



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας ΙΙΙ – Επιστήμη και τεχνική των υλικών

Τριδιάστατη εκτύπωση ανόργανων προσροφητικών υλικών

Διπλωματική εργασία

Αεράκη Ελένη

Επιβλέπων καθηγητής

Χαριτίδης Κωνσταντίνος

Αθήνα 2023

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Προηγμένων και Συνθέτων, Νανοϋλικών, Νανοδιεργασιών και Νανοτεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου καθώς επίσης και στον εργαστηριακό χώρο της εταιρείας BioG3D από την προπτυχιακή φοιτήτρια Αεράκη Ελένη, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Χαριτίδη Κωνσταντίνου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Χαριτίδη Κωνσταντίνο που με εμπιστεύτηκε για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας καθώς επίσης και τον υποψήφιο διδάκτορα Κωνσταντίνο Ζαφείρη για την επίβλεψη και την καθοδήγησή που μου προσέφερε. Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Βαΐα Τσιώκου, εργαζόμενη της εταιρείας BioG3D, η οποία μου μετέφερε την αγάπη της και τις γνώσεις της πάνω στην τρισδιάστατη εκτύπωση, τόσο στο πρακτικό όσο και στο σχεδιαστικό κομμάτι και με επέβλεψε σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν στην εταιρεία. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους εργαζόμενους της BioG3D και τα μέλη του εργαστηρίου Προηγμένων και Συνθέτων, Νανοϋλικών, Νανοδιεργασιών και Νανοτεχνολογίας για την άψογη συνεργασία.

Περίληψη

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη υλικών κατάλληλων για εφαρμογές απορρόφησης/προσρόφησης αερίων και πτητικών οργανικών ενώσεων ως πρώτη ύλη τριδιάστατης εκτύπωσης (3D Printing). Αξιοποιώντας τις μεθόδους τριδιάστατης εκτύπωσης συνδυαστικά με προηγμένα λειτουργικά υλικά, μπορούν να αναπτυχθούν δομές υψηλής ειδικής επιφάνειας με ενισχυμένες προσροφητικές ιδιότητες. Στα υλικά που προσροφούν αέρια, όπως το διοξείδιο του άνθρακα και τις πτητικές οργανικές ενώσεις, συγκαταλέγονται ανόργανα υλικά όπως μικροπορώδη αργυλοπυριτικά ορυκτά σε μορφή πούδρας. Με την χρήση τους σε συστήματα τριδιάστατης εκτύπωσης, μπορεί να επιτευχθεί αυξημένη προσρόφηση οφειλόμενη στην ελευθερία σχεδίασης δομών που αυξάνουν την ειδική επιφάνεια του αντικειμένου σε σχέση με συμβατικές μεθόδους ανάπτυξης, ενώ η δυνατότητα σχεδιασμού πολύπλοκων δομών μπορεί να αυξήσει το εύρος χρήσης των υλικών αυτών σε εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής θα εξεταστεί η δυνατότητα χρήσης προσροφητικών υλικών ως πρώτη ύλη για τεχνολογίες τριδιάστατης εκτύπωσης και θα μελετηθεί η λειτουργικότητά τους ως προς την ικανότητα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα με στόχο την επιλογή και την βελτιστοποίηση της καταλληλότερης μεθοδολογίας ανάπτυξης προσροφητικών δομών.

Abstract

The scope of this diploma thesis is the design and development of materials for three-dimensional printing (3D Printing), that are suitable for applications of absorption/adsorption of gases and volatile organic compounds. Structures of high specific surface area with enhanced adsorptive properties can be developed by utilizing 3D printing methods in combination with advanced functional materials. Materials with the ability to adsorb gases, such as carbon dioxide and volatile organic compounds, are usually inorganic materials such as microporous aluminosilicate powders. By using such materials in 3D printing systems, increased adsorption can be achieved due to the ability to freely design structures that increase the specific surface of the object compared to conventional development methods, while the capability of designing complex structures can increase the range of use of these materials in very demanding applications. This thesis examines the possibility of using adsorbent materials as raw materials for 3D printing technologies. The functionality of these materials in terms of carbon dioxide adsorption capacity will also be studied, with the aim of selecting and optimizing the most appropriate methodology for developing adsorbent structures.

Περιεχόμενα

Θεωρητικό μέρος	9
Κεφάλαιο 1: Τεχνολογία 3D Εκτύπωσης Εξώθησης Πάστας (Robocasting)	9
1.1 3D εκτύπωση - Βασικές αρχές λειτουργίας.....	9
1.2 Είδη τεχνολογιών 3D εκτύπωσης	9
1.3 Τεχνολογία 3D εκτύπωσης Εξώθησης Πάστας (Robocasting)	17
1.4 Σύγκριση με συμβατικές μεθόδους μορφοποίησης	18
1.5 Εφαρμογές.....	19
Κεφάλαιο 2: Ανόργανα Υλικά Τριδιάστατης Εκτύπωσης σε μορφή πούδρας.....	23
2.1 Ιδιότητες πούδρας – Χαρακτηριστικά κοκκομετρίας και κατεργασιμότητα	23
2.2 Συνδετικοί παράγοντες υγρής φάσης	23
2.3 Τεχνικές ξήρανσης και έψησης	24
Κεφάλαιο 3: Απορροφητικά/Προσροφητικά Υλικά	25
3.1 Βασικές διεργασίες ρόφησης CO ₂	25
3.2 Είδη προσροφητικών υλικών και χαρακτηριστικά ειδικής επιφάνειας	26
3.3 Μεθοδολογίες αύξησης ειδικής επιφάνειας	30
3.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού πορώδους και προσρόφησης αερίων	30
3.5 Μέθοδοι αναγέννησης για πολλαπλούς κύκλους ρόφησης.....	31
3.6 Εφαρμογές.....	31
Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού.....	32
4.1 Μορφολογική ανάλυση κόνεων.....	32
4.2 Οπτική Μικροσκοπία.....	32
4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	33
4.4 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ	33
4.5 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση.....	34
4.5 Μικροϋπολογιστική τομογραφία.....	34
4.6 Μονοαξονική θλίψη	35
Πειραματικό μέρος	36
Κεφάλαιο 5: Αξιολόγηση κατεργασιμότητας υλικών σε μορφή πούδρας για τεχνολογίες 3D εκτύπωσης	36
5.1 Πρώτες ύλες	36
5.2 Μορφολογική ανάλυση κόνεων.....	36
5.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	39
5.4 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ	42
5.5 Αξιολόγηση πολλαπλών κύκλων ρόφησης/εκρόφησης μέσω Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης.....	48

Κεφάλαιο 6: Μελέτη παραμέτρων ξήρανσης/έψησης.....	55
6.1 Παρασκευή πάστας	55
6.2 Φυσική ξήρανση.....	55
6.3 Ξήρανση.....	58
6.4 Έψηση.....	59
Κεφάλαιο 7: Χαρακτηρισμός 3D εκτυπωμένων δειγμάτων.....	61
7.1 Τριδιάστατη εκτύπωση	61
7.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού 3D εκτυπωμένων δειγμάτων.....	68
Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση.....	76
8.1 Συμπεράσματα	76
8.2 Προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση	77
Βιβλιογραφία	78

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1: Σχηματικό διάγραμμα ενός FFF εκτυπωτή [1]	10
Σχήμα 2: Σχηματικό διάγραμμα ενός SLA εκτυπωτή [2]	11
Σχήμα 3: Σχηματικό διάγραμμα ενός DLP εκτυπωτή [3].....	12
Σχήμα 4: Σχηματικό διάγραμμα ενός PBF εκτυπωτή [5].....	13
Σχήμα 5: Σχηματικό διάγραμμα ενός Material Jetting εκτυπωτή [5]	14
Σχήμα 6: Σχηματικό διάγραμμα ενός DED εκτυπωτή [7]	15
Σχήμα 7: Σχηματικό διάγραμμα ενός BJ εκτυπωτή [5]	16
Σχήμα 8: Σχηματικό διάγραμμα ενός Sheet Lamination εκτυπωτή [5].....	17
Σχήμα 9: Σχηματικό διάγραμμα ενός DIW εκτυπωτή [4].....	18
Σχήμα 10: Τρισδιάστατα εκτυπωμένο α) χέρι [15] και β) πόδι [16]	19
Σχήμα 11: α) Εκτυπωμένη οργανοειδή καρδιά [13] και β) εκτυπωμένο ανατομικό μοντέλο κεφαλής [17]	20
Σχήμα 12: 3D εκτυπωμένα μηχανικά μέρη α) αεροσκάφους [18] και β) αυτοκινήτου [19] .	20
Σχήμα 13: 3D εκτυπωμένη μακέτα που παρουσιάζει έργο αστικής ανάπλασης στο Ελληνικό Αττικής [20]	21
Σχήμα 14: 3D εκτυπωμένα αντικείμενα από εκτυπωτές οικιακής χρήσης [22]	22
Σχήμα 15: Διαφορετικές μορφές ενεργού άνθρακα [30]	27
Σχήμα 16: Λευκό Silica gel [31].....	28
Σχήμα 17: Φυσικός ζεόλιθος τύπου κλινοπτιολίθου	29
Σχήμα 18: Ενεργοποιημένη αλούμινα [31]	29
Σχήμα 19: Morphology 4 της Malvern	37
Σχήμα 20: Αριθμητική κατανομή διαμέτρου σωματιδίων με το Morphology 4	37
Σχήμα 21: Σφαιρικότητα σωματιδίων υπολογισμένη από το Morphology 4	38
Σχήμα 22: Επιμήκυνση σωματιδίων υπολογισμένη από το Morphology 4.....	39
Σχήμα 23: Phenom ProX της Thermo Fisher Scientific για ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	40

Σχήμα 24: Ανάλυση SEM σε σκόνη Μπεντονίτη με μεγέθυνση α) 150μm και β) 30 μm, Καολίνη με μεγέθυνση γ) 150 μm και δ) 30 μm και Ζεόλιθου με μεγέθυνση ε) 150 μm και στ) 30 μm.....	41
Σχήμα 25: D8 ADVANCE της Bruker για περίθλαση ακτίνων Χ.....	43
Σχήμα 26: Ακτινογράφημα σκόνης καολίνη.....	44
Σχήμα 27: Ακτινογράφημα σκόνης ζεόλιθου.....	44
Σχήμα 28: Ακτινογράφημα σκόνης μπεντονίτη.....	45
Σχήμα 29: Σύγκριση ακτινογραφημάτων σκονών καολίνη με και χωρίς έψηση βάσει του πρωτοκόλλου I.....	46
Σχήμα 30: Ακτινογράφημα σκόνης καολίνη που έχει υποστεί έψηση βάσει του πρωτοκόλλου II.....	47
Σχήμα 31: Σύγκριση ακτινογραφημάτων σκονών καολίνη με και έψηση βάσει του πρωτοκόλλου I (κόκκινο) και II (μαύρο).....	47
Σχήμα 32: Θερμογράφημα Μπεντονίτη, Καολίνη και Ζεόλιθου.....	49
Σχήμα 33: Θερμογράφημα της μείξης Καολίνη-Μπεντονίτη σε τρεις διαφορετικές αναλογίες.....	50
Σχήμα 34: Θερμογράφημα της μείξης Ζεόλιθου-Μπεντονίτη σε τρεις διαφορετικές αναλογίες.....	50
Σχήμα 35: Θερμογράφημα της μείξης Ζεόλιθου-Καολίνη σε τρεις διαφορετικές αναλογίες.....	51
Σχήμα 36: Θερμογράφημα πολλαπλών κύκλων ρόφησης για δείγματα Καολίνη, Μπεντονίτη και Ζεόλιθου.....	51
Σχήμα 37: Θερμογράφημα πολλαπλών κύκλων ρόφησης για δείγματα Ζεόλιθου-Μπεντονίτη διαφορετικών συστάσεων.....	52
Σχήμα 38: Θερμογράφημα πολλαπλών κύκλων ρόφησης για δείγματα Ζεόλιθου-Καολίνη διαφορετικών συστάσεων.....	53
Σχήμα 39: Διάμετρος κυλινδρικού δοκιμίου Καολίνη α) πριν την ξήρανση και β) μετά από φυσική ξήρανση για μία εβδομάδα.....	57
Σχήμα 40: Διάμετρος κυλινδρικού δοκιμίου Μπεντονίτη α) πριν την ξήρανση και β) μετά από φυσική ξήρανση για μία εβδομάδα.....	57
Σχήμα 41: Διάμετρος κυλινδρικού δοκιμίου Ζεόλιθου α) πριν την ξήρανση και β) μετά από φυσική ξήρανση για μία εβδομάδα.....	57
Σχήμα 42: Κυλινδρικό εκτυπωμένο δοκίμιο α) πριν και β) μετά από την έψησή του στους 800 οC για 2h με ενδιάμεση θερμοκρασία 400 °C για 2h.....	60
Σχήμα 43: Πίνακας Ελέγχου.....	61
Σχήμα 44: (α) Δεξαμενή αποθήκευσης πάστας, (β) έμβολο εξώθησης πάστας και (γ) καπάκι δεξαμενής.....	62
Σχήμα 45: (α) Κοχλίας συνδεδεμένος με τον κινητήρα και (β) ολόκληρο το σύστημα εξωθητή.....	63
Σχήμα 46: (α) Ακροφύσια διαμέτρων 1,5, 2 και 3 mm και (β) σωλήνας που συνδέει την δεξαμενή αποθήκευσης πάστας με τον εξωθητή.....	64
Σχήμα 47: Μετρήσεις πάχους εκτυπωμένων α) ευθειών β) κυματοειδών και γ) ζικ-ζακ στρώσεων με στερεοσκόπιο.....	65
Σχήμα 48: Κάτοψη εξαγωνικών δοκιμίων.....	66
Σχήμα 49: Τριδιάστατη απεικόνιση εξαγωνικών δοκιμίων.....	66
Σχήμα 50: Εκτυπωμένο δοκίμιο Ζεόλιθου με extrusion multiplier 1.....	67
Σχήμα 51: Εκτυπωμένα δοκίμια Καολίνη με extrusion multiplier 2.....	67
Σχήμα 52: Εκτυπωμένα δοκίμια Ζεόλιθου με extrusion multiplier 2.....	68
Σχήμα 53: Σχεδιασμένο (α) και εκτυπωμένο (β) κυβικό δοκίμιο διαστάσεων 50mm.....	68

Σχήμα 54: Κυβικό δοκίμιο (α) πριν και (β) μετά από μονοαξονική θλίψη	69
Σχήμα 55: Παρουσίαση της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη υπό μορφή ράβδων που το κίτρινο χρώμα αναφέρεται σε χαμηλές και το μπλε σε υψηλές θερμοκρασίες έψησης.....	70
Σχήμα 56: SKYSCAN 1272 της Burker για μικροϋπολογιστική τομογραφία	71
Σχήμα 57:: ΧΖ, ΧΥ, ΖΥ τομές (αριστερά) και η αντίστοιχη 3D απεικόνιση των τομών των επιπέδων (δεξιά) των εικόνων ανακατασκευής για τα δείγματα Ζεόλιθου-Καολίνη 90%-10% με πρωτόκολλο έψησης I	72
Σχήμα 58:: ΧΖ, ΧΥ, ΖΥ τομές (αριστερά) και η αντίστοιχη 3D απεικόνιση των τομών των επιπέδων (δεξιά) των εικόνων ανακατασκευής για τα δείγματα Ζεόλιθου-Καολίνη 90%-10% με πρωτόκολλο έψησης II	72
Σχήμα 59: Αποόνωση των φάσεων ενδιαφέροντος (κύριος όγκος δείγματος, εγκλείσματα και πορώδες) για δείγμα Ζεόλιθου-Καολίνη 90%-10% με πρωτόκολλο έψησης I και II.	73
Σχήμα 60: Τριδιάστατη απεικόνιση του πορώδους (αριστερά) και των εγκλεισμάτων (δεξιά) για δείγμα Καολίνη-Ζεόλιθου 90%-10% με πρωτόκολλο έψησης I και II.....	73
Σχήμα 61: Συγκριτικά γραφήματα κατανομής μεγέθους πόρων.....	74
Σχήμα 62: Συγκριτικά γραφήματα κατανομής μεγέθους εγκλεισμάτων.....	75

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Χημικά χαρακτηριστικά του καολίνη και του μπεντονίτη από την εταιρεία ΠΡΟΛΑΤ	36
Πίνακας 2: Μέσο μέγεθος σωματιδίων των τριών σκονών	38
Πίνακας 3: Μέση σφαιρικότητα των τριών σκονών υπολογισμένη από το Morphology	38
Πίνακας 4: Στοιχειακή ανάλυση Μπεντονίτη	42
Πίνακας 5: Στοιχειακή ανάλυση Καολίνη.....	42
Πίνακας 6: Στοιχειακή ανάλυση Ζεόλιθου	42
Πίνακας 7: Πρωτόκολλα έψησης για σκόνες καολίνη και ζεόλιθου που προορίζονται για περίθλαση ακτίνων Χ	42
Πίνακας 8: Ποσοστό μάζας που παρέμεινε μετά την θερμοβαρυμετρική ανάλυση	48
Πίνακας 9: Ποσοστιαία μεταβολή της μάζας δειγμάτων ζεόλιθο με προσμείξεις διαφορετικών αναλογιών	53
Πίνακας 10: Ποσοστιαία μεταβολή μάζας δειγμάτων ζεόλιθου με προσμείξεις διαφορετικών αναλογιών κατά την αύξηση της θερμοκρασίας στους 400 °C	54
Πίνακας 11: Αναλογία σκόνης/νερού και υγρασίας για πάστες μπεντονίτη, καολίνη και ζεόλιθου	55
Πίνακας 12: Αναλογία σκόνης/νερού και υγρασίας για πάστες Καολίνη-Μπεντονίτη, Ζεόλιθου-Καολίνη και Ζεόλιθου-Μπεντονίτη σε αναλογίες 70%-30%, 80%-20% και 90%-10%	55
Πίνακας 13: Μεταβολή μάζας κυλινδρικών δοκιμίων.....	56
Πίνακας 14: Μεταβολή διαμέτρου τριών παστών πριν και μετά από φυσική ξήρανση για μία εβδομάδα.....	58
Πίνακας 15: Μεταβολή διαστάσεων δοκιμίων Ζεόλιθου-Καολίνη 80%-20% κατά την ξήρανση στους 105 °C για 3 ώρες.....	58
Πίνακας 16: Συνθήκες έψησης.....	59
Πίνακας 17: Μεταβολή διαστάσεων δοκιμίων ζεόλιθου-Καολίνη 80%-20% μετά από διαφορετικές συνθήκες έψησης.....	59
Πίνακας 18: Συνθήκες εκτύπωσης εξαγωνικών δοκιμίων καολίνη και ζεόλιθου.....	66

Πίνακας 19: Πρωτόκολλα έψησης εκτυπωμένων κυβικών δοκιμίων διαφόρων αναλογιών ζεόλιθου-καολίνη	69
Πίνακας 20: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.....	69
Πίνακας 21: Παράμετροι σάρωσης.....	71
Πίνακας 22:Ανάλυση πορώδους για δείγματα Ζεόλιθου-Καολίνη 90%-10%.....	74

Θεωρητικό μέρος

Κεφάλαιο 1: Τεχνολογία 3D Εκτύπωσης Εξώθησης Πάστας (Robocasting)

1.1 3D εκτύπωση - Βασικές αρχές λειτουργίας

Η τριδιάστατη (3D) εκτύπωση εφευρέθηκε το 1982 από τον Chuck Hull και αποτελεί μία σύγχρονη μέθοδο κατασκευής τριδιάστατων αντικειμένων. Καλείται επίσης “προσθετική κατασκευή” λόγω του τρόπου λειτουργίας της, δηλαδή την συνεχή προσθήκη στρώσεων υλικού η μία πάνω στην άλλη. Αν και τα είδη των 3D εκτυπωτών που είναι διαθέσιμοι στην αγορά είναι πολλά, ωστόσο η αρχή λειτουργίας τους είναι κοινή. Αρχικά, απαιτείται η χρήση ψηφιακού λογισμικού (Computer-Aided Design, CAD) για την δημιουργία ενός τριδιάστατου μοντέλου που θα αποτελεί τη μορφή του αντικειμένου που πρόκειται να εκτυπωθεί. Έπειτα, το ψηφιακό σχέδιο “μεταφράζεται” σε γλώσσα κατανοητή από τον εκτυπωτή με την βοήθεια ενός προγράμματος «τεμαχισμού» (Computer-Aided Manufacturing) το οποίο χωρίζει (τεμαχίζει) το ψηφιακό σχέδιο σε στρώσεις ενώ παράλληλα δέχεται και άλλες χρήσιμες πληροφορίες για την εκτύπωση. Οι εν λόγω πληροφορίες αφορούν τις παραμέτρους με τις οποίες θα πραγματοποιηθεί η 3D εκτύπωση από τα διάφορα μέρη της διάταξης (π.χ. ταχύτητες κίνησης, ταχύτητα εκτύπωσης, θερμοκρασία κεφαλής, θερμοκρασία επιφάνειας εκτύπωσης). Τέλος, το σύνολο των πληροφοριών «μεταφράζεται» σε κώδικα που μπορεί να «αντιληφθεί» η διάταξη 3D εκτύπωσης (g-code). Ο g-κώδικας περιλαμβάνει όλες τις απαραίτητες εντολές για να εκτυπώσει το επιθυμητό αντικείμενο ενώ μετά την εκτύπωση συνήθως ακολουθεί η μετεπεξεργασία του υλικού, η οποία διαφέρει σε κάθε είδος εκτυπωτή.

Η 3D εκτύπωση αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη μέθοδο κατασκευής υλικών καθώς πλεονεκτεί συγκριτικά με τις παραδοσιακές μεθόδους τόσο στην χρονική διάρκεια όσο και στο κόστος παραγωγής, ενώ μέρα με την μέρα μελετώνται και εφαρμόζονται με επιτυχία όλο και περισσότερα.

1.2 Είδη τεχνολογιών 3D εκτύπωσης

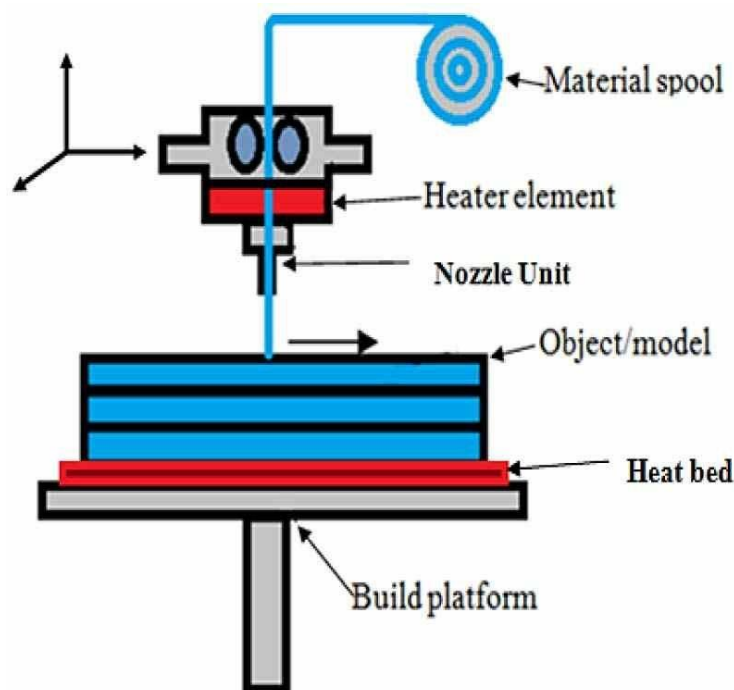
Υπάρχουν επτά είδη τεχνολογιών 3D εκτύπωσης τα οποία διαφέρουν ως προς τη μορφή του προς εκτύπωση υλικού, την διαδικασία εκτύπωσης και την μετεπεξεργασία του υλικού.

1.2.1 Εξώθηση υλικού (Material Extrusion)

Το βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι ο εξωθητής (extruder), ο οποίος συμβάλλει στην εξώθηση του υλικού μέσω ενός ακροφυσίου πάνω στην επιφάνεια εκτύπωσης. Η εκτύπωση επιτυγχάνεται με επάλληλη εναπόθεση στρώσεων (layer-by-layer) υλικού το

οποίο εξέρχεται διαρκώς από το ακροφύσιο και τις στρώσεις να ενώνονται μεταξύ τους ώστε να διαμορφώσουν το τελικό αντικείμενο.

Η πιο διαδεδομένη τεχνολογία εξώθησης υλικού είναι η εξώθηση υλικού με τη μορφή τήγματος (Fused Filament Fabrication, FFF) στην οποία χρησιμοποιείται θερμοπλαστικό υλικό υπό μορφή νήματος τυλιγμένο σε καρούλι. Το νήμα τοποθετείται στον εξωθητή (extruder) και θερμαίνεται στο ακροφύσιο με αποτέλεσμα να εξωθείται σε ρευστή μορφή. Επιπλέον, θερμαίνεται και η επιφάνεια στην οποία θα εναποθεθεί το λιωμένο νήμα ώστε να βοηθήσει το υλικό να διατηρήσει την θέση του πάνω στην επιφάνεια εκτύπωσης (bed). Οι εκτυπωτές αυτοί επιτρέπουν την κίνηση σε τρεις άξονες (οριζόντιοι και κατακόρυφος) είτε μόνο με την μετακίνηση του ακροφυσίου, είτε με την συνδυαστική κίνηση του ακροφυσίου και της επιφάνειας εκτύπωσης. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι πιο γνωστή και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος έχοντας ως βασικό πλεονέκτημα το πολύ χαμηλό κόστος. Επιπλέον, ορισμένες διατάξεις μπορούν να έχουν οικιακή χρήση (επιτραπέζιοι) λόγω του μικρού τους μεγέθους και την ευκολία χρήσης τους.



Σχήμα 1: Σχηματικό διάγραμμα ενός FFF εκτυπωτή [1]

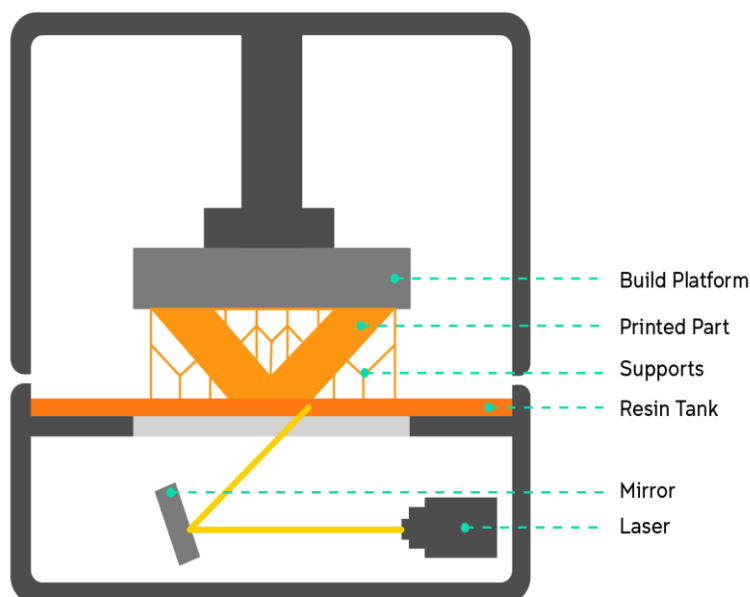
Ένα άλλο είδος εκτυπωτή εξώθησης υλικού είναι ο εκτυπωτής εξώθησης πάστας γνωστός και ως Robocasting. Ο εκτυπωτής αυτός χρησιμοποιείται για την εναπόθεση υλικού σε μορφή πάστας και σε αντίθεση με τους FFF εκτυπωτές, δεν μεταβάλλει την θερμοκρασία του υλικού κατά την εξώθηση. Η τελευταία πραγματοποιείται με την βοήθεια ενός περιστρεφόμενου κοχλία, με άσκηση πίεσης ή με συνδυασμό αυτών. Η μέθοδος περιορίζεται κυρίως σε κεραμικά υλικά.

1.2.2 Vat Polymerization

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη φωτοευαίσθητη ρητίνη σε υγρή μορφή και βασίζεται στον πολυμερισμό της με λέιζερ (laser) ή με υπεριώδεις (Ultra Violet, UV) φως. Τα

φωτοευαίσθητα πολυμερή έχουν την ικανότητα να στερεοποιούνται όταν εκτεθούν σε υπεριώδη ακτινοβολία λόγω μιας αντίδρασης που πραγματοποιείται και καλείται πολυμερισμός. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί κυρίως δύο τρόπους εκτύπωσης, την στερεολιθογραφία (Stereolithography- SLA) και την Ψηφιακή επεξεργασία φωτός (digital light processing -DLP). Και στις δύο περιπτώσεις το υλικό εκτύπωσης είναι τοποθετημένο σε μία δεξαμενή (vat) σε υγρή μορφή ενώ η επιφάνεια εκτύπωσης είναι ανάποδα από τις επιφάνειες των υπόλοιπων ειδών εκτύπωσης και το αντικείμενο εκτυπώνεται από πάνω προς τα κάτω. Η επιφάνεια εκτύπωσης αρχικά βρίσκεται βυθισμένη μέσα στο υγρό φωτοευαίσθητο πολυμερές, πολύ κοντά στο κάτω μέρος του δοχείου ώστε να απέχει από αυτό απόσταση ίση με μία στρώση εκτύπωσης. Στο τέλος της κάθε στρώσης η επιφάνεια απομακρύνεται από το κάτω μέρος του δοχείου κατά απόσταση όσο μία στρώση, ώστε να είναι εφικτή η στερεοποίηση της επόμενης στρώσης.

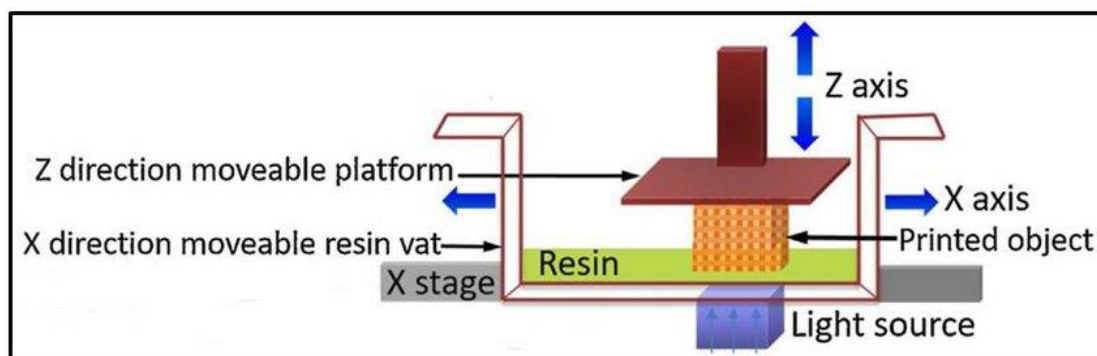
Στη στερεολιθογραφία χρησιμοποιείται UV laser το οποίο οδηγείται πάνω στο πολυμερές με την βοήθεια κατόπτρων που κατευθύνουν το laser στα σημεία που πρέπει να στερεοποιηθούν. Όταν εκτυπωθεί μία στρώση υλικού, η επιφάνεια εκτύπωσης κατεβαίνει προς τα κάτω σε απόσταση όση το ύψος της στρώσης ώστε να δημιουργήσει τον κατάλληλο χώρο για την επόμενη στρώση. Στη συνέχεια, ένας μηχανισμός επίστρωσης (recoater blade) διέρχεται πάνω από την εκτυπωμένη επιφάνεια ώστε να εξασφαλιστεί ότι πάνω από αυτή υπάρχει υγρή ρητίνη για την νέα στρώση. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται και το αντικείμενο εκτυπώνεται στρώση-με-στρώση.



Σχήμα 2: Σχηματικό διάγραμμα ενός SLA εκτυπωτή [2]

Στην ψηφιακή επεξεργασία φωτός (DLP), το δοχείο (vat), του οποίου το κάτω μέρος είναι διάφανο για να επιτρέπει την διέλευση φωτός, είναι τοποθετημένο πάνω σε μία λυχνία που εκπέμπει υπεριώδη ακτινοβολία. Η λυχνία επιμερίζεται σε πολλά εικονοστοιχεία (pixels) τα οποία μπορούν να ανάβουν ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα. Με τον τρόπο αυτό, επιλέγεται

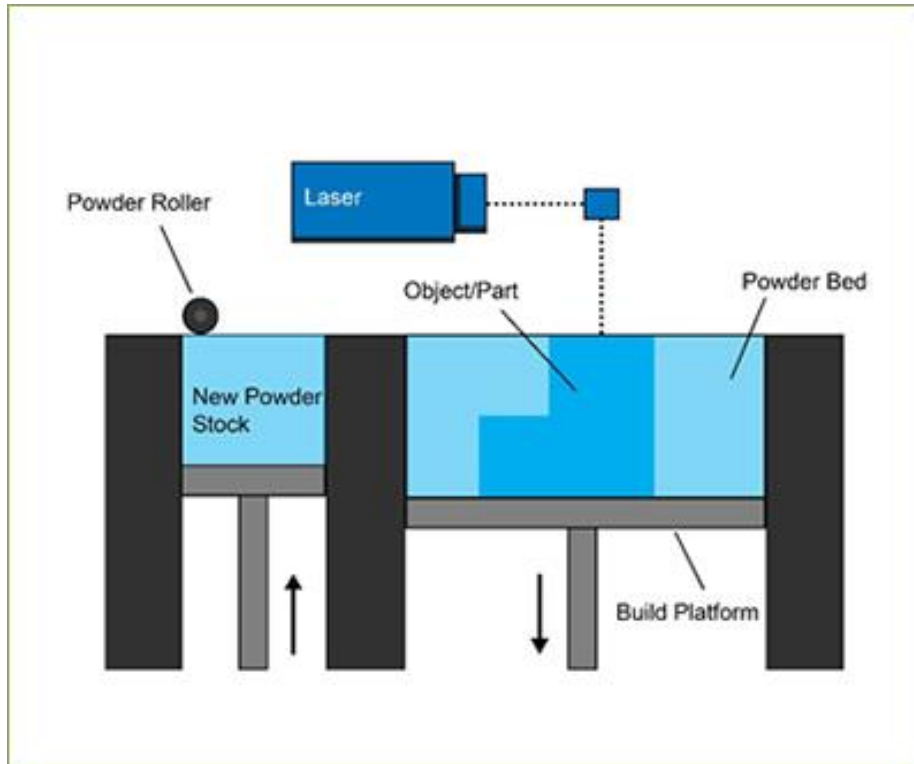
σε κάθε στρώση το υγρό πολυμερές να εκτίθεται σε UV φως μόνο στα σημεία που πρέπει να στερεοποιηθούν.



Σχήμα 3: Σχηματικό διάγραμμα ενός DLP εκτυπωτή [3]

1.2.3 Powder bed fusion (PBF)

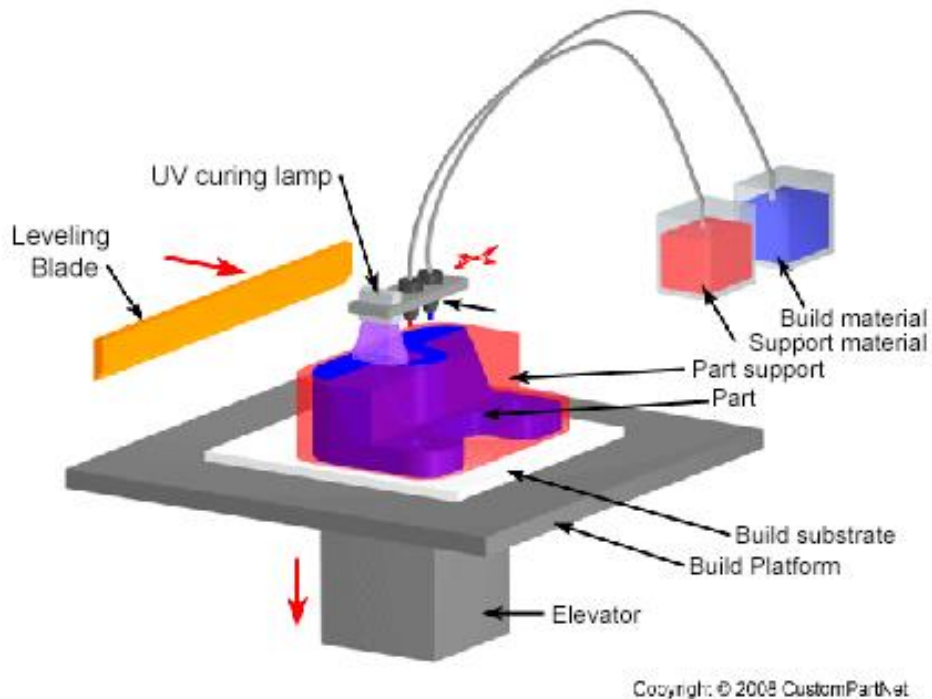
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί ως υλικό εκτύπωσης σκόνη η οποία απλώνεται πάνω στην επιφάνεια εκτύπωσης. Χρησιμοποιείται, επίσης, θερμική ενέργεια υπό μορφή laser ή δέσμης ηλεκτρονίων με στόχο την τήξη και στην συνέχεια την ενοποίηση της σκόνης. Μετά την στερεοποίηση της κάθε στρώσης ένας διανομέας (powder roller) διέρχεται πάνω από την επιφάνεια εκτύπωσης και μεταφέρει επιπλέον σκόνη πάνω από το ήδη εκτυπωμένο αντικείμενο ώστε να ξεκινήσει η κατασκευή της επόμενης στρώσης. Το αντικείμενο, λοιπόν, εκτυπώνεται στρώση-με-στρώση και περιτριγυρίζεται από την μη τηγμένη σκόνη η οποία χρησιμοποιείται παράλληλα ως στήριξη για το αντικείμενο. Μετά την εκτύπωση ακολουθεί ο καθαρισμός της μη τηγμένης σκόνης η οποία συλλέγεται και επαναχρησιμοποιείται. Υπάρχουν διάφορα είδη εκτυπωτών που χρησιμοποιούν αυτή τη μέθοδο και διαφέρουν κυρίως ως προς την μορφή της θερμικής ενέργειας, ενώ το σύνηθες υλικό εκτύπωσης είναι σκόνη μετάλλου[4].



Σχήμα 4: Σχηματικό διάγραμμα ενός PBF εκτυπωτή [5]

1.2.4 Material jetting

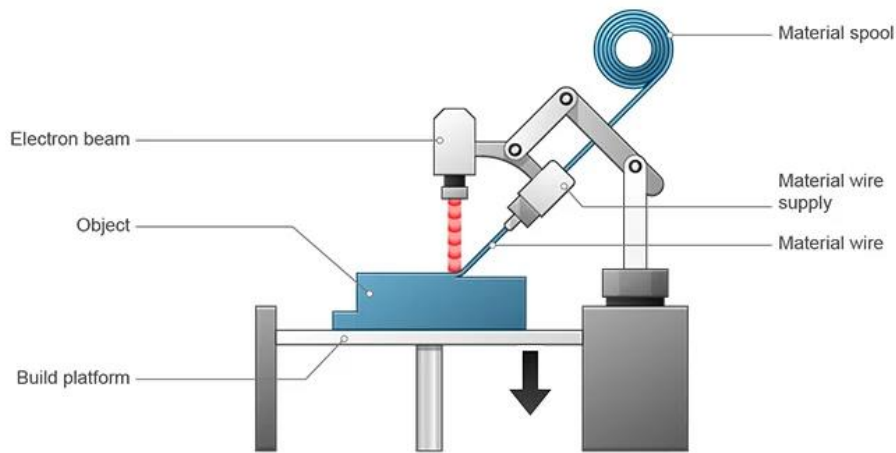
Η μέθοδος αυτή, γνωστή και ως έγχυση μελανιού (inkjet printing), παρομοιάζεται συχνά με την 2D εκτύπωση μελανιού με την διαφορά τους να έγκειται στο προς εκτύπωση υλικό. Σε αντίθεση με τους 2D εκτυπωτές που χρησιμοποιούν μελάνι, ο 3D εκτυπωτής αυτής της τεχνολογίας χρησιμοποιεί υλικά σε υγρή μορφή ικανά να στερεοποιηθούν μέσω ψύξης ή έκθεσής τους σε UV ακτινοβολία. Τα υλικά αυτά εκτοξεύονται σε μορφή σταγόνων στην επιθυμητή θέση πάνω στην επιφάνεια εκτύπωσης με εφαρμογή πίεσης ή θερμότητας και έπειτα στερεοποιούνται. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και το αντικείμενο κατασκευάζεται στρώση-με-στρώση [6].



Σχήμα 5: Σχηματικό διάγραμμα ενός Material Jetting εκτυπωτή [5]

1.2.5 Direct Energy Deposition (DED)

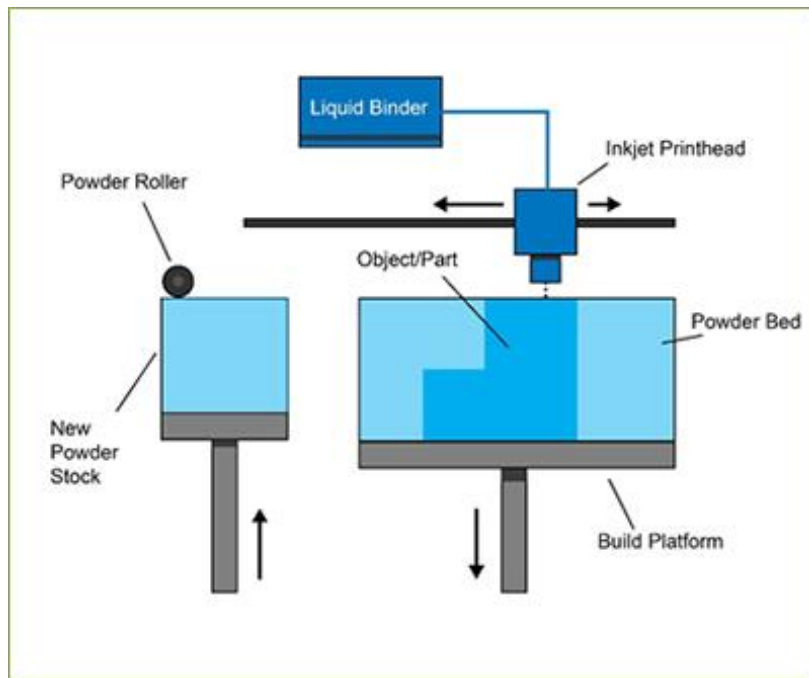
Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην τήξη του υλικού εκτύπωσης και στην εναπόθεσή του στην αντίστοιχη επιφάνεια. Η τήξη του υλικού επιτυγχάνεται συνήθως με την χρήση laser ενώ χρησιμοποιούνται και άλλες θερμικές πηγές όπως δέσμη ηλεκτρονίων και πλάσμα. Τα κυριότερα υλικά εκτύπωσης αυτής της μεθόδου είναι τα μέταλλα ενώ χρησιμοποιούνται επίσης κεραμικά και πολυμερή. Αν και η μέθοδος αυτή μοιάζει αρκετά με την εξώθηση υλικού, διαφέρει στον τρόπο κίνησης του ακροφυσίου το οποίο στην περίπτωση της DED μεθόδου έχει την ιδιαιτερότητα να χρησιμοποιεί βραχίονα που επιτρέπει την κίνηση σε πολλαπλούς άξονες [4], [5].



Σχήμα 6: Σχηματικό διάγραμμα ενός DED εκτυπωτή [7]

1.2.6 Τεχνολογία ψεκασμού συνδετικού παράγοντα - Binder jetting (BJ)

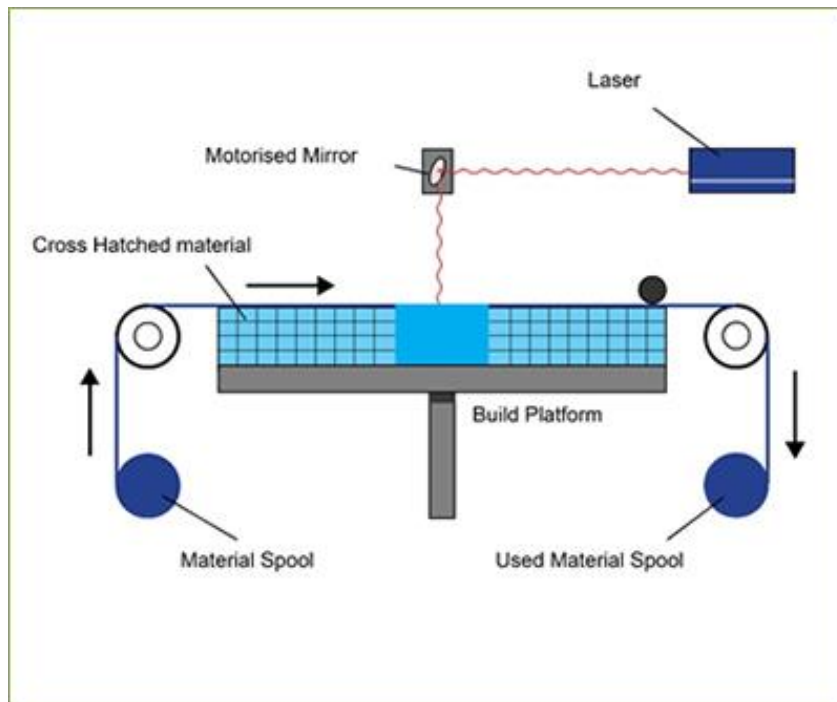
Η μέθοδος χρησιμοποιεί υλικό εκτύπωσης σε μορφή σκόνης. Μία στρώση σκόνης καλύπτει όλη την επιφάνεια εκτύπωσης και μία κεφαλή εναποθέτει επιλεκτικά συνδετικό υγρό στα σημεία της σκόνης που πρέπει να αποτελέσουν το αντικείμενο εκτύπωσης. Η σκόνη που έχει διαβραχεί από το συνδετικό υγρό στερεοποιείται ενώ η υπόλοιπη συνεχίζει να βρίσκεται γύρω από το στερεοποιημένο υλικό. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται όσες φορές χρειαστεί προσθέτοντας εκ νέου στρώσεις σκόνης και εναποθέτοντας συνδετικό υγρό μέχρι να εκτυπωθεί το επιθυμητό προϊόν. Η μη στερεοποιημένη σκόνη λειτουργεί ως στήριγμα του προς εκτύπωση υλικού και συλλέγεται στο τέλος της εκτύπωσης για να επαναχρησιμοποιηθεί. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μέθοδο μπορεί να είναι πολυμερή, μέταλλα ή κεραμικά [4].



Σχήμα 7: Σχηματικό διάγραμμα ενός ΒJ εκτυπωτή [5]

1.2.7 Sheet Lamination

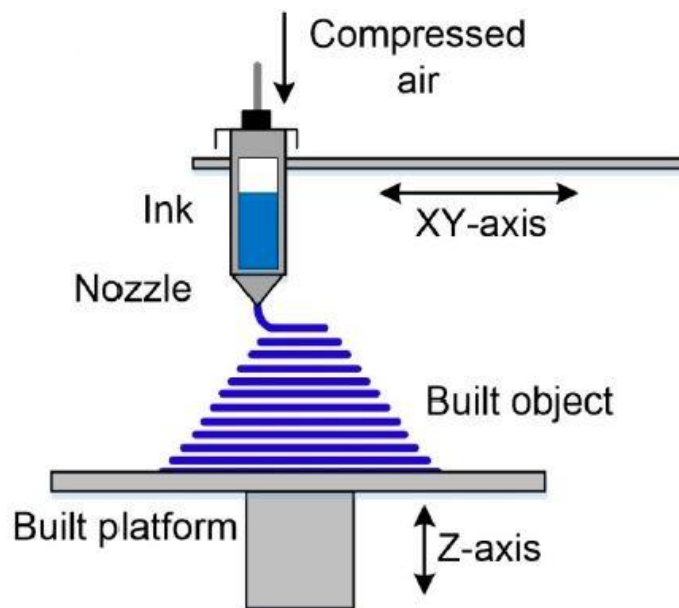
Η μέθοδος χρησιμοποιεί ως υλικά εκτύπωσης κυρίως μέταλλα, χαρτί και πολυμερή σε μορφή λεπτών φύλλων. Αρχικά, ένας περιστρεφόμενος κύλινδρος τοποθετεί το φύλλο υλικού στην επιφάνεια κοπής και το φύλλο κολλάει με το προηγούμενο μέσω κάποιας θερμικής πηγής ή κάποιας κόλλας. Στη συνέχεια, η νέα στρώση αποκτά την επιθυμητή γεωμετρία καθώς κόβεται από ένα laser ή ένα μαχαίρι. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να κατασκευαστεί ολόκληρο το υλικό στρώση-με-στρώση και στη συνέχεια απομακρύνονται τα κομμένα μέρη που δεν συμβάλλουν στην διαμόρφωση του αντικειμένου [4].



Σχήμα 8: Σχηματικό διάγραμμα ενός Sheet Lamination εκτυπωτή [5]

1.3 Τεχνολογία 3D εκτύπωσης Εξώθησης Πάστας (Robocasting)

Η τεχνολογία Robocasting αποτελεί μια μέθοδο 3D εκτύπωσης η οποία χρησιμοποιεί υλικό σε μορφή πάστας. Η μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως για την εκτύπωση κεραμικών υλικών και πλεονεκτεί έναντι των συμβατικών μεθόδων στην επίτευξη σύνθετων γεωμετριών. Το υλικό εξωθείται από ένα κινούμενο ακροφύσιο το οποίο επιτυγχάνει την εκτύπωση του υλικού στρώση-με-στρώση. Τόσο στο robocasting όσο και στις υπόλοιπες τεχνολογίες εκτύπωσης απαιτείται ένα μοντέλο CAD το οποίο καθορίζει την γεωμετρία που πρόκειται να εκτυπωθεί. Το μοντέλο υπόκειται τεμαχισμό (slicing) με αποτέλεσμα την διαίρεση του σε πολλές στρώσεις. Το τελικό αρχείο δίνει τις εντολές για την εκτύπωση. Συγκεκριμένα στην τεχνολογία Robocasting καθορίζει την κίνηση του ακροφυσίου πάνω στην πλατφόρμα εκτύπωσης [8]. Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες στο Robocasting είναι η μορφή του υλικού εκτύπωσης καθώς αυτό πρέπει να μπορεί να εξωθηθεί από το ακροφύσιο και παράλληλα να μπορεί να διατηρήσει το σχήμα του και να ενωθεί με τις προηγούμενες στρώσεις του [8]. Η εξώθηση του υλικού μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση εμβόλων ή περιστρεφόμενου κοχλίου, ενώ χρησιμοποιείται επίσης ο συνδυασμός των δύο [9].



Σχήμα 9: Σχηματικό διάγραμμα ενός DIW εκτυπωτή [4]

1.4 Σύγκριση με συμβατικές μεθόδους μορφοποίησης

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι μορφοποίησης των κεραμικών υλικών που αποτελούνται από πολλά στάδια επεξεργασίας. Κάποια από τα στάδια αυτά είναι κοινά σε όλες τις μεθόδους ενώ άλλα διαφέρουν. Τα κυρίως στάδια μορφοποίησης των κεραμικών παρουσιάζονται παρακάτω.

- α) Άλεση – λειοτρίβηση: Κοινό στάδιο σε όλες τις μεθόδους μορφοποίησης το οποίο επιτυγχάνει την ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων των πρώτων υλών με αποτέλεσμα να διασπαστούν τα υπάρχοντα συσσωματώματα και να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια του δείγματος.
- β) Ξηρές, υγρές και ημι-υγρές μέθοδοι μορφοποίησης: Στάδιο που διαφοροποιεί τις μεθόδους μορφοποίησης.
 - Ξηρή μέθοδος: περιλαμβάνει την μονοαξονική, την ισοστατική και την εν θερμώ συμπίεση (μονοαξονική και ισοστατική). Και τα τρία είδη συμπίεσης χρησιμοποιούν το υλικό σε μορφή σκόνης.
 - Υγρή μέθοδος: η σκόνη βρίσκεται σε μορφή εναιωρήματος μέσα σε κάποιο υγρό μέσο. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την υγρή χύτευση και την χύτευση σε λεπτά φύλλα.
 - Ημι-υγρή μέθοδος: αποτελείται από την εξώθηση και την χύτευση που χρησιμοποιούν υλικό σε μορφή πλαστικής μάζας [10], [11].
- γ) Ξήρανση: αναγκαίο στάδιο πριν την έψηση που συμβάλλει στην ομαλή αφαίρεση της υγρασίας του δείγματος και αποτρέπει τις ρωγμές που θα συνέβαιναν κατά την

έψηση λόγω τις έντονης μεταβολής της θερμοκρασίας. Επιτυγχάνεται με την θέρμανση του αντικειμένου σε χαμηλή θερμοκρασία [10], [11].

- δ) Έψηση: προσδίδει στο αντικείμενο τις τελικές του ιδιότητες. Επιτυγχάνεται με θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες και συμβάλλει στην αύξηση της αντοχής του αντικειμένου [10], [11].

Τα αρχικά και τελικά στάδια της μορφοποίησης τα οποία είναι η άλεση της πρώτης ύλης, η ξήρανση και η έψηση είναι κοινά στάδια σε κάθε μέθοδο μορφοποίησης κεραμικών, ακόμα και στη μέθοδο εκτύπωσης με εξώθηση πάστας. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί έναντι των συμβατικών μεθόδων μορφοποίησης στην ακρίβεια και την πολυπλοκότητα της γεωμετρίας που μπορεί να πετύχει [12].

1.5 Εφαρμογές

1.5.1 Εφαρμογές στην ιατρική

Η τεχνολογία της 3D εκτύπωσης έχει πλέον εισχωρήσει στον τομέα της Ιατρικής δίνοντας λύση σε ιατρικές προκλήσεις και προσφέροντας αρκετά οικονομικότερες εναλλακτικές επιλογές. Μια συνήθης εφαρμογή της 3D εκτύπωσης στην Ιατρική είναι η κατασκευή προσθετικών μελών σώματος. Το κόστος για την κατασκευή τους είναι πολύ πιο χαμηλό συγκριτικά με συμβατικές μεθόδους ειδικότερα όταν το προϊόν πρέπει να είναι προσαρμοσμένο στον πελάτη [13] [14].



α

β

Σχήμα 10: Τρισδιάστατα εκτυπωμένο α) χέρι [15] και β) πόδι [16]

Οι ιατρικές εφαρμογές της 3D εκτύπωσης δεν περιορίζονται μόνο στα προσθετικά μέλη. Συνήθης είναι πλέον η χρήση της τεχνολογίας για εκτύπωση ιστών και οργανοειδών. Στην περίπτωση αυτή το υλικό εκτύπωσης είναι ζωντανά κύτταρα που εκτυπώνονται δημιουργώντας ζωντανούς ιστούς. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται για την παραγωγή αντιγράφων οργάνων του κάθε ασθενή που συμβάλλουν στην εκπαίδευση των γιατρών πριν από κάποιο δύσκολο χειρουργείο. Επιπλέον, μελετάται η αξιοποίηση της συγκεκριμένης τεχνολογίας στην μεταμόσχευση οργάνων, κάτι το οποίο βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο.

Η 3D εκτύπωση χρησιμοποιείται, επίσης, στο εκπαιδευτικό κομμάτι της ιατρικής. Έχει επιτευχθεί σάρωση πραγματικών μερών του ανθρώπινου οργανισμού και η δημιουργία 3D

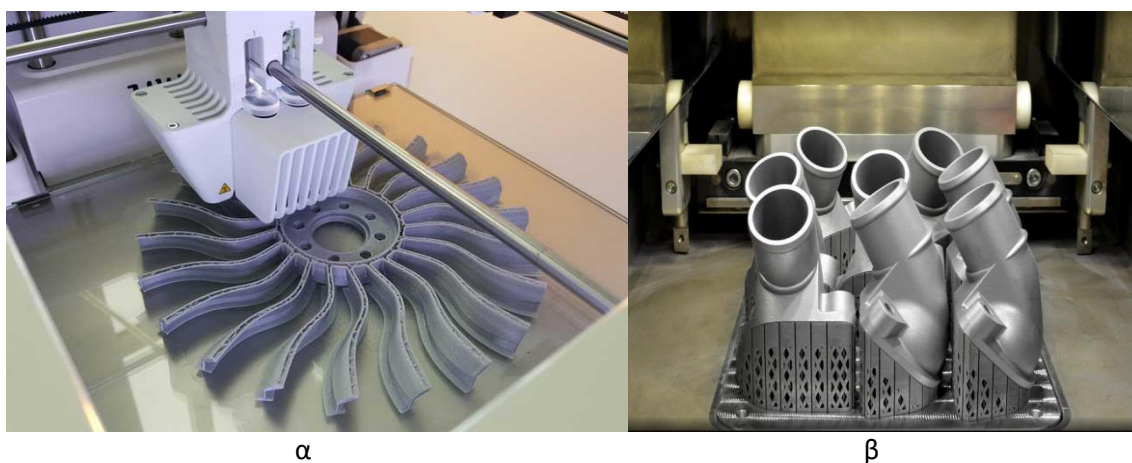
εκτυπωμένου ανθρώπινου ανατομικού μοντέλου, συνήθως από πλαστικό υλικό εκτύπωσης, που αξιοποιείται για εκπαιδευτικούς σκοπούς σε νοσοκομεία και κολέγια [13], [17].



Σχήμα 11: α) Εκτυπωμένη οργανοειδή καρδιά [13] και β) εκτυπωμένο ανατομικό μοντέλο κεφαλής [17]

1.5.2 Εφαρμογές στην αεροναυπηγική και αυτοκινητοβιομηχανία

Η 3D εκτύπωση βρίσκει εφαρμογή σε βιομηχανικό επίπεδο σε διάφορους τομείς. Η βιομηχανία της αεροναυπηγικής έχει επωφεληθεί πολύ από την εξέλιξη της τρισδιάστατης εκτύπωσης καθώς μεγάλο μέρος της παραγωγής της επιτυγχάνεται πλέον με αυτή τη μέθοδο. Πληθώρα μεταλλικών εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται είτε σε μηχανικά μέρη αεροσκαφών είτε στις καμπίνες επιβατών κατασκευάζονται πλέον με τρισδιάστατη εκτύπωση προσφέροντας χαμηλότερο κόστος κατασκευής και ελαφρύτερα προϊόντα με τις ίδιες ή και καλύτερες αντοχές. Ένας άλλος βιομηχανικός κλάδος που έχει επωφεληθεί από την τρισδιάστατη εκτύπωση είναι η αυτοκινητοβιομηχανία. Η 3D εκτύπωση χρησιμοποιείται για την κατασκευή εξαρτημάτων και ανταλλακτικών αυτοκινήτου και επιτυγχάνει γρήγορη και οικονομική παραγωγή ενώ παράλληλα δίνει την δυνατότητα παραγωγής μεμονωμένων αντικειμένων προσαρμοσμένων στην εκάστοτε ανάγκη.



Σχήμα 12: 3D εκτυπωμένα μηχανικά μέρη α) αεροσκάφους [18] και β) αυτοκινήτου [19]

1.5.3 Εφαρμογές στην αρχιτεκτονική

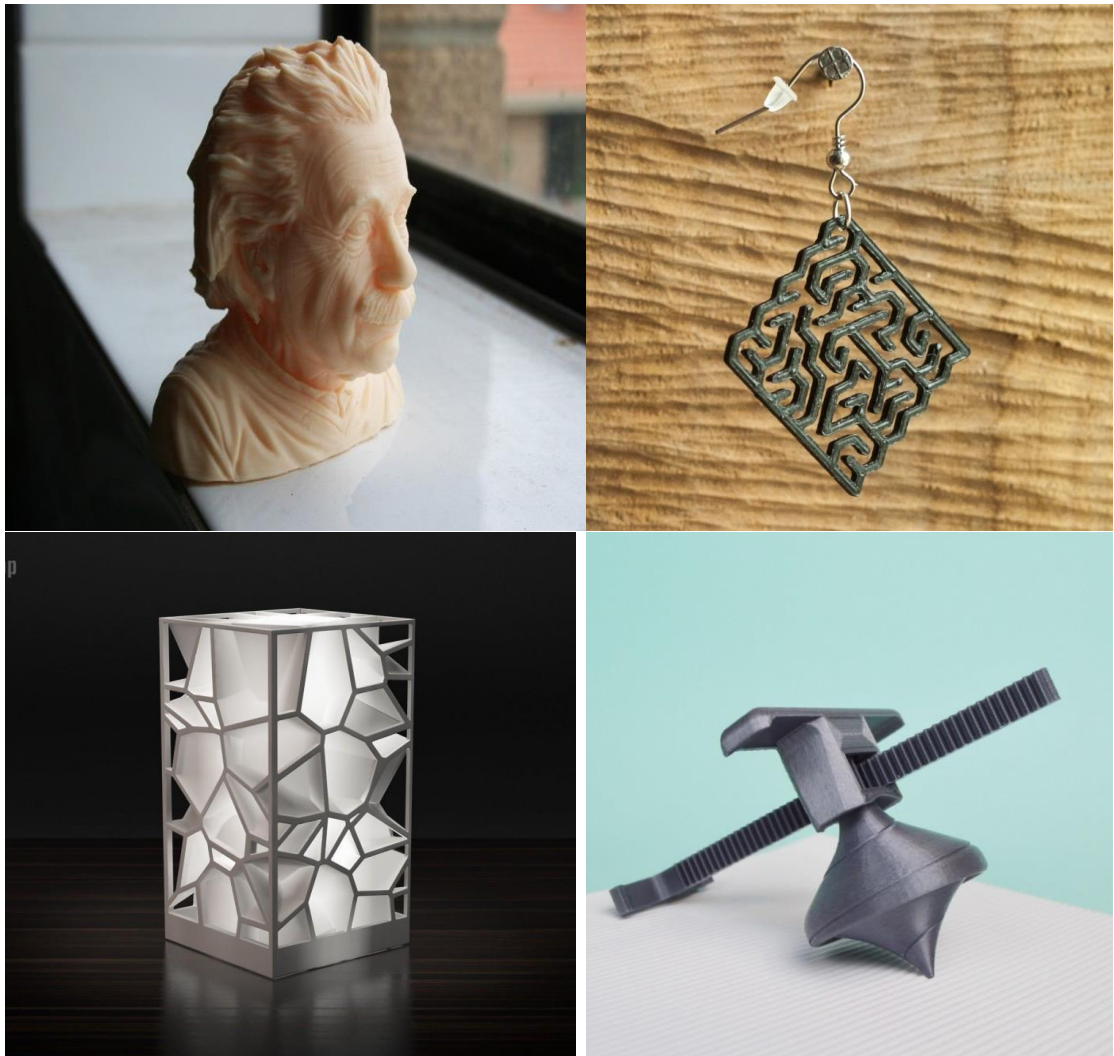
Η 3D εκτύπωση βρίσκει εφαρμογή στην αρχιτεκτονική δίνοντας την δυνατότητα στον αρχιτέκτονα να παραγάγει μια 3D εκτυπωμένη μακέτα. Η μακέτα αυτή πλεονεκτεί έναντι της συμβατικής τόσο στον χρόνο κατασκευής όσο και στην λεπτομέρεια που επιτυγχάνει. Συνεπώς, προσφέρει στον αρχιτέκτονα ένα χρήσιμο εργαλείο για να παρουσιάσει το έργο του στον πελάτη. Πέρα όμως από την μικρή κλίμακα μιας μακέτας, η τρισδιάστατη εκτύπωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μεγάλη κλίμακα για την εκτύπωση πραγματικών κτιρίων. Αυτή η κατασκευαστική μέθοδος είναι αρκετά οικονομική καθώς απαιτεί λιγότερο ανθρώπινο δυναμικό και προσφέρει αρκετά γρήγορη κατασκευή [21].



Σχήμα 13: 3D εκτυπωμένη μακέτα που παρουσιάζει έργο αστικής ανάπτυξης στο Ελληνικό Αττικής [20]

1.5.4 Παραγωγή καταναλωτικών αγαθών

Υπάρχουν πολλοί εκτυπωτές μικρής κλίμακας που συχνά χρησιμοποιούνται για οικιακή χρήση. Πολλά άτομα ήδη διαθέτουν τέτοιους εκτυπωτές που χρησιμοποιούν κυρίως ως χόμπι. Η κατοχή ενός τέτοιου εκτυπωτή επιτρέπει στον χρήστη να εκτυπώσει διάφορα αντικείμενα χρήσιμα για την καθημερινότητά του ή απλώς για ψυχαγωγικό σκοπό όπως εργαλεία, παιχνίδια, διακοσμητικά χώρου, κοσμήματα και πολλά άλλα. Το μόνο που χρειάζεται να διαθέτει ο χρήστης είναι το ψηφιακό σχέδιο το οποίο μπορεί να προμηθευτεί από το διαδίκτυο δωρεάν ή με ένα χαμηλό κόστος και βασικές γνώσεις ενός προγράμματος slicing [21].



Σχήμα 14: 3D εκτυπωμένα αντικείμενα από εκτυπωτές οικιακής χρήσης [22]

Κεφάλαιο 2: Ανόργανα Υλικά Τριδιάστατης Εκτύπωσης σε μορφή πούδρας

2.1 Ιδιότητες πούδρας – Χαρακτηριστικά κοκκομετρίας και κατεργασιμότητα

Οι ιδιότητες των κόνεων διακρίνονται σε τρεις θεμελιώδεις ιδιότητες.

- 1) Μέγεθος σωματιδίων: Το μέγεθος των σωματιδίων της σκόνης επηρεάζει την ανάμειξη των κόκκων, την ικανότητα διάλυσής της σκόνης, τις ρεολογικές ιδιότητές της κ.α. Η μέτρησή του μεγέθους μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους όπως με κόσκινα ή με παρατήρηση μέσω οπτικού μικροσκοπίου.
- 2) Σχήμα και επιφάνεια σωματιδίων: Το σχήμα των σωματιδίων επηρεάζει τις ρεολογικές ιδιότητες καθώς και την ανάμειξη της σκόνης. Η μελέτη του σχήματος μπορεί να γίνει με οπτική παρατήρηση με μικροσκόπιο.
- 3) Πορώδες σωματιδίων: Το πορώδες των σωματιδίων αναφέρεται στα κενά (ανοιχτοί και κλειστοί πόροι) που διαθέτει ένα σωματίδιο. Το πορώδες σωματιδίων εκφράζεται από την παρακάτω σχέση

$$\varepsilon = \frac{V_V}{V_T} \quad (2.1)$$

Όπου με ε συμβολίζεται το πορώδες του σωματιδίου, με V_V ο όγκος των κενών στο σωματίδιο και με V_T ο φαινόμενος όγκος του σωματιδίου.

2.2 Συνδετικοί παράγοντες υγρής φάσης

Οι συνδετικοί παράγοντες, γνωστοί και ως συνδέτες, αποτελούν υλικά που προστίθενται στα κεραμικά υλικά με στόχο την επίτευξη καλύτερων αντοχών. Διακρίνονται σε οργανικούς και ανόργανους ανάλογα με την φύση τους. Οι οργανικοί συνδέτες είναι πολυμερή τα οποία στο στάδιο της ξήρανσης σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα κεραμικά σωματίδια. Τέτοιοι συνδέτες είναι η μεθυλοκυτταρίνη (Methyl cellulose), οι πολυαιθυλενογλυκόλες (Polyethylene glycols) και άλλα. Οι ανόργανοι συνδέτες αποτελούν ορυκτά υλικά και προσφέρουν καλές μηχανικές αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα συνηθέστερα παραδείγματα τέτοιων συνδετών είναι ο μπεντονίτης (Bentonite) και το πυριτικό νάτριο (sodium silicate) [23], [24].

Επιπλέον, οι συνδέτες διακρίνονται σε προσωρινούς και μόνιμους. Οι προσωρινοί είναι εκείνοι που βοηθούν το υλικό μόνο στην "ωμή" του μορφή και απομακρύνονται κατά την έψηση του αντικειμένου ενώ οι μόνιμοι επιδρούν στο αντικείμενο ακόμα και μετά την έψησή του. Οι προσωρινοί συνδέτες είναι φυσικές ή συνθετικές οργανικές ενώσεις οι οποίες καθορίζουν μόνο τα χαρακτηριστικά του μη ψημένου αντικειμένου (green body). Τέτοιοι συνδέτες μπορεί να είναι ρητίνες, κόλλες όπως η PVA, η μεθυλοκυτταρίνη (Methyl cellulose) και άλλα. Οι μόνιμοι συνδέτες είναι ανόργανα υλικά τα οποία μεταβάλλουν την φυσική τους δομή και αναπτύσσουν δεσμό ο οποίος διατηρείται μετά την έψηση. Τέτοιοι συνδέτες είναι το πυριτικό νάτριο (sodium silicate) , ο πυριτικός αιθυλεστέρας (ethyl silicate) και άλλα [25].

2.3 Τεχνικές ξήρανσης και έψησης

2.3.1 Ξήρανση

Η ξήρανση αποτελεί το στάδιο επεξεργασίας ενός κεραμικού που ακολουθεί μετά την μορφοποίησή του και στοχεύει στην απομάκρυνση της υγρασίας υπό ήπιες συνθήκες. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη για τα περισσότερα κεραμικά ώστε στο στάδιο της έψησης να αποφευχθεί η απότομη εξάτμιση του διαλύτη η οποία μπορεί να επιφέρει ρωγμές στο αντικείμενο. Η διαδικασία της ξήρανσης αποτελείται από α) το στάδιο της διάχυσης του διαλύτη από την εσωτερική προς την εξωτερική επιφάνεια του αντικειμένου και β) από το στάδιο της εξάτμισης του διαλύτη της εξωτερικής επιφάνειας.

2.3.2 Έψηση

Η διαδικασία της έψησης είναι υπεύθυνη για την σταθεροποίηση του τελικού σχήματος και την απόδοση φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων στο αντικείμενο. Η έψηση επιτυγχάνεται με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας και αποτελείται από πολλά στάδια που καθορίζονται από την θερμοκρασία και από τη σύσταση της κεραμικής μάζας. Τα κυριότερα φαινόμενα που παρουσιάζονται κατά την έψηση κεραμικών είναι η ανακρυστάλλωση, η μεγέθυνση κρυσταλλιτών, η πυροσυσσωμάτωση και η συρρίκνωση. Η πυροσυσσωμάτωση μεταβάλλει το σχήμα και το μέγεθος των πόρων και μετατρέπει ένα πορώδες υλικό σε συμπαγές.

Κεφάλαιο 3: Απορροφητικά/Προσροφητικά Υλικά

3.1 Βασικές διεργασίες ρόφησης CO₂

3.1.1 Ρόφηση, εκρόφηση και απορρόφηση

Ο όρος «ρόφηση» περιλαμβάνει δύο επιμέρους διεργασίες, την διεργασία της προσρόφησης και της απορρόφησης. Θα μπορούσε να οριστεί ως μία διεργασία διαχωρισμού αέριων και υγρών μιγμάτων με την χρήση ενός υλικού που ροφά εκλεκτικά κάποια από τα συστατικά του μείγματος. Η εκρόφηση αποτελεί την ακριβώς αντίθετη διεργασία από την ρόφηση, δηλαδή την διεργασία κατά την οποία τα ροφημένα συστατικά απομακρύνονται από το υλικό που τα έχει ροφήσει.

Ο όρος απορρόφηση απευθύνεται στην μεταφορά μιας αέριας ουσίας από ένα αέριο μείγμα σε ένα υγρό όταν βρίσκονται σε επαφή. Η διεργασία αυτή βασίζεται στην διαλυτότητα του αερίου στο υγρό και επιτυγχάνεται με μεταφορά μάζας. Η διαλυτότητα είναι η ιδιότητα που καθορίζει το ποσοστό απορρόφησης και εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία [26].

3.1.2 Προσρόφηση

Ο όρος προσρόφηση απευθύνεται σε ρευστά (υγρά ή αέρια) τα οποία μεταφέρουν άτομα, μόρια ή ιόντα στην επιφάνεια ενός στερεού. Η επιφάνεια του στερεού μπορεί να είναι είτε η εξωτερική του επιφάνεια, είτε η επιφάνεια των πόρων του. Κατά την προσρόφηση απαιτείται ένα προσροφητικό υλικό και μία ουσία τροφοδοσίας. Το προσροφητικό υλικό είναι ένα στερεό υλικό, συχνά πορώδες, που σχηματίζει δεσμούς στην επιφάνειά του με κάποια από τα άτομα, τα μόρια ή τα ιόντα της ουσίας τροφοδοσίας. Αποτελείται από τρία στάδια:

1. Διάχυση της προσροφούμενης ουσίας από την μάζα του ρευστού στην διεπιφάνεια ρευστού-στερεού
2. Προσρόφηση της ουσίας στην επιφάνεια του στερεού
3. Διάχυση από την επιφάνεια του στερεού προς τους πόρους του

Η προσρόφηση αποτελεί μία μέθοδο διαχωρισμού λόγω της ικανότητας του προσροφητικού να συγκρατεί εκλεκτικά κάποια συστατικά της ουσίας τροφοδοσίας. Μπορεί να είναι φυσική ή χημική αναλόγως με τον μηχανισμό συγκράτησης των συστατικών στο προσροφητικό στερεό. Κατά την φυσική προσρόφηση η συγκράτηση των συστατικών από το στερεό είναι ασθενής και επιτυγχάνεται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Van der Waals. Κατά την χημική προσρόφηση η οποία είναι γνωστή ως χημιορρόφηση η συγκράτηση των συστατικών επιτυγχάνεται με χημικό δεσμό κάτι που κάνει την διεργασία μη αντιστρεπτή [26].

Η προσρόφηση εξαρτάται από διάφορα χαρακτηριστικά του προσροφήματος όπως η διαλυτότητα, η μοριακή δομή και η πολικότητά του. Κατά την προσρόφηση μιας ουσίας σε

ένα προσροφητικό μέσο, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας κατανέμεται ανάμεσα στις φάσεις στερεού και ρευστού. Η μαθηματική σχέση που εκφράζει, υπό σταθερή θερμοκρασία, την κατανομή αυτή καλείται ισόθερμη προσρόφησης. Επικρατούν τρεις κύριες ισόθερμες προσρόφησης, η γραμμική ισόθερμη προσρόφησης, η ισόθερμη Langmuir και η ισόθερμη Freundlich.

Η γραμμική ισόθερμη χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις που η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας είναι μικρή (έως και $25 \frac{cm^3}{g}$). Εκφράζεται από την σχέση:

$$q_e = KC_e \quad (3.1)$$

Όπου q_e η συγκέντρωση του προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας, C_e η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας και K σταθερά που μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και σε υψηλές θερμοκρασίες προσεγγίζει τη μονάδα.

Η ισόθερμη Langmuir εκφράζεται από τη σχέση:

$$q_e = \frac{QKC_e}{1+KC_e} \quad (3.2)$$

Όπου Q σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση και b σταθερά που σχετίζεται με την επιφάνεια προσρόφησης. Η ισόθερμη Langmuir λαμβάνει υπόψη ένα πλήθος παραδοχών με κυριότερη την υπόθεση μονοστρωματικής κάλυψης της επιφάνειας.

Η ισόθερμη Freundlich εκφράζεται από την εμπειρική σχέση:

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

Όπου n αδιάστατη παράμετρος που αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας [27], [28].

3.2 Είδη προσροφητικών υλικών και χαρακτηριστικά ειδικής επιφάνειας

Τα προσροφητικά υλικά διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες βάσει μεγέθους:

1. Μικροπορώδη υλικά: 0,2nm - 2 nm
2. Μεσοπορώδη υλικά: 2nm - 50 nm
3. Μακροπορώδη υλικά: 50nm - 1000 nm

Στην αγορά υπάρχει πληθώρα προσροφητικών υλικών το καθένα με διαφορετικές εφαρμογές και ιδιότητες. Τα κυριότερα προσροφητικά υλικά παρουσιάζονται παρακάτω.

3.2.1 Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παρασκευαστεί αξιοποιώντας πληθώρα πρώτων υλών. Συγκεκριμένα, παράγεται από τα περισσότερα ανθρακούχα υλικά όπως για παράδειγμα το μπαμπού, το ξύλο, τον λιγνίτη, κάποια κλάσματα πετρελαίου και πολλά άλλα. Η παραγωγή

του γίνεται με κάποια διεργασία ενεργοποίησης, η οποία μπορεί να είναι φυσική ή χημική και προσδίδει στο προϊόν αυξημένη ειδική επιφάνεια που μπορεί να φτάνει τα $2000 \frac{m^2}{g}$.

Η φυσική ενεργοποίηση αποτελείται από δύο στάδια, το στάδιο της ενανθράκωσης και το στάδιο της ενεργοποίησης. Στο πρώτο στάδιο επιτυγχάνεται η πυρόλυση της πρώτης ύλης σε θερμοκρασίες που φτάνουν μέχρι και τους $900^{\circ}C$, ενώ παράλληλα επικρατεί αδρανής ατμόσφαιρα με την διοχέτευση κάποιου αδρανούς αερίου (συνήθως άζωτο). Κατά την πυρόλυση απομακρύνεται το πτητικό οργανικό κλάσμα από την πρώτη ύλη και παραμένει το τελικό προϊόν που καλείται εξανθράκωμα. Το εξανθράκωμα δεν έχει αρκετά πορώδη δομή και για το λόγο αυτό απαιτείται το δεύτερο στάδιο, δηλαδή, η ενεργοποίηση. Στο στάδιο αυτό το εξανθράκωμα εκτίθεται σε οξειδωτική ατμόσφαιρα σε υψηλές θερμοκρασίες που μπορεί να φτάσουν μέχρι και τους $1200^{\circ}C$. Στο στάδιο αυτό αυξάνεται το μέγεθος των πόρων του υλικού με αποτέλεσμα την επίτευξη μικροπορώδους δομής.

Η χημική ενεργοποίηση περιλαμβάνει και εκείνη δύο στάδια, το στάδιο του εμποτισμού και το στάδιο της πυρόλυσης. Στο στάδιο του εμποτισμού χρησιμοποιείται κάποια χημική ουσία μέσα στην οποία εμποτίζεται η ανθρακούχα πρώτη ύλη. Στη συνέχεια, επιτυγχάνεται η πυρόλυση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την φυσική ενεργοποίηση ($250^{\circ}C - 600^{\circ}C$) η οποία συμβάλλει στην θερμική αποσύνθεση του αρχικού υλικού με αποτέλεσμα την δημιουργία πολλών μικροπόρων [29].

Ο ενεργός άνθρακας αξιοποιείται στην προσρόφηση οργανικών ουσιών από υγρά και αέρια μίγματα. Είναι από τα πιο συνηθισμένα προσροφητικά λόγω του αυξημένου πορώδους του και του χαμηλού του κόστους ενώ οι ιδιότητές του εξαρτώνται τόσο από την πρώτη ύλη όσο και από την μέθοδο ενεργοποίησής του. Η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα βρίσκει πολλές εφαρμογές όπως ο καθαρισμός του αέρα και του νερού.



Σχήμα 15: Διαφορετικές μορφές ενεργού άνθρακα [30]

3.2.2 Silica Gel

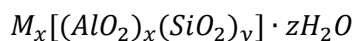
Το silica gel αποτελεί μία χημικά αδρανή, πολική μορφή διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2). Παράγεται από την αντίδραση του πυριτικού νατρίου με οξικό οξύ και ακολουθεί περαιτέρω επεξεργασία, ενώ έχει διάφορες μορφές ανάλογα με την μέθοδο μετεπεξεργασίας του. Η ειδική του επιφάνεια κυμαίνεται από $750 - 800 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Το silica gel βρίσκει πολλές εφαρμογές από τις οποίες οι περισσότερες οφείλονται στην ικανότητα δέσμησης του νερού. Έτσι, μια σημαντική εφαρμογή του silica gel είναι δέσμηση της υγρασίας για την συντήρηση κάποιων υλικών, όπως τροφίμων. Επιπλέον, εφαρμόζεται στην ξήρανση του αέρα, τον καθαρισμό του νερού και πολλά άλλα. Η αναγέννησή του επιτυγχάνεται με θέρμανση στους 120°C για 1-2 ώρες.



Σχήμα 16: Λευκό Silica gel [31]

3.2.3 Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι φυσικές ή συνθετικές αργυλοπυριτικές ενώσεις που περιέχουν ιόντα μετάλλων, συνήθως νατρίου, καλίου και ασβεστίου και έχουν γενικό τύπο:



Ο ζεόλιθος συγκρατεί χαλαρά τα ιόντα μετάλλων με αποτέλεσμα αυτά να μπορούν να ανταλλάσσονται με άλλα ιόντα από το διάλυμα με το οποίο έρχονται σε επαφή. Έχουν την ικανότητα να επιτρέπουν την διέλευση ουσιών συγκεκριμένου μεγέθους για αυτό και καλούνται συχνά και “Μοριακά κόσκινα”. Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του νερού σε μορφή μιας κλίνης ιοντοανταλλαγής η οποία δεσμεύει ιόντα Ca^{+2} και Mg^{+2} απελευθερώνοντας τα υπάρχοντα ελαφρώς συγκρατημένα ιόντα μετάλλων. Η ειδική του επιφάνεια φτάνει τα $45 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ενώ η αναγέννησή του επιτυγχάνεται με την έψήσή του σε θερμοκρασία $200^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$.



Σχήμα 17: Φυσικός ζεόλιθος τύπου κλινοπτιλίθου

3.2.4 Ενεργοποιημένη αλούμινα

Η ενεργοποιημένη αλούμινα παρασκευάζεται με θέρμανση και αφυδάτωση του υδροξειδίου του αργιλίου. Κύριες εφαρμογές της είναι η προσαρμογή της συγκέντρωσης του φθορίου στο πόσιμο νερό και η χρήση της ως ξηραντικό του αέρα δεσμεύοντας από αυτόν μόρια νερού. Η ειδική της επιφάνεια μπορεί να φτάσει τα $360 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ενώ η αναγέννησή της επιτυγχάνεται με θέρμανση σε θερμοκρασία έως και $320 \text{ }^\circ\text{C}$ [26].



Σχήμα 18: Ενεργοποιημένη αλούμινα [31]

3.3 Μεθοδολογίες αύξησης ειδικής επιφάνειας

Η ειδική επιφάνεια είναι μία φυσική ιδιότητα που ορίζεται ως η εξωτερική επιφάνεια του υλικού ανά μονάδα βάρους. Εκφράζεται συνήθως σε $\frac{m^2}{g}$. Μέσω της ειδικής του επιφάνειας, ένα υλικό αλληλεπιδρά με τα περιβάλλοντα υλικά. Είναι ένα σημαντικό μέγεθος το οποίο επηρεάζει την ικανότητα προσρόφησης ενός προσροφητή. Ορίζεται ως:

$$S_s = \frac{\varepsilon_p S}{\rho_p V} \quad (3.4)$$

Όπου S_s η ειδική επιφάνεια, ε_p το πορώδες, S η επιφάνεια, V ο όγκος και ρ_p η πυκνότητα του σωματιδίου.

Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας επιτυγχάνεται με λειοτρίβηση που αποτελεί ένα από τα βασικά στάδια της κατεργασίας κεραμικών σκονών. Κατά την λειοτρίβηση επιτυγχάνεται η διάσπαση πιθανών συσσωματωμάτων και η ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων. Υπάρχουν τρία είδη μύλων οι οποίοι διαφέρουν ανάλογα με το μέσο λειοτρίβησης που περιέχουν [11].

- Σφαιρόμυλος: χρησιμοποιεί χαλύβδινες σφαίρες ως μέσο θραύσης
- Ραβδόμυλος: χρησιμοποιεί χαλύβδινες ράβδους ως μέσο θραύσης
- Αυτογενής μύλος: χρησιμοποιεί το ίδιο το υλικό ως μέσο θραύσης

Στην λειοτρίβηση κεραμικών σκονών χρησιμοποιούνται συνήθως σφαιρόμυλοι με μέσο θραύσης κεραμικά σκληρότερα από τα υλικά προς λειοτρίβηση. Αρχικά επιτυγχάνεται ξηρή λειοτρίβηση και έπειτα, αφού έχει μειωθεί αρκετά το μέγεθος των σωματιδίων επιτυγχάνεται υγρή λειοτρίβηση κατά την οποία παρασκευάζονται αιωρήματα της σκόνης με κάποιο υγρό, συνήθως νερό [32].

3.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού πορώδους και προσρόφησης αερίων

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί μέθοδοι χαρακτηρισμού πορώδους οι οποίοι συνήθως εξειδικεύονται σε συγκεκριμένη κοκκομετρία. Κάποιοι από αυτούς παρουσιάζονται παρακάτω.

- Μέθοδος προσρόφησης αερίων: λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με το είδος και τη διαδικασία της προσρόφησης από τις ισόθερμες προσρόφησης. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για μέτρηση ανοιχτών πόρων με μέγεθος πόρων 0,4 – 50 nm.
- Μέτρηση πορώδους με χρήση υδραργύρου: λαμβάνονται δεδομένα για το μέγεθος των πόρων από την μέτρηση της ποσότητας υδραργύρου που διέρχεται από αυτούς συναρτήσει της πίεσης. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για μέτρηση ανοιχτών πόρων μεγέθους μεγαλύτερου από 1,5 nm.
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM): δίνει πληροφορίες για την μορφολογία και την σύσταση της επιφάνειας του υλικού. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για πόρους μεγαλύτερους από 5nm.
- Μικρογωνιακή σκέδαση ακτίνων Χ: δίνει πληροφορίες για κάθε μέγεθος πόρου για ανοιχτό και κλειστό πορώδες

3.5 Μέθοδοι αναγέννησης για πολλαπλούς κύκλους ρόφησης

Αναγέννηση καλείται η απομόνωση του προσροφητικού υλικού από την προσροφημένη ουσία με στόχο την επαναχρησιμοποίηση του. Είναι μία διαδικασία που στοχεύει στη μείωση του κόστους της προσρόφησης. Η αναγέννηση συνήθως επιτυγχάνεται με μεταβολή της θερμοκρασίας, ενώ μπορεί να επιτευχθεί και με μεταβολή της πίεσης ή με την διοχέτευση κάποιου αδρανούς αερίου.

Η θερμική αναγέννηση διαθέτει τρία στάδια, την ξήρανση στους 105 °C, την εκρόφηση σε υψηλές θερμοκρασίες περίπου 500–900 °C υπό αδρανές συνθήκες και τέλος την υπολειμματική οργανική αεριοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία (800 °C) παρουσία οξειδωτικού αερίου. Η θερμοκρασία αναγέννησης διαφέρει από προσροφητικό σε προσροφητικό υλικό [33].

3.6 Εφαρμογές

Η προσρόφηση βρίσκει εφαρμογές σε διάφορους τομείς, από την οικιακή καθημερινότητα μέχρι και την βιομηχανία. Κάποιες από τις βασικότερες εφαρμογές παρουσιάζονται παρακάτω.

- Καθαρισμός νερού με χρήση ενεργού άνθρακα ως προσροφητικού μέσου
- Ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης όπως η χρωματογραφία
- Καθαρισμός αέριων μειγμάτων
- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από βιομηχανικά απόβλητα
- Μάσκες αερίων για την αποφυγή εισπνοής τοξικών αερίων
- Φάρμακα που προσροφούν βακτήρια στην επιφάνειά τους

Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

4.1 Μορφολογική ανάλυση κόνεων

Κατά την μορφολογική ανάλυση κόνεων, μικρή ποσότητα ξηρής σκόνης εισάγεται στη συσκευή μέτρησης και καταγράφεται η μορφολογία κάθε σωματιδίου που βρίσκεται σε μία επιλεγμένη περιοχή μελέτης. Η συσκευή συνδέεται με Η/Υ στον οποίο παρουσιάζει σε μορφή εικόνας την γεωμετρία και το μέγεθος κάθε σωματιδίου που κατέγραψε και ταυτόχρονα καταστρώνει κατανομές διαφόρων παραμέτρων των σωματιδίων.

Η σκόνη πρέπει να έχει διάμετρο 0,5 μm – 1300 μm . Στον υποδοχέα δείγματος τοποθετείται μικρή ποσότητα ξηρής σκόνης (~15mg), η οποία στη συνέχεια εκτοπίζεται πάνω σε μία επιφάνεια με την βοήθεια της ενσωματωμένης μονάδας διασποράς με πεπιεσμένο αέρα που διαθέτει η συσκευή. Επιλέγεται από το πρόγραμμα η περιοχή μελέτης στην οποία θα γίνουν οι μετρήσεις. Έπειτα, αναλόγως με το μέσο μέγεθος κόκκου ρυθμίζεται η επιθυμητή μεγέθυνση του μικροσκοπίου, η θέση (πάνω ή κάτω από το δείγμα) και η ένταση της πηγής φωτός και γίνεται εστίαση με την βοήθεια του ειδικού μοχλού της συσκευής. Στον Η/Υ καταγράφεται η μορφή χιλιάδων σωματιδίων και από αυτά κατασκευάζονται οι κατανομές διαφόρων παραμέτρων τους, δίνοντας έτσι χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων [34].

4.2 Οπτική Μικροσκοπία

Το οπτικό μικροσκόπιο αποτελεί ένα όργανο που με τη βοήθεια του φωτός προσφέρει οπτική μεγέθυνση του προς εξέταση δείγματος.

Τα κύρια μέρη ενός οπτικού μικροσκοπίου είναι:

- Μία πηγή φωτός
- Ένας συγκεντρωτικός φακός
- Ένας αντικειμενικός φακός
- Ένας προσοφθάλμιος φακός

Με την βοήθεια του συγκεντρωτικού φακού η ακτινοβολία από την πηγή φωτός εστιάζει πάνω στο δείγμα προς παρατήρηση. Ο αντικειμενικός φακός ο οποίος βρίσκεται πολύ κοντά στο δείγμα δημιουργεί ένα πραγματικό είδωλο αυτού. Τέλος ο προσοφθάλμιος φακός σχηματίζει το τελικό μεγεθυμένο είδωλο που βλέπει ο παρατηρητής.

Τα δύο συνηθέστερα είδη οπτικού μικροσκοπίου είναι το σύνθετο μικροσκόπιο και το στερεοσκόπιο. Η κύρια διαφορά τους έγκειται στην μεγεθυντική τους ικανότητα με το σύνθετο μικροσκόπιο να διαθέτει υψηλότερη οπτική ανάλυση έναντι του στερεοσκοπίου. Επιπλέον, το στερεοσκόπιο έχει την ιδιαιτερότητα να διαθέτει δύο διαφορετικά οπτικά συστήματα δίνοντας μία ελαφρώς διαφορετική εικόνα σε κάθε μάτι, ενώ στο σύνθετο μικροσκόπιο η εικόνα είναι κοινή και για τα δύο μάτια [37], [38].

4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) βασίζεται στην αλληλεπίδραση του δείγματος με την δέσμη ηλεκτρονίων που προσπίπτει σε αυτό και δίνει πληροφορίες σχετικά με την μορφολογία της επιφάνειας, την γεωμετρία και την σύσταση του δείγματος. Η μεγαλύτερη ακρίβεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου έναντι του οπτικού έγκειται στη δέσμη ηλεκτρονίων που χρησιμοποιείται στην μέθοδο αυτή για την σάρωση του αντικειμένου αντί για την δέσμη φωτός που χρησιμοποιείται σε ένα οπτικό μικροσκόπιο.

Το μικροσκόπιο αποτελείται από:

- Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων
- Σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων
- Σύστημα πληροφοριών που αποτελείται από διάφορους ανιχνευτές σημάτων
- Σύστημα κενού ώστε τα ηλεκτρόνια να μην συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και να μην μεταβάλλεται η ακτίνα των ηλεκτρονίων

Η συσκευή αποτελείται από μία πηγή η οποία παράγει ηλεκτρόνια. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται και κατευθύνονται προς έναν ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης στον οποίο μετατρέπονται σε δέσμη ηλεκτρονίων. Έπειτα, επόμενοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί εστιάζουν την δέσμη ηλεκτρονίων σε ένα συγκεκριμένο σημείο πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Τέλος, οι ανιχνευτές του μικροσκοπίου καταγράφουν την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος το οποίο παρουσιάζουν σε μορφή εικόνας. Το μικροσκόπιο διαθέτει τρία είδη ανιχνευτών, ανιχνευτές δευτερευόντων ηλεκτρονίων, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και ενεργειακής διασποράς ακτίνων X.

4.4 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction - XRD) χρησιμοποιείται για την ανάλυση κρυσταλλικών δομών. Η μέθοδος αυτή δίνει πληροφορίες για την ορυκτολογική σύσταση του δείγματος μελετώντας την περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος πάνω στο κρυσταλλικό πλέγμα του προς εξέταση δείγματος. Από την ανάλυση XRD προκύπτει ένα ακτινογράφημα με τεταγμένη την ένταση της ακτινοβολίας και τετμημένη το διπλάσιο της γωνίας μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης και των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση δεδομένων γίνεται ποιοτική ανάλυση των ορυκτών φάσεων του δείγματος.

Η περίθλαση των ακτίνων X από το κρυσταλλικό πλέγμα εκφράζεται από τον νόμο του Bragg.

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \eta\mu\theta \quad (4.1)$$

Όπου με λ συμβολίζεται το μήκος κύματος της πηγής, d η απόσταση των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος και θ γωνία της προσπίπτουσας δέσμης.

4.5 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση

Η ανάλυση με θερμοζυγό ή αλλιώς θερμοβαρυμετρική ή θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA) είναι μία από τις θερμικές μεθόδους ανάλυσης. Μελετά στερεά δείγματα ως προς την μεταβολή της μάζας τους όταν αυτά θερμαίνονται. Για να είναι άξια προς μελέτη με την μέθοδο TGA τα δείγματα θα πρέπει να εμφανίζουν χημικά ή φυσικά φαινόμενα όταν υποστούν θέρμανση. Τα δείγματα θερμαίνονται με σταθερό ρυθμό θέρμανσης και καταγράφεται κάθε στιγμή η μεταβολή του βάρους τους ενώ από τα αποτελέσματα αυτά λαμβάνονται ποιοτικές αλλά και ποσοτικές πληροφορίες.

Η συσκευή με την οποία επιτυγχάνεται η θερμοβαρυμετρική ανάλυση καλείται θερμοζυγός και αποτελείται από:

- Μικροζυγό ακριβείας ο οποίος καταγράφει το βάρος του δείγματος κάθε χρονική στιγμή
- Φούρνο εντός του οποίου θερμαίνεται το δείγμα
- Φιάλη προστατευτικού αερίου που διαφυλάσσει το σύστημα από την υγρασία και τα εκλυόμενα αέρια
- Φιάλη δευτερεύοντος αερίου για διοχέτευση δραστικού ή αδρανούς αερίου στο δείγμα
- Η/Υ για την καταγραφή των αποτελεσμάτων και τον έλεγχο του οργάνου

Από την θερμοβαρυμετρική ανάλυση λαμβάνεται ένα διάγραμμα που καλείται θερμογράφημα με τεταγμένη την ποσοστιαία μεταβολή της μάζας του δείγματος και τετμημένη την θερμοκρασία από το οποίο λαμβάνονται συμπεράσματα για τα διάφορα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την θέρμανση του δείγματος, όπως για παράδειγμα φαινόμενα ρόφησης και εκρόφησης [35].

4.5 Μικροϋπολογιστική τομογραφία

Η μικροϋπολογιστική τομογραφία (Micro Computed Tomography – micro-CT) αποτελεί μία μη καταστρεπτική μέθοδο τρισδιάστατης απεικόνισης αντικειμένων. Η μέθοδος χρησιμοποιεί ακτίνες X που διέρχονται από το αντικείμενο και ανιχνευτή που καταγράφει την προβολή του αντικειμένου σε μορφή δισδιάστατης εικόνας. Το αντικείμενο περιστρέφεται με αποτέλεσμα οι ακτίνες X να προσκρούουν σε αυτό υπό διαφορετικές γωνίες και λαμβάνεται η προβολή του αντικειμένου για κάθε γωνία. Όλες οι προβολές συνδυάζονται και έπειτα από επεξεργασία προκύπτει η τελική τρισδιάστατη απεικόνιση.

Τα κύρια στοιχεία της συσκευής είναι:

- Πηγή ακτίνων X με το μέγεθος εστίασής της να κινείται στην μικροκλίμακα
- Ανιχνευτή ακτίνων X
- Περιστρεφόμενο δειγματοφορέα
- Ηλεκτρονικό υπολογιστή για την καταγραφή και την επεξεργασία των δεδομένων

4.6 Μονοαξονική θλίψη

Η συσκευή μονοαξονικής θλίψης μελετά την αντοχή ενός δοκιμίου σε θλιπτική καταπόνηση. Στον άξονα του δοκιμίου ασκούνται δύο δυνάμεις ίδιου μέτρου και αντίθετης κατεύθυνσης οι οποίες συμβάλλουν στην επιβράχυνση του δοκιμίου, δηλαδή στην μείωση του μήκους του με παράλληλη αύξηση της διατομής του. Κατά την διεξαγωγή της μέτρησης, καταγράφεται κάθε στιγμή το φορτίο (N) που ασκείται στο δοκίμιο, το οποίο συνεχώς αυξάνεται μέχρι να πάρει την μέγιστη τιμή του την στιγμή της αστοχίας. Ο υπολογισμός της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη επιτυγχάνεται με την παρακάτω εξίσωση.

$$C = \frac{P}{A} \quad (4.2)$$

Όπου P το φορτίο την στιγμή της αστοχίας του δοκιμίου σε N και A η επιφάνεια της διατομής του δείγματος σε mm^2 .

Πειραματικό μέρος

Κεφάλαιο 5: Αξιολόγηση κατεργασιμότητας υλικών σε μορφή πούδρας για τεχνολογίες 3D εκτύπωσης

5.1 Πρώτες ύλες

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τρία είδη σκονών, η σκόνη Καολίνη, Μπεντονίτη και Ζεόλιθου.

Οι σκόνες Καολίνη και Μπεντονίτη αγοράστηκαν από την εταιρεία ΠΡΟΛΑΤ με τα χαρακτηριστικά τους να παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα.

Πίνακας 1: Χημικά χαρακτηριστικά του καολίνη και του μπεντονίτη από την εταιρεία ΠΡΟΛΑΤ

Καολίνης	Μπεντονίτης
CaO 0,70 %	SiO ₂ 64,63 %
Na ₂ O 0,36 %	Al ₂ O ₃ 13,70 %
SiO ₂ 70,5 %	Fe ₂ O ₃ 2,72 %
Al ₂ O ₃ 15,82 %	CaO 3,94 %
TiO ₂ 0,60 %	MgO 2,26 %
Fe ₂ O ₃ 0,38 %	K ₂ O 0,16 %
LOI 6,73 %	Na ₂ O 2,32 %

Η σκόνη Ζεόλιθου αγοράστηκε από την εταιρεία OLYMPUS MINERALS SA και αναφέρεται σε 100% αλεσμένο φυσικό ζεόλιθο τύπου κλινοπιλόλιθου.

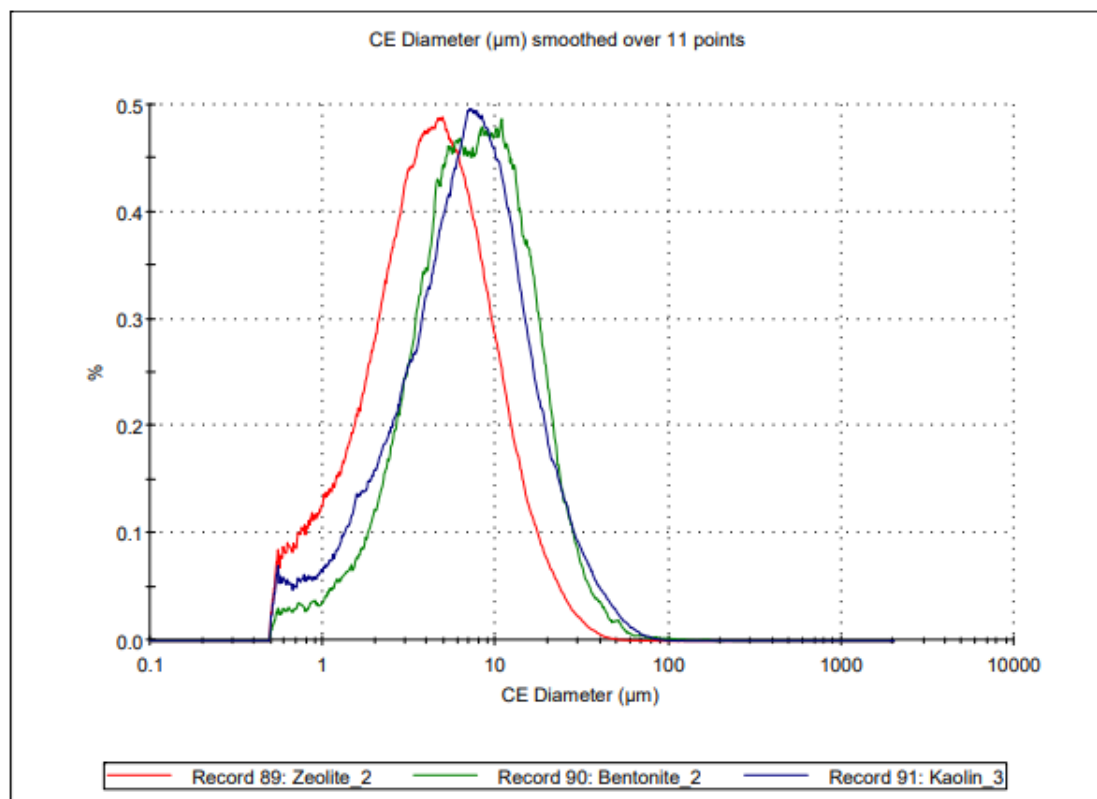
5.2 Μορφολογική ανάλυση κόνων

Για την μορφολογική ανάλυση των τριών κόνων Καολίνη, Μπεντονίτη και Ζεόλιθου χρησιμοποιήθηκε το Morphology 4 της εταιρείας Malvern. Οι προς εξέταση σκόνες τοποθετήθηκαν σε φούρνο για ξήρανση στους 105 °C για 3 h πριν την εισαγωγή τους στην συσκευή.



Σχήμα 19: Morphology 4 της Malvern

Παρουσιάζεται η αριθμητική κατανομή της διαμέτρου των σωματιδίων, η σφαιρικότητα και η επιμήκυνση των τριών σκονών που προέκυψαν από την ανάλυση του Morphology 4.

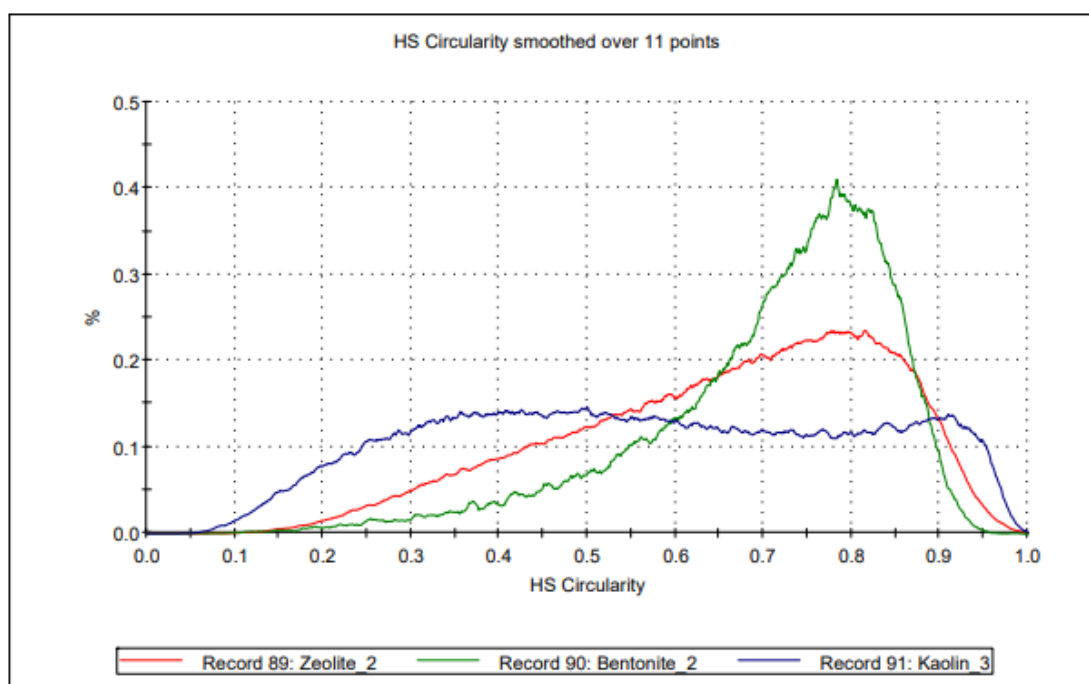


Σχήμα 20: Αριθμητική κατανομή διαμέτρου σωματιδίων με το Morphology 4

Το μέσο μέγεθος σωματιδίων (d50) παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα. Η τιμή αυτή δηλώνει ότι το 50% των σωματιδίων έχουν διάμετρο μικρότερη ή ίση με d50.

Πίνακας 2: Μέσο μέγεθος σωματιδίων των τριών σκονών

Σκόνη	d ₅₀
Καολίνης	6,81
Μπεντονίτης	7,33
Ζεόλιθος	4,19



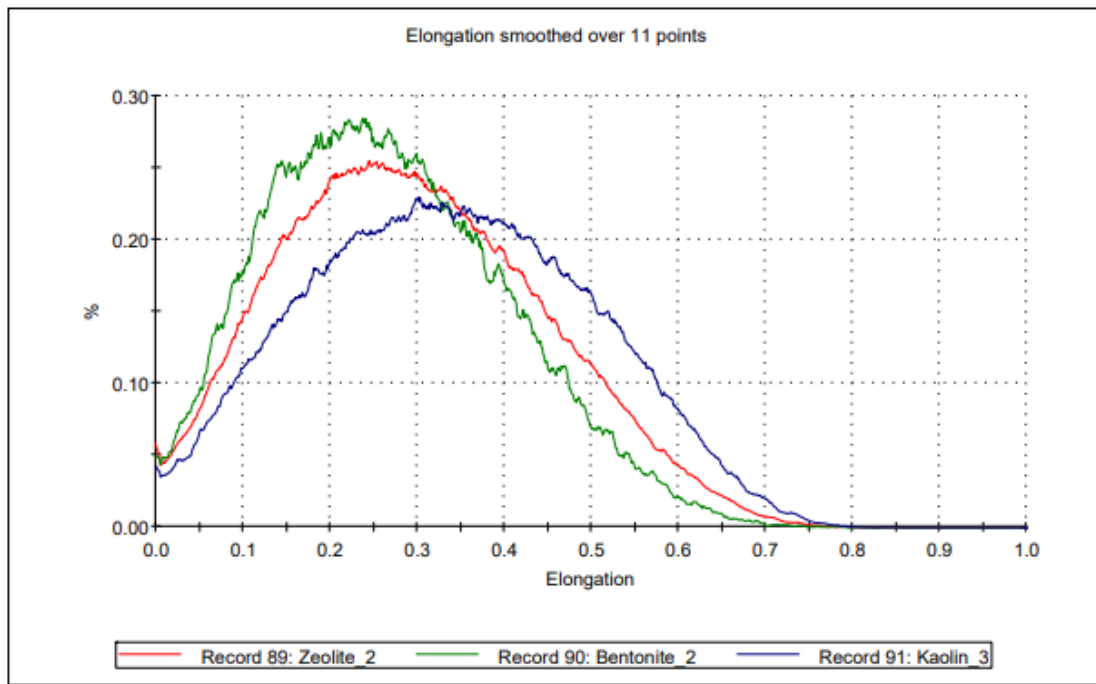
Σχήμα 21: Σφαιρικότητα σωματιδίων υπολογισμένη από το Morphology 4

Η μέση σφαιρικότητα των τριών σκονών παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 3: Μέση σφαιρικότητα των τριών σκονών υπολογισμένη από το Morphology

Σκόνη	Μέση σφαιρικότητα
Καολίνης	56,5 %
Μπεντονίτης	70,7 %
Ζεόλιθος	65,4 %

Όσο αυξάνεται το ποσοστό της σφαιρικότητας τόσο τα σωματίδια πλησιάζουν την σφαιρική γεωμετρία. Συνεπώς, καμία από τις τρεις σκόνες δεν διαθέτει σφαιρικά σωματίδια με τον μπεντονίτη να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα απέχοντας 29,3 % από την σφαιρική γεωμετρία.



Σχήμα 22: Επιμήκυνση σωματιδίων υπολογισμένη από το Morphology 4

5.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

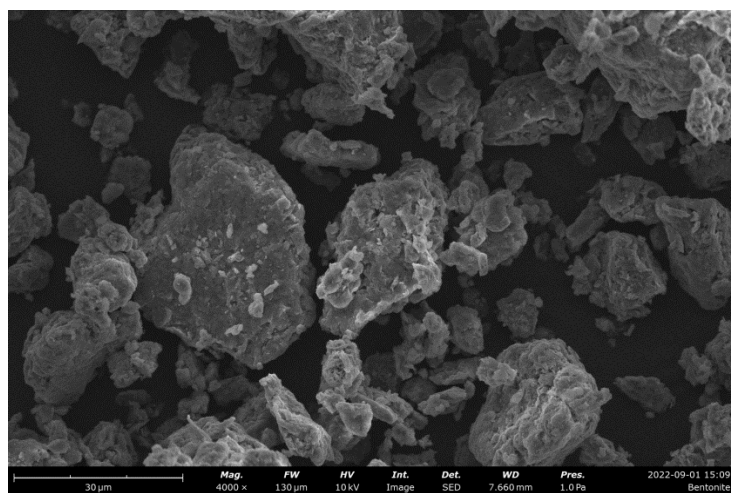
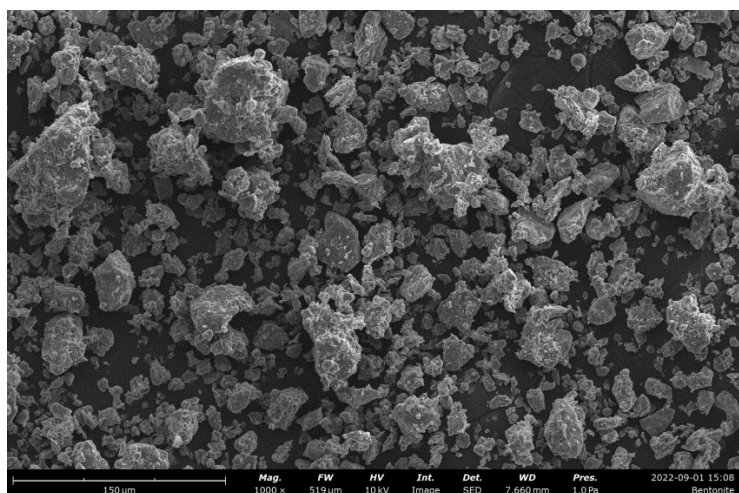
Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η Phenom ProX της Thermo Fisher Scientific η οποία διαθέτει σύστημα διασποράς ενέργειας (Energy-Dispersive X-Ray Diffraction) που επιτυγχάνει την στοιχειακή ανάλυση του προς εξέταση υλικού. Από το φασματογράφημα λαμβάνονται πληροφορίες για τα στοιχεία και τις συγκεντρώσεις τους στο δείγμα. Ως πηγή χρησιμοποιείται το εξαβορίδιο του δημητρίου ενώ συνήθως, χρειάζεται η εφαρμογή αγώγιμης ταινίας στο δείγμα και επιμετάλλωση για να μπορέσει να γίνει η ανάλυση. Η επιμετάλλωση είναι μία μέθοδος κατά την οποία προστίθενται νανοσωματίδια μετάλλου στο δείγμα που πρόκειται να αναλυθεί με SEM. Η συσκευή επιμετάλλωσης δημιουργεί τις κατάλληλες συνθήκες για να παραχθεί πλάσμα το οποίο κατευθύνει τα άτομα μετάλλου πάνω στην επιφάνεια των δειγμάτων.



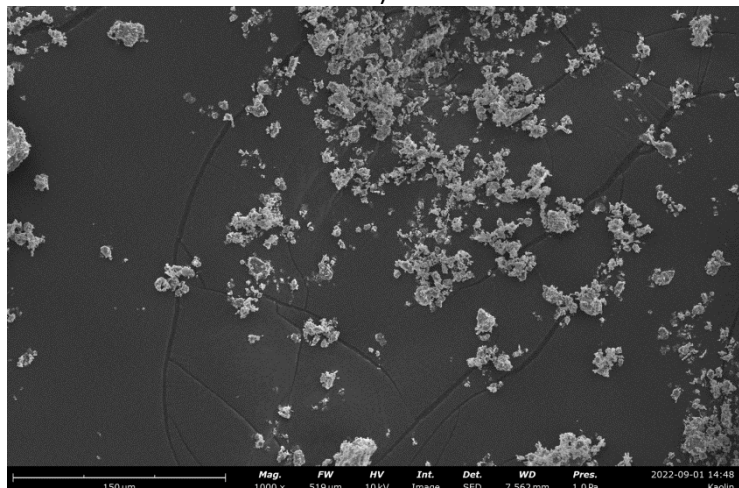
Σχήμα 23: Phenom ProX της Thermo Fisher Scientific για ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Για την μελέτη των τριών σκονών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης προηγήθηκε η ξήρανση τους σε θερμοκρασία 105 °C για 3h και έπειτα η επιμετάλλωσή τους. Κατά την ανάλυση λήφθηκαν εικόνες των σωματιδίων της κάθε σκόνης με τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις ενώ παράλληλα έγινε και στοιχειακή ανάλυση της κάθε σκόνης μέσω του συστήματος διασποράς ενέργειας (Energy-Dispersive X-Ray Diffraction).

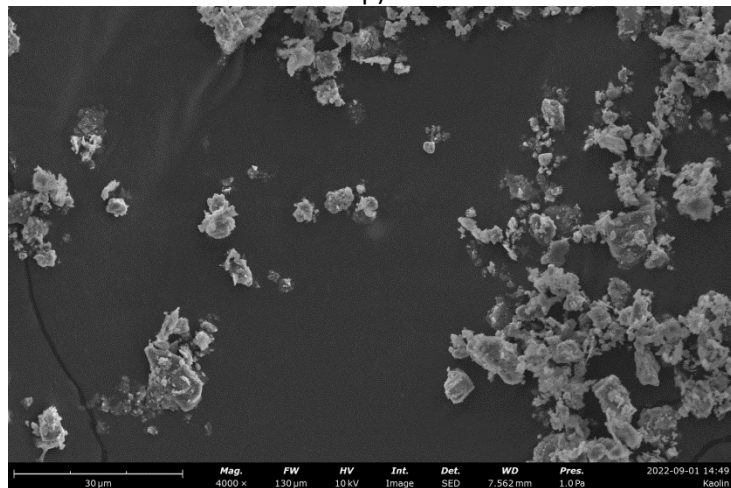
Οι εικόνες που λήφθηκαν από την ανάλυση SEM παρουσιάζουν τις σκόνες μπεντονίτη, καολίνη και ζεόλιθου σε μεγέθυνση 150 μm και 30 μm .



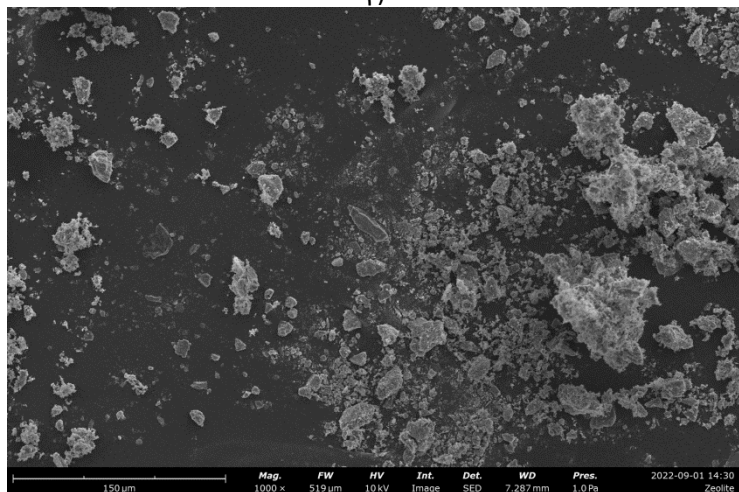
α)



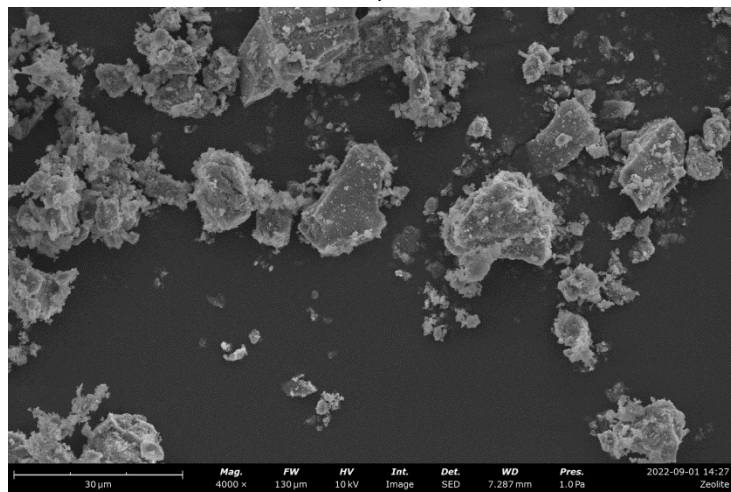
β)



γ)



δ)



ε)



στ)



Σχήμα 24: Ανάλυση SEM σε σκόνη Μπεντονίτη με μεγέθυνση α) 150µm και β) 30 µm, Καολίνη με μεγέθυνση γ) 150 µm και δ) 30 µm και Ζεόλιθου με μεγέθυνση ε) 150 µm και στ) 30 µm

Οι παραπάνω εικόνες επιβεβαιώνουν την μορφολογική ανάλυση που έγινε με το Morphology 4 παρουσιάζοντας την μη σφαιρική γεωμετρία των σωματιδίων. Επιπλέον, είναι φανερό πως η σκόνη μπεντονίτη διαθέτει σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου από τις άλλες δύο σκόνες.

Τέλος, παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση των τριών σκονών που προέκυψε από το σύστημα διασποράς ενέργειας (Energy-Dispersive X-Ray Diffraction) που διαθέτει η συσκευή.

Πίνακας 4: Στοιχειακή ανάλυση Μπεντονίτη

Χημικό στοιχείο	Ατομική συγκέντρωση	Μαζική συγκέντρωση
Οξυγόνο (O)	67.814	54.800
Νάτριο (Na)	1.980	2.300
Μαγνήσιο (Mg)	1.628	2.000
Αργίλιο (Al)	9.030	12.300
Πυρίτιο (Si)	18.115	25.700
Ασβέστιο (Ca)	1.433	2.900

Πίνακας 5: Στοιχειακή ανάλυση Καολίνη

Χημικό στοιχείο	Ατομική συγκέντρωση	Μαζική συγκέντρωση
Οξυγόνο (O)	68.543	49.300
Αργίλιο (Al)	5.361	6.500
Πυρίτιο (Si)	5.227	6.600
Ασβέστιο (Ca)	20.869	37.600

Πίνακας 6: Στοιχειακή ανάλυση Ζεόλιθου

Χημικό στοιχείο	Ατομική συγκέντρωση	Μαζική συγκέντρωση
Οξυγόνο (O)	58.188	41.900
Νάτριο (Na)	1.063	1.100
Μαγνήσιο (Mg)	0.914	1.000
Αργίλιο (Al)	4.943	6.000
Πυρίτιο (Si)	23.414	29.600
Κάλιο (K)	6.933	12.200
Ασβέστιο (Ca)	4.546	8.200

5.4 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X

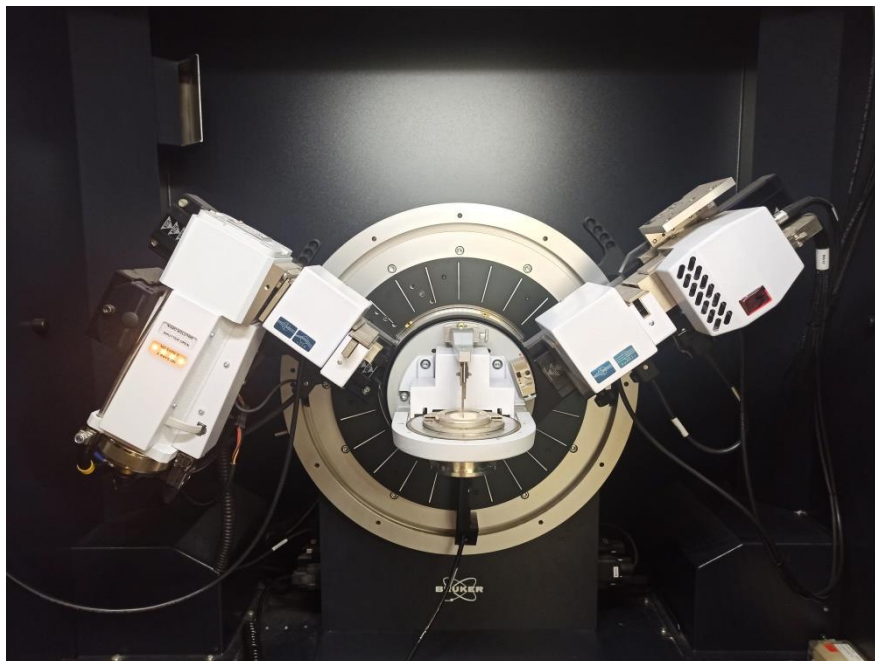
Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η D8 ADVANCE της Bruker. Μελετήθηκαν σκόνες καολίνη, ζεόλιθου και μπεντονίτη. Όλες οι σκόνες ξηράνθηκαν στους 105 °C για 3h πριν την εξέτασή τους, ενώ οι σκόνες καολίνη και ζεόλιθου μελετήθηκαν και έπειτα από δύο πρωτόκολλα έψησης.

Πίνακας 7: Πρωτόκολλα έψησης για σκόνες καολίνη και ζεόλιθου που προορίζονται για περίθλαση ακτίνων X

Πρωτόκολλο	I	II
Θερμοκρασία έψησης (°C)	400	800
Χρόνος έψησης (h)	4	2
Ρυθμός θέρμανσης και ψύξης (°C/min)	5	5

Ενδιάμεση θερμοκρασία (°C)	-	400
Χρόνος παραμονής στην ενδιάμεση θερμοκρασία (h)	-	2

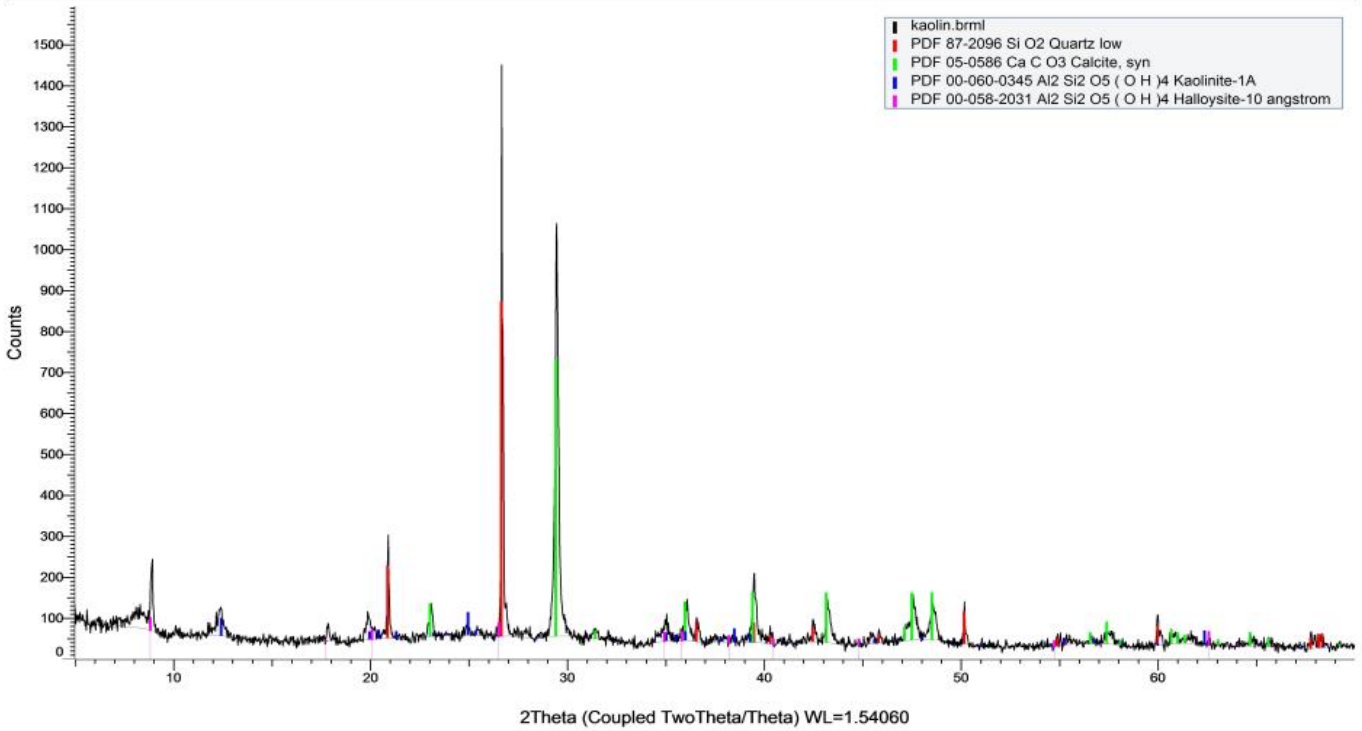
Οι μετρήσεις έγιναν στο εύρος γωνιών 2θ από 5° μέχρι 70° με βήμα 0,03° και χρόνο ανά βήμα 0,5 sec.



Σχήμα 25: D8 ADVANCE της Bruker για περίθλαση ακτίνων X

Τα ακτινογραφήματα που προέκυψαν από την περίθλαση ακτίνων X των σκονών καολίνη, ζεόλιθου και μπεντονίτη παρουσιάζονται παρακάτω.

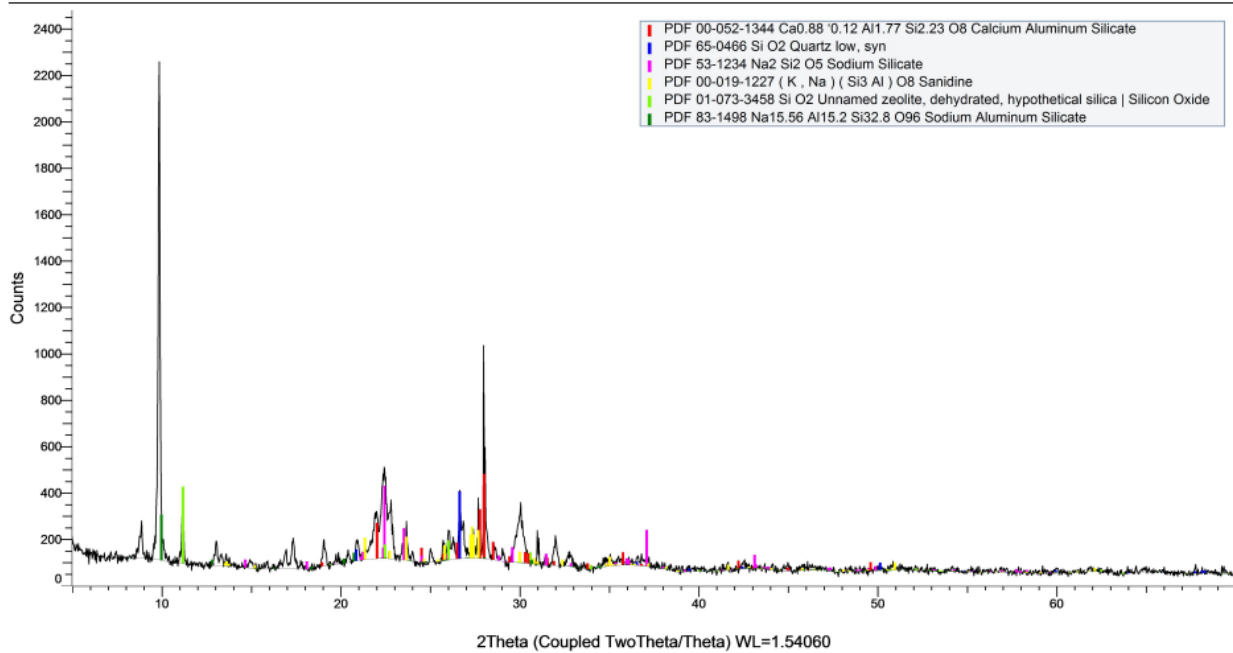
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Σχήμα 26: Ακτινογράφημα σκόνης καολίνης

Στο παραπάνω ακτινογράφημα είναι άξιο χαρακτηρισμού το γεγονός ότι αν και υπάρχουν κορυφές καολινίτη, η κύρια φάση που εμφανίζεται είναι ο χαλαζίας, ενώ παρατηρείται και η ύπαρξη ασβεστίτη (CaCO_3), κάτι που έρχεται σε αντιπαράθεση με τα χαρακτηριστικά του προμηθευτή. Ωστόσο, η ύπαρξη μεγάλου ποσοστού ασβεστίου επιβεβαιώνεται και από την στοιχειακή ανάλυση που έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

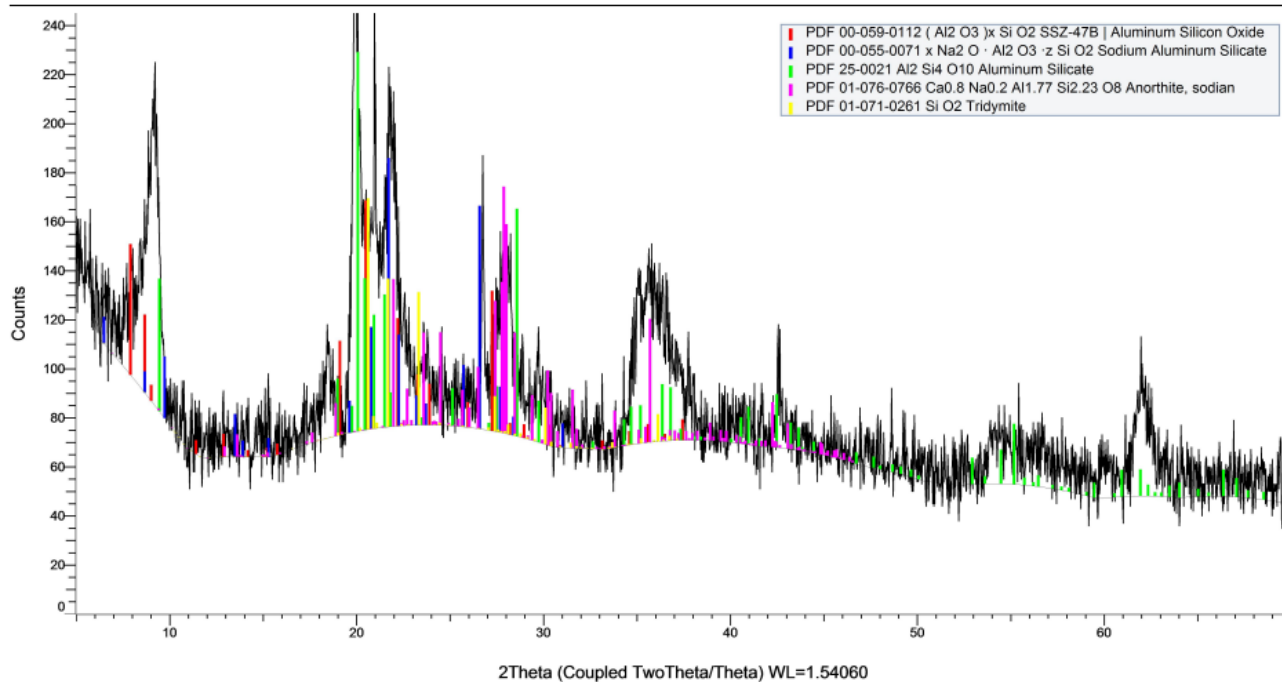
(Coupled TwoTheta/Theta)



Σχήμα 27: Ακτινογράφημα σκόνης ζεόλιθου

Το ακτινογράφημα του ζεόλιθου εμφανίζει μόνο φάσεις κλινοπιλλόλιθου όπως είναι αναμενόμενο και ταυτίζεται απόλυτα με το ακτινογράφημα κλινοπιλλόλιθου που βρέθηκε βιβλιογραφικά [39].

(Coupled TwoTheta/Theta)

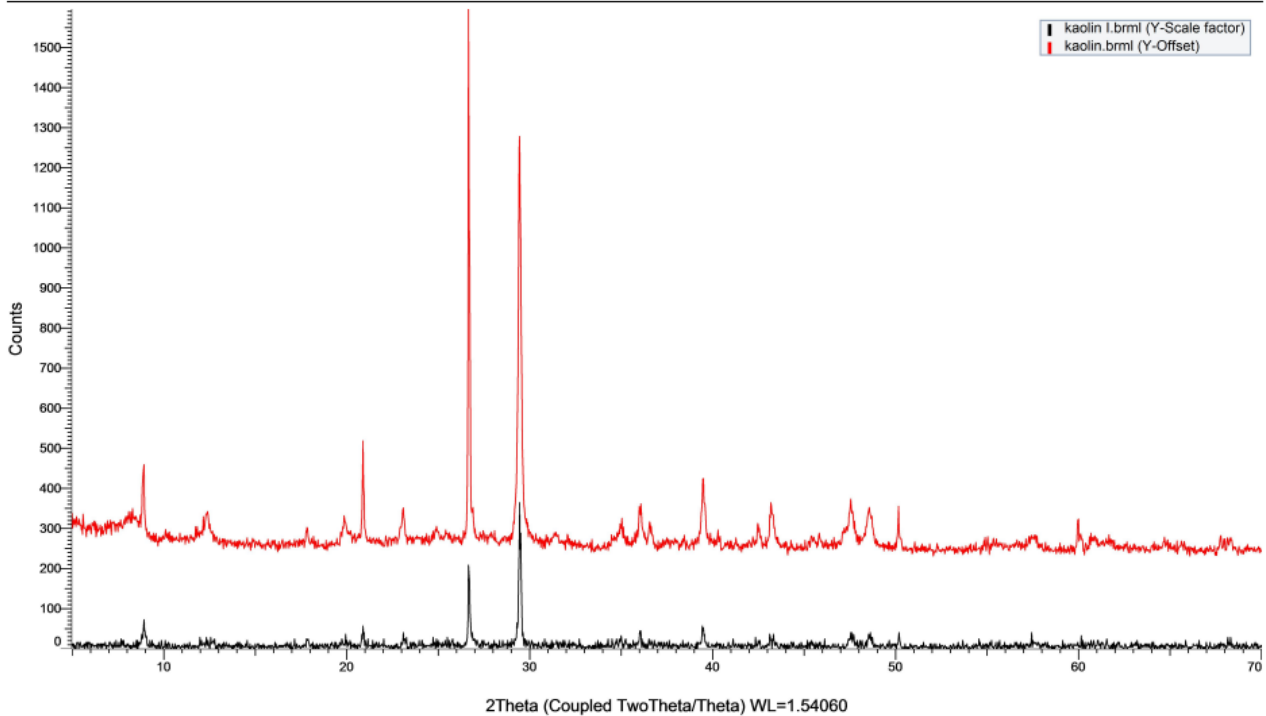


Σχήμα 28: Ακτινογράφημα σκόνης μπεντονίτη

Η ύπαρξη αργιλοπυριτικών ενώσεων καθώς επίσης και η ύπαρξη CaO και Na₂O συνάδουν με τα δεδομένα του προμηθευτή και με την στοιχειακή ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Έπειτα, παρουσιάζεται το ακτινογράφημα της σκόνης καολίνη που έχει ψηθεί με το πρωτόκολλο I συγκριτικά με το ακτινογράφημα της σκόνης καολίνη που δεν είχε ψηθεί.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

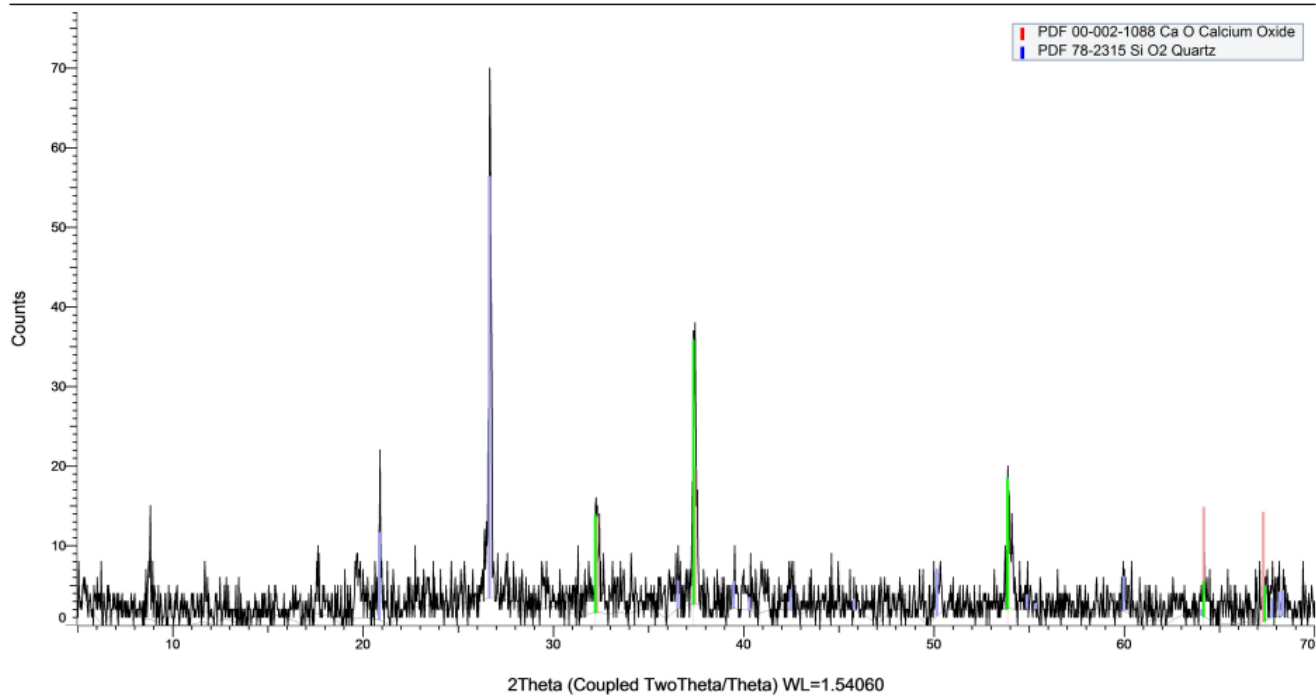


Σχήμα 29: Σύγκριση ακτινογραφημάτων σκονών καολίνη με και χωρίς έψηση βάσει του πρωτοκόλλου I

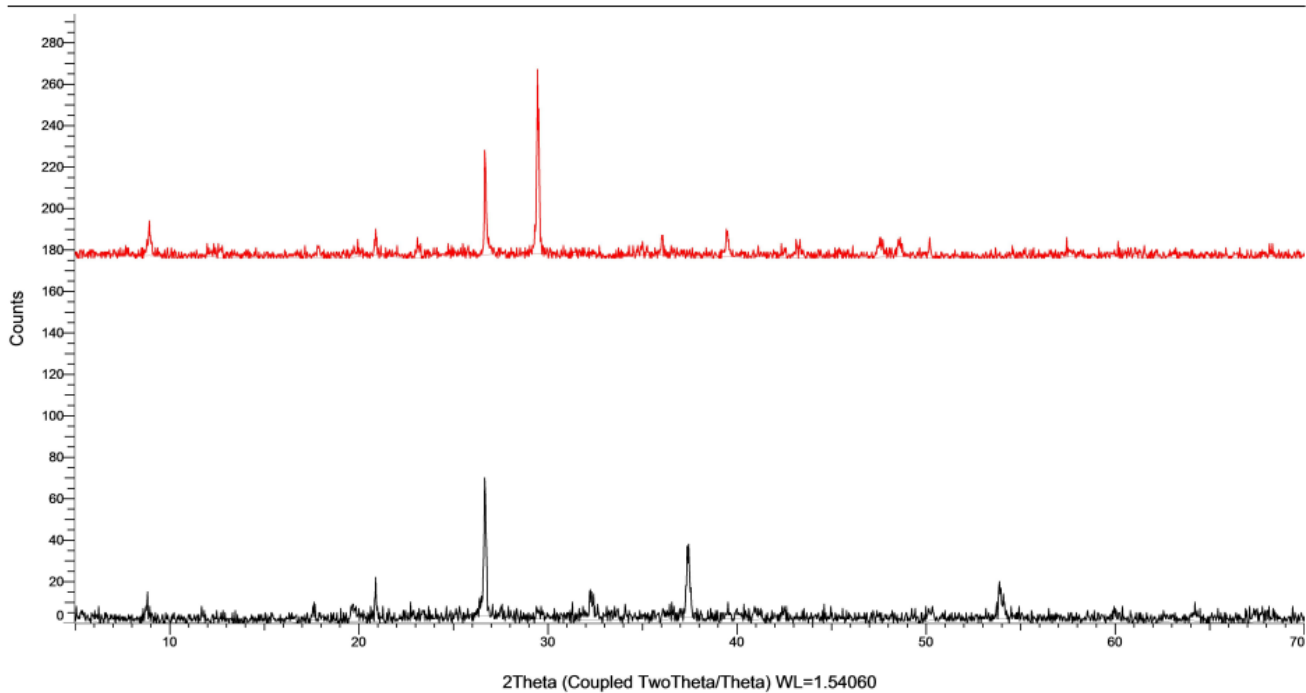
Παρατηρείται πως τα δύο ακτινογραφήματα ταυτίζονται, συνεπώς δεν έχει υπάρξει κάποια αλλαγή φάσης κατά την έψηση. Η διαφορά στην ένταση των κορυφών οφείλεται αποκλειστικά στη διαφορετική τάση (kV) που είχε οριστεί κατά την διεξαγωγή των δύο μετρήσεων.

Έπειτα παρουσιάζεται το ακτινογράφημα της σκόνης καολίνη που έχει υποστεί το πρωτόκολλο έψησης II καθώς επίσης και η σύγκρισή του με το πρωτόκολλο έψησης I.

(Coupled TwoTheta/Theta)



Σχήμα 30: Ακτινογράφημα σκόνης καολίνη που έχει υποστεί έψηση βάσει του πρωτοκόλλου II



Σχήμα 31: Σύγκριση ακτινογραφημάτων σκονών καολίνη με και έψηση βάσει του πρωτοκόλλου I (κόκκινο) και II (μαύρο)

Παρατηρείται η ύπαρξη της φάσης οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και η έλλειψη της φάσης CaCO_3 που υπήρχε στη χαμηλότερη θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται στην αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου και στην μετατροπή του σε CaO που προέκυψε λόγω της έψησης σε υψηλή θερμοκρασία [40]

5.5 Αξιολόγηση πολλαπλών κύκλων ρόφησης/εκρόφησης μέσω Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης είναι η STA 449 F5 Jupiter της Netzsch με μέγιστη θερμοκρασία τους 1600°C και ρυθμό θέρμανσης από 0.001 έως 50 K/min. Διαθέτει, επιπλέον, την δυνατότητα μέτρησης διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry - DSC) [36].

Έγινε θερμοβαρυμετρική ανάλυση σε δείγματα καολίνη, μπεντονίτη, ζεόλιθου, καολίνη-μπεντονίτη, ζεόλιθου-μπεντονίτη και ζεόλιθου-καολίνη σε αναλογίες 70%-30%, 80%-20% και 90%-10%. Χρησιμοποιήθηκε αέριο άζωτο (N₂) ως προστατευτικό αέριο με παροχή 20 $\frac{mL}{min}$

και συνθετικό αέριο (N₂ και O₂) ως δευτερεύον αέριο με παροχή 50 $\frac{mL}{min}$ για να εξασφαλιστεί περιβάλλον με απουσία υγρασίας. Αρχικά έγινε ο μηδενισμός του βάρους του χωνευτηρίου μέσα στο οποίο στη συνέχεια τοποθετήθηκε το δείγμα. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασίες από 30°C έως 1100°C με ρυθμό θέρμανσης 20 $\frac{^{\circ}C}{min}$ οι οποίες καθορίστηκαν μέσω του H/Y

Στη συνέχεια, έγιναν μετρήσεις TGA με πολλαπλούς κύκλους ρόφησης CO₂. Ο κάθε κύκλος αποτελείται από τέσσερα στάδια που παρουσιάζονται παρακάτω. Σε κάθε στάδιο διοχετεύεται αέριο N₂ με ρυθμό 60 $\frac{mL}{min}$ το οποίο δρα ως προστατευτικό αέριο.

1^ο στάδιο: Αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 400 °C με ρυθμό αύξησης 20 $\frac{^{\circ}C}{min}$.

2^ο στάδιο: Παραμονή στην θερμοκρασία των 400 °C για 120 min.

3^ο στάδιο: Μείωση της θερμοκρασίας στους 25°C. Στο στάδιο αυτό δεν υπήρχε σταθερός ρυθμός μείωσης της θερμοκρασίας, καθώς το μηχάνημα δεν διαθέτει τέτοια λειτουργία.

4^ο στάδιο: Διοχέτευση 199 $\frac{mL}{min}$ N₂ και 1 $\frac{mL}{min}$ CO₂ διατηρώντας την θερμοκρασία σταθερή στους 25°C για 60 min.

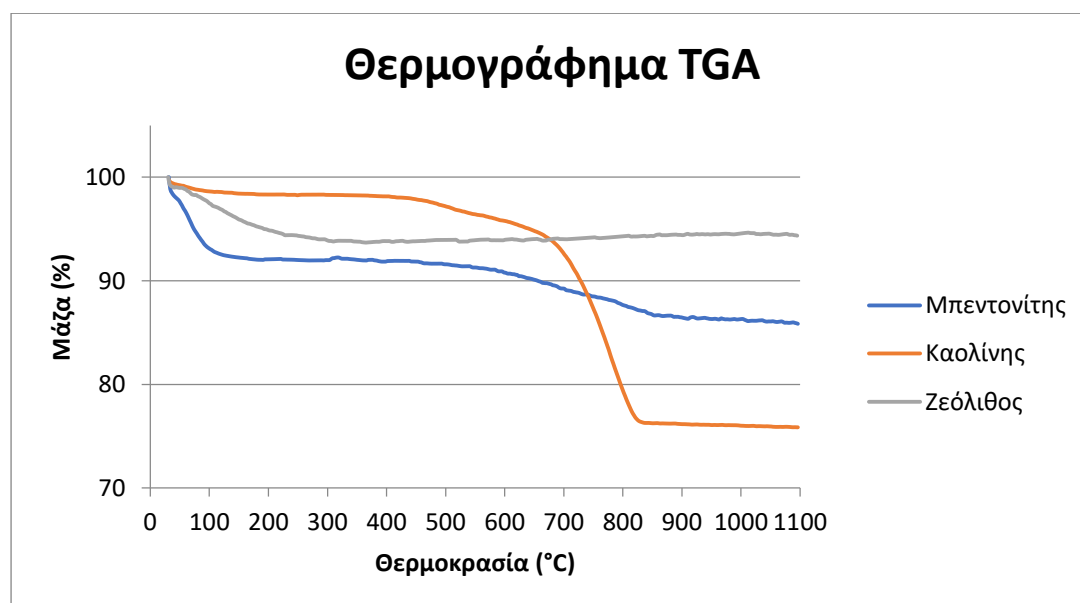
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται το ποσοστό της μάζας που παρέμεινε μετά την θερμοβαρυμετρική ανάλυση.

Πίνακας 8: Ποσοστό μάζας που παρέμεινε μετά την θερμοβαρυμετρική ανάλυση

	Ποσοστό μάζας που παρέμεινε μετά την μέτρηση (%)
Ζεόλιθος	94,35542 ± 0,00001
Καολίνης	75,85685 ± 0,00001
Μπεντονίτης	85,85121 ± 0,00001
Ζεόλιθος-Καολίνης (70%-30%)	86,55464 ± 0,00001
Ζεόλιθος-Καολίνης (80%-20%)	99,76217 ± 0,00001
Ζεόλιθος-Καολίνης (90%-10%)	87,06809 ± 0,00001
Ζεόλιθος-Μπεντονίτης (70%-30%)	87,07002 ± 0,00001
Ζεόλιθος-Μπεντονίτης (80%-20%)	89,70433 ± 0,00001
Ζεόλιθος-Μπεντονίτης (90%-10%)	91,87391 ± 0,00001
Καολίνης-Μπεντονίτης (70%-30%)	78,66224 ± 0,00001

Καολίνης-Μπεντονίτης (80%-20%)	77,98941 ± 0,00001
Καολίνης-Μπεντονίτης (90%-10%)	78,07417 ± 0,00001

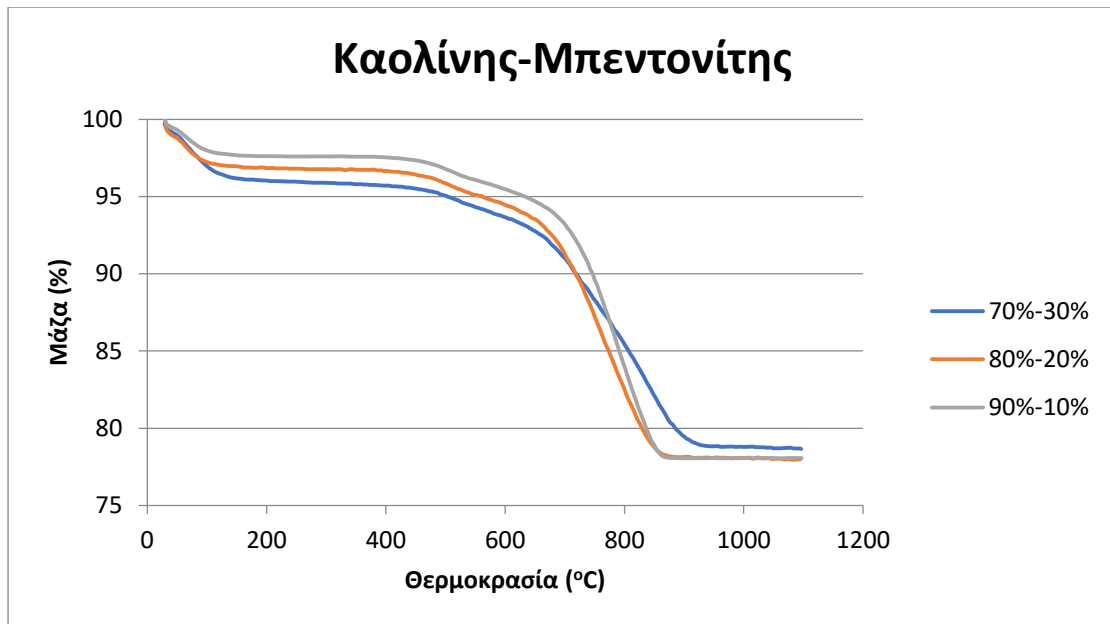
Τα θερμογραφήματα των δειγμάτων Καολίνη, Μπεντονίτη και Ζεόλιθου που καταγράφηκαν από την θεροβαρυμετρική ανάλυση παρουσιάζονται παρακάτω.



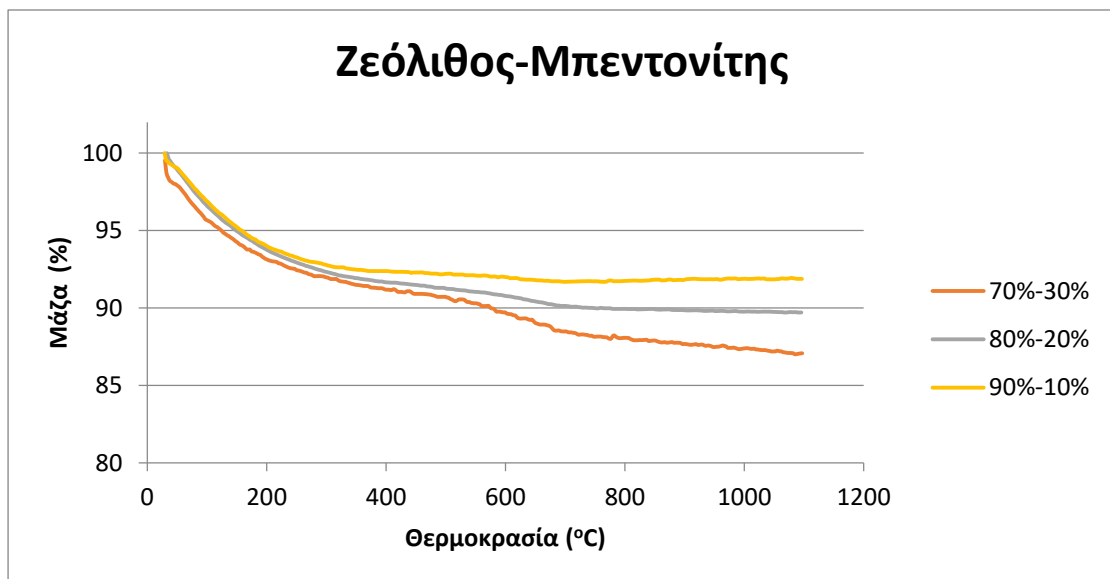
Σχήμα 32: Θερμογράφημα Μπεντονίτη, Καολίνη και Ζεόλιθου

Στην καμπύλη του καολίνης παρατηρείται μικρή απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 30-200°C της τάξης του $1,43669 \pm 0,00001$ % η οποία πιθανόν οφείλεται στην εκρόφηση της απορροφημένης υγρασίας από το δείγμα [41]. Επιπλέον, παρατηρείται μεγάλη απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 500 -800 °C, της τάξης του $17,93063 \pm 0,00001$ %. Η απώλεια αυτή πιθανόν οφείλεται στην αφυδροξυλίωση του καολίνης και τον μετασχηματισμό του σε μετακαολίνη [41]. Στην καμπύλη του μπεντονίτη παρατηρείται απώλεια μάζας της τάξης του $7,93646 \pm 0,00001$ % στο θερμοκρασιακό εύρος 30-200°C η οποία πιθανόν οφείλεται στην εκρόφηση της απορροφημένης υγρασίας από το δείγμα [42]. Επιπλέον παρατηρείται μείωση της μάζας κατά $5,15496 \pm 0,00001$ % στο διάστημα 500-900°C η οποία πιθανόν οφείλεται στην αφυδροξυλίωση του μοντμοριλλονίτη [42]. Τέλος, στην καμπύλη του ζεόλιθου παρατηρείται μεταβολή της μάζας κατά $6,12612 \pm 0,00001$ % στο εύρος θερμοκρασιών 30-300°C η οποία πιθανόν οφείλεται στην εκρόφηση της απορροφημένης υγρασίας από το δείγμα ενώ παρατηρείται, επίσης, μία ελάχιστη αυξομείωση της μάζας η οποία μπορεί να οφείλεται στην ταυτόχρονη απορρόφηση N_2 [43].

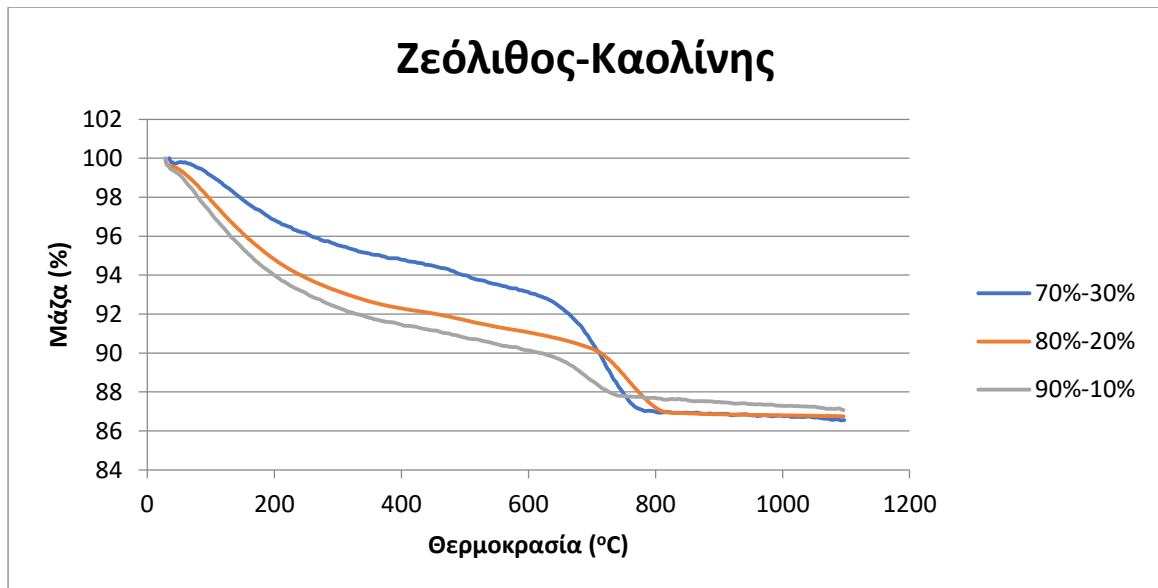
Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα των αναμειξών του Καολίνης-Μπεντονίτη, του Ζεόλιθου-Μπεντονίτη και του Ζεόλιθου-Καολίνης με τις τρεις διαφορετικές αναλογίες.



Σχήμα 33: Θερμογράφημα της μείξης Καολίνη-Μπεντονίτη σε τρεις διαφορετικές αναλογίες.



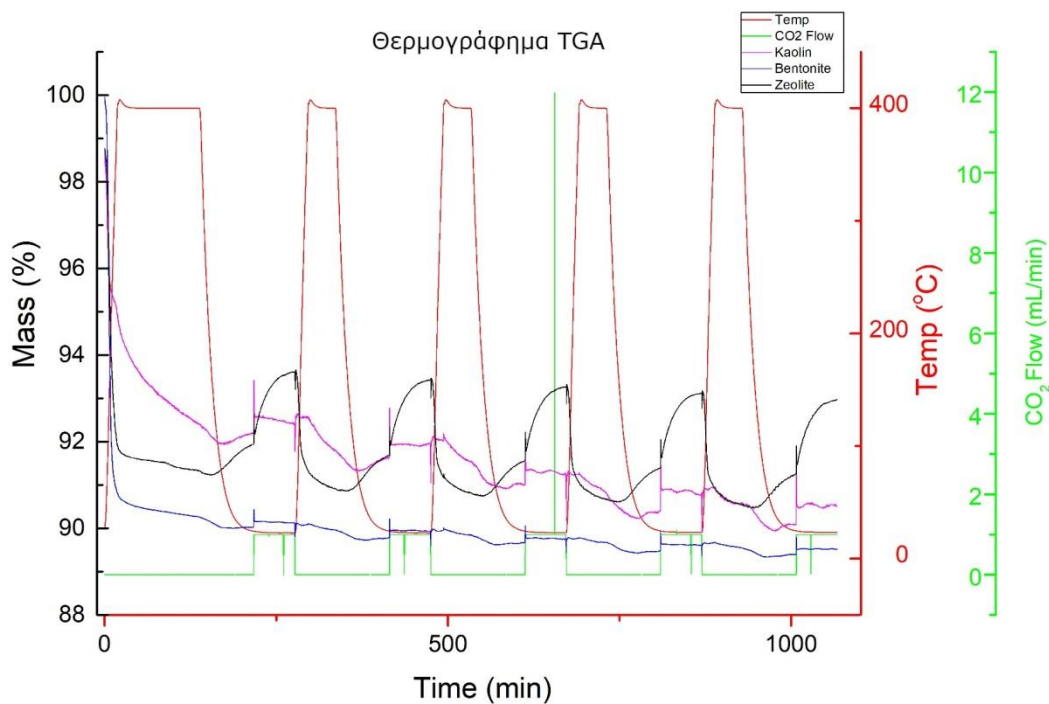
Σχήμα 34: Θερμογράφημα της μείξης Ζεόλιθου-Μπεντονίτη σε τρεις διαφορετικές αναλογίες.



Σχήμα 35: Θερμογράφημα της μείξης Ζεόλιθου-Καολίνη σε τρεις διαφορετικές αναλογίες.

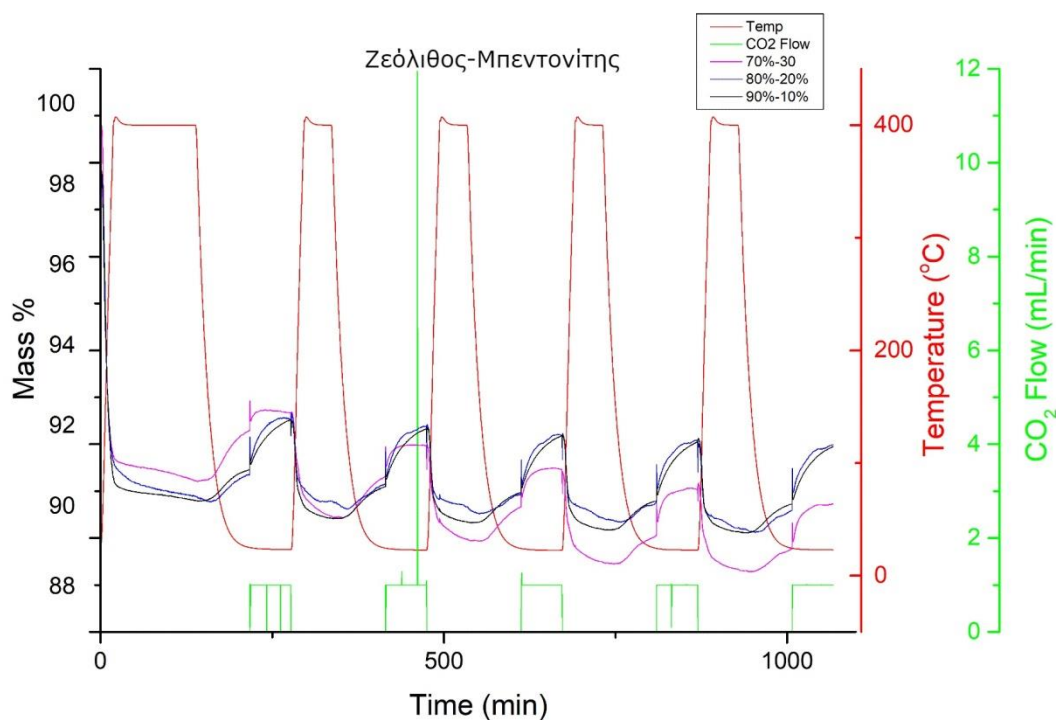
Οι καμπύλες Καολίνη-Μπεντονίτη δεν μεταβάλλονται ιδιαίτερα με την μεταβολή της αναλογίας της σκόνης, ενώ σε αυτές του Ζεόλιθου-Μπεντονίτη και του Ζεόλιθου-Καολίνης παρατηρείται πως η μεταβολή της μάζας αυξάνεται με την μείωση της περιεκτικότητας του δείγματος σε ζεόλιθο.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα διαγράμματα των πολλαπλών κύκλων ρόφησης.

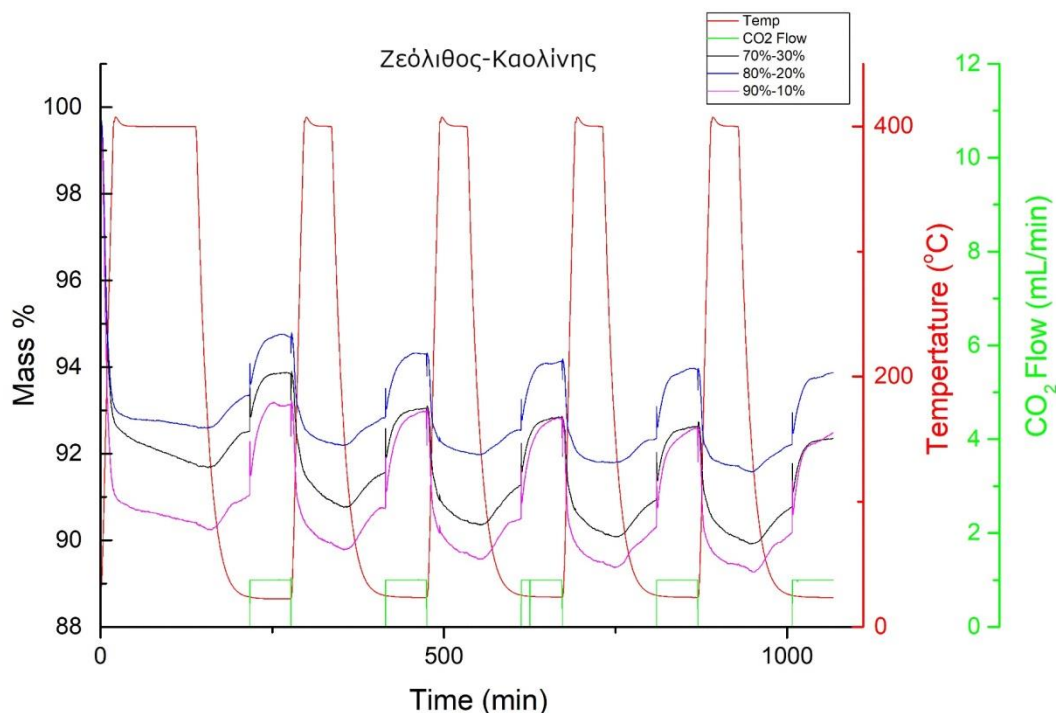


Σχήμα 36: Θερμογράφημα πολλαπλών κύκλων ρόφησης για δείγματα Καολίνη, Μπεντονίτη και Ζεόλιθου

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται πως μόνο ο ζεόλιθος απορροφά αέριο. Για την ακρίβεια, η αύξηση της μάζας του ζεόλιθου παρατηρείται προτού διοχετευτεί CO₂ που αποδεικνύει ότι ο ζεόλιθος απορροφά αέριο N₂. Όταν ξεκινάει η διοχέτευση CO₂ με παράλληλη διοχέτευση περαιτέρω αζώτου, παρατηρείται μεγαλύτερος ρυθμός αύξησης της μάζας. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην περισσότερη απορρόφηση αζώτου λόγω της μεγαλύτερης παροχής είτε στην παράλληλη απορρόφηση N₂ και CO₂. Επομένως, δεν μπορεί να υπάρξει κάποιο συμπέρασμα για την απορροφητική ικανότητα του ζεόλιθου σε CO₂, ωστόσο είναι σίγουρο πως η μελέτη της απορροφητικής ικανότητας πρέπει να γίνει μόνο σε δείγματα που περιέχουν ζεόλιθο.



Σχήμα 37: Θερμογράφημα πολλαπλών κύκλων ρόφησης για δείγματα Ζεόλιθου-Μπεντονίτη διαφορετικών συστάσεων



Σχήμα 38: Θερμογράφημα πολλαπλών κύκλων ρόφησης για δείγματα Ζεόλιθου-Καολίνης διαφορετικών συστάσεων

Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται στην ροή του CO₂ οφείλονται στο σφάλμα της παροχής αερίου να διατηρηθεί σταθερή. Ωστόσο, η απόκλιση είναι ακαριαία και δεν επηρεάζει τις μετρήσεις.

Υπολογίστηκε η ποσοστιαία μεταβολή της μάζας των δειγμάτων σε έναν κύκλο ρόφησης το διάστημα στο οποίο υπήρχε διοχέτευση CO₂.

Πίνακας 9: Ποσοστιαία μεταβολή της μάζας δειγμάτων ζεόλιθο με προσμείξεις διαφορετικών αναλογιών

Δείγμα	Ποσοστιαία μεταβολή μάζας (%)
Ζεόλιθος	1,236 ± 0,006
Ζεόλιθος – Καολίνης 70% - 30%	0,282 ± 0,006
Ζεόλιθος – Καολίνης 80% - 20%	0,650 ± 0,005
Ζεόλιθος – Καολίνης 90% - 10%	0,748 ± 0,008
Ζεόλιθος – Μπεντονίτης 70% - 30%	0,170 ± 0,006
Ζεόλιθος – Μπεντονίτης 80% - 20 %	1,209 ± 0,007
Ζεόλιθος –Μπεντονίτης 90% - 10%	1,269 ± 0,003

Παρατηρείται ότι με την αύξηση του ποσοστού του δείγματος σε ζεόλιθο αυξάνεται η ποσοστιαία μεταβολή της μάζας του δείγματος κατά την διάρκεια διοχέτευσης CO₂, συνεπώς αυξάνεται και η προσρόφηση αερίων στο δείγμα. Επιπλέον, παρατηρείται ότι για αναλογίες 80% -20% και 90% - 10% τα δείγματα Ζεόλιθου – Μπεντονίτη προσροφούν περισσότερο από αυτά του Ζεόλιθου – Καολίνη. Τέλος, παρατηρείται ότι ο καθαρός ζεόλιθος προσροφά περισσότερο από κάθε άλλο δείγμα εκτός από το δείγμα ζεόλιθου – μπεντονίτη 90% - 10%.

Ωστόσο, ένας άλλος παράγοντας που μελετήθηκε είναι η αρχική μείωση της μάζας του κάθε δείγματος κατά την αύξηση της θερμοκρασίας στους 400 °C.

Πίνακας 10: Ποσοστιαία μεταβολή μάζας δειγμάτων ζεόλιθου με προσμείξεις διαφορετικών αναλογιών κατά την αύξηση της θερμοκρασίας στους 400 °C

Δείγμα	Ποσοστιαία μεταβολή μάζας (%)
Ζεόλιθος	8,607 ± 0,002
Ζεόλιθος – Καολίνης 70% - 30%	6,171 ± 0,002
Ζεόλιθος – Καολίνης 80% - 20%	7,193 ± 0,002
Ζεόλιθος – Καολίνης 90% - 10%	7,712 ± 0,002
Ζεόλιθος – Μπεντονίτης 70% - 30%	9,352 ± 0,002
Ζεόλιθος – Μπεντονίτης 80% - 20 %	8,534 ± 0,002
Ζεόλιθος –Μπεντονίτης 90% - 10%	9,116 ± 0,002

Παρατηρείται ότι η ύπαρξη καολίνη στο δείγμα μειώνει την ποσοστιαία μεταβολή της μάζας του δείγματος κατά την θέρμανσή του στους 400 °C. Η μεταβολή αυτή συνοδεύεται με συρρίκνωση του δείγματος, συνεπώς είναι επιθυμητή η μικρή μεταβολή της μάζας του δείγματος κατά την θέρμανσή του στους 400 °C.

Από όλα τα παραπάνω λαμβάνεται το δείγμα ζεόλιθου – καολίνη 90% - 10% ως το βέλτιστο δείγμα με σχετικά καλή προσρόφηση και μικρή συρρίκνωση

Κεφάλαιο 6: Μελέτη παραμέτρων ξήρανσης/έψησης

6.1 Παρασκευή πάστας

Αρχικά ερευνήθηκε η βέλτιστη αναλογία σκόνης/νερού για την παρασκευή πάστας μπεντονίτη, καολίνη και ζεόλιθου. Η ανάμειξη έγινε με σταδιακή προσθήκη αποσταγμένου νερού σε αρχική ποσότητα σκόνης μέχρι να παραχθεί ομογενοποιημένο αποτέλεσμα και επιθυμητή ρευστότητα πάστας.

Οι αναλογίες σκόνης/νερού και οι αντίστοιχες υγρασίες της κάθε πάστας παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα.

Πίνακας 11: Αναλογία σκόνης/νερού και υγρασίας για πάστες μπεντονίτη, καολίνη και ζεόλιθου

	Μπεντονίτης	Καολίνης	Ζεόλιθος
Αναλογία σκόνης/νερού	0,8	2,4	2,4
Υγρασία (%)	55,6%	29,4%	29,4%

Με βάση τις παραπάνω αναλογίες βρέθηκε η απαραίτητη ποσότητα νερού που χρειάζεται για την παρασκευή πάστας από την πρόσμειξη των παραπάνω σκονών. Παρασκευάστηκαν πάστες Καολίνη-Μπεντονίτη, Ζεόλιθου-Καολίνη και Ζεόλιθου-Μπεντονίτη σε αναλογίες 70%-30%, 80%-20% και 90%-10% και υπολογίστηκαν οι αναλογίες σκόνης/νερού και η υγρασία για κάθε περίπτωση.

Πίνακας 12: Αναλογία σκόνης/νερού και υγρασίας για πάστες Καολίνη-Μπεντονίτη, Ζεόλιθου-Καολίνη και Ζεόλιθου-Μπεντονίτη σε αναλογίες 70%-30%, 80%-20% και 90%-10%

Αναλογία σκονών	Καολίνης-Μπεντονίτης			Ζεόλιθος-Μπεντονίτης			Ζεόλιθος-Καολίνης		
	70%-30%	80%-20%	90%-10%	70%-30%	80%-20%	90%-10%	70%-30%	80%-20%	90%-10%
Αναλογία σκόνης/νερού	1,5	1,7	2	1,5	1,7	2	2,4	2,4	2,4
Υγρασία (%)	40,0%	37,0%	33,3%	40,0%	37,0%	33,3%	29,4%	29,4%	29,4%

6.2 Φυσική ξήρανση

Από τις πάστες που παρήχθησαν δημιουργήθηκαν κυλινδρικές γεωμετρίες που προέκυψαν από την εκτόπιση της πάστας από σύριγγα των 6mL. Μελετήθηκε η μεταβολή της μάζας των δοκιμών μετά από φυσική ξήρανση καθώς επίσης και η μεταβολή της διαμέτρου των κυλίνδρων που προέκυψε από την έκθεση των δοκιμών σε συνθήκες περιβάλλοντος για αρκετές μέρες μέχρι να μην παρατηρείται πλέον περαιτέρω μεταβολή του βάρους τους

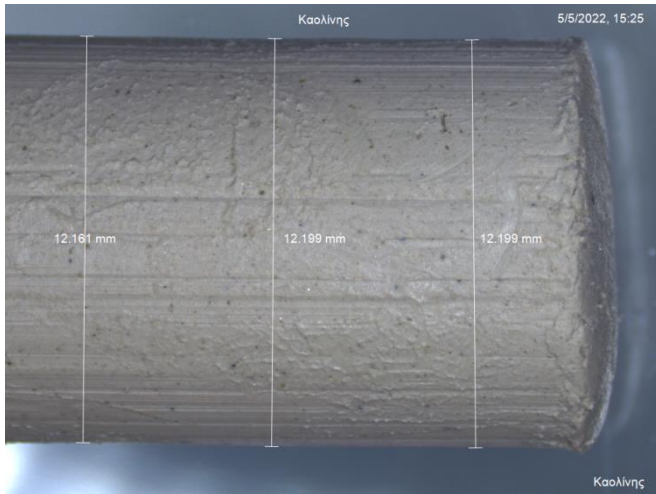
Για τις τρεις καθαρές σκόνες έγινε και μία πιο ακριβής διαστατική μελέτη. Παρασκευάστηκαν πάστες καολίνη, μπεντονίτη και ζεόλιθου με τις βέλτιστες αναλογίες σκόνης/νερού που υπολογίστηκαν. Από τις πάστες αυτές παράχθηκαν κυλινδρικά δοκίμια με την εκτόπισή της πάστας από σύριγγα των 6 mL. Τα δοκίμια αυτά τοποθετήθηκαν στο στερεοσκόπιο και μετρήθηκαν πριν και μετά από την ξήρανσή τους σε συνθήκες περιβάλλοντος για 1 εβδομάδα και καταγράφηκε η μεταβολή στην διάμετρό τους. Μετρήθηκε η διάμετρος του κάθε δοκιμίου σε τρία διαφορετικά σημεία του και υπολογίστηκε ο μέσος όρος αυτών.

Η μεταβολή του βάρους και της διαμέτρου της κάθε πάστας κατά την φυσική τους ξήρανση παρουσιάζονται παρακάτω.

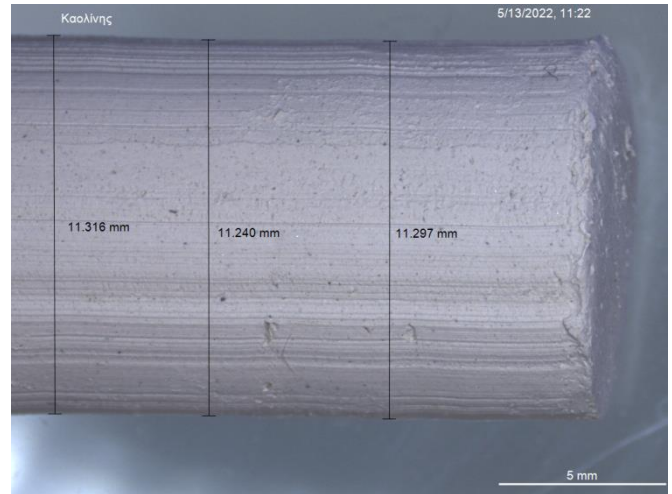
Πίνακας 13: Μεταβολή μάζας κυλινδρικών δοκιμίων

Σύσταση	Ποσοστιαία απώλεια βάρους
Μπεντονίτης	51,6
Καολίνης	27,1
Ζεόλιθος	26,3
Καολίνης-Μπεντονίτης 70%-30%	35,0
Καολίνης-Μπεντονίτης 80%-20%	30,8
Καολίνης-Μπεντονίτης 90%10%	28,3
Ζεόλιθος-Μπεντονίτης 70%-10%	38,2
Ζεόλιθος -Μπεντονίτης 80%-20%	34,1
Ζεόλιθος -Μπεντονίτης 90%-10%	30,2
Ζεόλιθος-Καολίνης 70%-30%	27,3
Ζεόλιθος-Καολίνης 80%-20%	26,0
Ζεόλιθος-Καολίνης 90%-10%	25,6

Έπειτα, παρουσιάζονται οι εικόνες του στερεοσκοπίου από τις οποίες μετρήθηκαν οι διάμετροι τριών κυλίνδρων των καθαρών ουσιών μετά από την ξήρανσή τους για μία εβδομάδα.

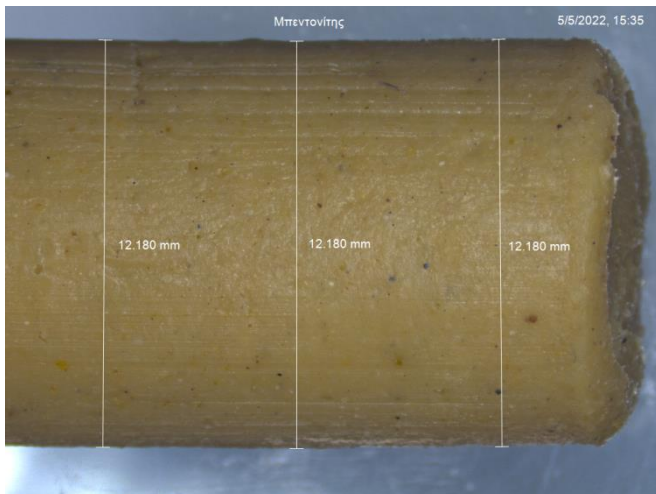


α)

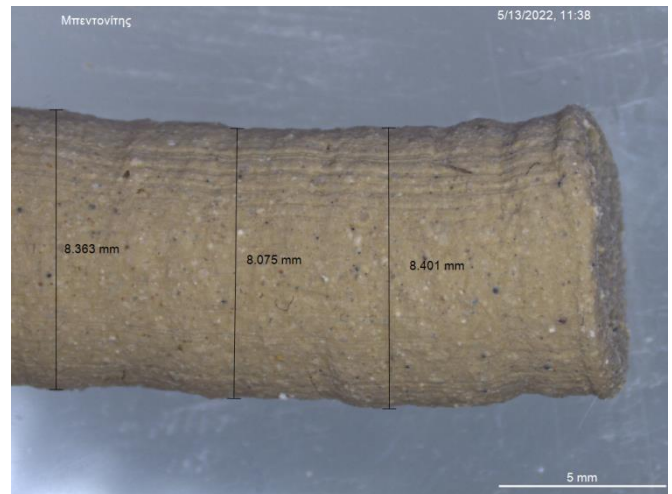


β)

Σχήμα 39: Διάμετρος κυλινδρικού δοκιμίου Καολίνη α) πριν την ξήρανση και β) μετά από φυσική ξήρανση για μία εβδομάδα

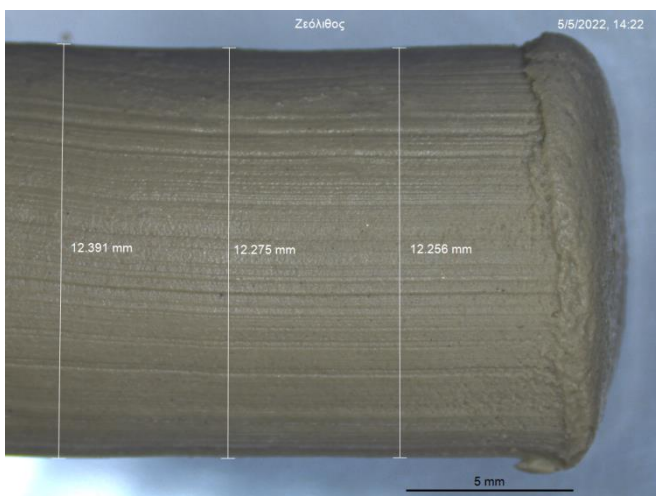


α)

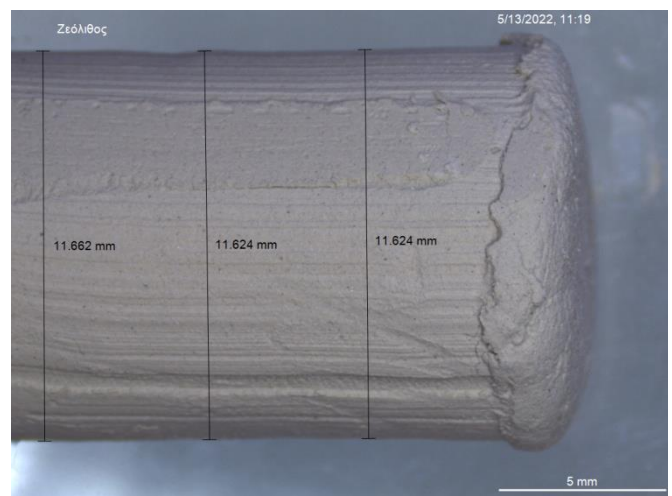


β)

Σχήμα 40: Διάμετρος κυλινδρικού δοκιμίου Μπεντονίτη α) πριν την ξήρανση και β) μετά από φυσική ξήρανση για μία εβδομάδα



α)



β)

Σχήμα 41: Διάμετρος κυλινδρικού δοκιμίου Ζεόλιθου α) πριν την ξήρανση και β) μετά από φυσική ξήρανση για μία εβδομάδα

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζεται η μέση τιμή της διαμέτρου του κάθε κυλίνδρου πριν και μετά από φυσική ξήρανση για μία εβδομάδα.

Πίνακας 14: Μεταβολή διαμέτρου τριών παστών πριν και μετά από φυσική ξήρανση για μία εβδομάδα

Πάστα	Διάμετρος πριν την ξήρανση (mm)	Διάμετρος μετά την ξήρανση (mm)	Μεταβολή διαμέτρου (mm)
Καολίνης	12,18 ± 0,02	11,28 ± 0,04	0,90 ± 0,04
Μπεντονίτης	12,18 ± 0,03	8,28 ± 0,18	3,90 ± 0,18
Ζεόλιθος	12,31 ± 0,07	11,64 ± 0,02	0,67 ± 0,07

Παρατηρήθηκε μεγάλη ποσοστιαία απώλεια βάρους του μπεντονίτη μετά από την φυσική του ξήρανση κάτι που είναι αναμενόμενο δεδομένου του μεγάλου ποσοστού υγρασίας που περιείχε. Εξίσου μεγάλη είναι και η μείωση της διαμέτρου του με αποτέλεσμα ο μπεντονίτης να απορριφθεί ως κύριο υλικό μελέτης. Όσον αφορά τις προσμείξεις σκονών, παρατηρήθηκε πως σε κάθε πρόσμειξη την μικρότερη ποσοστιαία απώλεια βάρους την έχει η αναλογία 90%-10% η οποία έχει και την μικρότερη μείωση της διαμέτρου των δοκιμών. Τόσο η ποσοστιαία απώλεια βάρους όσο και η διάμετρος των ξηραμένων δοκιμών δίνουν ποιοτικά συμπεράσματα για την συρρίκνωση της κάθε πάστας κατά την φυσική ξήρανση. Συνεπώς, από τα τρία κύρια υλικά, μικρότερη συρρίκνωση παρουσιάζει ο ζεόλιθος ενώ από τις προσμείξεις μικρότερη συρρίκνωση παρουσιάζουν οι πάστες με αναλογία σκονών 90%-10% με την πρόσμειξη Ζεόλιθου-Καολίνη να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα.

6.3 Ξήρανση

Μελετήθηκε η περαιτέρω ξήρανση δοκιμών τα οποία πρώτα έχουν ξηρανθεί με φυσικό τρόπο για αρκετές μέρες ώστε να μην παρατηρείται πλέον μεταβολή της μάζας τους. Τα δοκίμια στα οποία έγινε η μελέτη ήταν εκτυπωμένα δοκίμια κυλινδρικής γεωμετρίας ζεόλιθου-καολίνη 80%-20%. Μελετήθηκε η μεταβολή της μάζας και της διαμέτρου των δοκιμών μετά από την ξήρανσή τους στους 105 °C για 3h. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για 4 διαφορετικά δοκίμια.

Τα αποτελέσματα της ξήρανσης των εκτυπωμένων κυλινδρικών δοκιμών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 15: Μεταβολή διαστάσεων δοκιμών Ζεόλιθου-Καολίνη 80%-20% κατά την ξήρανση στους 105 °C για 3 ώρες.

	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 3	Δοκίμιο 4
Μάζα πριν την ξήρανση (g)	229,86	248,91	219,21	226,37
Μάζα μετά την ξήρανση (g)	226,70	245,53	214,87	221,90
Μεταβολή μάζας κατά την ξήρανση (g)	3,16	3,38	4,24	4,47
Διάμετρος πριν την	54,89	57,59	52,61	52,68

ξήρανση (mm)				
Διάμετρος μετά την ξήρανση (mm)	53,53	54,39	52,32	52,10
Μεταβολή διαμέτρου κατά την ξήρανση (mm)	1,36	3,20	0,29	0,58

Παρατηρήθηκε περαιτέρω μείωση της μάζας των δοκιμών, συνεπώς είναι σημαντική και η ξήρανση σε φούρνο για την σωστή αφαίρεση της υγρασίας από τα δοκίμια.

6.4 Έψηση

Τα εκτυπωμένα κυλινδρικά δοκίμια ζεόλιθου-καολίνη 80%-20% που ξηράνθηκαν μελετήθηκαν ως προς τις συνθήκες έψησης. Παρακάτω παρουσιάζονται οι διαφορετικές συνθήκες έψησης που μελετήθηκαν.

Πίνακας 16: Συνθήκες έψησης

	1ο δοκίμιο	2ο δοκίμιο	3ο δοκίμιο	4ο δοκίμιο
Θερμοκρασία έψησης (°C)	400	400	400	800
Χρόνος έψησης (h)	2	4	6	2
Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας (°C /min)	5	5	5	5
Ρυθμός μείωσης θερμοκρασίας (°C/min)	5	5	5	5
Ενδιάμεση θερμοκρασία (°C)	-	-	-	400
Χρόνος παραμονής στην ενδιάμεση θερμοκρασία (min)	-	-	-	2

Η μεταβολή της μάζας και της διαμέτρου των εκτυπωμένων κυλινδρικών δοκιμών παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 17: Μεταβολή διαστάσεων δοκιμών ζεόλιθου-Καολίνη 80%-20% μετά από διαφορετικές συνθήκες έψησης

	1° δοκίμιο	2° δοκίμιο	3° δοκίμιο	4° δοκίμιο
Μάζα πριν την έψηση (g)	226,70	245,53	221,90	214,97
Μάζα μετά την έψηση (g)	215,60	241,16	214,74	191,75
Μεταβολή μάζας κατά την έψηση (g)	11,10	4,37	7,16	23,22

Διάμετρος πριν την έψηση (mm)	53,53	54,39	52,10	52,32
Διάμετρος μετά την έψηση (mm)	53,90	53,89	51,55	50,36
Μεταβολή διαμέτρου κατά την έψηση (mm)	-0,37	0,50	0,55	1,96

Παρατηρήθηκε χρωματική αλλαγή στο 4^ο δοκίμιο πριν και μετά την έψησή του. Η αλλαγή αυτή που παρατηρήθηκε μόνο στο δοκίμιο που ψήθηκε στους 800 °C φαίνεται παρακάτω.



α)



β)

Σχήμα 42: Κυλινδρικό εκτυπωμένο δοκίμιο α) πριν και β) μετά από την έψησή του στους 800 οC για 2h με ενδιάμεση θερμοκρασία 400 °C για 2h

Κεφάλαιο 7: Χαρακτηρισμός 3D εκτυπωμένων δειγμάτων

7.1 Τριδιάστατη εκτύπωση

7.1.1 Περιγραφή λειτουργίας του εκτυπωτή Delta Wasp 2040 Clay

Ο εκτυπωτής που χρησιμοποιήθηκε για την εκτύπωση όλων των κεραμικών δοκιμών είναι ο Delta 2040 Clay της Wasp. Χρησιμοποιεί ως υλικό εκτύπωσης την πάστα και λειτουργεί με την μέθοδο εξώθησης "στρώση-με -στρώση". Χαρακτηρίζεται εκτυπωτής τύπου Δέλτα (Delta type) λόγω των τριών αξόνων που χρησιμοποιεί για την κίνηση του εξωθητή. Η εξώθηση επιτυγχάνεται με συνδυασμό πίεσης από αέρα και περιστρεφόμενου κοχλία.

Τα βασικά μηχανικά μέρη του εκτυπωτή παρουσιάζονται παρακάτω.

- **Πίνακας ελέγχου**

Περιλαμβάνει:

- Μία οθόνη στην οποία εμφανίζονται όλες οι πιθανές ενέργειες του εκτυπωτή οι οποίες μπορούν να επιλεγούν μέσω ενός περιστρεφόμενου κουμπιού στα δεξιά της οθόνης
- Θήρα υποδοχής SD card ώστε να μεταφέρονται στον εκτυπωτή τα αρχεία προς εκτύπωση
- Κουμπί έκτακτης ανάγκης το οποίο απενεργοποιεί άμεσα την λειτουργία του εκτυπωτή
- Ένδειξη πίεσης σε MPa



Σχήμα 43: Πίνακας Ελέγχου

- **Δοχείο αποθήκευσης πάστας (Tank)**

Αποτελεί μία κυλινδρική δεξαμενή 5 L η οποία περιέχει ένα αποσπώμενο έμβολο. Στο καπάκι της δεξαμενής υπάρχει υποδοχή για να εφαρμοστεί ο σωλήνας που μεταφέρει την πίεση από τον κομπρέσορα και μία βαλβίδα εκτόνωσης η οποία λειτουργεί όταν η πίεση ξεπεράσει τα 7 bar. Επιπλέον, διαθέτει και ένα άγκιστρο από τον οποίο κρεμιέται στον εκτυπωτή.



(α)



(β)



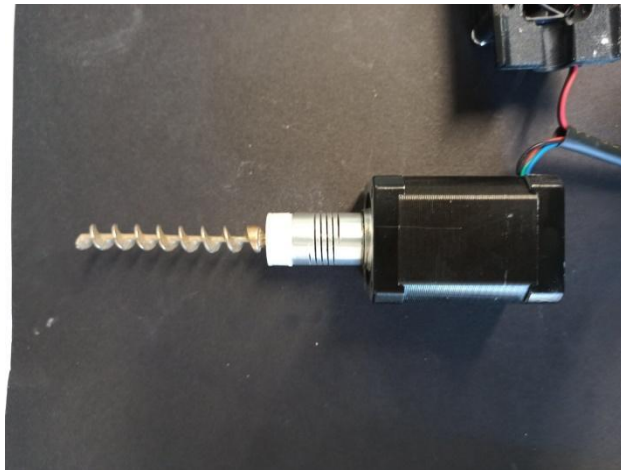
(γ)

Σχήμα 44: (α) Δεξαμενή αποθήκευσης πάστας, (β) έμβολο εξώθησης πάστας και (γ) καπάκι δεξαμενής

- **Εκβολέας (Extruder)**

Αποτελείται από:

- Έναν κοχλία που συμβάλλει στην εξώθηση υλικού
- Έναν κινητήρα που είναι υπεύθυνος για την περιστροφή του κοχλία
- Ένα ακροφύσιο από το οποίο καθορίζεται το πάχος του εξωθούμενου υλικού
- Έναν εξωτερικό ανεμιστήρα ο οποίος ψύχει τον κινητήρα



(α)



(β)

Σχήμα 45: (α) Κοχλίας συνδεδεμένος με τον κινητήρα και (β) ολόκληρο το σύστημα εξωθητή

Αρχικά, τοποθετείται το έμβολο μέσα στο δοχείο. Η απόσταση του εμβόλου από την βάση του δοχείου πρέπει να είναι όση χρειάζεται το υλικό για να χωρέσει ακριβώς στο δοχείο. Το δοχείο τοποθετείται κατακόρυφα και ανάποδα (με την βάση του ψηλά) και το υλικό φορτώνεται στο δοχείο. Το υλικό τοποθετείται σε μορφή σφαιρών η μία πάνω στην άλλη, με την πρώτη σφαίρα να τοποθετείται πάνω στο έμβολο. Μετά την τοποθέτηση της κάθε σφαίρας, το υλικό απλώνεται σε όλη την οριζόντια επιφάνεια του δοχείου. Αφού τοποθετηθεί όλο το υλικό, το δοχείο κλείνει και από τις δύο μεριές με την βοήθεια των βιδών και των τεσσάρων δοκαριών. Στη συνέχεια, το tank τοποθετείται πάνω στο στήριγμα του εκτυπωτή και συνδέεται με έναν κομπρέσορα. Είναι σημαντικό για την ασφάλεια του χειριστή το σύρμα που κρατάει το tank να βρίσκεται πάντα πιασμένο στο προστατευτικό γάντζο όταν ο εκτυπωτής δεν χρησιμοποιείται για να περιορίζει την κίνηση του tank.

Συναρμολογείται ο εξωθητής βιδώνοντας τον κοχλία και τον ανεμιστήρα πάνω στον κινητήρα. Στη συνέχεια, εφαρμόζεται στο σύστημα το επιθυμητό ακροφύσιο αναλόγως με το επιθυμητό πάχος εξώθησης. Ο εξωθητής προσαρμόζεται στην υποδοχή των τριών αξόνων οι οποίοι τον κατευθύνουν. Τέλος, ο εξωθητής συνδέεται με το κάτω μέρος του tank μέσω ενός σωλήνα.



(α)

(β)

Σχήμα 46: (α) Ακροφύσια διαμέτρων 1.5, 2 και 3 mm και (β) σωλήνας που συνδέει την δεξαμενή αποθήκευσης πάστας με τον εξωθητή

Πριν από την έναρξη της εκτύπωσης πρέπει να γίνει σωστή ρύθμιση του εκτυπωτή. Για να επιτευχθεί αυτό τοποθετείται ένα φύλλο χαρτί στο κάτω μέρος του εκτυπωτή, δηλαδή στην επιφάνεια εκτύπωσης. Από τον πίνακα ελέγχου επιλέγεται η εντολή Prepare \square Modify Z max και με το περιστρεφόμενο κουμπί κατεβαίνουν οι άξονες κίνησης πάνω στους οποίους βρίσκεται ο εξωθητής. Όταν το ακροφύσιο του εξωθητή ακουμπήσει το χαρτί τόσο ώστε το χαρτί να μπορεί οριακά να κινείται κάτω από το ακροφύσιο τότε θεωρείται ότι ρυθμίστηκε σωστά ο εκτυπωτής.

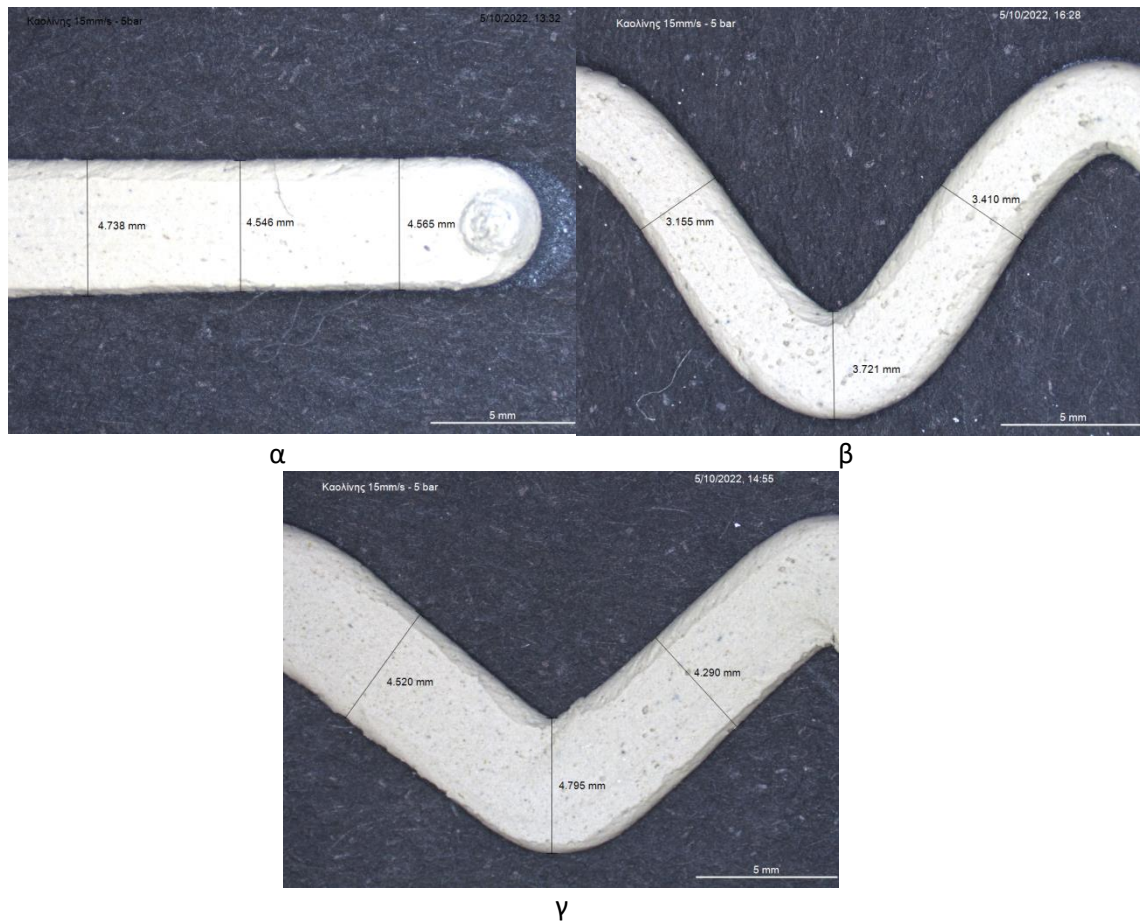
Επιπλέον, για να ελεγχθεί ότι το υλικό εξωθείται σωστά από τον εκτυπωτή επιλέγεται από τον πίνακα ελέγχου η εντολή Material Extrusion και με την βοήθεια του περιστρεφόμενου κουμπιού εξωθείτε υλικό από τον εξωθητή.

Ένα αρχείο που έχει υποστεί slicing σε κατάλληλο πρόγραμμα επεξεργασίας εισάγεται στον εκτυπωτή μέσω της SD card. Ρυθμίζονται οι επιθυμητές συνθήκες πίεσης από την βαλβίδα του κομπρέσορα και έπειτα επιλέγεται το αρχείο για εκτύπωση.

7.1.2 Μελέτη διαστατικής ακρίβειας εκτυπωμένων στρώσεων

Μελετήθηκε η διαστατική ακρίβεια του καολίνη με το στερεοσκόπιο Leica S9D μεταβάλλοντας δύο βασικούς παράγοντες εκτύπωσης, την ταχύτητα και την πίεση. Εκτυπώθηκε μία στρώση πάστας καολίνη πάχους 3mm με τρεις διαφορετικές καμπύλες, ευθεία, κυματοειδή και ζικ-ζακ. Κάθε καμπύλη εκτυπώθηκε για πιέσεις 5, 6 και 6,5 bar και για ταχύτητες 15 και 25 $\frac{mm}{s}$. Μετρήθηκε το πάχος της καμπύλης σε κάθε περίπτωση με το στερεοσκόπιο και υπολογίστηκε η απόκλισή του από το επιθυμητό πάχος. Το συγκεκριμένο πείραμα επαναλήφθηκε άλλη μία φορά.

Παρουσιάζονται ενδεικτικά οι εικόνες του στερεοσκοπίου από την εκτύπωση ευθείας, κυματοειδούς και zig-zag στρώσης καολίνη με ταχύτητα εκτύπωσης 15 $\frac{mm}{s}$ και πίεση 5 bar.



Σχήμα 47: Μετρήσεις πάχους εκτυπωμένων α) ευθειών β) κυματοειδών και γ) ζικ-ζακ στρώσεων με στερεοσκόπιο

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο Παράρτημα 1. Από τις μετρήσεις αυτές δεν φαίνεται να προκύπτει κάποιο συμπέρασμα σχετικά με την επίδραση της πίεσης και της ταχύτητας εκτύπωσης στην εκτυπωτική συμπεριφορά του καολίνη. Η αδυναμία εξαγωγής συμπερασμάτων μπορεί να οφείλεται στον διαφορετικό χρονικό διάστημα που πέρασε από την στιγμή της εκτύπωσης μέχρι την στιγμή της μέτρησης με το στερεοσκόπιο. Η κάθε στρώση ξεκινάει να ξηραίνεται με φυσικό τρόπο από τα πρώτα λεπτά μετά την εκτύπωσή της με αποτέλεσμα ο διαφορετικός χρόνος από την εκτύπωση μέχρι την μέτρηση να συνεπάγεται και διαφορετικό βαθμό ξήρανσης.

7.1.3 Σχεδιασμός και εκτύπωση 3D μοντέλων αυξημένης ειδικής επιφάνειας

Για τον σχεδιασμό 3D μοντέλων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα παραμετρικού σχεδιασμού Rhinoceros 3D / Grasshopper. Σχεδιάστηκαν δύο γεωμετρίες οι οποίες αποτελούνται από ένα εξάγωνο που περιέχει παράλληλες καμπύλες. Η πρώτη γεωμετρία περιέχει παράλληλες ευθείες γραμμές, ενώ η δεύτερη περιέχει παράλληλες κυματοειδείς καμπύλες.



Σχήμα 48: Κάτοψη εξαγωνικών δοκιμών



Σχήμα 49: Τριδιάστατη απεικόνιση εξαγωνικών δοκιμών

Στη συνέχεια, οι γεωμετρίες αυτές “τεμαχίστηκαν” με το πρόγραμμα τεμαχισμού (slicing) Simplify 3D ώστε να είναι έτοιμες για εκτύπωση.

Οι εξαγωνικές γεωμετρίες που σχεδιάστηκαν, εκτυπώθηκαν με την χρήση καολίνη και ζεόλιθου ως υλικού εκτύπωσης. Μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού εξώθησης υλικού (extrusion multiplier) στην εκτύπωση των δειγμάτων. Να σημειωθεί, επίσης, πως εφαρμογή και η μελέτη συγκεκριμένης πίεσης κατά την εκτύπωση ήταν ανεπιτυχής λόγω εξωτερικών παραγόντων όπως η υγρασία που επηρέαζε την ρευστότητα της πάστας. Συνεπώς, η πίεση αποτέλεσε μία παράμετρο η οποία μεταβαλλόταν κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης έτσι ώστε η ροή της πάστας να διατηρείται σταθερή. Μελετήθηκε η εκτύπωση εξαγωνικών γεωμετριών με ευθείες και κυματοειδείς καμπύλες με πάστα καολίνη και ζεόλιθου για extrusion multiplier 1, 1,5 και 2. Η ταχύτητα εκτύπωσης ορίστηκε ίση με $25 \frac{mm}{s}$ σε όλες τις εκτυπώσεις. Παρουσιάζονται παρακάτω οι πιέσεις που εφαρμόστηκαν για κάθε εκτύπωση.

Πίνακας 18: Συνθήκες εκτύπωσης εξαγωνικών δοκιμών καολίνη και ζεόλιθου

	Καολίνης			Ζεόλιθου		
Extrusion	1	1,5	2	1	1,5	2

multiplier						
Πίεση (bar)	6,5	5	5	7	7	7

Από την οπτική παρατήρηση των δειγμάτων Καολίνη παρατηρείται πως κάθε δοκίμιο εκτυπώθηκε πολύ καλά χωρίς κάποια ιδιαίτερη ατέλεια. Στα δείγματα Ζεόλιθου παρατηρήθηκε αστοχία στο σημείο επαφής των κεντρικών ευθειών με το εξάγωνο για extrusion multiplier 1 και 1,5. Ενδεικτικά παρουσιάζεται παρακάτω το εκτυπωμένο δοκίμιο Ζεόλιθου με extrusion multiplier 1. Η αστοχία αυτή παύει να παρατηρείται στο δοκίμιο με extrusion multiplier 2.



Σχήμα 50: Εκτυπωμένο δοκίμιο Ζεόλιθου με extrusion multiplier 1

Ενδεικτικά παρουσιάζονται τα εκτυπωμένα δοκίμια καολίνη και ζεόλιθου που εκτυπώθηκαν με extrusion multiplier 2.



Σχήμα 51: Εκτυπωμένα δοκίμια Καολίνη με extrusion multiplier 2



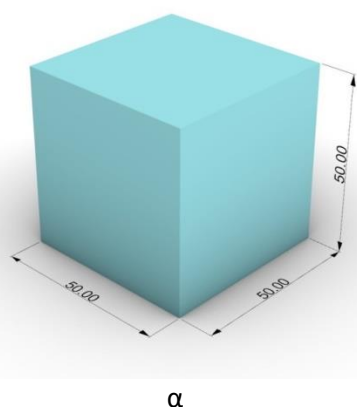
Σχήμα 52: Εκτυπωμένα δοκίμια Ζεόλιθου με extrusion multiplier 2

Τα ενωμένα τοιχώματα στο δοκίμιο του Ζεόλιθου με τις ευθείες γραμμές δεν οφείλονται σε κάποιο εκτυπωτικό λάθος αλλά στην άμεση μετακίνησή του προτού προλάβει να στεγνώσει η πάστα.

7.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού 3D εκτυπωμένων δειγμάτων

7.2.1 Μέτρηση μηχανικών αντοχών

Μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των τριών αναλογιών Ζεόλιθου-Καολίνη. Για τον λόγο αυτό εκτυπώθηκαν 12 κυβικά δοκίμια διαστάσεων 50mm x 50mm, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C109/C109M-08, χρησιμοποιώντας ως υλικό εκτύπωσης πάστα Ζεόλιθου-Καολίνη σε αναλογίες 70%-30%, 80%-20% και 90%-10%. Στη συνέχεια, όλα τα δοκίμια υπέστησαν ξήρανση στους 105 °C για 3 h. Έπειτα, ακολουθήθηκαν δύο πρωτόκολλα έψησης τα οποία εφάρμοσαν έξι δοκίμια από κάθε αναλογία.



Σχήμα 53: Σχεδιασμένο (α) και εκτυπωμένο (β) κυβικό δοκίμιο διαστάσεων 50mm

Πίνακας 19: Πρωτόκολλα έψησης εκτυπωμένων κυβικών δοκιμών διαφόρων αναλογιών ζεόλιθου-καολίνη

Δοκίμιο	A_I	A_II	B_I	B_II	C_I	C_II
Αναλογία Ζεόλιθου-Καολίνη	70%-30%	70%-30%	80%-20%	80%-20%	90%-10%	90%-10%
Θερμοκρασία έψησης (°C)	400	800	400	800	400	800
Χρόνος έψησης (h)	4	2	4	2	4	2
Ρυθμός θέρμανσης και ψύξης (°C /min)	5	5	5	5	5	5
Ενδιάμεση θερμοκρασία (°C)	-	400	-	400	-	400
Χρόνος παραμονής στην ενδιάμεση θερμοκρασία (h)	-	2	-	2	-	2

Για την διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε η μηχανή TE Forcespeed/Jinan WDW Series με φορτίο 50 kN και ταχύτητα μετατόπισης 5 mm/min.



α



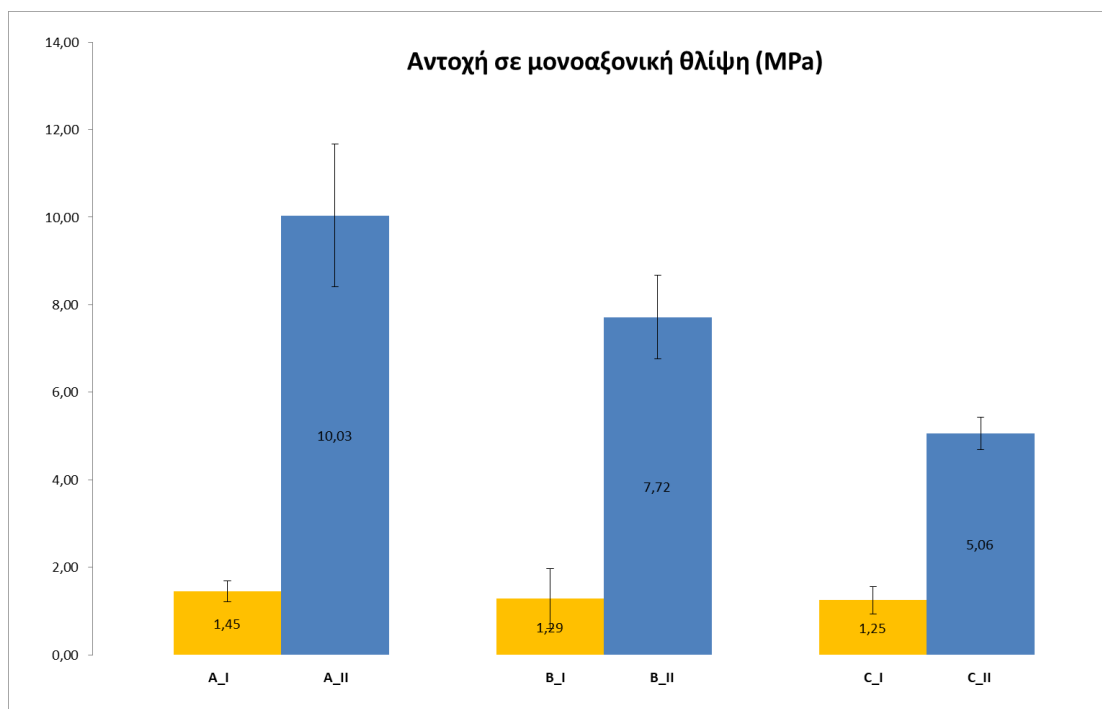
β

Σχήμα 54: Κυβικό δοκίμιο (α) πριν και (β) μετά από μονοαξονική θλίψη

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις των αντοχών σε μονοαξονική θλίψη.

Πίνακας 20: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη

Πρωτόκολλο	Αντοχή (Μρα)	% μεταβολή συγκριτικά με την αναλογία 90%-10%
A_I	1,45 ± 0,24	16
A_II	10,03 ± 1,63	98
B_I	1,29 ± 0,68	3
B_II	7,72 ± 0,95	53
C_I	1,29 ± 0,68	-
C_II	5,06 ± 0,37	-

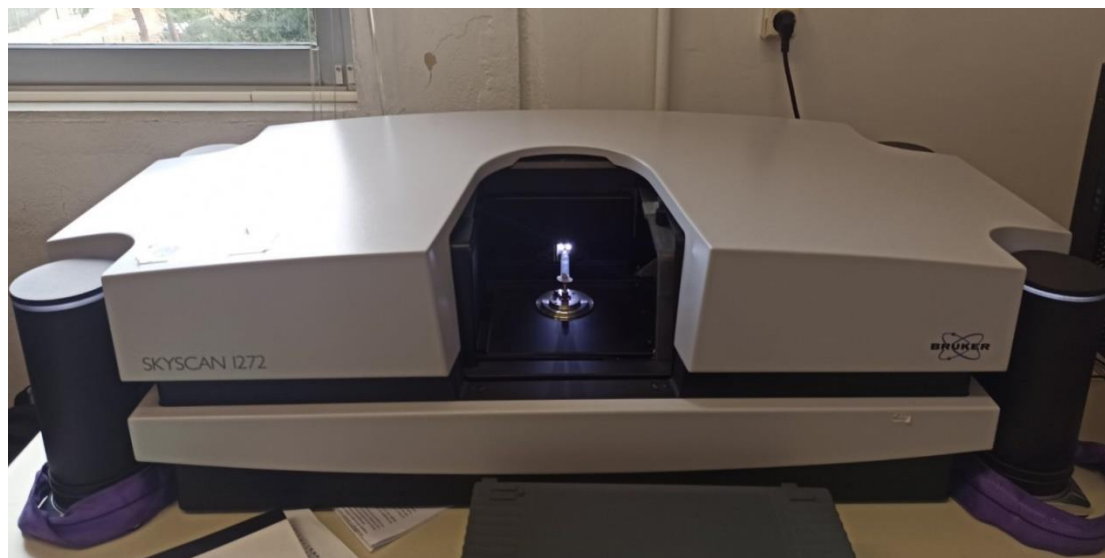


Σχήμα 55: Παρουσίαση της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη υπό μορφή ράβδων που το κίτρινο χρώμα αναφέρεται σε χαμηλές και το μπλε σε υψηλές θερμοκρασίες έψησης

Παρατηρείται πως σε κάθε αναλογία Ζεόλιθου – Καολίνη η υψηλή θερμοκρασία έψησης προσδίδει πολύ καλύτερη αντοχή σε μονοαξονική θλίψη. Συγκεκριμένα, παρατηρείται αύξηση των αντοχών πάνω από 300% κατά την έψηση με το πρωτόκολλο II έναντι του πρωτοκόλλου I. Επιπλέον, παρατηρείται πως η αναλογία 90%-10% παρουσιάζει την χαμηλότερη αντοχή σε μονοαξονική θλίψη, ενώ παρατηρείται επίσης ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε καολίνη, τόσο αυξάνεται και η αντοχή του.

7.2.2 Χαρακτηρισμός πορώδους με μικροϋπολογιστική τομογραφία

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των μετρήσεων είναι η SKYSCAN 1272 της Bruker.



Σχήμα 56: SKYSCAN 1272 της Bruker για μικροϋπολογιστική τομογραφία

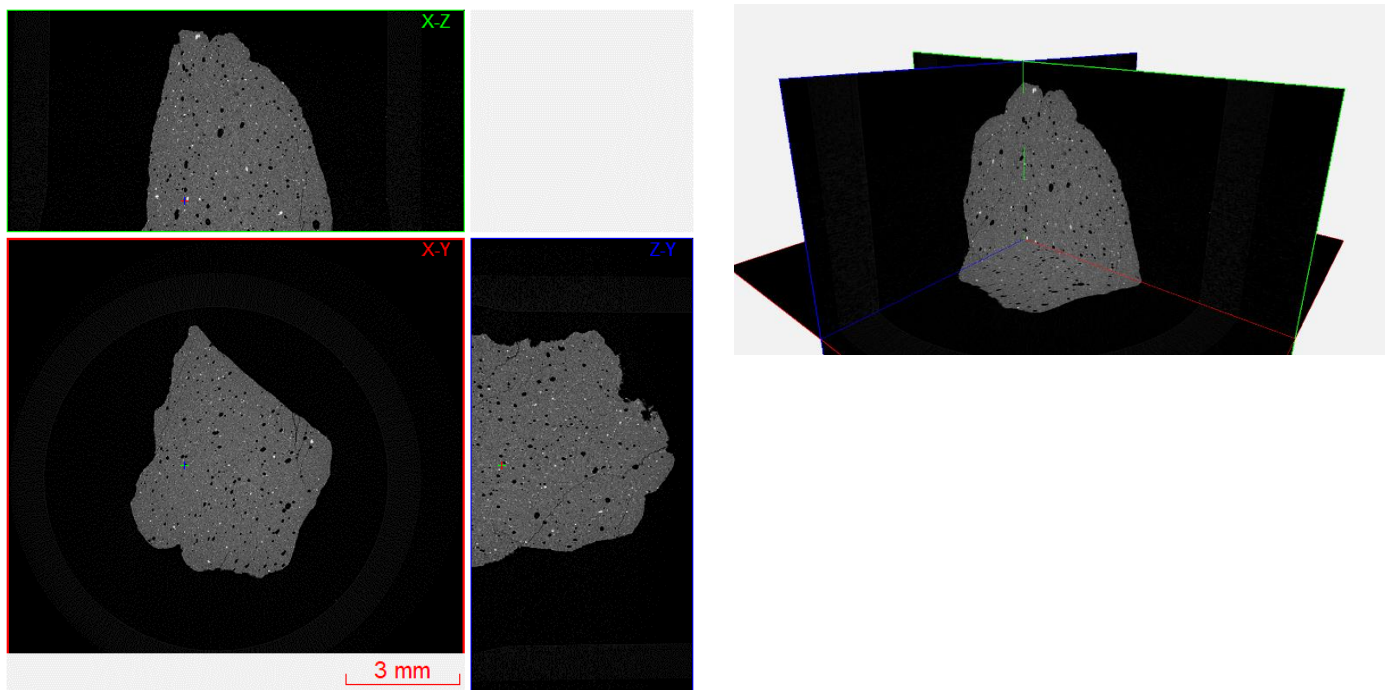
Για την διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν θραύσματα από 3D εκτυπωμένα δείγματα Ζεόλιθου – Καολίνη με αναλογία 90%-10% που έχουν ψηθεί βάσει των πρωτοκόλλων I και II.

Οι παράμετροι σάρωσης επιλέχθηκαν για την κατάλληλη ρύθμιση της μέσης ενέργειας του φάσματος ακτίνων X, ώστε η ελάχιστη τιμή του συντελεστή διαπερατότητας να είναι περίπου 30%. Για τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των αντιπροσωπευτικών δειγμάτων που επιλέχθηκαν, η διακριτότητα (resolution) της σάρωσης είναι 6 μm , ίσο με το μέγεθος 1 pixel. Για την ανάλυση των περιοχών ενδιαφέροντος, περιοχές στο όριο μεταξύ της διακριτικής ικανότητας και θορύβου (μέγεθος κάτω των 3 pixels) αφαιρέθηκαν από τα δεδομένα.

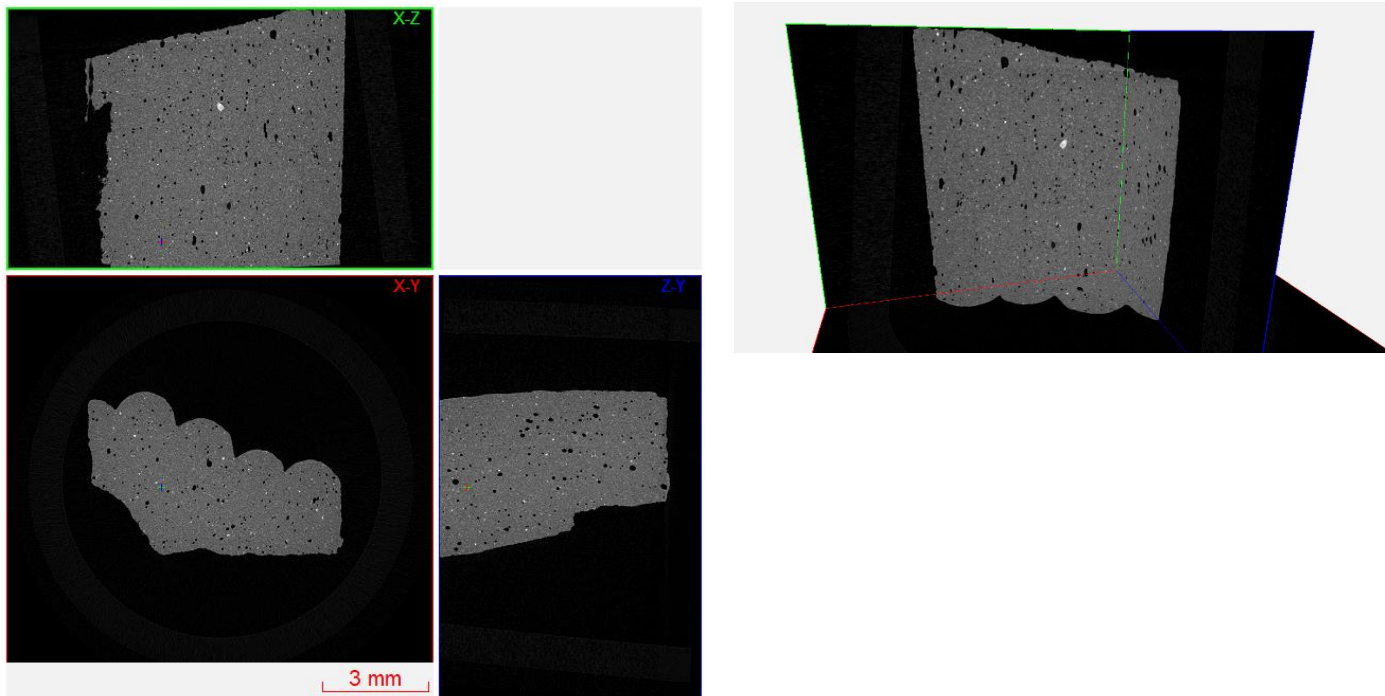
Πίνακας 21: Παράμετροι σάρωσης

Filter = Al 1 mm	Exposure (ms) = 1250
Source Voltage (kV) = 80	Rotation Step (deg) = 0.200
Source Current (μA) = 125	Frame Averaging = ON (3)
Image Pixel Size (μm) = 6.00	Random Movement = OFF
Camera binning = 2x2	Flat Field Correction = ON
Reference Intensity = 57000	Scan duration = 2h:26m

Μέσω του λογισμικού DataViewer (version 1.2.5.7 by Bruker microCT) έγινε η οπτικοποίηση των δεδομένων ανακατασκευής ως ένας συνδυασμός 3 τομών των ορθοκανονικών επιπέδων XZ, XY, ZY (όπου Z ο άξονας περιστροφής της σάρωσης). Τα δείγματα παρουσιάζουν διακριτές φάσεις πόρων και εγκλεισμάτων, οι οποίες αναλύθηκαν στα επόμενα βήματα.



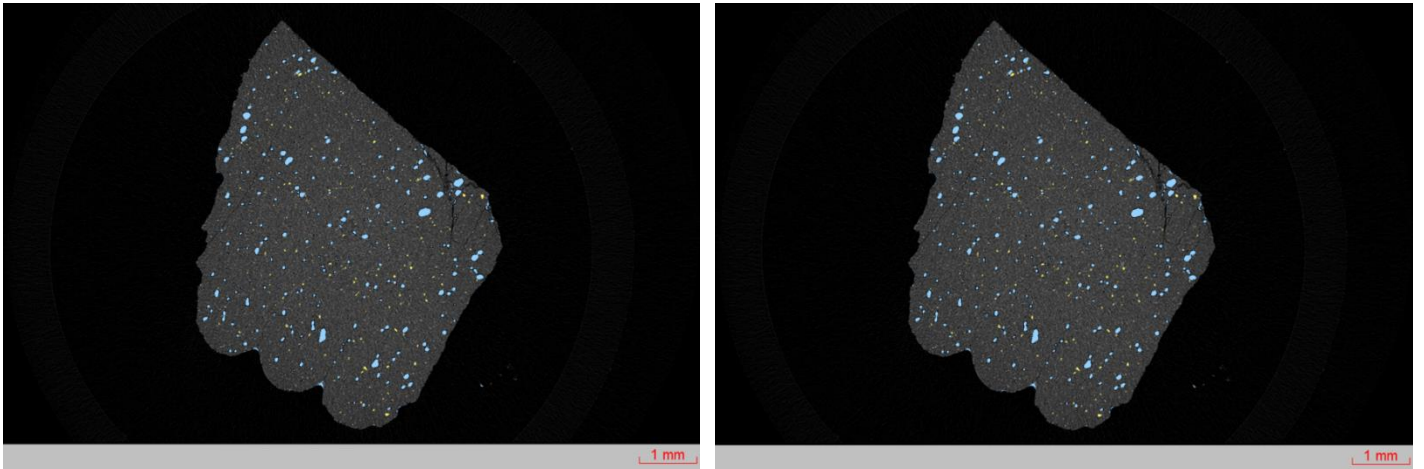
Σχήμα 57:: XZ, XY, ZY τομές (αριστερά) και η αντίστοιχη 3D απεικόνιση των τομών των επιπέδων (δεξιά) των εικόνων ανακατασκευής για τα δείγματα Ζεόλιθου-Καολίνη 90%-10% με πρωτόκολλο έψησης I



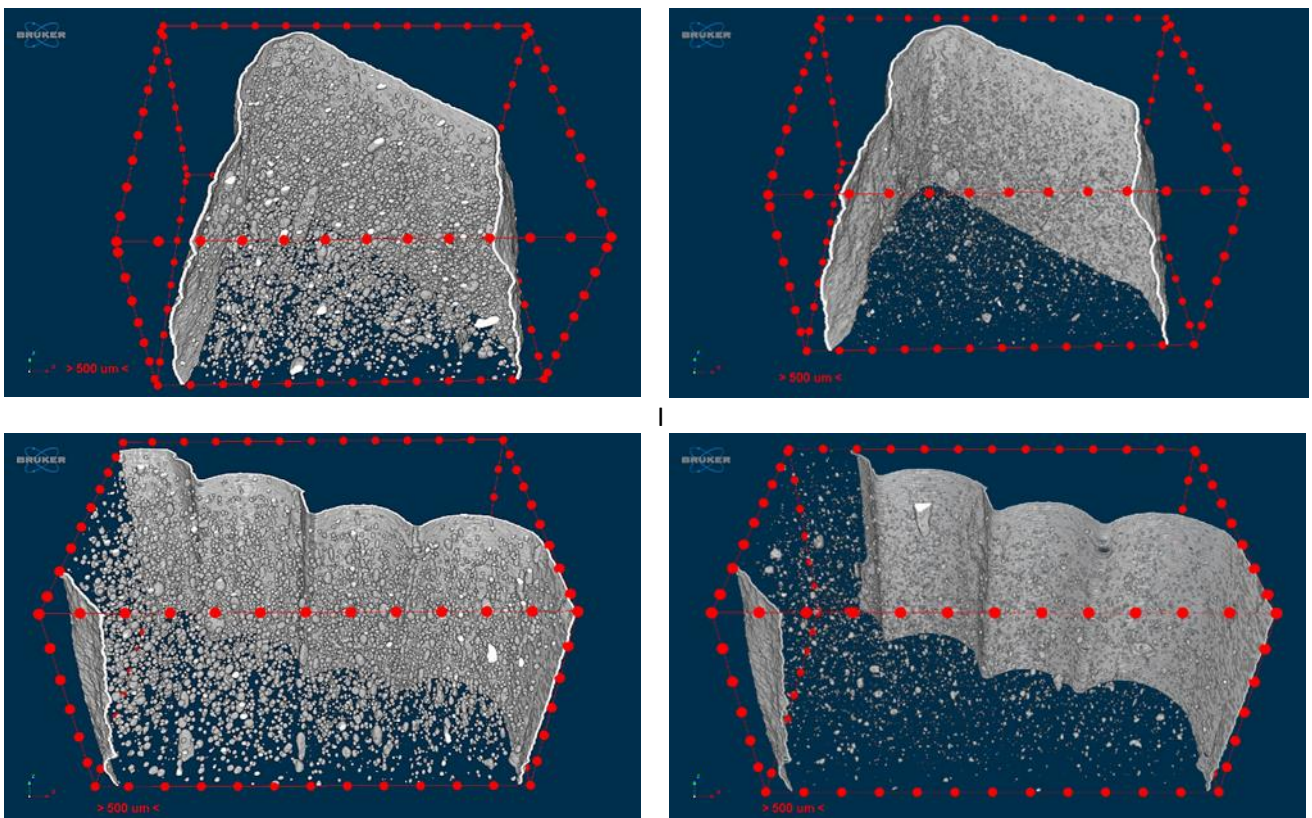
Σχήμα 58:: XZ, XY, ZY τομές (αριστερά) και η αντίστοιχη 3D απεικόνιση των τομών των επιπέδων (δεξιά) των εικόνων ανακατασκευής για τα δείγματα Ζεόλιθου-Καολίνη 90%-10% με πρωτόκολλο έψησης II

Στη συνέχεια έγινε επεξεργασία των ανακατασκευασμένων εικόνων μέσω του λογισμικού CT-Analyzer (version 1.18.4 by Bruker microCT), για την απομόνωση και ανάλυση των περιοχών ενδιαφέροντος. Οι φάσεις ενδιαφέροντος (πορώδες, εγκλείσματα)

απομονώθηκαν μέσω εφαρμογής φίλτρων. Παρουσιάζονται οι εικόνες στις οποίες έπειτα από ψηφιακή επεξεργασία διακρίνονται οι φάσεις ενδιαφέροντος. Με γκρι χρώμα απεικονίζεται ο κύριος όγκος του δείγματος, με μπλε τα εγκλείσματα και με κίτρινο το πορώδες.



Σχήμα 59: Αποώνωση των φάσεων ενδιαφέροντος (κύριος όγκος δείγματος, εγκλείσματα και πορώδες) για δείγμα Ζεόλιθου-Καολίνη 90%-10% με πρωτόκολλο έψησης I και II.



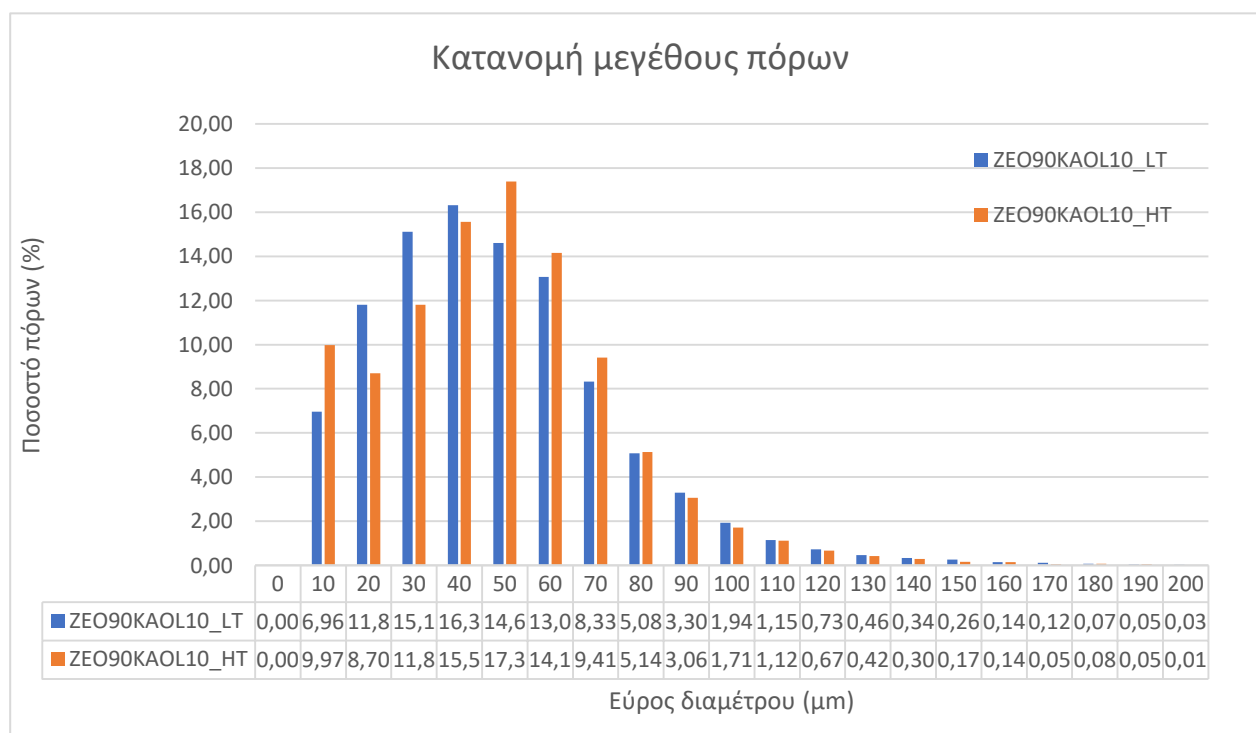
Σχήμα 60: Τριδιάστατη απεικόνιση του πορώδους (αριστερά) και των εγκλεισμάτων (δεξιά) για δείγμα Καολίνη-Ζεόλιθου 90%-10% με πρωτόκολλο έψησης I και II

Έπειτα, έγινε η ανάλυση κατανομής μεγέθους πόρων και εγκλεισμάτων.

Πίνακας 22:Ανάλυση πορώδους για δείγματα Ζεόλιθου-Καολίνη 90%-10%

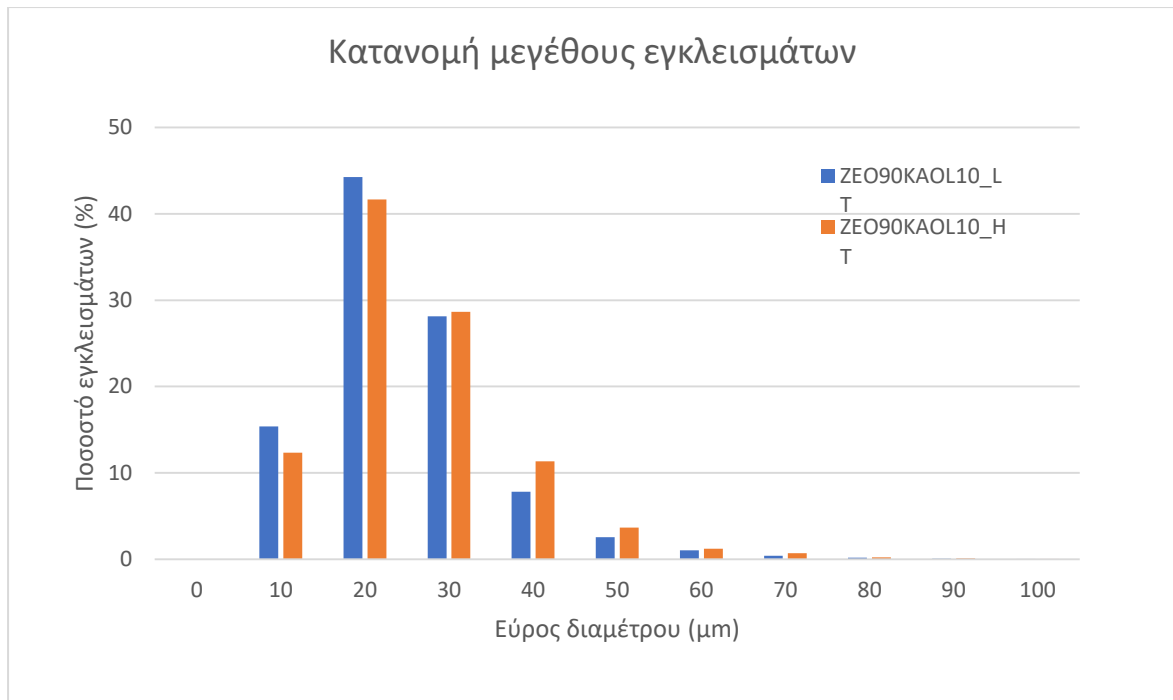
Πρωτόκολλο έψησης	I	II
Συνολικός όγκος δείγματος υπό ανάλυση (mm ³)	80,560	136,208
Συνολική επιφάνεια δείγματος υπό ανάλυση (mm ²)	342,997	443,955
Όγκος κλειστού πορώδους (mm ³)	1,959	2,285
Επιφάνεια κλειστού πορώδους (mm ²)	178,447	215,251
Ποσοστό κλειστού πορώδους (%)	2,37	1,68
Όγκος ανοιχτού πορώδους (mm ³)	0,363	0,537
Ποσοστό ανοιχτού πορώδους (%)	0,44	0,39
Συνολικό ποσοστό πορώδους (%)	2,81	2,07

Για την ανάλυση μεγέθους έγινε μοντελοποίηση των πόρων ως σφαίρες με όγκο ίσο προς τον όγκο του κάθε πόρου. Η κατανομή αφορά το ποσοστό των σφαιρών (volume-equivalent spheres) με διάμετρο εντός του εύρους της κάθε κλάσης προς το συνολικό αριθμό σφαιρών του δείγματος. Παρουσιάζεται η κατανομή μεγέθους πόρων για τα δείγματα Ζεόλιθου-Καολίνη 90%-10% με πρωτόκολλο έψησης I (μπλε) και II (πορτοκαλί).



Σχήμα 61: Συγκριτικά γραφήματα κατανομής μεγέθους πόρων

Ομοίως, για την ανάλυση μεγέθους εγκλεισμάτων έγινε μοντελοποίηση των εγκλεισμάτων ως σφαίρες με όγκο ίσο προς τον όγκο του κάθε εγκλείσματος. Η κατανομή αφορά το ποσοστό των σφαιρών (volume-equivalent spheres) με διάμετρο εντός του εύρους της κάθε κλάσης προς το συνολικό αριθμό σφαιρών του δείγματος.



Σχήμα 62: Συγκριτικά γραφήματα κατανομής μεγέθους εγκλεισμάτων

Από τα παραπάνω παρατηρείται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης μειώνεται το πορώδες του δείγματος. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες επιτυγχάνεται η πυροσυσσωμάτωση του δείγματος. Για την ακρίβεια, η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης του φυσικού Ζεόλιθου κυμαίνεται από 700°-900°C συνεπώς, στο πρωτόκολλο έψησης II που η θερμοκρασία φτάνει τους 800°C αναμένεται να χει συμβεί πυροσυσσωμάτωση [44].

Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση

8.1 Συμπεράσματα

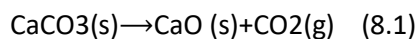
Από την μελέτη των τριών σκονών καολίνη, μπεντονίτη και ζεόλιθου ως πρώτη ύλη στην παρασκευή πολφού με στόχο την κατασκευή κεραμικών σύνθετων γεωμετριών συμπεραίνεται πως ο μπεντονίτης είναι ακατάλληλος για την εν λόγω εφαρμογή. Η μεγάλη ποσότητα νερού που χρειάζεται ο μπεντονίτης για να αποκτήσει την επιθυμητή μορφή πάστας συνεπάγεται και μεγάλη απώλεια μάζας κατά την ξήρανση του τελικού δοκιμίου με αποτέλεσμα την υπερβολική συρρίκνωσή του. Συγκεκριμένα, φαίνεται να χάνει το 51,6% της μάζας του κατά την φυσική του ξήρανση και η διάμετρός του μειώνεται κατά 32,0%. Αντιθέτως, ο ζεόλιθος παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα από τις τρεις σκόνες με ποσοστιαία απώλεια μάζας 26,3% και μείωση της διαμέτρου του κατά 5,4%. Έπειτα, μελετώντας και τις προσμείξεις των παραπάνω σκονών παρατηρείται πως οι προσμείξεις Ζεόλιθου-Καολίνη δίνουν την μικρότερη συρρίκνωση, με την πρόσμειξη Ζεόλιθου-Καολίνη σε αναλογία 90%-10% να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα με ποσοστιαία απώλεια μάζας 25,6%.

Όσον αφορά την εκτυπωτική συμπεριφορά τόσο του Καολίνη όσο και του Ζεόλιθου, δεν μπορεί να προκύψει κάποιο συμπέρασμα σχετικά με την επίδραση της πίεσης στην εκτυπωτική συμπεριφορά των δειγμάτων. Ωστόσο, παρατηρήθηκε πως στα δείγματα Ζεόλιθου το μεγαλύτερο extrusion multiplier δίνει καλύτερα αποτελέσματα στην εκτύπωση.

Οι τρεις αναλογίες Ζεόλιθου-Καολίνη μελετήθηκαν ως προς την αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη ενώ μελετήθηκε παράλληλα η επίδραση της θερμοκρασίας στην αντοχή. Παρατηρήθηκε πως η αντοχή αυξάνεται με την μείωση της περιεκτικότητας του δείγματος σε ζεόλιθο τόσο σε χαμηλή όσο και σε υψηλή θερμοκρασία. Επιπλέον, παρατηρείται ότι για σταθερή αναλογία ανάμειξης, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση στην αντοχή του δείγματος. Συμπερασματικά, την καλύτερη αντοχή σε μονοαξονική θλίψη την δίνει το δείγμα Ζεόλιθου-Καολίνη με αναλογία 70%-30% που έχει ψηθεί στους 800°C (δείγμα AII) με την τιμή $10,03 \pm 1,63$ MPa.

Εκτυπωμένα δοκίμια Ζεόλιθου-Καολίνη 90%-10% ψημένα σε χαμηλή (400°C) και σε υψηλή (800°C) θερμοκρασία μελετήθηκαν ως προς το πορώδες τους με την μέθοδο μικροϋπολογιστικής τομογραφίας και αποδείχθηκε ότι τα δείγματα που είχαν ψηθεί σε υψηλότερη θερμοκρασία είχαν μικρότερο πορώδες. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο λόγω τις πυροσυσσωμάτωσης του Ζεόλιθου που συμβαίνει στο διάστημα θερμοκρασιών 700°C-900°C [44].

Αν και είχε θεωρηθεί πως η μεταβολή της μάζας του καολίνη στο θερμοκρασιακό εύρος 500-800°C οφειλόταν στην αφυδροξυλίωση του καολινίτη και τον μετασχηματισμό του σε μετακαολίνη, κάτι τέτοιο δεν φαίνεται να συμπίπτει με τα δεδομένα που λήφθηκαν από τα ακτινογραφήματα των μετρήσεων περίθλασης ακτίνων Χ. Από την σύγκριση των ακτινογραφημάτων πριν και μετά την έψηση του καολίνη στους 800°C φαίνεται πως με την θέρμανση του καολίνη επιτυγχάνεται η αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου σύμφωνα με την αντίδραση



Συνεπώς, η απώλεια μάζας που παρατηρήθηκε κατά την θερμοβαρυμετρική ανάλυση οφείλεται στην έκλυση διοξειδίου του άνθρακα.

Από τα διαγράμματα πολλαπλών κύκλων ρόφησης/εκρόφησης παρατηρείται αύξηση της μάζας μόνο στα δείγματα που περιέχουν ζεόλιθο. Το γεγονός ότι η απορρόφηση παρατηρείται προτού διοχετευτεί διοξείδιο του άνθρακα αποδεικνύει πως ο ζεόλιθος απορροφά και άζωτο. Κατά την παράλληλη διοχέτευση διοξειδίου του άνθρακα παρατηρείται μεγαλύτερος ρυθμός αύξησης της μάζας των δειγμάτων που περιέχουν ζεόλιθο. Ωστόσο, επειδή κατά την έναρξη διοχέτευσης διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται και η παροχή αζώτου δεν μπορεί να προκύψει κάποιο συμπέρασμα για το αν η περαιτέρω αύξηση του ρυθμού μεταβολής της μάζας οφείλεται στην αποκλειστική απορρόφηση αζώτου ή στην παράλληλη απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα και αζώτου. Ωστόσο, είναι σίγουρο πως μόνο τα δείγματα που περιέχουν ζεόλιθο είναι άξια προς μελέτη. Οι προσμείξεις ζεόλιθου-μπεντονίτη απορρίφθηκαν εξαιτίας της μεγάλης συρρίκνωσης που επιφέρει η ύπαρξη του μπεντονίτη στα δείγματα και από τις τρεις προσμείξεις ζεόλιθου-καολίνη επιλέχθηκε αυτή με αναλογία 90%-10% ως η βέλτιστη που επιφέρει την μεγαλύτερη προσρόφηση αερίου δίχως να έχει μεγάλη συρρίκνωση.

8.2 Προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση

Σημαντική είναι η μελέτη της απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από δείγματα Ζεόλιθου και προσμείξεων Ζεόλιθου-Καολίνη. Αυτό μπορεί να γίνει με την έκθεση δειγμάτων σε θάλαμο με CO₂ χωρίς την ύπαρξη άλλου αερίου. Από την ζύγιση των δειγμάτων πριν και μετά την έκθεση τους σε CO₂ μπορεί εύκολα να υπολογιστεί αν και πόση ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα απορροφήθηκε. Επιπλέον, σημαντική είναι η μελέτη της απορρόφησης CO₂ σε δοκίμια με διαφορετικές γεωμετρίες για την μελέτη της επίδρασης της ειδικής επιφάνειας στην απορρόφηση. Η επαναχρησιμοποίηση του προσροφητικού υλικού για παραπάνω από έναν κύκλο ρόφησης αποτελεί μια χρήσιμη μέθοδο εξοικονόμησης πρώτων υλών. Για τον ζεόλιθο, που αποτελεί το κύριο συστατικό μελέτης έχουν αναφερθεί βιβλιογραφικά διάφοροι τρόποι αναγέννησής του με συνηθέστερο την θερμική αναγέννηση. Ενδιαφέρουσα είναι επίσης η αναγέννηση του με θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων που φαίνεται να μειώνει αρκετά τον χρόνο αναγέννησης έναντι ενός συμβατικού φούρνου επιτυγχάνοντας αναγέννηση του ζεόλιθου σε μόλις 5 λεπτά σε χαμηλή θερμοκρασία αναγέννησης (100°C) [45]. Άξιο μελέτης θα ήταν επίσης, η επίδραση της θερμοκρασίας έψησης στην απορροφητική ικανότητα των δειγμάτων. Αναμένεται λόγω πυροσυσσωμάτωσης τα δείγματα που έχουν ψηθεί σε ψηλή θερμοκρασία να έχουν μικρότερη απορροφητική ικανότητα. Ωστόσο, τα δείγματα αυτά αναμένεται να έχουν καλύτερες μηχανικές αντοχές. Συνεπώς μια μελέτη αναζήτησης της χρυσής τομής ανάμεσα σε αυτές τις δύο ιδιότητες του υλικού θα ήταν αρκετά χρήσιμη. Επιπλέον, θα μπορούσε να μελετηθεί η προσθήκη συνδετών (όπως η μεθυλοκυτταρίνη) κατά την παρασκευή του πολφού με στόχο την μελέτη της επίδρασής τους στα χαρακτηριστικά του δείγματος όπως η αντοχή. Όσον αφορά την μελέτη της εκτυπωτικής συμπεριφοράς θα μπορούσε να εξεταστεί η επίδραση της προσθήκης κάποιου πλαστικοποιητή στην πάστα ή κάποιου άλλου διαλύτη αντί για το νερό.

Βιβλιογραφία

- [1] M. Kumar, R. Ramakrishnan, and A. Omarbekova, "3D printed polycarbonate reinforced acrylonitrile–butadiene–styrene composites: Composition effects on mechanical properties, micro-structure and void formation study," *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 33, no. 11, Nov. 2019, doi: 10.1007/s12206-019-1011-9.
- [2] A. Konta, M. García-Piña, and D. Serrano, "Personalised 3D Printed Medicines: Which Techniques and Polymers Are More Successful?," *Bioengineering*, vol. 4, no. 4, Sep. 2017, doi: 10.3390/bioengineering4040079.
- [3] by Gayan Adikari Appuhamillage, R. A. Smaldone, J. P. Ferraris, W. E. Voit, and M. C. Stefan, "NEW 3D PRINTABLE POLYMERIC MATERIALS FOR FUSED FILAMENT FABRICATION (FFF)," 2018.
- [4] N. W. Solís Pinargote, A. Smirnov, N. Peretyagin, A. Seleznev, and P. Peretyagin, "Direct Ink Writing Technology (3D Printing) of Graphene-Based Ceramic Nanocomposites: A Review," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 7, Jul. 2020, doi: 10.3390/nano10071300.
- [5] "The 7 categories of Additive Manufacturing | Additive Manufacturing Research Group | Loughborough University." <https://www.lboro.ac.uk/research/amrg/about/the7categoriesofadditivemanufacturing/> (accessed Feb. 02, 2023).
- [6] Χ. Γιουμουζούζης and C. Γιουμουκουζής, "Ανάπτυξη στερεών φαρμακομορφών με τρισδιάστατη εκτύπωση για εξατομικευμένη θεραπεία," Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ), Σχολή Επιστημών Υγείας, Τμήμα Φαρμακευτικής, Τομέας Φαρμακευτικής Τεχνολογίας, 2019. doi: 10.12681/eadd/46387.
- [7] "The Complete Guide to Directed Energy Deposition (DED) in 3D Printing - 3Dnatives." <https://www.3dnatives.com/en/directed-energy-deposition-ded-3d-printing-guide-100920194/> (accessed Feb. 02, 2023).
- [8] E. Feilden, E. G.-T. Blanca, F. Giuliani, E. Saiz, and L. Vandeperre, "Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks," *J Eur Ceram Soc*, vol. 36, no. 10, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.001.
- [9] A. Ruscitti, C. Tapia, and N. M. Rendtorff, "A review on additive manufacturing of ceramic materials based on extrusion processes of clay pastes," *Cerâmica*, vol. 66, no. 380, Dec. 2020, doi: 10.1590/0366-69132020663802918.
- [10] Αντωνίου Ραφαήλ-Κωνσταντίνος, "ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ ΣΤΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ," Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2020.
- [11] Ρούσση Ελένη, "ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΠΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (ZnO)," Διπλωματική Εργασία, ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, Χανιά, 2004.

- [12] M. H. Monfared *et al.*, “A deep insight into the preparation of ceramic bone scaffolds utilizing robocasting technique,” *Ceram Int*, vol. 48, no. 5, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.11.268.
- [13] “3D printing in the medical field: four major applications revolutionising the industry - Medical Device Network.” <https://www.medicaldevice-network.com/analysis/3d-printing-in-the-medical-field-applications/> (accessed Feb. 02, 2023).
- [14] “3D printing prosthetics in 2022: The great revolution.” <https://www.sculpteo.com/en/3d-learning-hub/applications-of-3d-printing/3d-printed-prosthetics/> (accessed Feb. 02, 2023).
- [15] “e-NABLE, 3D Printed Prosthetics. An antidote for a cynic. - TCT Magazine.” <https://www.tctmagazine.com/blogs/joris-peels/e-nable-3d-printed-prosthetics-an-antidote-for-a-cynic/> (accessed Feb. 02, 2023).
- [16] “NATURE Customized 3D Printed prosthetic leg cover on Behance.” <https://www.behance.net/gallery/28934083/NATURE-Customized-3D-Printed-prosthetic-leg-cover> (accessed Feb. 02, 2023).
- [17] Q. Yan *et al.*, “A Review of 3D Printing Technology for Medical Applications,” *Engineering*, vol. 4, no. 5, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.eng.2018.07.021.
- [18] “The ability to produce parts rapidly on demand has added unforeseen flexibility to the Aerospace 3D printing sector.” <https://www.researchdive.com/blog/Aerospace-3D-Printing> (accessed Feb. 02, 2023).
- [19] “Here’s how 3D printing is changing the automotive industry.” <https://www.whichcar.com.au/car-style/3d-printing-and-the-automotive-industry> (accessed Feb. 02, 2023).
- [20] “The Ellinikon Experience Centre: Ανακάλυψε σήμερα τον κόσμο του αύριο | LiFO.” <https://www.lifo.gr/tropos-zois/urban/ellinikon-experience-centre-anakalypse-simera-ton-kosmo-toy-ayrio> (accessed Feb. 02, 2023).
- [21] Καλτσής Αλέξανδρος, “Τρισδιάστατη εκτύπωση & στρατιωτικές εφαρμογές,” Μεταπτυχιακή Διατριβή, ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, 2017.
- [22] “Discover STL files for 3D printing ideas and high-quality 3D printer models. | MyMiniFactory.” <https://www.myminifactory.com/> (accessed Feb. 02, 2023).
- [23] “METHOCEL™ - Ceramic Binder & Processing Aid, Product Article - ChemPoint.” <https://www.chempoint.com/en-emea/insights/methocel-ceramic-binder-processing-aid> (accessed Feb. 02, 2023).
- [24] “Binders for Ceramic Bodies.” <https://digitalfire.com/article/binders+for+ceramic+bodies> (accessed Feb. 02, 2023).
- [25] H. v. Kale, “Binders Used in Ceramic Industry,” *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 37, no. 2, Jan. 1978, doi: 10.1080/0371750X.1978.10840672.
- [26] Νίκος Ανδρίτσος, “Προσρόφηση,” Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας .

- [27] ΟΛΓΑ Γ. ΜΑΚΡΙΔΟΥ, “Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της προσροφητικής ικανότητας νέων υβριδικών οργανικών – ανόργανων πορωδών πυριτικών υλικών,” Μεταπτυχιακή εργασία, ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ, Θεσσαλονίκη, 2011.
- [28] Παυλόπουλος Χαράλαμπος, “Παραγωγή και χαρακτηρισμός προσροφητικού μέσου από ζυμώσιμα οικιακά απορρίμματα,” Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2018.
- [29] Γίτας Αλέξανδρος, “Πειραματική ανάλυση της απόδοσης στρώματος silica gel στην προσρόφηση υγρασίας και της επίδρασης στη ροή στο εσωτερικόαεραγωγού,” Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 2019.
- [30] “Ενεργός άνθρακας | Stroumboulis.gr.” <https://stroumboulis.gr/energus-anthrakas/> (accessed Feb. 02, 2023).
- [31] “Desiccant - Molecular Sieve - Silica Gel - Activated Alumina.” <https://www.deltaadsorbents.com/> (accessed Feb. 02, 2023).
- [32] Ευάγγελος Ν. Σκουμπής, “Πορώδη Κεραμικά: Εφαρμογή Κεραμικών Μεμβρανών σε Θέματα Βιολογικής Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων,” Μεταπτυχιακή Εργασία, ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, Χανιά, 2011.
- [33] ΓΙΤΑΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ, “ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ SILICA GEL ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΗ ΡΟΗ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΑΕΡΑΓΩΓΟΥ,” Διπλωματική Εργασία, ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ, Θεσσαλονίκη, 2019.
- [34] “Morphologi 4 | Automated Particle Size & Shape Analysis | Malvern Panalytical.” https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/morphologi-range/morphologi-4?campaignid=59289420&adgroupid=1946916540&creative=258505202848&keyword=malvern%20morphologi%20id&matchtype=e&network=g&device=c&clid=CjwKCAjwkYGVbArEiwA4sZLuGjFk4mu58dAtS0lnz_ZUNieCDUh2OQZ3Kep-kbhxn4d619QhFOCNBoCXskQAvD_BwE (accessed Feb. 02, 2023).
- [35] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου and Α. Παππά, *ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ - ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ*, 3rd ed. Αθήνα: ΣΥΛΛΟΓΙΚΗ ΕΚΔΟΣΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, 2009.
- [36] “STA 449 F5 Jupiter - NETZSCH Analyzing & Testing.” <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/products/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry-sta-tg-dsc/sta-449-f5-jupiter> (accessed Feb. 02, 2023).
- [37] “Stereo Microscope vs. Compound: A Beginners Guide - Nuhsbaum.” <https://nuhsbaum.com/stereo-microscope-vs-compound-a-beginners-guide/> (accessed Feb. 02, 2023).
- [38] Carter Matt and Shieh Jennifer, *Guide to Research Techniques in Neuroscience*, Second. 2015.

- [39] N. Mansouri, N. Rikhtegar, H. Ahmad Panahi, F. Atabi, and B. K. Shahraki, "Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - Clinoptilolite - As a sorbent," *Environment Protection Engineering*, vol. 39, no. 1, pp. 139–152, Jan. 2013, doi: 10.5277/EPE130111.
- [40] "Calcium carbonate decomposition (in the ceramic firing process)." <https://digitalfire.com/temperature/18> (accessed Feb. 02, 2023).
- [41] E. Gasparini *et al.*, "Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions," *Appl Clay Sci*, vol. 80–81, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.clay.2013.07.017.
- [42] D. Moraes, L. Miranda, R. Angélica, G. Rocha Filho, and J. Zamian, "Functionalization of Bentonite and Vermiculite after the Creation of Structural Defects through an Acid Leaching Process," *J Braz Chem Soc*, 2017, doi: 10.21577/0103-5053.20170143.
- [43] A. K. Mosai, L. Chimuka, E. M. Cukrowska, I. A. Kotzé, and H. Tutu, "The Recovery of Rare Earth Elements (REEs) from Aqueous Solutions Using Natural Zeolite and Bentonite," *Water Air Soil Pollut*, vol. 230, no. 8, Aug. 2019, doi: 10.1007/s11270-019-4236-4.
- [44] B. Respati, R. Soenoko, S. Irawan, W. Suprpto, B. Saputra, and H. Purwanto, "CAPILLARY VELOCITY OF NATURAL ZEOLITE POROUS CERAMIC IN DIFFERENCE SINTERING TEMPERATURES," *MM Science Journal*, vol. 2017, no. 03, pp. 1803–1805, Jun. 2017, doi: 10.17973/MMSJ.2017_06_2016104.
- [45] Ellison, C., Hoffman, J., & Shekhawat, D. (2021). Comparison of microwave and conventional heating for CO₂ desorption from zeolite 13X. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 107. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103311>

Παράρτημα 1: Μετρήσεις διαστατικής ακρίβειας μίας στρώσης εκτύπωσης καολίνη με στερεοσκόπιο.

1η δοκιμή																		
Line																		
Ταχύτητα εκτύπωσης (mm/s)	15									25								
Πίεση (bar)	5			6			6.5			5			6			6.5		
Πάχος (mm)	4,738	4,546	4,565	3,971	3,971	3,760	5,467	5,332	5,429	5,313	5,332	5,237	4,929	4,968	5,083	4,757	4,699	4,718
Μέσος όρος	4,616			3,901			5,409			5,294			4,993			4,725		
Απόκλιση από τις κανονικές διαστάσεις (3mm)	54%			30%			80%			76%			66%			57%		
Wave																		
Ταχύτητα εκτύπωσης (mm/s)	15									25								
Πίεση (bar)	5			6			6.5			5			6			6.5		
Πάχος (mm)	3,155	3,721	3,410	3,471	3,798	3,493	5,563	5,889	5,496	3,715	3,300	3,095	4,011	3,779	3,526	3,602	3,759	3,458
Μέσος όρος	3,429			3,587			5,649			3,370			3,772			3,606		
Απόκλιση από τις κανονικές διαστάσεις (3mm)	14%			20%			88%			12%			26%			20%		
Zic-Zac																		
Ταχύτητα εκτύπωσης (mm/s)	15									25								
Πίεση (bar)	5			6			6.5			5			6			6.5		
Πάχος (mm)	4,520	4,795	4,290	4,847	5,332	4,981	5,110	5,313	5,120	4,671	4,872	4,642	5,744	5,909	5,344	6,708	7,193	6,137
Μέσος όρος	4,535			5,053			5,181			4,728			5,666			6,679		
Απόκλιση από τις κανονικές διαστάσεις (3mm)	51%			68%			73%			58%			89%			123%		
2η δοκιμή																		
Line																		
Ταχύτητα εκτύπωσης (mm/s)	15									25								
Πίεση (bar)	5			6			6.5			5			6			6.5		
Πάχος (mm)	3,357	3,165	3,012	3,357	3,107	3,089	3,184	3,088	3,050	3,414	3,414	3,453	3,607	3,587	3,722	3,626	3,587	3,568
Μέσος όρος	3,178			3,184			3,107			3,427			3,639			3,594		
Απόκλιση από τις κανονικές διαστάσεις (3mm)	6%			6%			4%			14%			21%			20%		
Wave																		
Ταχύτητα εκτύπωσης (mm/s)	15									25								
Πίεση (bar)	5			6			6.5			5			6			6.5		
Πάχος (mm)	3,431	3,365	3,645	3,383	3,614	3,759	3,374	3,595	3,779	4,103	4,221	3,871	4,139	4,040	4,066	4,398	4,346	4,488
Μέσος όρος	3,480			3,585			3,583			4,065			4,082			4,411		
Απόκλιση από τις κανονικές διαστάσεις (3mm)	16%			20%			19%			36%			36%			47%		
Zic-Zac																		
Ταχύτητα εκτύπωσης (mm/s)	15									25								
Πίεση (bar)	5			6			6.5			5			6			6.5		
Πάχος (mm)	3,421	3,364	3,357	3,458	3,196	3,299	3,768	3,720	3,759	3,947	3,898	4,105	3,583	3,560	3,836	3,469	3,333	3,510
Μέσος όρος	3,381			3,318			3,749			3,983			3,660			3,437		
Απόκλιση από τις κανονικές διαστάσεις (3mm)	13%			11%			25%			33%			22%			15%		