%	3,33	
A-Θ3-3	Al ₂ O ₃ (3%), 1600°C, 4h	2,83	16,9%	5,97%	3,40	
A-Θ3-5	Al ₂ O ₃ (5%), 1600°C, 4h	2,60	22,9%	8,80%	3,37	

Πίνακας 25: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων για τα δοκίμια με συνδυαστική προσθήκη νανο-τιτανίας/νάνο-ζirkονίας

Κωδ. Δοκιμίου	Περιεκτικότητα & Συνθήκες Έμφυσης	Πυκνότητα Bulk Density (B)	Ανοιχτό Πορώδες Apparent Porosity (P)	Απορρόφηση Νερού Water Absorbition (A)	Φαινόμενο Ειδικό Βάρος Apparent Specific Gravity (ASG)	Μέγιστη Θλιπτική Αντοχή (Mpa)
ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ - ΤΙΤΑΝΙΑΣ						
Σ-Θ1-1/1	ZrO ₂ (1%) / TiO ₂ (1%), 1400°C, 4h	2,96	12,3%	4,16%	3,38	30,3
Σ-Θ1-2/2	ZrO ₂ (2%) / TiO ₂ (2%), 1400°C, 4h	2,95	13,9%	4,71%	3,43	28,9
Σ-Θ1-3/3	ZrO ₂ (3%) / TiO ₂ (3%), 1400°C, 4h	2,95	15,1%	5,13%	3,48	24,9
Σ-Θ2-1/1	ZrO ₂ (1%) / TiO ₂ (1%), 1500°C, 4h	3,01	11,2%	3,70%	3,39	55,5
Σ-Θ2-2/2	ZrO ₂ (2%) / TiO ₂ (2%), 1500°C, 4h	3,01	12,2%	4,06%	3,43	69,8
Σ-Θ2-3/3a	ZrO₂ (3%) / TiO₂ (3%), 1500°C, 4h	2,86	17,1%	5,99%	3,45	54,4
Σ-Θ2-3/3b	ZrO₂ (3%) / TiO₂ (3%), 1500°C, 4h	2,93	16,0%	5,46%	3,49	
Σ-Θ3-1/1	ZrO ₂ (1%) / TiO ₂ (1%), 1600°C, 4h	3,00	11,9%	3,97%	3,40	53,1
Σ-Θ3-2/2	ZrO ₂ (2%) / TiO ₂ (2%), 1600°C, 4h	2,96	14,5%	4,90%	3,46	40,8
Σ-Θ3-3/3	ZrO ₂ (3%) / TiO ₂ (3%), 1600°C, 4h	2,95	15,4%	5,24%	3,49	38,3

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] C. Gómez-Rodríguez, G. A. Castillo-Rodríguez, E. A. Rodríguez-Castellanos, F. J. Vázquez-Rodríguez, J. F. López-Perales, J. A. Aguilar-Martínez, D. Fernández-González, L. V. García-Quiñonez, T. K. Das-Roy, L. F. Verdeja, “Development of an Ultra-Low Carbon MgO-Refractory Doped with α - Al_2O_3 Nanoparticles for the Steelmaking Industry: A Microstructural and Thermo-Mechanical Study”, in *Materials*, Vol. 13, No. 3, pp. 715-736, Feb, **2020**.
Available: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/3/715>
- [2] S. Ghasemi-Kahrizsangi, H. Gheisari-Dehsheikh, E. Karamian, “Impact of Titania nanoparticles addition on the microstructure and properties of MgO-C refractories”, in *Ceramics International*, Vol. 43, No. 17, pp. 15472–15477, Aug, **2017**.
Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217317923>
- [3] S. Ghasemi-Kahrizsangi, H. Gheisari-Dehsheikh, M. Boroujerdnia, “Effect of micro and nano- Al_2O_3 addition on the microstructure and properties of MgO-C refractory ceramic composite”, in *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 189, pp. 230-236, Mar, **2017**.
Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058416309804>
- [4] C. Gómez-Rodríguez, Y. A. Zarate, J. Revuelta-Acosta, L. F. Verdeja, D. Fernández-González, J. F. López-Perales, E. A. Rodríguez-Castellanos, L. V. García-Quiñonez, G. A. Castillo-Rodríguez, “Research and Development of Novel Refractory of MgO Doped with ZrO_2 Nanoparticles for Copper Slag Resistance”, in *Materials*, Vol. 14, No. 9, pp. 2227-2239, Apr, **2021**.
Available: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/9/2277>
- [5] C. Gómez-Rodríguez, T. K. Das-Roy, S. Shaji, G. A. Castillo-Rodríguez, L. V. García-Quiñonez, E. Rodríguez, J. O. González, J. A. Aguilar-Martínez, “Effect of addition of Al_2O_3 and Fe_2O_3 nanoparticles on the microstructural and physico-chemical evolution of dense magnesia composite”, in *Ceramics International*, Vol. 41, No. 6, pp. 7751-7758, Feb, **2015**.
Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215003260>
- [6] Q. Chen, T. Zhu, Y. Li, Y. Cheng, N. Liao, L. Pan, X. Liang, Q. Wang, S. Sang, “Enhanced performance of low-carbon MgO-C refractories with nano-sized ZrO_2 - Al_2O_3 composite powder”, in *Ceramics International*, Vol. 47, No. 14, pp. 20178-20186, Jul, **2021**.
Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221010671>
- [7] C. Gómez-Rodríguez, G. A. Castillo-Rodríguez, V. L. Najera, L. V. García-Quiñonez, “Study of sintering of magnesia composites with added nanoparticles oxides”, in *Journal Multidisciplinary Science*, Vol. 4, No. 11, pp. 44-54, Jun, **2017**.
Available: https://www.researchgate.net/publication/335473553_Study_of_sintering_of_magnesia_composites_with_added_nanoparticles_oxides_Estudio_de_sinterizacio_n_de_compositos_de_magnesia_con_adiciones_de_oxidos_de_nanoparticulas
- [8] R. R. Das, “Effect of micron and nano MgAl_2O_4 spinel addition on the properties of magnesia-carbon refractories” Master’s Thesis, National Institute of Technology Rourkela, Rourkela, India, 25 October **2010**.
Available: http://ethesis.nitrkl.ac.in/2880/1/Rashmi_MTechRThesis_607CR001.pdf
- [9] Azhari, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, “Effect of nano iron oxide as an additive on phase and microstructural evolution of Mag-Chrome refractory matrix”, in *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, No. 13, pp. 2679-2684, Oct, **2009**.
Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221909001472>
- [10] Z. Huizhong, W. Jianxiu, “Influence of nano- Fe_2O_3 on sintering and mechanical property of magnesia-chrome refractories”, in *Refractories*, Vol. 37, No. 5, pp. 256-258, **2003**.
Available: <http://www.jmonline.org/article/doi/10.3969/j.issn.1001-1935.2003.05.003>

- [11] Ι. Δ. Κατσαβού, «Επίδραση των συνθηκών παραγωγής στις τελικές ιδιότητες πυρίμαχων υλικών», Διδακτορική διατριβή, *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών*, Αθήνα, **2012**.
Available: <https://www.didaktorika.gr/eadd/handle/10442/29184>
- [12] S. Banerjee, “Properties of refractories” on *Refractories Handbook*, C. A. Schacht, Boca Raton - Florida, CRC Press of Taylor & Francis Group, **2004**, pp. 1-5.
- [13] Α. Τσετσέκου, *ΠΥΡΙΜΑΧΑ*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, **2007**.
- [14] Χ. Φτίκος, «Πυρίμαχα Κεραμικά Οξειδία», Αποθετήριο Κάλλιπος - Open Academic Editions, **2015**, pp. 1-5.
Available: <https://repository.kallipos.gr/handle/11419/4924>
- [15] Α. Τσετσέκου, *ΚΕΡΑΜΙΚΑ*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, **2006**.
- [16] J. Poirier, “Refractory materials”, in *Ceramic Materials*, N.J.C. Ph. Boch, Editor. **2007**, ISTE Ltd: USA. p. 592.
- [17] Ε. Ρούσση, «Ανάπτυξη των συνθηκών παρασκευής κεραμικών από οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)», Διπλωματική εργασία, *Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων*, Χανιά, **2004**.
Available: <https://dias.library.tuc.gr/view/10459?locale=el>
- [18] Α. Κοντόπουλος, *Εισαγωγή στα πυρίμαχα υλικά*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, **1983**.
- [19] F. A. Cardoso, M. M. Innocentini, M. F. Miranda, F. A. Valenzuela, V. C. Pandolfelli, “Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables”, in *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, **2004**, pp.797-802.
- [20] G. Valyano, D. Ivanov, A. Krylov, N. Mindlina, “Mechanical properties and recrystallization of alumina ceramics reinforced by silicon carbide whisker”, in *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 36, **1995**, pp.135-138.
- [21] S. C. Carniglia, *Handbook of industrial refractories technology*, Noyes Publishing, U.S.A, **1992**.
- [22] L. K. Suk-Joong, *Sintering*, Elsevier, Oxford, **2005**.
- [23] M. A. Shand, *THE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MAGNESIA*, Wiley Interscience, New Jersey, **2006**.
- [24] Σ. Γ. Σαββίδης, *Βασικές Αρχές και Εφαρμογές Ορυκτολογίας*, Εκδόσεις Αλέξανδρος ΙΚΕ, Κοζάνη, **2014**.
- [25] R. A. Landy, “Magnesia Refractories” on *Refractories Handbook*, C. A. Schacht, Boca Raton - Florida, CRC Press of Taylor & Francis Group, **2004**, pp. 109-113.
- [26] G. Wu, W. Yan, S. Schafföner, Y. Dai, B. Han, T. Li, S. Ma, N. Li, G. Li, “A comparative study on the microstructures and mechanical properties of a dense and a lightweight magnesia refractories” in *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 796, **2019**, pp. 131-137.
Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838819317281>
- [27] “The discovery of zirconium” in *the official website of A.R.M Co.*, Available: <https://www.refractorymetal.org/about-us/>
- [28] “Zirconium Dioxide (Zirconia): Properties, Production and Applications”, Available: <https://matmatch.com/learn/material/zirconium-dioxide-zirconia>
- [29] “Zirconium”, Available: <http://www.madehow.com/Volume-1/Zirconium.html>
- [30] D. Michaud, (2018, April 16), “Making Zirconia by Zirconium Chlorination” in *911 Metallurgist*,
Available: <https://www.911metallurgist.com/making-zirconia/>
- [31] G. Saravanan, V. Vishwakarma, A.M. Kamalan, “Biocompatible Zirconia-Coated 316 stainless steel with anticorrosive behavior for biomedical application” in *Ceramics International*, vol. 44, **2018**, pp. 9780-9786.
- [32] Φ. Δ. Πετρακλή, «Ανάπτυξη σύνθετων νανοδομημένων υλικών κεραμικής μήτρας με βάση την αλούμινα», Διδακτορική Διατριβή, *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών*, Αθήνα, **2017**
Available: <https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/42390?lang=el#page/16/mode/2up>.
- [33] World Aluminium: “Primary Aluminium Production”, July 21, **2014**.
Available: <http://www.world-aluminium.org/statistics/>

- [34] Available: http://www.almatis.com/media/67056/lr_applications_for_alumina_in_the_automotive_market_ca_, 2015
- [35] T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada, “Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina”, in *Journal of Materials & Chemistry*, Vol. 9, No. 2, **1999**, pp. 549-553.
- [36] M.I.F. Fernandes Macedo, C.A. Bertran, C.C. Osawa, “Kinetics of the $\gamma \rightarrow \alpha$ -alumina phase transformation by quantitative X-ray diffraction”, in *Journal of Materials Science*, Vol. 42, No. 8, **2007**, pp. 2830-2836.
- [37] M. Azar, P. Palmero, M. Lombardi, V. Garnier, L. Montanaro, G. Fantozzi, J. Chevalier, “Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina”, in *Journal of European Ceramics Society*, Vol. 28, No. 6, **2008**, pp. 1121-1128.
- [38] L. A. Zamboni, R. E. Caligaris, “Different compositions of MgO-C bricks used in ladle slag line”, in *Proc. UNITECR '97*, New Orleans, USA, pp. 765-773, **1997**.
- [39] C. G. Aneziris, D. Borzov, J. Ulbricht, “Magnesia carbon bricks-a high-duty refractory material”, in *Inter. Ceram Refract. Man.*, pp. 22-27, **2003**.
- [40] E. M. Ewais, “Carbon based refractories”, in *J. Ceram. Soc., Jpn.*, Vol. 112, pp. 517-532, **2004**.
Available: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj/112/1310/112_1310_517/pdf-char/en
- [41] G. Buchener, S. Piker, “New high performance refractories for BOF vessels”, in *Veitsch-Radex Rundschau*, Vol. 2, pp. 3-14, **1996**.
- [42] E. Ruh, “Refractories: Magnesia–Carbon Refractories, History, Development, Types and Applications”, in *International Ceramic Monographs*, Vol. 1, pp. 772-793, **1994**.
- [43] A. Figueiredo, N. Bellandi, A. Vanola, I. Zamboni, “Technological evolution of magnesia-carbon bricks for steel ladles in Argentina”, in *Iron and Steel Technology*, Vol. 1, pp. 42-47, **2004**.
- [44] S. Tjong, H. Chen, “Nanocrystalline materials and coatings”, in *Mater. Sic. Eng. Res.*, Vol. 45, pp. 1-88, **2004**.
Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X04000439?casa_token=KfRMLFxfG6oAAAAA:8eK1JK9IPIU_XdRKQIV9E5RdXN7CcqErOKbA2vFRNxmbp3bjgDtQ9F8Ah4vqDy5TWcnwSjsEQQ
- [45] T. Ochiai, “Development of refractories by applying nano-technology”, in *TARJ*, Vol. 25, pp. 4-11, **2005**.
- [46] M. Chen, C. Lu, J. Yu, “Improvement in performance of MgO-CaO refractories by addition of nano-sized ZrO₂”, in *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 27, pp. 4633-4638, **2007**.
Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221907003317?casa_token=b4dZL3X3U4sAAAAA:S4QKIV_Uj8W_sFYMPyYjWObwqVS1prp5FUwtr6bL_g9b1FELPvBTNaxVRaIn-OlsKXOjru5hQ
- [47] M. B. Berger, “The importance and testing of density / porosity / permeability / pore size for refractories”, in *The Institute of Mining and Metallurgy Refractories Conference*, South Africa, **2010**, pp. 101-116.
- [48] T. D. Terris, O. Andreau, P. Peyre, F. Adamski, I. Koutiri, “Optimization and comparison of porosity rate measurement methods of Selective Laser Melted metallic parts”, *Additive Manufacturing*, Elsevier, **2019**, Vol. 28, pp. 802-813.
- [49] Available: <https://www.twinkl.gr/teaching-wiki/archimedes-and-the-gold-crown-problem>

- [50] R. Zainab, “Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water”, ASTM: C20-00 (Reapproved 2010), Research Gate, Jul, **2019**.
- [51] Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου, «Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ - Scanning Electron Microscope with energy dispersive x-ray spectrometer (SEM-EDAX)», *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Εργαστηριακή άσκηση Σχολής Χημικών Μηχανικών*, Αθήνα.
Available: <https://www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc>
- [52] K. Ganapathi, Ch. Ashok, K. Venkateswara, Ch. Shilpa Chakra, “Structural properties of MgO Nanoparticles: Synthesized by Co-Precipitation Technique”, in *International Journal of Science & Research*, Vol. 11, **2014**, pp. 43-46.
- [53] S. Mahshid, M. Askari, M. Sasani Ghamsari, “Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution”, in *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 189, No. 1-3, **2007**, pp. 296-300.
- [54] P. Mathumba, A. T. Kuvarega, L. N. Dlamini, S. P. Malinga, “Synthesis and characterisation of titanium dioxide nanoparticles prepared within hyperbranched polyethylenimine polymer template using a modified sol–gel method”, in *Materials Letters*, Vol. 195, **2017**, pp. 172-177.
- [55] A. Kritikaki, A. Tsetsekou, “Fabrication of porous alumina ceramics from powder mixtures with sol-gel derived nano-meter alumina: Effect of mixing method”, in *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 29, **2008**, pp. 1603-1611.
- [56] E. Rodríguez, F.H. Moreno, J.A. Aguilar-Martínez, A.E. Montes-Mejía, J.J. Ruiz-Valdés, Rodrigo Puente-Ornelas, J.E. Contreras, “Effect of nano-titania (η-TiO₂) content on the mechano-physical properties of a magnesia refractory composite”, in *Ceramics International*, Vol. 42, No. 7, **2016**, pp. 8445-8452.
Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216300098?ref=pdf_download&fr=RR-2&rr=721e63293b4838db