



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ II: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΣΤΙΣ ΤΕΛΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΙΩΑΝΝΑ Δ. ΚΑΤΣΑΒΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

Επιβλέπων Καθηγητής
Ζιώμας Ιωάννης
Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- Ι. ΖΙΩΜΑΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΧΗΜ.ΜΗΧ. ΕΜΠ
- Ζ. ΜΑΡΟΥΛΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΧΗΜ. ΜΗΧ. ΕΜΠ
- Μ. ΚΡΟΚΙΔΑ, ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΧΗΜ. ΜΗΧ. ΕΜΠ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- Ι. ΖΙΩΜΑΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΧΗΜ.ΜΗΧ. ΕΜΠ
- Ζ. ΜΑΡΟΥΛΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΧΗΜ. ΜΗΧ. ΕΜΠ
- Μ. ΚΡΟΚΙΔΑ, ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΧΗΜ. ΜΗΧ. ΕΜΠ
- Α. ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΧΗΜ. ΜΗΧ. ΕΜΠ
- Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΧΗΜ. ΜΗΧ. ΕΜΠ
- Χ. ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ, ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΧΗΜ. ΜΗΧ. ΕΜΠ
- Α. ΞΕΝΙΔΗΣ, ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Σ. Μ. ΜΕΤ. ΕΜΠ

« Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.
(Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

*Στην οικογένειά μου
και στο Γιάννη*

*“Πάντα στο νου σου να 'χεις την Ιθάκη.
Το φθάσιμον εκεί ειν' ο προορισμός σου.”*

Κ. Καβάφης

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Ιωάννη Ζιώμα, και πραγματεύεται τη μελέτη αλουμινοϋχων πυρίμαχων υλικών και τη συσχέτιση των τελικών ιδιοτήτων τους με τις συνθήκες παραγωγής τους.

Η διατριβή εντάχθηκε στο γενικότερο ερευνητικό ενδιαφέρον του ανωτέρω εργαστηρίου και συγκεκριμένα, στον τομέα μελέτης των ιδιοτήτων των υλικών με βάση τις συνθήκες παραγωγής τους και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών. Η αντοχή και η συμπεριφορά πυρίμαχων υλικών, κατά τη χρήση τους, αποτελεί σημαντικό τομέα έρευνας των βιομηχανιών κι επομένως η μελέτη των δομικών, μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων των υλικών βρίσκει άμεση εφαρμογή στη σύγχρονη βιομηχανία.

Η εμπειρία που αποκόμισα κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής μου ήταν ιδιαίτερα σημαντική τόσο σε ερευνητικό επίπεδο, όσο και σε επίπεδο ανταλλαγής επιστημονικής γνώσης και συνεργασίας.

Θα ήθελα ειλικρινά να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν τόσο επιστημονικά όσο και ηθικά για την ολοκλήρωση της προσπάθειάς μου, και συγκεκριμένα:

- Τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Ι. Ζιώμα για την ανάθεση του θέματος, τη συνεχή συμπαράστασή του και την αμέριστη υποστήριξή του.
- Την Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Μ. Κροκίδα για την καθοδήγηση, τις πολύτιμες υποδείξεις και τη βοήθειά της.
- Τον Καθηγητή κ. Ζ. Μαρούλη για τις υποδείξεις και τις παρατηρήσεις του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διατριβής.
- Το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, του Τομέα Χημικών Επιστημών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και συγκεκριμένα την Καθηγήτρια κ. Α. Μουτσάτσου για την παραχώρηση της εργαστηριακής πρέσσας για την παρασκευή των δοκιμίων και για τη βοήθειά της στα πρώτα στάδια της διδακτορικής μου διατριβής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Γ. Κακάλη, για την παραχώρηση της εργαστηριακής καμίνου υψηλών θερμοκρασιών, για την έψηση των δοκιμίων, και για τη συνεργασία της, ώστε να ολοκληρωθεί το πειραματικό μέρος της διατριβής μου. Θα ήθελα, τέλος, να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Α. Παππά και την Δρ. Α. Μικέδη για την πολύτιμη βοήθειά τους κατά τη διεξαγωγή της θερμικής ανάλυσης.
- Το Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας, του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. για τη χρήση της μηχανής θλίψης και συγκεκριμένα τον Δρ. Π. Τσακίριδη για την καθοδήγηση που μου παρείχε.
- Τις εταιρίες Μαθιός Πυρίμαχα Α.Ε. και ΒΙΟΜΟΡ Α.Β.Ε.Τ.Ε. για τη διάθεση των πρώτων υλών του βωξίτη και του σαμμότ, καθώς και των συνδετικών υλικών.

- Τα μέλη του Εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, όπου εκπονήθηκε το κύριο μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής, που με το άριστο κλίμα συνεργασίας τους μου πρόσφεραν τις κατάλληλες συνθήκες για την ομαλή ολοκλήρωση αυτή της προσπάθειας. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κκ. Χ. Μπουκουβάλα, Π. Μιχαηλίδη και Ν. Παναγιώτου, καθώς και τους υποψηφίους διδάκτορες που εκπόνησαν το διδακτορικό τους την ίδια χρονική περίοδο (Π.-Μ. Ελένη, Α. Λάζου, Σ. Ντεμίρη, Β. Οικονομοπούλου, Κ. Καββαδίας και Φ. Παπαγεωργίου).
- Τέλος, την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την υπομονή τους και τη στήριξή τους σε όλη τη διάρκεια της διατριβής μου.

Κατσαβού Ιωάννα

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	i
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	iii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	vii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	ix
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	xiii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	xvi
SUMMARY	xvii
ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ	xxi
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ	3
1.1 Πρώτες ύλες	4
1.1.1 Κατάταξη των πυρίμαχων	4
1.2 Αργιλοπυριτικά πυρίμαχα	5
1.2.1 Η άργιλος	5
1.2.1 Η αλούμινα	6
1.2.2 Η πυριτία	6
1.2.3 Ο μουλλίτης	6
1.2.4 Διμερές Σύστημα $Al_2O_3 - SiO_2$	7
1.3 Παραγωγική διαδικασία	7
1.3.1 Τεχνητοί δομικοί λίθοι	8
1.3.1.1 Πυρίμαχα τούβλα ή πυρότουβλα	9
1.3.2 Σχεδιασμός και συστατικά πυρίμαχων προϊόντων	9
1.3.2.1 Αδρανή	10
1.3.2.2 Συστήματα σύνδεσης	11
1.3.2.3 Πρόσθετα	12
1.3.2.4 Προσμίξεις	13
1.3.2.5 Μορφοποίηση	13
1.3.2.6 Ξήρανση	14
1.3.2.7 Έψηση	14
1.3.3 Άψητα προϊόντα / Μονολιθικά πυρίμαχα	15
1.4 Μεγέθυνση κρυσταλλιτών, Πυροσυσσωμάτωση	16
1.4.1 Εισαγωγή	16
1.4.2 Ανακρυστάλλωση και μεγέθυνση κρυσταλλιτών	16
1.4.2.1 Πρωτογενής ανακρυστάλλωση	16
1.4.2.2 Μεγέθυνση κρυσταλλιτών	17
1.4.2.3 Δευτερογενής ανακρυστάλλωση	17
1.4.3 Πυροσυσσωμάτωση	17
1.4.3.1 Πυροσυσσωμάτωση σε στερεά κατάσταση	18
1.4.3.2 Πυροσυσσωμάτωση μέσω υγρής φάσεως	22

1.5	Βιομηχανικές κάμινοι	23
1.5.1	Ανάγκη για υψηλές θερμοκρασίες.....	23
1.5.2	Τύποι καμίνων	24
1.5.2.1	Κάμινοι καύσης	24
1.5.2.2	Ηλεκτρικές κάμινοι	25
1.5.2.3	Συνεχείς κι ασυνεχείς διεργασίες	25
1.5.3	Λειτουργικότητα των πυρίμαχων εν χρήσει	26
1.6	Βωξίτης	27
1.6.1	Ορισμός	27
1.6.2	Χρήσεις του βωξίτη	27
1.6.3	Διεργασία Bayer	28
1.7	Σαμμότ	29
1.8	Ρητίνες	30
1.8.1	Κυριότερες κατηγορίες και ταξινόμηση ρητινών.....	30
1.8.2	Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης	31
1.8.3	Πυρόλυση των ρητινών	32
1.8.3.1	Σημασία των ρητινών στα ρητινοδεμένα πυρίμαχα	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΔΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ		37
2.1	Ορυκτολογική ανάλυση	37
2.2	Δομικές ιδιότητες	37
2.2.1	Πραγματική και φαινόμενη πυκνότητα	37
2.2.2	Πορώδες	38
2.2.3	Συρρίκνωση κατά την έψηση	40
2.3	Προετοιμασία δειγμάτων	40
2.3.1	Πρώτες ύλες	40
2.3.1.1	Βωξίτης και σαμμότ	40
2.3.1.2	Συνδέτες	41
2.3.2	Κοκκομετρία πρώτων υλών	43
2.3.3	Ανάμιξη πρώτων υλών.....	44
2.3.4	Μορφοποίηση δειγμάτων	44
2.3.5	Έψηση δειγμάτων	44
2.3.6	Πειραματικός Σχεδιασμός.....	45
2.3.7	Πειραματική διαδικασία.....	46
2.4	Μαθηματικό πρότυπο	48
2.5	Χαρακτηρισμός της δομής (Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης)	49
2.6	Συζήτηση Αποτελεσμάτων	51
2.6.1	Επίδραση των συνθηκών παραγωγής στην πραγματική πυκνότητα	51
2.6.2	Επίδραση των συνθηκών παραγωγής στη φαινόμενη πυκνότητα και το πορώδες... 52	
2.6.2.1	Βωξίτικα πυρίμαχα με συνδέτη ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης,	54
2.6.2.2	Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση αλουμινούχου συνδέτη και νερού	58
2.6.2.3	Πυρίμαχα με πρώτη ύλη σαμμότ και αλουμινούχο συνδέτη και νερό.....	63
2.6.3	Επίδραση των συνθηκών παραγωγής στη συρρίκνωση των υλικών.....	66
2.6.3.1	Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση συνδέτη ρητίνης φαινόλης – φορμαλδεΐδης.....	67
2.6.3.2	Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση αλουμινούχου συνδέτη και νερού	68
2.6.3.3	Πυρίμαχα με πρώτη ύλη σαμμότ και αλουμινούχο συνδέτη και νερό.....	69
2.6.4	Απεικονίσεις ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης	70

2.6.4.1	Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση συνδέτη ρητίνης φαινόλης – φορμαλδεΐδης.....	70
2.6.4.2	Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση αλουμινούχου συνδέτη και νερού	72
2.6.4.3	Πυρίμαχα με πρώτη ύλη σαμμότ και αλουμινούχο συνδέτη και νερό.....	73
2.7	Συμπεράσματα	75
2.7.1	Βωξίτικα ρητινοδεμένα πυρίμαχα φαινόλης – φορμαλδεΐδης.....	75
2.7.2	Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση αλουμινούχου συνδέτη και νερού	76
2.7.3	Πυρίμαχα με πρώτη ύλη σαμμότ και αλουμινούχο συνδέτη και νερό.....	76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ		81
3.1	Αντοχή σε συμπίεση	81
3.1.1	Διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης.....	83
3.1.1.1	Κατηγορίες διαγραμμάτων	83
3.1.1.2	Μηχανισμοί διάδοσης ρωγμών.....	83
3.1.1.3	Πειραματική διαδικασία.....	85
3.2	Μαθηματική προτυποποίηση	86
3.3	Συζήτηση Αποτελεσμάτων	88
3.3.1	Μηχανικές ιδιότητες	88
3.3.1.1	Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση συνδέτη ρητίνης φαινόλης – φορμαλδεΐδης.....	88
3.3.1.2	Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση αλουμινούχου συνδέτη	93
3.3.1.3	Πυρίμαχα από σαμμότ με χρήση αλουμινούχου συνδέτη.....	99
3.3.2	Συσχέτιση μηχανικών και δομικών ιδιοτήτων.....	104
3.4	Συμπεράσματα	107
3.4.1	Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση ρητίνης φαινόλης – φορμαλδεΐδης.....	108
3.4.2	Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση αλουμινούχου συνδέτη	108
3.4.3	Πυρίμαχα από σαμμότ με χρήση αλουμινούχου συνδέτη.....	109
3.4.4	Συσχέτιση μηχανικών και δομικών ιδιοτήτων.....	109
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ		113
4.1	Θερμικές μεταβολές	113
4.1.1	Θερμοσταθμική ανάλυση	113
4.1.2	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	115
4.2	Θερμικός Αιφνιδιασμός	117
4.3	Απώλεια πύρωσης (LOI – Loss on Ignition).....	118
4.4	Υδατοαπορρόφηση	119
4.5	Συζήτηση Αποτελεσμάτων	120
4.5.1	Θερμική Ανάλυση με χρήση θερμοζυγού.....	120
4.5.2	Θερμική ανάλυση με χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης	123
4.5.3	Απώλεια πύρωσης	125
4.5.4	Υδατοαπορρόφηση.....	126
4.5.5	Θερμικός αιφνιδιασμός	128
4.6	Συμπεράσματα	131
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ		135
5.1	Συμπεράσματα	135
5.2	Προτάσεις – Προοπτικές	143

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ	147
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	151
ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	161

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1	<i>Τα κυριότερα καθαρά πυρίμαχα οξείδια και το σημείο τήξης τους [2].</i>	3
Πίνακας 1.2	<i>Τα κυριότερα αδρανή υλικά [1] (Συνθ. = Συνθετικό υλικό, Φυσ. = Φυσικό υλικό).</i>	11
Πίνακας 1.3	<i>Διάφορα πρόσθετα και οι ιδιότητες που επηρεάζουν [1, 44-47].</i>	12
Πίνακας 1.4	<i>Χαρακτηριστικά ορισμένων αργιλοπυριτικών πυρίμαχων υλικών (α) [1].</i>	14
Πίνακας 1.5	<i>Χαρακτηριστικά ορισμένων αργιλοπυριτικών πυρίμαχων υλικών (β) [1].</i>	15
Πίνακας 1.6	<i>Τυπικές εφαρμογές πυρίμαχων από σαμμότ και βωξίτη [2].</i>	27
Πίνακας 1.7	<i>Συνθήκες αντίδρασης χώνευσης.</i>	28
Πίνακας 2.1	<i>Πυκνότητα μερικών τύπων ένυδρης και άνυδρης αλούμινας [15].</i>	37
Πίνακας 2.2	<i>Χημική σύσταση βωξίτη και σαμμότ.</i>	41
Πίνακας 2.3	<i>Χημική σύσταση αλουμινούχου τσιμέντου.</i>	41
Πίνακας 2.4	<i>Μορφοποιημένα δείγματα με πρώτες ύλες βωξίτη και αλουμινούχο συνδέτη, βωξίτη και ρητίνη και σαμμότ και αλουμινούχο συνδέτη, πριν και μετά την έψησή τους.</i>	45
Πίνακας 2.5	<i>Συνθήκες παρασκευής τελικών πυρίμαχων προϊόντων.</i>	46
Πίνακας 2.6	<i>Γενική μορφή των επιλεγμένων προτύπων των δομικών ιδιοτήτων.</i>	48
Πίνακας 2.7	<i>Εφαρμογές ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε δείγματα της επιστήμη των υλικών [102].</i>	51
Πίνακας 2.8	<i>Μέση πραγματική πυκνότητα.</i>	52
Πίνακας 2.9	<i>Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης που αφορά στη φαινόμενη πυκνότητα.</i>	52
Πίνακας 2.10	<i>Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης που αφορούν στο ποσοστό συρρίκνωσης.</i>	66
Πίνακας 2.11	<i>Στοιχειακή ανάλυση των ρητινοδεμένων δειγμάτων.</i>	71
Πίνακας 3.1	<i>Εξίσωση τάσης – παραμόρφωσης.</i>	86
Πίνακας 3.2	<i>Επιλεγμένα μαθηματικά πρότυπα για τα δεδομένα συμπίεσης.</i>	87
Πίνακας 3.3	<i>Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης που αφορούν στις μηχανικές ιδιότητες ρητινοδεμένων βωξιτικών πυρίμαχων.</i>	88
Πίνακας 3.4	<i>Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης που αφορούν στις μηχανικές ιδιότητες βωξιτικών πυρίμαχων με αλουμινούχο συνδέτη.</i>	94
Πίνακας 3.5	<i>Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης που αφορούν στις μηχανικές ιδιότητες πυρίμαχων με πρώτη ύλη το σαμμότ και με συνδέτη αλουμινούχο τσιμέντο και νερό.</i>	99
Πίνακας 4.1	<i>Απεικονίσεις της επιφάνειας των δοκιμίων πριν και κατά τη διάρκεια της θερμικής καταπόνησης (πριν την καταπόνηση, μετά από 2, 6 και 15 θερμικούς κύκλους).</i>	129
Πίνακας 5.1	<i>Μεταβολές των δομικών και μηχανικών ιδιοτήτων συναρτήσει των συνθηκών παραγωγής μετά από τη μαθηματική προτυποποίηση.</i>	141

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1	Παραγωγική διαδικασία πυρίμαχων υλικών.	8
Σχήμα 1.2	Σχεδιασμός πυρίμαχων υλικών.	10
Σχήμα 1.3	Τα τέσσερα βασικά στοιχεία της επιστήμης και μηχανικής των υλικών [55].	18
Σχήμα 1.4	Μεταβολές στη μορφή και στο μέγεθος των πόρων κατά την έψηση [2].	19
Σχήμα 1.5	Σχηματική παράσταση της καμπύλης συμπύκνωσης μίας συμπαγούς κόνιας κατά τα τρία στάδια πυροσυσσωμάτωσης [2].	20
Σχήμα 1.6	Διμοριακό μοντέλο που αφορά στο αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης (α) απουσία συρρίκνωσης και (β) παρουσία συρρίκνωσης [55].	20
Σχήμα 1.7	Διάφορες περιπτώσεις διασποράς των πόρων κατά την πυροσυσσωμάτωση, που οφείλονται: (α) σε διαφορές αρχικού μεγέθους κόκκων, (β) σε τριβή εμβόλου στη μίτρα μορφοποίησης, (γ) σε διαφορές τοπικής πυκνότητας του υλικού και (δ) σε ταχύτερη εξάλειψη πόρων στην επιφάνεια [2].	21
Σχήμα 1.8	Σχηματική παράσταση της σύνδεσης μεταξύ δύο σφαιρικών μορίων με παρεμβαλλόμενο φιλμ υγρού [55].	22
Σχήμα 1.9	Αντιδράσεις μεταξύ της φαινόλης και της φορμαλδεΐδης για το σχηματισμό θερμοσκληρυνόμενης (ρεσόλης) και θερμοπλαστικής (νεολάκη) ρητίνης φαινόλης-φορμαλδεΐδης.	31
Σχήμα 2.1	Σχηματική παράσταση σχήματος πόρων: 1. Διάυλοι 2. Θύλακες 3. Φυσαλίδες [2].	39
Σχήμα 2.2	Αποτυπώσεις περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), α. για την πρώτη ύλη του βωξίτη και β. για την πρώτη ύλη του σαμμότ.	42
Σχήμα 2.3	Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης [102].	50
Σχήμα 2.4	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη φαινόμενη πυκνότητα βωξιτικών δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με: α. $g < 90 \mu\text{m}$ και $r = 3\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $r = 3\%$, γ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r = 3\%$, δ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r = 0\%$ και ε. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r = 10\%$	54
Σχήμα 2.5	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στο πορώδες βωξιτικών δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με: α. $g < 90 \mu\text{m}$ και $r = 3\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $r = 3\%$, γ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r = 3\%$, δ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r = 0\%$ και ε. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r = 10\%$	55
Σχήμα 2.6	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της κοκκομετρίας στη φαινόμενη πυκνότητα των βωξιτικών δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με: α. $T = 1100^\circ\text{C}$ και $r = 3\%$, β. $T = 1400^\circ\text{C}$ και $r = 3\%$, γ. $T = 1200^\circ\text{C}$ και $r = 3\%$, δ. $T = 1200^\circ\text{C}$ και $r = 0\%$ και ε. $T = 1200^\circ\text{C}$ και $r = 10\%$	56
Σχήμα 2.7	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της κοκκομετρίας στο πορώδες βωξιτικών δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με: α. $T = 1100^\circ\text{C}$ και $r = 3\%$, β. $T = 1400^\circ\text{C}$ και $r = 3\%$, γ. $T = 1200^\circ\text{C}$ και $r = 3\%$, δ. $T = 1200^\circ\text{C}$ και $r = 0\%$ και ε. $T = 1200^\circ\text{C}$ και $r = 10\%$	57
Σχήμα 2.8	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας στη φαινόμενη πυκνότητα των δειγμάτων με: α. $g < 90 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, γ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, δ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 0\%$ και ε. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 20\%$	59
Σχήμα 2.9	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας στο πορώδες των δειγμάτων με: α. $g < 90 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, γ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, δ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 0\%$ και ε. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 20\%$	60

Σχήμα 2.10	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της κοκκομετρίας στη φαινόμενη πυκνότητα των δειγμάτων με: α. $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $w=10\%$, β. $T=1100^{\circ}\text{C}$ και $w=10\%$, γ. $T=1400^{\circ}\text{C}$ και $w=10\%$, δ. $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $w=0\%$ και ε. $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $w=20\%$	61
Σχήμα 2.11	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της κοκκομετρίας στο πορώδες των δειγμάτων με: α. $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $w=10\%$, β. $T=1100^{\circ}\text{C}$ και $w=10\%$, γ. $T=1400^{\circ}\text{C}$ και $w=10\%$, δ. $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $w=0\%$ και ε. $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $w=20\%$	62
Σχήμα 2.12	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας στη φαινόμενη πυκνότητα των δειγμάτων με: α. $100 < g < 200 \mu\text{m}$ και $w=10\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w=10\%$, γ. $315 < g < 400 \mu\text{m}$ και $w=10\%$, δ. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w=15\%$ και ε. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w=20\%$	63
Σχήμα 2.13	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας στο πορώδες των δειγμάτων με: α. $100 < g < 200 \mu\text{m}$ και $w=10\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w=10\%$, γ. $315 < g < 400 \mu\text{m}$ και $w=10\%$, δ. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w=15\%$ και ε. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w=20\%$	64
Σχήμα 2.14	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και του περιεχόμενου νερού στη φαινόμενη πυκνότητα των δειγμάτων με $g=315 \mu\text{m}$ και: α. $T=1100^{\circ}\text{C}$ και β. $T=1200^{\circ}\text{C}$	65
Σχήμα 2.15	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και του περιεχόμενου νερού στο πορώδες των δειγμάτων με $g=315 \mu\text{m}$ και: α. $T=1100^{\circ}\text{C}$ και β. $T=1200^{\circ}\text{C}$	65
Σχήμα 2.16	Επίδραση της θερμοκρασίας και της κοκκομετρίας στο ποσοστό συρρίκνωσης βωξιτικών δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με $P=100 \text{ MPa}$ και α. $r=3\%$, β. $r=0\%$ και γ. $r=10\%$	67
Σχήμα 2.17	Επίδραση του περιεχόμενου νερού και της κοκκομετρίας του βωξίτη στο ποσοστό συρρίκνωσης των δειγμάτων τα οποία έχουν παρασκευασθεί με έψηση στους 1400°C και πίεση μορφοποίησης: α. $P=60 \text{ MPa}$, β. $P=200 \text{ MPa}$ και γ. $P=400 \text{ MPa}$	69
Σχήμα 3.1	Σχηματική παράσταση απεικόνισης τάσης – παραμόρφωσης.	82
Σχήμα 3.2	Διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης για χαρακτηριστικά δομικά υλικά	83
Σχήμα 3.3	Ενδεικτικές καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για κοκκομετρία βωξίτη $200-315 \mu\text{m}$ και για περιεκτικότητες σε ρητίνη α. 0% και β. 3%	86
Σχήμα 3.4	Χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για βωξιτικά δείγματα κοκκομετρίας $100-200 \mu\text{m}$ και περιεκτικότητας σε νερό 10% για διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης: α. 1200°C , β. 1300°C και γ. 1400°C	86
Σχήμα 3.5	Ενδεικτικές καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για δείγματα από σαμμότ κοκκομετρίας $315-400 \mu\text{m}$, περιεκτικότητας σε νερό 10% και πίεσης μορφοποίησης 100 MPa για διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης: α. 1100°C , β. 1150°C και γ. 1200°C	87
Σχήμα 3.6	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη μέγιστη τάση των ρητινοδεμένων δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $g < 90 \mu\text{m}$ και $r=3\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $r=3\%$, γ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r=3\%$, δ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r=0\%$ και ε. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r=10\%$	89
Σχήμα 3.7	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη μέγιστη παραμόρφωση των ρητινοδεμένων δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $g < 90 \mu\text{m}$ και $r=3\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $r=3\%$, γ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r=3\%$, δ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r=0\%$ και ε. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r=10\%$	90
Σχήμα 3.8	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στο μέτρο ελαστικότητας των ρητινοδεμένων δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $g < 90 \mu\text{m}$ και $r=3\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $r=3\%$, γ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r=3\%$, δ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r=0\%$ και ε. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $r=10\%$	91
Σχήμα 3.9	Επίδραση της κοκκομετρίας και της θερμοκρασίας έψησης στον ιξωδοελαστικό παράγοντα των ρητινοδεμένων δειγμάτων που παρασκευάστηκαν υπό πίεση μορφοποίησης $P=100 \text{ MPa}$ και: α. $r=10\%$, β. $r=0\%$ και γ. $r=3\%$	92

Σχήμα 3.10	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη μέγιστη τάση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $g < 90 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, γ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, δ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 0\%$ και ε. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 20\%$	95
Σχήμα 3.11	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη μέγιστη παραμόρφωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $g < 90 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, γ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, δ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 0\%$ και ε. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 20\%$	96
Σχήμα 3.12	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στο μέτρο ελαστικότητας των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $g < 90 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, γ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, δ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 0\%$ και ε. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 20\%$	97
Σχήμα 3.13	Επίδραση της κοκκομετρίας του βωξίτη και της θερμοκρασίας έψησης στον ιξωδοελαστικό παράγοντα ρ για δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με $P = 100 \text{ MPa}$ και: α. $w = 10\%$, β. $w = 0\%$ και γ. $w = 20\%$	98
Σχήμα 3.14	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη μέγιστη τάση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $100 < g < 200 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, β. $315 < g < 400 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, γ. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, δ. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 5\%$ και ε. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 20\%$	100
Σχήμα 3.15	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη μέγιστη παραμόρφωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $100 < g < 200 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, β. $315 < g < 400 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, γ. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, δ. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 5\%$ και ε. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 20\%$	101
Σχήμα 3.16	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στο μέτρο ελαστικότητας των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $100 < g < 200 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, β. $315 < g < 400 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, γ. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, δ. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 5\%$ και ε. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 20\%$	102
Σχήμα 3.17	Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στον ιξωδοελαστικό παράγοντα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με $P = 100 \text{ MPa}$ και: α. $w = 10\%$, β. $w = 5\%$ και γ. $w = 20\%$	103
Σχήμα 3.18	Συσχέτιση του πορώδους ρητινοδεμένων βωξιτικών πυρίμαχων με τη μέγιστη τάση και το μέτρο ελαστικότητάς τους, συναρτήσει της κοκκομετρίας (α , β) και της πίεσης μορφοποίησης (γ , δ).	104
Σχήμα 3.19	Συσχέτιση του πορώδους βωξιτικών πυρίμαχων με αλουμινούχο συνδέτη με τη μέγιστη τάση και το μέτρο ελαστικότητάς τους, συναρτήσει της κοκκομετρίας (α , β) και της πίεσης μορφοποίησης (γ , δ).	105
Σχήμα 3.20	Συσχέτιση του πορώδους πυρίμαχων από σαμμώτ και αλουμινούχο συνδέτη με τη μέγιστη τάση και το μέτρο ελαστικότητάς τους, συναρτήσει της κοκκομετρίας (α , β) και της πίεσης μορφοποίησης (γ , δ).	106
Σχήμα 3.21	α. Απότριψη αλουμινούχων εξαρτημάτων εν χρήση σε συνάρτηση με το χρόνο, β. Μεταβολή της αντοχής σε θραύση εν ψυχρώ ρητινοδεμένων αλουμινούχων πυρίμαχων συναρτήσει της θερμοκρασίας χρήσης, με χρήση βιβλιογραφικών δεδομένων.	107
Σχήμα 4.1	Σχηματική αναπαράσταση τμημάτων του θερμοζυγού [133].	113
Σχήμα 4.2	Τυπικό διάγραμμα που λαμβάνεται από πειράματα θερμοζυγού [133].	114
Σχήμα 4.3	Τυπικός θάλαμος διάταξης διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης [133].	115
Σχήμα 4.4	Διαγράμματα μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία των πρώτων υλών: α. βωξίτη και β. σαμμώτ, αντίστοιχα.	120
Σχήμα 4.5	Διαγράμματα μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία δείγματος α. βωξίτη, $g = 100 \mu\text{m}$, $w = 10\%$ και 10% τσιμέντο και β. βωξίτη $g = 100 \mu\text{m}$, με συνδέτη ρητίνη 3%	122

Σχήμα 4.6	Διάγραμμα μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία δείγματος σαμμότ $g=315$ μm , $w=10\%$ νερό και 10% τσιμέντο.	123
Σχήμα 4.7	Καμπύλη DSC για μίγμα βωξίτη, κοκκομετρίας $100\mu\text{m}$, με 3% περιεκτικότητα σε ρητίνη.	124
Σχήμα 4.8	Καμπύλη DSC για μίγμα βωξίτη, κοκκομετρίας $100\mu\text{m}$, με 10% περιεκτικότητα σε νερό και 10% αλουμινούχο συνδέτη.	124
Σχήμα 4.9	Καμπύλη DSC για μίγμα σαμμότ, κοκκομετρίας $315\mu\text{m}$, με 10% περιεκτικότητα σε νερό και 10% αλουμινούχο συνδέτη.	125
Σχήμα 4.10	Αποτελέσματα των πειραμάτων υπολογισμού της απώλειας πύρωσης για την πρώτη ύλη βωξίτη και σαμμότ, αντίστοιχα.	126
Σχήμα 4.11	Ικανότητα υδατοαπορρόφησης των παραθθέντων πυρίμαχων.	126
Σχήμα 4.12	Διάγραμμα απομάκρυνσης της υγρασίας των διαφορετικών τύπων πυρίμαχων ως προς το χρόνο.	127
Σχήμα 4.13	Σταθερά της ξήρανσης των παραθθέντων πυρίμαχων.	128
Σχήμα 4.14	Μεταβολές της μέγιστης τάσης και του μέτρου ελαστικότητας των δειγμάτων μετά από τους διαφορετικούς κύκλους θερμικής καταπόνησης.	131

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1	Το διμερές σύστημα $Al_2O_3 - SiO_2$ [16].	7
Εικόνα 1.2	Πυρίμαχοι πλίνθοι.	8
Εικόνα 1.3	Σχηματική αναπαράσταση των ανιοντικών και κατιοντικών υποκαταστάσεων, καθώς και της προσθήκης από άτομα προσμίξεων [14].	13
Εικόνα 1.4	α. Κάμινος καύσης, β. Μικρή ηλεκτρική κάμινος, γ. Μεγάλη κάμινος ασυνεχούς λειτουργίας, η οποία χρησιμοποιείται στην παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών προϊόντων, δ. Συνεχής κάμινος που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για την παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών προϊόντων, καθώς και προηγμένων κεραμικών [8].	26
Εικόνα 2.1	Πρώτη ύλη α. του βωξίτη (shaft kiln bauxite) και β. του σαμμότ.	41
Εικόνα 2.2	α. Ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΐδης και β. Αλουμινούχο τσιμέντο.	41
Εικόνα 2.3	α. Τάρακτρο (Endecotts, Octagon Test Sieve Shaker, UK) και β. Κόσκινα διαφορετικής διαμέτρου οπών (FRITSCH GmbH, laboratory sieves, Germany).	43
Εικόνα 2.4	Μηχανικός αναδευτήρας, Heidolph.	44
Εικόνα 2.5	α. Χειροκίνητη υδραυλική πρέσσα, 25 tn (Specac, UK), β. Κυλινδρική μήτρα (Specac, Evacuatable Pellet Dies, 13 mm, UK).	44
Εικόνα 2.6	Ηλεκτρικές κάμινοι υψηλών θερμοκρασιών α. Muffle Furnace, MF 120, NÜVE, Turkey και β. LECO, model no. 542-500, USA.	45
Εικόνα 2.7	Στερεοπικνόμετρο (Quantachrome, Helium multipycnometer, USA).	47
Εικόνα 2.8	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (FEI, Quanta 200, 2004, OR, USA).	50
Εικόνα 2.9	Επιμεταλλωτής SC7620 Mini Sputter Coater (Quorum Technologies, West Sussex, UK).	51
Εικόνα 2.10	Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που αφορούν σε ρητινοδεμένα βωξιτικά πυρίμαχα.	70
Εικόνα 2.11	Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για βωξιτικά δείγματα: α. $100 < g < 200 \mu m$, $r=10\%$, $P=60 MPa$, $T=1200^\circ C$ και β. $100 < g < 200 \mu m$, $r=10\%$, $P=200 MPa$, $T=1200^\circ C$.	71
Εικόνα 2.12	Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που αφορούν σε βωξιτικά πυρίμαχα με αλουμινούχο συνδέτη και νερό.	72
Εικόνα 2.13	Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης συνοδευόμενη από στοιχειακή ανάλυση.	73
Εικόνα 2.14	Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που αφορούν σε πυρίμαχα από σαμμότ με συνδέτη αλουμινούχο τσιμέντο και νερό.	74
Εικόνα 2.15	Αποτυπώσεις Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης και Στοιχειακή Ανάλυση.	75
Εικόνα 3.1	Σχηματική παρουσίαση ρωγμής σε α. ομοιογενές υλικό και β. υλικό με ετερογενή σωματίδια [112].	84
Εικόνα 3.2	Παραδείγματα α. μικρορωγμών και β. διακλάδωσης ρωγμής [112].	85
Εικόνα 3.3	Δοκίμια πριν και μετά τη θραύση.	85
Εικόνα 3.4	Συσκευή δοκιμών συμπίεσης (Instron, 4482 testing apparatus, MA, USA).	85
Εικόνα 4.1	Θερμοζυγός (Mettler, STARe ThermoGravimetric Analyzer, USA).	115
Εικόνα 4.2	α. Χειροκίνητη πρέσσα, β. Καψίδια Αλουμινίου, γ. Τυπικός θάλαμος διάταξης διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και δ. Συσκευή διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC 6, Perkin Elmer, USA).	116
Εικόνα 4.3	Στερεοσκόπιο (Olympus, SZ61, Germany).	118
Εικόνα 4.4	Χωνευτήριο πλατίνας.	118

Εικόνα 4.5	<i>Απαιτούμενος εργαστηριακός εξοπλισμός για τη διεξαγωγή πειραμάτων υδατοαπορρόφησης και συγκεκριμένα α. ξηραντήρας, β. εργαστηριακός φούρνος και γ. ποτήρι ζέσεως με μεταλλικό πλέγμα.....</i>	<i>119</i>
Εικόνα 4.6	<i>Απεικονίσεις της επιφάνειας των δοκιμίων μετά από τη θερμική καταπόνηση για τους διαφορετικούς τύπους πυρίμαχων.....</i>	<i>129</i>
Εικόνα 4.7	<i>Εντοπισμένες περιοχές των δειγμάτων, κοντά στη ρωγμή, στις οποίες πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση (α. βωξίτης και ρητίνη, β. βωξίτης και αλουμινούχος συνδέτης και γ. σαμμότ και αλουμινούχος συνδέτης).....</i>	<i>130</i>

*Περίληψη/
Summary*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι δομικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των πυρίμαχων υλικών, που προορίζονται για επένδυση βιομηχανικών καμίνων υψηλών θερμοκρασιών, αποτελούν σημαντικό κριτήριο επιλογής τους στη βιομηχανία. Η παραγωγή προϊόντων με βέλτιστες ιδιότητες οδηγεί σε αύξηση του χρόνου χρήσης τους μετά την τοποθέτησή τους και κατ' επέκταση μειώνει το λειτουργικό κόστος, κάνοντας την αντικατάστασή τους απαραίτητη σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.

Με στόχο το σχεδιασμό των κατάλληλων τελικών προϊόντων επιλέχθηκε η μελέτη δομικών ιδιοτήτων, όπως η φαινόμενη και η πραγματική πυκνότητα, το πορώδες και το ποσοστό συρρίκνωσης και μηχανικών ιδιοτήτων, όπως η αντοχή σε θραύση και συγκεκριμένα η μέγιστη τάση, η μέγιστη παραμόρφωση και το μέτρο ελαστικότητας. Όσον αφορά στις θερμικές ιδιότητες, μελετήθηκαν οι μεταβολές με χρήση θερμοζυγού και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, η αντοχή σε θερμικό αιφνιδιασμό (quenching) καθώς και η απώλεια πύρωσης. Τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν ελληνικός βωξίτης (shaft kiln bauxite) και σαμμότ, το οποίο αποτελεί μία προεξημένη πρώτη ύλη, που συχνά έχει προκύψει από ανακύκλωση μίγματος απορριπτόμενων αργιλοπυριτικών πυρίμαχων. Παράλληλα, για τη μορφοποίηση των πυρίμαχων είναι απαραίτητη η χρήση συνδέτη και για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν δύο διαφορετικά συστήματα σύνδεσης και συγκεκριμένα, αλουμινούχο τσιμέντο με προσθήκη νερού και ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΐδης. Έτσι, κρίθηκε αναγκαίο να μελετηθούν διαφορετικές συνθήκες παραγωγής και χαρακτηριστικά των πρώτων υλών τα οποία, με βάση τα προκαταρκτικά πειράματα, προέκυψε ότι επηρεάζουν σημαντικά τη συμπεριφορά των τελικών προϊόντων. Ως εκ τούτου, χαρακτηριστικά των πρώτων υλών που εξετάστηκαν αποτέλεσαν η περιεκτικότητα σε συνδέτη και η κοκκομετρία της πρώτης ύλης, ενώ συνθήκες παραγωγής η πίεση μορφοποίησης και η τελική θερμοκρασία έψησης.

Η επίδραση των συνθηκών παραγωγής και των χαρακτηριστικών των πρώτων υλών στις τελικές ιδιότητες μελετήθηκε σε τρία διαφορετικά υλικά τα οποία προέκυψαν από την ανάμιξη των δύο πρώτων υλών με τον αλουμινούχο συνδέτη και της βωξίτης πρώτης ύλης με τη ρητίνη. Μετά την ολοκλήρωση των πειραματικών μετρήσεων των ιδιοτήτων ακολούθησε κατάλληλη επεξεργασία και προέκυψαν μαθηματικά πρότυπα πρόβλεψης των ιδιοτήτων για όλα τα υλικά συναρτήσει των εξεταζόμενων συνθηκών.

Όσον αφορά στις ιδιότητες δομής, η φαινόμενη πυκνότητα και το πορώδες βρέθηκε ότι εξαρτώνται από τις συνθήκες παραγωγής και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών, ενώ η πραγματική πυκνότητα εξαρτάται μόνο από το είδος της πρώτης ύλης. Τα υλικά που έχουν παρασκευαστεί με πρώτη ύλη το βωξίτη εμφανίζουν μεγαλύτερη πυκνότητα λόγω της ταχύτερης πυροσυσσωμάτωσης που λαμβάνει χώρα κατά την έψησή τους, εξαιτίας της μεγαλύτερης περιεκτικότητάς τους σε αλούμινα (Al_2O_3) αλλά και σε οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3). Σημειώνεται όμως ότι τα δείγματα από βωξίτη παρασκευάστηκαν υπό μεγαλύτερες θερμοκρασίες έψησης κάτι που δεν ήταν δυνατό στα δείγματα σαμμότ, καθώς υπήρχε τήξη μέρους των ενώσεων που τα αποτελούν. Έτσι, τα προϊόντα από σαμμότ, με δεδομένο ότι προορίζονται για χρήση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και

ταυτόχρονα εμφανίζουν χαμηλότερο κόστος από το βωξίτη, μπορούν να επιλεγούν ανάλογα με την τελική τους χρήση. Επίσης, σχετικά με τις δομικές ιδιότητες παρατηρήθηκε ότι αύξηση όλων των παραμέτρων των συνθηκών παρασκευής οδηγεί σε αύξηση της φαινόμενης πυκνότητας και κατ' επέκταση μείωση του πορώδους, με εξαίρεση την κοκκομετρία, η οποία αν και προκαλεί αύξηση στην πυκνότητα των βωξιτικών πυρίμαχων, φαίνεται ότι δεν επηρεάζει τα πυρίμαχα από σαμμότ.

Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα μετά την έψησή τους και με χρήση κατάλληλου μαθηματικού προτύπου, που περιέχει παραμέτρους με φυσική σημασία, υπολογίστηκαν: η μέγιστη τάση (σ_{max}), η μέγιστη ανηγμένη παραμόρφωση (ϵ_{max}), το μέτρο ελαστικότητας (E) και ο ιξωδοελαστικός παράγοντας (ρ). Στη συνέχεια, προσαρμόστηκαν μαθηματικά πρότυπα, τα οποία συσχετίζουν τα προαναφερθέντα μεγέθη με τις συνθήκες παραγωγής και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών. Από την επεξεργασία των μετρήσεων προκύπτει ότι αυξημένη πίεση μορφοποίησης, αυξάνει τόσο τη μέγιστη τάση όσο και τη μέγιστη παραμόρφωση, ενώ δεν επηρεάζει τον ιξωδοελαστικό παράγοντα. Η θερμοκρασία έψησης βρέθηκε ότι παρουσιάζει τη μεγαλύτερη επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες και συγκεκριμένα προκαλεί την αύξησή τους. Επίσης, μεγάλο ποσοστό συνδέτη οδηγεί σε μεγαλύτερη αντοχή σε θραύση, λόγω ανάπτυξης ισχυρότερων δυνάμεων συνοχής, ενώ τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με χρήση αυξημένης κοκκομετρίας εμφανίζουν μειωμένο μέτρο ελαστικότητας. Πραγματοποιήθηκε, επίσης, συσχέτιση των δομικών και μηχανικών ιδιοτήτων μεταξύ τους με χρήση μαθηματικών προτύπων, ώστε να είναι εφικτή η τελική επιλογή των βέλτιστων υλικών με βάση τόσο τις μηχανικές όσο και τις δομικές τους ιδιότητες αλλά και την τελική τους χρήση.

Η εξέταση των θερμικών ιδιοτήτων έχει ως στόχο τη διερεύνηση της καταλληλότητας των υλικών με βάση την υψηλή τους θερμική σταθερότητα, καθώς προορίζονται για χρήση σε θερμοκρασίες περί των 1000°C και άνω, λαμβάνοντας παράλληλα υπόψιν ότι η θερμική αλλά και η μηχανική κατεργασία επηρεάζει το είδος και τον αριθμό των ατελειών του υλικού και κατ' επέκταση το χρόνο ζωής της κατασκευής. Ως εκ τούτου πραγματοποιήθηκε θερμική ανάλυση με χρήση θερμοζυγού και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης μετά την οποία παρατηρήθηκε μικρή μεταβολή της μάζας του δείγματος με αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, υπολογίστηκε η απώλεια πύρωσης των πρώτων υλών του βωξίτη και του σαμμότ καθώς και η υδατοαπορρόφηση των διαφορετικών τύπων πυρίμαχων. Τέλος, κατά την πραγματοποίηση των δοκιμών του θερμικού αιφνιδιασμού παρατηρήθηκε η μεταβολή στις μηχανικές ιδιότητες μετά από τους διαφορετικούς κύκλους έψησης και πραγματοποιήθηκε σύγκριση με τις αρχικές τιμές τόσο του μέτρου ελαστικότητας όσο και της μέγιστης τάσης των υλικών. Προέκυψε, έτσι, ότι τα πυρίμαχα από σαμμότ εμφανίζουν υψηλή αντοχή σε θερμικό αιφνιδιασμό, ενώ τα βωξιτικά πυρίμαχα με αλουμινούχο συνδέτη και νερό βρέθηκε ότι παρουσιάζουν ατέλειες σε μικρό αριθμό θερμικών κύκλων.

SUMMARY

The structural, mechanical and thermal properties of refractory materials, aiming for lining high temperature industrial furnaces, are important selection criteria for the industry. The selection of products with optimal properties leads to an increase in the years of performance after installation and thus reduces operating costs, making replacement necessary in longer intervals.

For the appropriate design of final products the study of structural properties, such as porosity, shrinkage, apparent and true density was introduced, while the mechanical properties, and more specifically maximum stress, maximum strain and elasticity parameter, were investigated. Regarding the thermal properties, changes were studied using thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, in addition to quenching and loss on ignition tests. The investigated materials were Greek shaft kiln bauxite and chamotte, which is a raw calcined material from recycling discarded refractory aluminosilicate mixtures. In order to produce refractories it is necessary to use a binding phase and therefore two different types of bonding materials were selected: aluminate cement with the addition of water and phenol-formaldehyde resin. For this study different production conditions and raw materials characteristics were selected, which, based on preliminary experiments, were found to affect significantly the behaviour of the final products. Raw materials characteristics were considered the bonding material's content and the raw material's particle size, while the production conditions were the molding pressure and the final firing temperature.

The effect of production conditions and materials characteristics to the final structural, mechanical and thermal properties were studied in three different materials obtained by mixing both raw materials with the cement bonding system and also bauxite with the resin. After completion of the experimental measurements of the properties, data analysis was performed and mathematical models were obtained for the prediction of all materials' properties, taking into consideration the production conditions.

Regarding the structural properties, apparent density and porosity were found to depend on production conditions and raw materials characteristics, while the true density depends only on the material. The refractories produced using bauxite as raw material exhibited higher density due to faster sintering that occurs during firing, due to their higher content in alumina (Al_2O_3), as well as the higher amount of Fe_2O_3 . However, bauxite samples were fired at higher temperatures, which was not possible for chamotte samples as melting of some of the compounds occurred. Thus, products from chamotte are intended for use at lower temperatures and they also have lower cost than the bauxitic, therefore they can be appropriately selected depending on their final use. As far as structural properties are concerned, it has been observed that an increase in all production conditions has led to an increase in apparent density and thus a reduction in porosity. Only chamotte samples were an exception to this statement, as their porosity did not appear to be dependent on grain size.

The study of mechanical properties was performed on all samples after firing, and an appropriate mathematical model was fitted, containing parameters with physical meaning such as: maximum stress (σ_{max}), maximum strain (ϵ_{max}), modulus of elasticity (E) and viscoelastic parameter (p). In addition, simple mathematical models were developed to correlate those parameters to the production conditions and raw materials' characteristics. After data processing it was noticed that when increasing molding pressure, maximum stress and maximum strain increased, while the viscoelastic parameter did not seem to be independent of this change. Firing temperature significantly affects mechanical properties and, more specifically, it caused their increment. Higher bonding agent concentration led to higher compressive strength, due to higher cohesion and bonding strength, while, on the other hand, increased raw materials' grain size leads to samples with lower elasticity parameter. In addition, a correlation between structural and mechanical properties was performed, using mathematic models, in order to be able to select the final optimum materials based on both mechanical and structural properties, as well as their final use.

The examination of thermal properties aims to the investigation of the materials' suitability, based on their high thermal stability, for use in temperatures about 1000°C and above, while taking into consideration that both thermal and mechanical treatments affect the type and number of defects in the material and hence the life of the structure. Therefore, thermal analysis was performed using thermogravimetry and differential scanning calorimetry, where a small mass loss of the sample was recorded, when increasing temperature. In addition, loss on ignition of the raw refractory materials, as well as water absorption capacity of the different refractories was evaluated. Finally, thermal shock tests exhibited a change in mechanical properties after different thermal cycles for all examined materials and the results were compared with the initial values of both modulus of elasticity and maximum stress of the samples. Thus, chamotte refractories showed increased resistance in quenching, while bauxitic, cement-bonded refractories presented imperfections in their structure after a short number of thermal intervals.

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ

Η μελέτη της επίδρασης των συνθηκών παραγωγής και των χαρακτηριστικών των πρώτων υλών στις τελικές ιδιότητες των πυρίμαχων υλικών εμφανίζει ενδιαφέρον προς μελέτη για τη βιομηχανία, καθώς επηρεάζουν το χρόνο ζωής τους. Ο χρόνος ζωής και κατ' επέκταση η έγκαιρη αντικατάσταση της κατασκευής εξαρτάται από τις τελικές ιδιότητες των υλικών, όπως οι δομικές ιδιότητες, η μηχανική αντοχή και η θερμική σταθερότητα. Βιομηχανίες στις οποίες βρίσκουν εφαρμογή τα πυρίμαχα υλικά, λόγω της αυξημένης τους αντοχής στη θερμότητα, είναι οι βιομηχανίες υαλουργίας, μεταλλουργίας, παραγωγής τσιμέντου κ.ά. Πρόκειται για πολύ-συστατικά υλικά με πολύπλοκη δομή, των οποίων οι ιδιότητες εξαρτώνται από την ικανότητα πυροσυσσώματωσης προς σχηματισμό πυκνών και σταθερών τελικών προϊόντων. Παρόλο που στη βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα μελετών που αφορά στα συγκεκριμένα υλικά, καθώς έχουν απασχολήσει την παγκόσμια βιομηχανία εδώ και δεκαετίες, παρατηρείται ότι δεν έχει πραγματοποιηθεί πρόρρηση των κρίσιμων ιδιοτήτων τους με χρήση απλών μαθηματικών προτύπων που εμπεριέχουν τις συνθήκες παραγωγής τους και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών, παρά ακολουθείται μία εμπειρική επιλογή υλικών και συνθηκών παραγωγής.

Η μελέτη της εξάρτησης των τελικών ιδιοτήτων των πυρίμαχων υλικών από τις συνθήκες παραγωγής τους είναι ένα πεδίο αρκετά ευρύ, λόγω τις πληθώρας των υλικών, των μεθόδων παρασκευής, των ιδιοτήτων και των παραμέτρων που τις επηρεάζουν. Μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές παρασκευής πυρίμαχων αποτελεί η ανάμειξη των πρώτων υλών, η μορφοποίηση του υλικού στο επιθυμητό σχήμα και η έψήσή του στην κατάλληλη θερμοκρασία, όπου αποκτώνται οι επιθυμητές ιδιότητες. Στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε η παρασκευή πυρίμαχων με τη συγκεκριμένη μεθοδολογία και εξετάστηκαν υλικά με βάση την αλούμινα, λόγω της υψηλής τους πυκνότητας και της αυξημένης τους μηχανικής αντοχής. Για τη μελέτη των πυρίμαχων επιλέχθηκαν ιδιότητες, οι οποίες είναι καθοριστικές για το χαρακτηρισμό των υλικών. Συγκεκριμένα, ως προς τις ιδιότητες δομής εξετάστηκε η φαινόμενη και η πραγματική πυκνότητα, το ποσοστό συρρίκνωσης, καθώς και το πορώδες των υλικών. Ελαττώματα στη δομή, τα οποία προέρχονται είτε από σφάλμα στην παραγωγική διαδικασία, είτε από δημιουργία ανεξάρτητων κρυστάλλων από την ύπαρξη ενός πυρήνα, οδηγούν σε παραμόρφωση του υλικού και τελικώς σε κατάρρευση της κατασκευής. Έτσι, οι δομικές ιδιότητες είναι μέγιστης σημασίας κατά την επιλογή πυρίμαχων υλικών και το σχεδιασμό πυρίμαχων εξαρτημάτων. Επίσης, μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των πυρίμαχων, όπως η μέγιστη τάση, η μέγιστη παραμόρφωση και το μέτρο ελαστικότητας, καθώς και οι θερμικές τους μεταβολές. Συγκεκριμένα, οι μηχανική συμπεριφορά καθορίζει τη σταθερότητα των πυρίμαχων κατά τη χρήση, καθώς συνδέεται και με άλλες ιδιότητες, όπως οι δομικές, η αντοχή σε σκωρίες, η αντοχή σε εκτριβή κλπ.

Οι συνθήκες παρασκευής και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών αναμένεται να επηρεάζουν τις προαναφερθείσες ιδιότητες. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκε η μελέτη βωξιτικών πυρίμαχων και πυρίμαχων από σαμμότ, καθώς τα πρώτα αποτελούν μια πολύ διαδεδομένη κατηγορία, με πολύ ικανοποιητικές ιδιότητες, ενώ η δεύτερη κατηγορία αξιοποιεί ανακυκλούμενα υλικά από τα οποία παρασκευάζονται πυρίμαχα χαμηλού

κόστους. Ο ρόλος του συνδέτη, επίσης, είναι μέγιστης σημασίας για την παραγωγή των πυρίμαχων, καθώς καθορίζει την ικανότητα μορφοποίησης του υλικού και διευκολύνει τη μεταφορά του προϊόντος από τη γραμμή παραγωγής στην κάμινο έψησης, όπου λαμβάνει χώρα η πυροσυσσωμάτωση. Έτσι, επιλέχθηκε ο πλέον χρησιμοποιούμενος συνδέτης αλουμινούχου τσιμέντου και νερού, για την παρασκευή παραδοσιακών πυρίμαχων, καθώς και ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΐδης, προς παρασκευή ρητινοδεμένων πυρίμαχων. Ταυτόχρονα, επιλέχθηκε να εξετασθεί η κοκκομετρία των πρώτων υλών καθώς επηρεάζει την ικανότητα πυροσυσσωμάτωσης, καθώς μεγαλύτεροι κόκκοι αναμένεται να οδηγούν σε λιγότερο πυκνά τελικά προϊόντα, αλλά είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον να εξετασθεί η ανάμιξη χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων πρώτων υλών. Όσον αφορά στη μορφοποίηση των δειγμάτων επιλέχθηκε να εξετασθεί η ασκούμενη πίεση μορφοποίησης, καθώς είναι η παράμετρος που διαμορφώνει την αρχική συνοχή των προϊόντων, πριν την έψηση (green strength), αλλά και τις κατάλληλες θέσεις των κόκκων των πρώτων υλών, ώστε να ακολουθήσει η πυροσυσσωμάτωση κατά την έψηση. Τέλος, κατά τη διάρκεια της έψησης λαμβάνουν χώρα φαινόμενα, όπως η ανακρυστάλλωση, η ανάπτυξη νέων κρυστάλλων και η πυροσυσσωμάτωση, τα οποία οδηγούν σε αύξηση της πυκνότητας των υλικών, γεγονός που τα καθιστά περισσότερο ανθεκτικά στη χρήση. Έτσι, μελετήθηκαν διαφορετικές τελικές θερμοκρασίες έψησης, με βάση τις τιμές που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Λαμβάνοντας υπόψιν όλες της προαναφερθείσες παραμέτρους εξήχθηκαν απλά μαθηματικά πρότυπα τα οποία συσχετίζουν την κοκκομετρία της πρώτης ύλης, το ποσοστό του συνδέτη, την πίεση μορφοποίησης, καθώς και τη θερμοκρασία έψησης με τις τελικές ιδιότητες, ώστε να επιτευχθεί η πρόρρηση των ιδιοτήτων.

Τα επιμέρους στάδια που ακολουθήθηκαν για τη μελέτη των ιδιοτήτων και τη συσχέτισή τους με τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών και τις συνθήκες παραγωγής συνοψίζονται στα ακόλουθα:

1. Πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση των ιδιοτήτων των πυρίμαχων υλικών.
2. Ακολούθησε πειραματικός σχεδιασμός των παραγόντων και των συνθηκών προς μελέτη, καθώς και των εξεταζόμενων υλικών. Πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση των επιλεγμένων πρώτων υλών.
3. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ο κύριος όγκος των πειραμάτων που αφορούσαν σε δομικές και μηχανικές ιδιότητες καθώς και σε θερμική ανάλυση.
4. Αναπτύχθηκαν απλά μαθηματικά πρότυπα τα οποία να δίνουν τη δυνατότητα πρόβλεψης των ιδιοτήτων, τα οποία να είναι κοινά για όλα τα υλικά.
5. Υπολογίστηκε η απώλεια πύρωσης των πρώτων υλών, καθώς και η ικανότητα υδατοαπορρόφησης των τελικών δοκιμίων.
6. Πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των δομικών και μηχανικών ιδιοτήτων.

Συμπερασματικά, πρωτοτυπία της παρούσας εργασίας αποτελεί η ανάπτυξη απλών μαθηματικών προτύπων που να συνδέουν τις τελικές ιδιότητες με τις συνθήκες παραγωγής και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών, μελέτη η οποία δεν έχει πραγματοποιηθεί μέχρι στιγμής στη διεθνή βιβλιογραφία.

Κεφάλαιο 1

ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ

Πρώτες ύλες

Αργιλοπυριτικά πυρίμαχα

Παραγωγική διαδικασία

Μεγέθυνση κρυσταλλιτών, Πυροσυσσωμάτωση

Βιομηχανικές κάμινοι

Βωξίτης

Σαμμότ

Ρητίνες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ

Ως πυρίμαχα υλικά ορίζονται μη μεταλλικά υλικά με υψηλό σημείο τήξης, κατάλληλα για την κατασκευή ή την επένδυση καμίνων που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες ή ακόμα και για τη μόνωση και προστασία υλικών από υψηλές θερμοκρασίες. Η βασική απαίτηση από τα πυρίμαχα υλικά είναι η φυσική και χημική τους σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ ανάλογα με τη χρήση τους μπορεί να υπάρξουν πιο συγκεκριμένες απαιτήσεις, όπως αντοχή σε χημική ή μηχανική διάβρωση, απότομες εναλλαγές της θερμοκρασίας κ.ά. Σήμερα, τα πυρίμαχα βρίσκουν αναρίθμητες εφαρμογές στη μεταλλουργία (κυρίως στη βιομηχανία χάλυβα, η οποία αποτελεί τα δύο τρίτα των εφαρμογών αυτών των υλικών [1]), στη βιομηχανία παραγωγής υάλου, τσιμεντών, δομικών τούβλων, κεραμικών υλικών και ακόμα ως επενδύσεις καυστήρων, τόσο οικιακών όσο και σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας [2].

Τα πυρίμαχα υλικά ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των κεραμικών υλικών, που περιλαμβάνει τα αγγειοπλαστικά, τα διακοσμητικά, τις πορσελάνες, τα προϊόντα δομικής αργίλου, τα πυρίμαχα, κλπ. Οι περισσότεροι βέβαια ταυτίζουν τον όρο κεραμικά με την αγγειοπλαστική και παρόλο που η οπτική αυτή δεν είναι λανθασμένη αναφέρεται μόνο σε μια μικρή κατηγορία, τα πυριτικά κεραμικά [3]. Στις μέρες μας η επιστήμη των κεραμικών έχει προοδεύσει και μπορούμε να αναφερόμαστε σε μοντέρνα κεραμικά υλικά.

Τα πυρίμαχα στην πλειοψηφία τους είναι πολυφασικά και πολυσυστατικά υλικά, με αποτέλεσμα να μην έχουν συγκεκριμένο σημείο τήξης [3]. Η κυριότερη κατηγορία πυρίμαχων υλικών είναι τα οξειδία, τα σημαντικότερα των οποίων συνοψίζονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1 Τα κυριότερα καθαρά πυρίμαχα οξειδία και το σημείο τήξης τους [2].

<i>Όνομα</i>	<i>Τύπος</i>	<i>Σ.Τ. (°C)</i>
Χαλαζίας	SiO ₂	1702 ± 10
Τιτανία	TiO ₂	1775
Ζιρκονία	ZrO ₂	2700
Αλούμινα	Al ₂ O ₃	2050
Χρωμία	Cr ₂ O ₃	1990
Μαγνησία	MgO	2642
Άσβεστος	CaO	
Βηρυλλία	BeO	2550 ± 20

Στην πράξη τα πυρίμαχα σπάνια χρησιμοποιούνται σε καθαρή μορφή. Συνήθως, τα βιομηχανικά πυρίμαχα συνίστανται από ένα ή και περισσότερα κύρια συστατικά και από αριθμό δευτερευόντων συστατικών [4]. Εκτός από τα οξειδία, εφαρμογές σαν πυρίμαχα βρίσκουν και άλλες κατηγορίες ουσιών, όπως τα καρβίδια (κυρίως το καρβίδιο του πυριτίου), τα νιτρίδια, τα βορίδια, τα πυριτίδια, καθώς και ορισμένα καθαρά στοιχεία, όπως ο γραφίτης (C), το ταντάλιο (Ta), το βολφράμιο (W) και το ιρίδιο (Ir). Τα τρία τελευταία στοιχεία δε θεωρούνται πυρίμαχα υλικά με βάση τον ορισμό που προηγήθηκε αλλά είναι πυρίμαχα μέταλλα, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε ειδικές κατασκευές καμίνων που συνήθως λειτουργούν κάτω από αδρανή ή αναγωγική ατμόσφαιρα ή υπό κενό, ώστε να αποφεύγεται η οξειδωσή τους.

1.1 Πρώτες ύλες

Πρώτες ύλες για την παραγωγή πυρίμαχων αποτελούν ορισμένα φυσικά ορυκτά ή πετρώματα, που έχουν σχηματισθεί με σύνθετες πετρογενετικές διεργασίες.

Η πιο συνηθισμένη πρώτη ύλη είναι η άργιλος, που συνίσταται από ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά, η οποία αναμιγνυόμενη με νερό δίνει μια πλαστική μάζα που μορφοποιείται εύκολα. Αφθονεί σε πολλά μέρη του κόσμου και χρησιμοποιείται ευρύτατα τόσο στην παραγωγή πυρίμαχων όσο και διαφόρων κεραμικών [5-7]. Άλλες σημαντικές πρώτες ύλες είναι η πυριτία (SiO_2), τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως ο σιλλιμανίτης, ο κυανίτης και ο ανδαλουσίτης (τα οποία αποδίδονται από τον τύπο $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), το διάσπορο ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) κ.ά.

Ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία πυρίμαχων βρίσκουν επίσης ο μαγνησίτης (MgCO_3), ο δολομίτης ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), ο βρουκίτης ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), η θαλάσσια μαγνησία και ο χρωμίτης ($(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$) [2].

1.1.1 Κατάταξη των πυρίμαχων

Με κριτήριο τη χημική τους συμπεριφορά, τα βιομηχανικά πυρίμαχα κατατάσσονται σε όξινα, ουδέτερα και βασικά [2, 8, 9]:

Στην κατηγορία των όξινων πυρίμαχων ανήκουν:

1. Τα πυριτικά (93-97% SiO_2 , 0,5-3% Al_2O_3)
2. Η σειρά των αργιλοπυριτικών που περιλαμβάνει:
 - Τα κορουνδιακά (90-100% Al_2O_3 , 0-10% SiO_2)
 - Τα βωξιτικά (75-90% Al_2O_3 , 3-20% SiO_2)
 - Τα μουλλιτικά (65-75% Al_2O_3 , 20-30% SiO_2)
 - Τα συλλιμανιτικά (45-65% Al_2O_3 , 30-50% SiO_2) και
 - Τα πυρίμαχης αργίλου (25-45% Al_2O_3 , 40-60% SiO_2).

Στα ουδέτερα πυρίμαχα περιλαμβάνονται:

1. Τα φοροστεριτικά (55-58% MgO, 33%SiO₂)
2. Τα χρωμικά (40-45% Cr₂O₃, 10-20% MgO, 12-25% Fe₂O₃, 10-30% Al₂O₃).

Στα βασικά πυρίμαχα κατατάσσονται:

1. Τα μαγνησιακά (85-96% MgO)
2. Τα μαγνησιοχρωμικά (50-85% MgO, 10-20% Cr₂O₃)
3. Τα χρωμομαγνησιακά (35-50% MgO, 22-30% Cr₂O₃)
4. Τα δολομιτικά (32-40% MgO, 40-55% CaO).

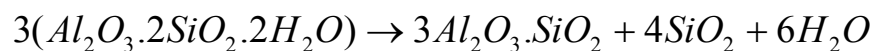
Εκτός από την παραπάνω κατάταξη, υπάρχουν και πυρίμαχα υλικά που χρησιμοποιούνται ως μονωτικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα μονωτικά υλικά είναι ελαφρά και πορώδη, με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και θερμοχωρητικότητα. Αποτελούνται από πυρίμαχη άργιλο, γη διατόμων, διογκωμένο βερμικουλίτη, περλίτη, σφαιροειδή αλούμινα, κλπ. [10, 11]. Χρησιμοποιούνται στις επενδύσεις καμίνων, επιπρόσθετα των πυρότουβλων, ώστε να επιτευχθεί μείωση της αγωγής θερμότητας προς την εξωτερική επιφάνεια των καμίνων.

1.2 Αργιλοπυριτικά πυρίμαχα

1.2.1 Η άργιλος

Η πυρίμαχη άργιλος (fireclay) αποτελεί το πρώτο πυρίμαχο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ποτέ. Αποτελείται από ένυδρες αργιλοπυριτικές ενώσεις με εξαιρετικά μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών και με φυσικά, χημικά και ορυκτολογικά συστατικά που μεταβάλλονται σε μεγάλο εύρος.

Η άργιλος κατά τη θέρμανση άνω των 500°C διασπάται και απομακρύνεται το κρυσταλλικό νερό που περιέχει προς σχηματισμό ενός άμορφου υλικού, που ονομάζεται μετακαολινίτης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες έψησης λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις μεταξύ των συστατικών της, όπως η παραγωγή μουλλίτη και κριστοβαλίτη μετά από έψηση σε θερμοκρασίες άνω των 1200°C [12, 13], ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (900-1000°C) πριν το σχηματισμό του μουλλίτη, έχει παρατηρηθεί η ύπαρξη γ-Al₂O₃ [2].



(άργιλος)

(μουλλίτης)

(χριστοβαλίτης)

1.2.1 Η αλούμινα

Η αλούμινα συναντάται σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές. Η σταθερότερη είναι η $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (κορούνδιο), που κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα. Η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, η οποία είναι κυβική, παράγεται με διάσπαση υδροξειδίων του αργιλίου σε χαμηλή θερμοκρασία και μετατρέπεται στην α -μορφή με θέρμανση άνω των 950°C . Κατά την ψύξη, η αντίστροφη μετατροπή είναι εξαιρετικά αργή, κι έτσι παραμένει τελικώς σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, η οποία είναι ιδιαίτερα αδρανής σε αντίθεση με τη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Το κορούνδιο σε καθαρή μορφή παράγεται από ηλεκτρόλυση του Al_2O_3 και οι καθαρές φυσικές μορφές του είναι ημιπολύτιμοι λίθοι (ρουμπίνι και ζαφείρι). Μια άλλη μορφή αλούμινας είναι η $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, η οποία σχηματίζεται παρουσία Na_2O , K_2O ή CaO [2].

1.2.2 Η πυριτία

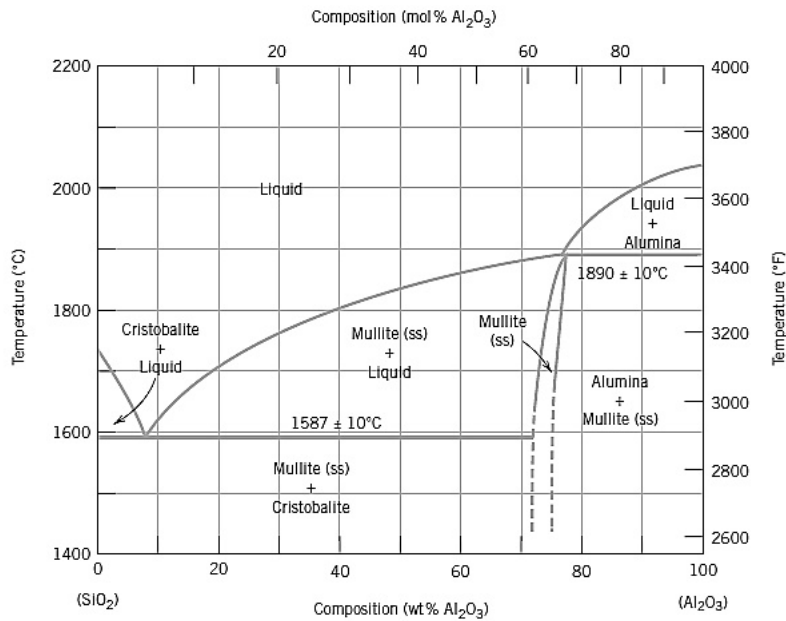
Το πιο απλό πυριτικό υλικό αποτελεί το οξειδίο του πυριτίου, η αλλιώς η πυριτία (SiO_2). Δομικώς, διαθέτει τρισδιάστατο πλέγμα το οποίο κρυσταλλώνεται τετραεδρικά. Είναι ηλεκτρικά ουδέτερο και όλα τα άτομα έχουν σταθερές δομές. Υπάρχουν τρεις κρυσταλλικές μορφές του πυριτίου· ο χαλαζίας, ο κριστοβαλίτης και ο τριδυμίτης. Οι δομές τους είναι περίπλοκες και εμφανίζουν σχετικά χαμηλές πυκνότητες (της τάξης του $2,65 \text{ g/cm}^3$). Οι ισχυρές ενδοατομικές έλξεις μεταξύ Si και O αντιστοιχούν σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία τήξης του πυριτίου (1710°C), αισθητά χαμηλότερη όμως από τη θερμοκρασία τήξης της αλούμινας [14].

1.2.3 Ο μουλλίτης

Ο μουλλίτης είναι ορυκτολογικά ένα από τα σημαντικότερα συστατικά των αργιλοπυριτικών πυρίμαχων. Αποδίδεται με το χημικό τύπο $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ και αποτελεί τη μόνη σταθερή φάση στο σύστημα αλούμινας-πυριτίου σε ατμοσφαιρική πίεση. Παρόλο που ο μουλλίτης χρησιμοποιείται από αρχαιότατων χρόνων στα κεραμικά και στα πυρίμαχα, νέες χρήσεις του αφορούν στις περιοχές της ηλεκτρονικής, της οπτικής και των δομικών υλικών σε υψηλή θερμοκρασία. Πολλές από τις ιδιότητές του σε υψηλές θερμοκρασίες είναι ανώτερες από εκείνες ορισμένων μεταλλικών οξειδίων, ακόμα κι από την αλούμινα. Παρόλο που ο χημικός του τύπος είναι σχετικά απλός η σταθερότητα, η κρυσταλλογραφία και η στοιχειομετρία του είναι περίπλοκες. Ως εκ τούτου, η μελέτη του μουλλίτη έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα για την επιστημονική κοινότητα και ιδιαίτερα για τους μηχανικούς [15].

1.2.4 Διμερές Σύστημα $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

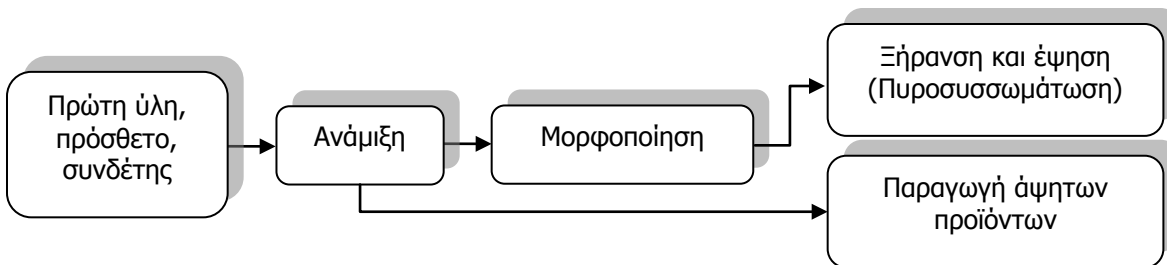
Εμπορικά το διμερές σύστημα πυριτίου-αλούμινας είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς τα συστατικά του αποτελούν βασικά στοιχεία πολλών πυρίμαχων κεραμικών. Στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσεων του $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Ο κριστοβαλίτης αποτελεί τη σταθερή μορφή της πυριτιάς σε αυτές τις θερμοκρασίες. Η πυριτία και η αλούμινα δεν είναι μεταξύ τους διαλυτές. Το ενδιάμεσο προϊόν είναι ο μουλλίτης, ο οποίος παριστάνεται από μία στενή περιοχή στην Εικόνα 1.1. Επίσης, παρατηρείται η τήξη του μουλλίτη στους 1890°C , ενώ ένα ευτηκτικό μίγμα σχηματίζεται στους 1587°C , με 7,7% Al_2O_3 .



Εικόνα 1.1 Το διμερές σύστημα $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [16].

1.3 Παραγωγική διαδικασία

Η παραγωγή των πυρίμαχων υλικών μπορεί να περιγραφεί σχηματικά με το διάγραμμα που απεικονίζεται στο Σχήμα 1.1. Σε αντίθεση με άλλες διεργασίες, διάφορα στάδια και μεταβλητές πρέπει να ληφθούν υπόψη για την παραγωγή τους [17-20]. Παραδείγματος χάριν, στο στάδιο της μορφοποίησης υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής απλής συμπίεσης με χρήση μήτρας, ισοστατικής συμπίεσης, χύτευσης, κ.ά., ανάλογα με το σχήμα και τις απαιτούμενες ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Επιλέγοντας μία συγκεκριμένη τεχνική μορφοποίησης μπορεί να διαφοροποιηθούν σημαντικά όχι μόνο οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης αλλά και οι ιδιότητες των εψημένων προϊόντων. Όσον αφορά στο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης υπάρχουν επίσης αρκετές τεχνικές που μπορούν να οδηγήσουν σε διαφορετική μικροδομή και ιδιότητες του προϊόντος [2].

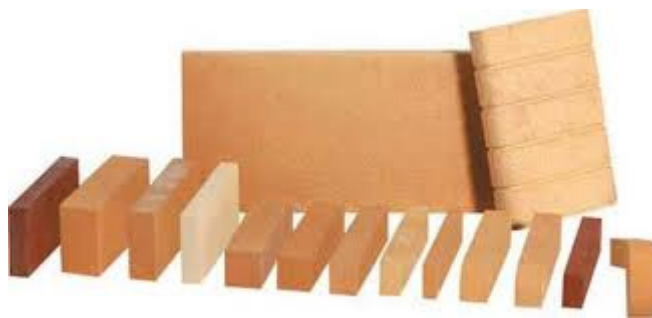


Σχήμα 1.1 Παραγωγική διαδικασία πυρίμαχων υλικών.

Πέραν των παραδοσιακών πυρότουβλων μία σημαντική κατηγορία αποτελούν τα άψητα πυρίμαχα. Παράγονται σχεδόν από τις ίδιες πρώτες ύλες με τα πυρότουβλα, αλλά η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι η μέθοδος παραγωγής τους δεν περιλαμβάνει μορφοποίηση ή έψηση στο εργοστάσιο παραγωγής τους. Πρόκειται για μίγματα που περιέχουν πρόσθετα και συνδέτες, των οποίων η έψηση γίνεται κατά τη διάρκεια της πρώτης θέρμανσης της καμίνου, στην οποία τοποθετούνται ως επένδυση [2]. Το τελικό μίγμα μπορεί να περιέχει μεταλλικές, οργανικές ή και κεραμικές ίνες ως πρόσθετο [15].

1.3.1 Τεχνητοί δομικοί λίθοι

Οι τεχνητοί λίθοι, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν σε σχέση με τους φυσικούς λίθους, χρησιμοποιούνται ευρέως στις κατασκευές. Μερικά από τα πλεονεκτήματά τους αποτελούν η δυνατότητα στην επιλογή πρώτων υλών, η παραγωγή δομικών στοιχείων με προκαθορισμένες διαστάσεις και ιδιότητες, η ομοιομορφία της δομής τους, όπως και η σχετικά οικονομική κατασκευή τους. Οι πλίνθοι ή τούβλα οπτοί και άνοπτοι, τα κεραμίδια και τα κεραμικά πλακίδια επένδυσης τοίχων και επίστρωσης δαπέδων, ήταν γνωστά από αρχαιότατων χρόνων και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ως βασικά υλικά δόμησης και στις σύγχρονες κατασκευές. Στις νεότερες, όμως, ελαφρές κατασκευές χρησιμοποιούνται διάτρητοι αντί των συμπαγών οπτόπλινθων και ασβεστοπυριτικών πλίνθων, με κατακόρυφες ή οριζόντιες οπές, καθώς και πορώδεις πλίνθοι, οι οποίοι συμβάλλουν στη θερμομόνωση των κατασκευών. Άλλοι τεχνητοί δομικοί λίθοι είναι τα εμφανή τούβλα, οι πυρίμαχοι πλίνθοι, οι πλίνθοι πατωμάτων και οροφής, οι πλίνθοι καπνοδόχων και επένδυσης σιμωτών και τα τούβλα για υπέρθυρα [6, 21-24].



Εικόνα 1.2 Πυρίμαχοι πλίνθοι.

1.3.1.1 Πυρίμαχα τούβλα ή πυρότουβλα

Τα πυρίμαχα τούβλα κατασκευάζονται από ειδικά μίγματα πλούσια σε οξειδία του αργιλίου και του πυριτίου, στα οποία οφείλεται η μεγάλη αντοχή τους σε θερμοκρασίες άνω των 1600°C καθώς και η αντοχή τους σε απότομες και μεγάλης διάρκειας μεταβολές θερμοκρασίας, χωρίς επίτηξη ή αλλοίωση του υλικού. Η διαδικασία παραγωγής των πυρότουβλων είναι ίδια με την αντίστοιχη για τα κοινά τούβλα. Τοποθετούνται σε κλιβάνους, θερμοκρασίας 1300°C, για 2 ή 3 μέρες και μετά αφήνονται να κρυώσουν με αργό ρυθμό. Χρησιμοποιούνται για την εσωτερική επένδυση καμίνων, κλιβάνων, εστιών, καπνοδόχων κλπ. και ανάλογα με τη σύστασή τους διακρίνονται σε αργιλικά, χαλαζιακά και μαγνησιακά πυρότουβλα [21].

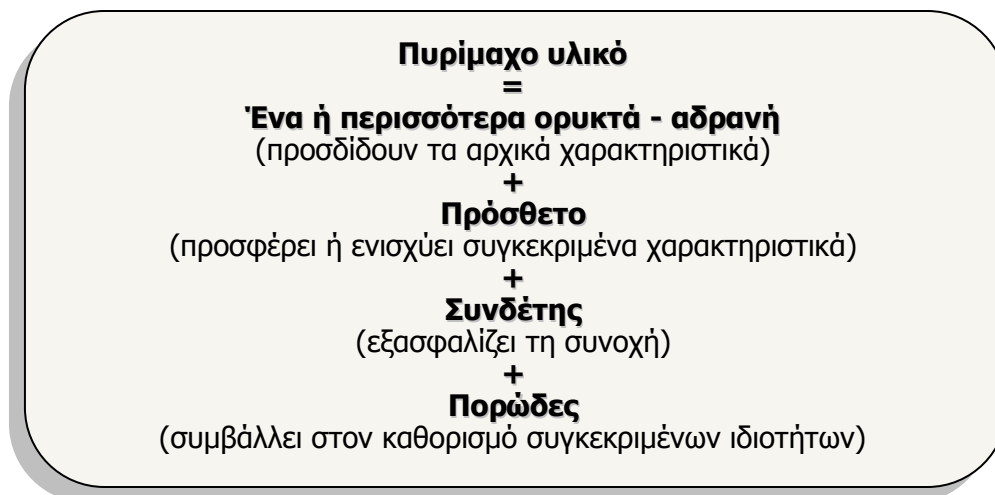
Αργιλικά ή τούβλα Chamotte. Παρασκευάζονται από πυρίμαχο πηλό με την προσθήκη σκόνης πηλού ίδιας ποιότητας. Περιέχουν μεγάλο ποσοστό Al_2O_3 , μικρό ποσοστό SiO_2 και τα υπόλοιπα οξειδία βρίσκονται σε ποσοστό κάτω από 6%. Τα μαλακά και πορώδη τούβλα είναι ανθεκτικότερα στη φωτιά, από ότι τα σκληρά, και λιγότερο ανθεκτικά στην επίδραση οξέων.

Χαλαζιακά ή τούβλα Dina. Πρώτες ύλες για την παρασκευή χαλαζιακών πυρίμαχων είναι η χαλαζιακή άμμος, το χαλαζιακό αλεύρο και μικρή ποσότητα πηλού. Περιέχουν SiO_2 σε ποσοστό 98% και Al_2O_3 1,0 ÷ 1,5%. Παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα στη φωτιά και είναι κατάλληλα για εσωτερική επένδυση καμίνων.

Μαγνησιακά ή τούβλα Λευκόλιθου. Τα μαγνησιακά τούβλα παράγονται από μαγνησίτη ή λευκόλιθο με όπτηση σε θερμοκρασία άνω των 1600°C μέχρι την επίτηξη. Παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στη φωτιά και χρησιμοποιούνται για εσωτερική επένδυση σε καμίνους τήξης μετάλλων.

1.3.2 Σχεδιασμός και συστατικά πυρίμαχων προϊόντων

Όπως προαναφέρθηκε τα πυρίμαχα είναι ετερογενή υλικά, των οποίων η σύσταση αποτελείται κυρίως από ένα ή περισσότερα ορυκτά που αποτελούν το πυρίμαχο μέσο (aggregate), με ή χωρίς τη χρήση κάποιου προσθέτου, το οποίο προσφέρει ή ενισχύει συγκεκριμένες ιδιότητες, και η συνοχή τους εξασφαλίζεται με χρήση του κατάλληλου συνδέτη. Μαζί με τα προαναφερθέντα συστατικά υπάρχει και μια επιπλέον φάση που αποτελείται από πόρους (ανοιχτούς και κλειστούς), γεγονός που συμβάλει σημαντικά στη ρύθμιση των ιδιοτήτων του υλικού [1]. Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται ο γενικός ορισμός του σχεδιασμού των πυρίμαχων, με εξαίρεση τα ηλεκτροτηγμένα πυρίμαχα (electrofused refractories).



Σχήμα 1.2 Σχεδιασμός πυρίμαχων υλικών.

1.3.2.1 Αδρανή

Τα αδρανή αποτελούνται γενικώς από ένα ή περισσότερα ορυκτά, κυρίως οξειδία σε άμορφη ή κρυσταλλική μορφή, που προσδίδουν τα βασικά χαρακτηριστικά στο τελικό προϊόν (πυριμαχικότητα και συμπληρωματικές ιδιότητες). Τα συγκεκριμένα ορυκτά αποτελούν το 70-100% της σύστασης του προϊόντος, τα οποία συχνά καταλαμβάνουν όλο το εύρος της κοκκομετρίας, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις το πιο χονδρόκοκκο μέρος. Μπορεί να γίνει μία διάκριση μεταξύ διαφορετικών τύπων πρώτων υλών, στηριζόμενη στην προέλευση και τη μέθοδο παραγωγής τους [1, 25]:

- *Φυσικές πρώτες ύλες:* περιέχουν στις περισσότερες περιπτώσεις προσμίξεις και πρέπει να υποστούν κατεργασία.
- *Συνθετικές πρώτες ύλες* [26, 27]: παρουσιάζουν πολύ υψηλή καθαρότητα και η κατεργασία τους γίνεται είτε θερμικά, με χρήση κάποιας φυσικής πρώτης ύλης, που έχει ήδη υποστεί μετατροπή, είτε μέσω φυσικοχημικών αντιδράσεων από συνθετικά προϊόντα.

Στον Πίνακα 1.2 συνοψίζονται τα κυριότερα αδρανή υλικά που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή των πυρίμαχων.

Πίνακας 1.2 Τα κυριότερα αδρανή υλικά [1] (Συνθ. = Συνθετικό υλικό , Φυσ. = Φυσικό υλικό).

Κατηγορία	Πρώτη ύλη	Χημική κατάταξη (%)					Τύπος
		Al ₂ O ₃	SiO ₂				
Αργιλοπυριτικό σύστημα							
Αργιλικά	- Πινακοειδής (Tabular) αλούμινα, Πυροσυσσωματωμένη	99					Συνθ.
	- Διάπυρη αλούμινα	99					Συνθ.
	- Λευκή ηλεκτρο-τηγμένη αλούμινα	99					Συνθ.
	- Σκούρα ηλεκτρο-τηγμένη αλούμινα	94-96					Συνθ.
	- Πυρίμαχος βωξίτης	82-89					Φυσ.
	- Πυροσυσσωματωμένος και ηλεκτρο-τηγμένος μουλλίτης	72-78					Συνθ.
Αργιλο-πυριτικά	- Ανδαλουσίτης	52-59					Φυσ.
	- Σαμμότ	35-60					Φυσ.
	- Πυρίμαχη άργιλος	30-45					Φυσ.
	- Μπεντονίτης-Πυροφυλλίτης	20-35					Φυσ.
Πυριτικά	- Περγλίτης-Βερμικουλίτης	9-12	40-75				Φυσ.
	- Χαλαζίτης		99				Φυσ.
	- Υαλώδης πυριτία		99				Φυσ.
	- Πτητική πυριτία		90-95				Συνθ.
Βασικά		MgO	CaO	SiO₂	Cr₂O₃	Al₂O₃	
Μαγνησία	- Ηλεκτρο-τηγμένη μαγνησία	93-99					Συνθ.
	- Φυσική μαγνησία	70-97	2-20				Συνθ.
Φορστερίτης	Ολιβίνης	39-44					Φυσ.
Δολομίτης	Πυροσυσσωματωμένος δολομίτης	38	59				Συνθ.
Σπινέλιος	- Ηλεκτρο-τηγμένος σπινέλιος	28-31				67-72	Συνθ.
	- Πυροσυσσωματωμένος σπινέλιος	10-28				67-90	Συνθ.
Λοιπά		C	SiC	ZrO₂	CaO	Al₂O₃	
Καρβίδιο	Καρβίδιο του πυριτίου		87-99				Συνθ.
Ζirkόνιο	- Ζirkονία						Συνθ.
	- Ηλεκτρο-τηγμένη ζirkονία/μουλλίτης					46-52	Συνθ.

1.3.2.2 Συστήματα σύνδεσης

Τα συστήματα σύνδεσης περιλαμβάνουν τέσσερεις διαφορετικούς μηχανισμούς σύνδεσης, οι οποίοι εξασφαλίζουν τη συνοχή των υλικών [1]:

α) Κεραμικός δεσμός [28-31]: Πρόκειται για ένα δεσμό ο οποίος σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η φυσική και η ορυκτολογική δομή του λεπτόκοκκου μέρους του υλικού προσδιορίζει την ανάπτυξη του κεραμικού δεσμού, ο οποίος επιτυγχάνεται μέσω μιας διαδικασίας δύο βημάτων. Καταρχάς, το υλικό μορφοποιείται στο επιθυμητό σχήμα και θερμαίνεται στη θερμοκρασία της πρώτης πυρηνοποίησης. Έπειτα, ακολουθεί έψηση στη θερμοκρασία της μέγιστης ανάπτυξης κρυστάλλων (ελαφρώς υψηλότερη από την προηγούμενη), έχοντας ένα συγκεκριμένο χρόνο παραμονής σε κάθε θερμοκρασία, πριν ακολουθήσει το στάδιο της ψύξης.

β) Υδραυλικός δεσμός [32-36]: Ο συγκεκριμένος δεσμός εξασφαλίζεται από την ενυδάτωση ενός αλουμινούχου πυρίμαχου τσιμέντου, το οποίο προστίθεται στο προϊόν. Ο συνδέτης αυτός αποτελείται από ένα μίγμα από αργιλικό ασβέστιο, το οποίο

ενυδατώνεται, παρουσία νερού, σε χαμηλές θερμοκρασίες, και προκαλεί σκλήρυνση του υλικού. Κατ' επέκταση πρόκειται για μια μέθοδο σύνδεσης εν ψυχρώ κι έτσι το τσιμέντο αποτελεί κατ' εξοχήν το συνδέτη που χρησιμοποιείται στα χυτά πυρίμαχα.

γ) Μεταλλικοί, χημικοί δεσμοί [37, 38]: Αυτή η κατηγορία χημικών δεσμών (όπως είναι τα αλκάλια ή γενικά υλικά που τήκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες) αντιδρά με περίπλοκο τρόπο, π.χ. με σχηματισμό γέλης, οπότε τροποποιείται η δομή τους σε χαμηλές θερμοκρασίες και ορισμένες φορές πραγματοποιείται χημική αντίδραση με τα λεπτόκοκκα μέρη των αδρανών υλικών.

δ) Οργανικοί δεσμοί [39-43]: Πρόκειται για χαμηλής ή μεσαίας θερμοκρασίας δεσμούς. Κυρίως χρησιμοποιούνται συνδέτες που περιέχουν άνθρακα, όπως πίσσα και ρητίνες. Από τους δεσμούς αυτούς, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, παραμένει λεπτόκοκκος εναπομείναν άνθρακας εντός των πόρων, κι έτσι βελτιώνεται η υφή των υλικών και η αντοχή τους σε διάβρωση.

1.3.2.3 Πρόσθετα

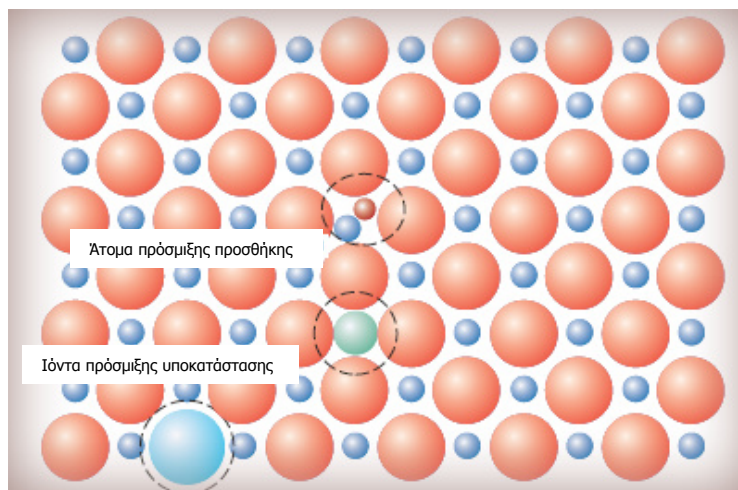
Τα πρόσθετα έχουν ως στόχο να προσδώσουν ή να ενισχύσουν μία συγκεκριμένη ιδιότητα στα τελικά προϊόντα. Στον Πίνακα 1.3 παρουσιάζονται ορισμένα παραδείγματα προσθέτων, καθώς και οι ιδιότητες που προσδίδουν.

Πίνακας 1.3 Διάφορα πρόσθετα και οι ιδιότητες που επηρεάζουν [1, 44-47].

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

1.3.2.4 Προσμίξεις

Τα άτομα των προσμίξεων μπορούν να σχηματίσουν στερεά διαλύματα εντός του κεραμικού υλικού, όπως συμβαίνει και στα μέταλλα. Τα στερεά διαλύματα μπορούν να σχηματισθούν είτε με υποκατάσταση είτε με προσθήκη στο κεραμικό πλέγμα. Για να υπάρξει προσθήκη στο πλέγμα, η ιοντική ακτίνα της πρόσμιξης πρέπει να είναι σχετικά μικρή σε σύγκριση με το ανιόν. Δεδομένου ότι υπάρχουν ανιόντα και κατιόντα στο πλέγμα, ο υποκαταστάτης-ακαθαρσία θα αντικαταστήσει το ιόν υποδοχής με το οποίο είναι πιο όμοιο από ηλεκτρονιακής άποψης: αν το άτομο της πρόσμιξης αποτελεί ένα κατιόν σε ένα κεραμικό υλικό, πιθανότατα θα αντικαταστήσει το κατιόν υποδοχής. Σχηματικές παραστάσεις των κατιόντων και ανιόντων του υποκαταστάτη, καθώς και της προσθήκης της πρόσμιξης παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.3. Για να επιτευχθεί αξιόλογη στερεά διαλυτότητα των υποκαταστατών της πρόσμιξης, η ιοντική ακτίνα και το φορτίο τους θα πρέπει να είναι παρόμοιες με εκείνες των ιόντων υποδοχής. Όταν υπάρχει διαφορετικό φορτίο, για να διατηρηθεί η ηλεκτρο-ουδετερότητα θα πρέπει ο κρύσταλλος να αντισταθμίσει τη διαφορά αυτή. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι ο σχηματισμός του πλέγματος με ελαττώματα-κενές θέσεις- ή με προσθήκες και των δύο τύπων ιόντων [14].



Εικόνα 1.3 Σχηματική αναπαράσταση των ανιοντικών και κατιοντικών υποκαταστάσεων, καθώς και της προσθήκης από άτομα προσμίξεων [14].

1.3.2.5 Μορφοποίηση

Η μορφοποίηση του πυρίμαχου στην τελική του μορφή πραγματοποιείται με χρήση υδραυλικών πρεσών, με ικανότητα συμπίεσης 800-1500 kg/cm². Η πίεση κατά το στάδιο της μορφοποίησης έχει σημαντική επίδραση στο πορώδες του πυρότουβλου. Σε ορισμένες περιπτώσεις η συμπίεση πραγματοποιείται υπό κενό με στόχο την απομάκρυνση του αέρα από τη μάζα του υλικού. Πυρότουβλα που προορίζονται για χρήση χωρίς τελική έψηση συνήθως παράγονται με ενσωμάτωση ενός μεταλλικού οπλισμού κατά το στάδιο της μορφοποίησης [2, 48-50].

1.3.2.6 Ξήρανση

Η ξήρανση ενός μορφοποιημένου πυρότουβλου πριν από την έψηση κρίνεται αναγκαία, καθώς αν δεν απομακρυνθεί προσεκτικά η υγρασία σε χαμηλή θερμοκρασία, θα αντιδράσει με το κεραμικό οξείδιο της πρώτης ύλης κατά την έψηση και θα το ενυδατώσει [51].

Η ξήρανση πραγματοποιείται βιομηχανικά είτε σε σφραγγοειδείς φούρνους συνεχούς λειτουργίας, είτε σε θαλαμωτούς φούρνους ασυνεχούς λειτουργίας. Η ξήρανση πρέπει να διεξάγεται προσεκτικά, ώστε να αποφευχθούν οι ρωγμές, που συνήθως οφείλονται στις εξής αιτίες [2]:

- Παρουσία στα πυρότουβλα μεγάλης ποσότητας λεπτομερούς υλικού, που έχει μεγάλη ταχύτητα ενυδάτωσης.
- Υψηλή θερμοκρασία της καμίνου όπου πραγματοποιείται η ξήρανση.
- Ύπαρξη υλικού στην πρώτη ύλη που δεν έχει ψηθεί καλά.

1.3.2.7 Έψηση

Η έψηση των πυρίμαχων πραγματοποιείται συνήθως σε συνεχείς σφραγγοειδείς καμίνους και η τελική θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 1100-1400°C. Η χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή χρησιμοποιείται για πυρίμαχα με χαμηλή πυριμαχικότητα, ενώ η υψηλή για πρώτες ύλες με αυξημένη περιεκτικότητα σε Al_2O_3 [52].

Στους ακόλουθους Πίνακες παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά ορισμένων αργιλοπυριτικών ($SiO_2-Al_2O_3$) πυρίμαχων προϊόντων [1].

Πίνακας 1.4 Χαρακτηριστικά ορισμένων αργιλοπυριτικών πυρίμαχων υλικών (α) [1].

Πρώτες ύλες Αδρανή Συνδέτης	Σαμμότ Άργιλος	Βωξίτης Άργιλος
Διεργασία σύνδεσης	Έψηση με σχηματισμό κεραμικού δεσμού	
Χημική σύσταση %		
Al_2O_3	42	79,5
SiO_2	54	14
Fe_2O_3	1,5	1,6
TiO_2	1,4	2,9
Si	-	-
C	-	-
Λοιπά	1,1	2
Ορυκτολογική σύσταση	Μουλλίτης Χριστοβαλίτης Κορούνδιο Γαλώδης φάση	Κορούνδιο Μουλλίτης Γαλώδης φάση

Πίνακας 1.5 Χαρακτηριστικά ορισμένων αργιλοपुरιτικών πυρίμαχων υλικών (β) [1].

Πρώτες ύλες Αδρανή Συνδέτης	Σαμμότ Άργιλος	Βωξίτης Άργιλος
Ανοιχτό πορώδες (%)	16,5	20
Αντοχή σε θλίψη (MPa)	65	90
Πυριμαχικότητα υπό φορτίο (°C) (υπό 0,2 MPa)	1,450	1,460
Μόνιμη γραμμική μεταβολή στους 1450°C/5h (%)	+0,1	+3
Θερμική διαστολή στους 1000°C (%)	0,65	0,71
Θερμική αγωγιμότητα στους 1000°C (W/m.K)	1,4	2,2
Ειδική θερμότητα μεταξύ 20- 1000°C (kJ/kg K)	1,06	1,10

1.3.3 Άψητα προϊόντα / Μονολιθικά πυρίμαχα

Όσον αφορά στα μονολιθικά πυρίμαχα υπάρχουν διάφορες κατηγοριοποιήσεις των συγκεκριμένων υλικών ανάλογα με τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες ή τις εφαρμογές τους [15]:

- Μέθοδος εγκατάστασης: έκχυση/χύτευση, εκτόξευση, δόνηση.
- Χρήσεις: υλικό κατασκευών, υλικά για επισκευές/επιστρώσεις/αρμούς.
- Τύπος δεσμών:
 - ο υδραυλικός δεσμός (με σκλήρυνση και υδραυλική πήξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος),
 - ο κεραμικός δεσμός (πήξη με πυροσυσσωμάτωση κατά την όπτηση),
 - ο χημικός δεσμός (ανόργανος ή οργανικός-ανόργανος, με πήξη μέσω χημικών, αλλά όχι υδραυλικών, αντιδράσεων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή σε θερμοκρασία κάτω του κεραμικού δεσμού και οργανικός δεσμός με πήξη ή σκλήρυνση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή σε υψηλές θερμοκρασίες).
- Χημική σύνθεση: πυριτικά και αργιλοपुरιτικά, χρωμικά, μαγνησιακά, χρώμιο-μαγνησιακά, σπινέλιου, SiC, γραφιτικά (περιεκτικότητα πάνω από 1% σε άνθρακα ή γραφίτη), καθώς και ειδικά υλικά (που περιέχουν άλλα οξειδία ή υλικά, όπως ζirkονία, Si₃N₄, κλπ.)
- Μαζική πυκνότητα: ελαφρά (με φαινόμενη πυκνότητα μικρότερη από 1,7 g/cm³) και πυκνά.

Μία από τις πιο διαδεδομένες πυρίμαχες κόνιες αποτελεί το τσιμέντο αργιλικού ασβεστίου. Σημαντική ανάπτυξη, όμως, παρουσιάζει η εφαρμογή πυρίμαχων χαμηλής,

πολύ χαμηλής ή και μηδενικής περιεκτικότητας σε τσιμέντο, καθώς και αυτόρευστων χυτών πυρίμαχων. Πυρίμαχα ενισχυμένα με χάλυβα βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή μετάλλων, στη διύλιση πετρελαίου, σε περιστροφικούς κλιβάνους τσιμέντου, σε καυστήρες και σε αποτεφρωτήρες. Οι ίνες χάλυβα προστίθενται στα πυρίμαχα τσιμέντα ώστε να βελτιώσουν την αντοχή στη δημιουργία ρωγμών και σε θραύση, σε εφαρμογές υψηλών θερμικών κύκλων και έντονων θερμικών αιφνιδιασμών. Μονολιθικά πυρίμαχα φωσφορικού δεσμού υπάρχουν διαθέσιμα σαν χυτεύσιμα, τα οποία δεν περιέχουν τσιμέντο, ενώ μπορεί να προστεθεί ως σκληρυντής μαγνησία [15].

Οι πυρίμαχες μονολιθικές επενδύσεις υπόκεινται ξήρανση μίας όψεως κατά την πρώτη τους εφαρμογή. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης υψηλός ρυθμός θέρμανσης μπορεί να προκαλέσει υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων ή ακόμα και υπερβολική συσσώρευση πίεσης στους πόρους και εκρηκτικό θρυμματισμό. Ο αργός ρυθμός θέρμανσης είναι όμως ενεργοβόρος και χρονοβόρος. Η ξήρανση περιλαμβάνει μεταφορά θερμότητας και μάζας στο πορώδες στερεό, το οποίο υπόκειται αλλαγές στη μικροδομή (π.χ. μέγεθος και σχήμα πόρων) και χημικές αλλαγές (π.χ. αφυδάτωση). Πολλές ιδιότητες, όπως η διαπερατότητα, η θερμική αγωγιμότητα και η μηχανική αντοχή, επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία και την υγρασία κατά τη διάρκεια της ξήρανσης [53, 54].

1.4 Μεγέθυνση κρυσταλλιτών, Πυροσυσσωμάτωση

1.4.1 Εισαγωγή

Μετά τη μορφοποίηση και την ξήρανση των υλικών ακολουθεί η έψησή τους στην τελική θερμοκρασία, ώστε να αποκτήσουν τις απαραίτητες ιδιότητες [2, 55]. Κατά την έψηση, τα κυριότερα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα είναι:

- α. η ανακρυστάλλωση και η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών
- β. η πυροσυσσωμάτωση (sintering), κατά την οποία επέρχεται δομική διασύνδεση των κόκκων και το υλικό αποκτά μηχανική αντοχή. Ταυτόχρονα μπορεί να επέλθει συρρίκνωση του όγκου με εξάλειψη των πόρων (densification).

1.4.2 Ανακρυστάλλωση και μεγέθυνση κρυσταλλιτών

1.4.2.1 Πρωτογενής ανακρυστάλλωση

Πρωτογενής ανακρυστάλλωση ονομάζεται η διεργασία κατά την οποία σε μία κρυσταλλική μήτρα, που έχει υποστεί πλαστική παραμόρφωση, γίνεται σχηματισμός πυρήνων και στη συνέχεια δημιουργείται μια νέα γενιά κρυσταλλιτών χωρίς τάσεις [2, 56].

1.4.2.2 Μεγέθυνση κρυσταλλιτών

Μεγέθυνση κρυσταλλιτών ονομάζεται η διεργασία κατά την οποία το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών μεγεθύνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια μιας θερμικής κατεργασίας [2]. Ενώ το μέσο μέγεθος ορισμένων κρυσταλλιτών αυξάνει, είναι προφανές ότι μερικοί κρυσταλλίτες μικραίνουν μέχρι να εξαφανισθούν. Καθώς τα όρια των κρυσταλλιτών, λοιπόν, μετατοπίζονται, συχνά συναντούν εγκλείσματα, δεύτερες φάσεις ή διαλυμένα συστατικά, τα οποία εμποδίζουν τη μεγέθυνση, αυξάνοντας την ενέργεια που απαιτείται για την κίνηση των ορίων των κρυσταλλιτών [57].

1.4.2.3 Δευτερογενής ανακρυστάλλωση

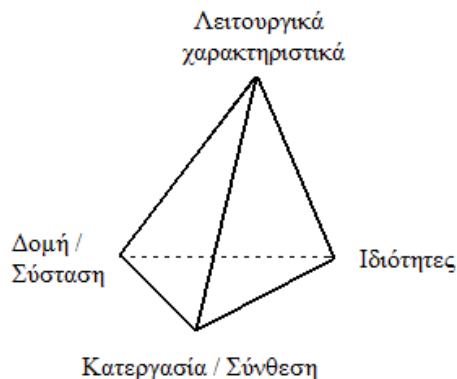
Δευτερογενής ανακρυστάλλωση είναι η διαδικασία με την οποία μερικοί κρυσταλλίτες επαυξάνονται σε μέγεθος, ενσωματώνοντας υλικό από λεπτοκρυσταλλική, αλλά χωρίς τάσεις, μήτρα [2].

Παρόλο που και οι τρεις παραπάνω διεργασίες λαμβάνουν χώρα στα κεραμικά συστήματα, η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών και η δευτερογενής ανακρυστάλλωση είναι οι σπουδαιότερες.

1.4.3 Πυροσυσσωμάτωση

Η πυροσυσσωμάτωση είναι η διεργασία, με την οποία επέρχεται η δομική διασύνδεση των επί μέρους συστατικών ενός κεραμικού συστήματος κατά την έψηση, με ταυτόχρονη μεταβολή στο μέγεθος και στο σχήμα των πόρων. Με τη διεργασία αυτή, ένα πορώδες και χαλαρό συσσωμάτωμα μετατρέπεται σε ισχυρό και συμπαγές σώμα [2].

Η πυροσυσσωμάτωση είναι μία μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή υλικών και εξαρτημάτων ελεγχόμενης πυκνότητας από κεραμικές και/ή μεταλλικές κονίες χρησιμοποιώντας θερμική ενέργεια. Κατ' αυτήν την έννοια, η πυροσυσσωμάτωση κατατάσσεται στα στοιχεία κατεργασίας/σύνθεσης, μεταξύ των τεσσάρων σημαντικότερων στοιχείων της επιστήμης και μηχανικής των υλικών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3 [55].



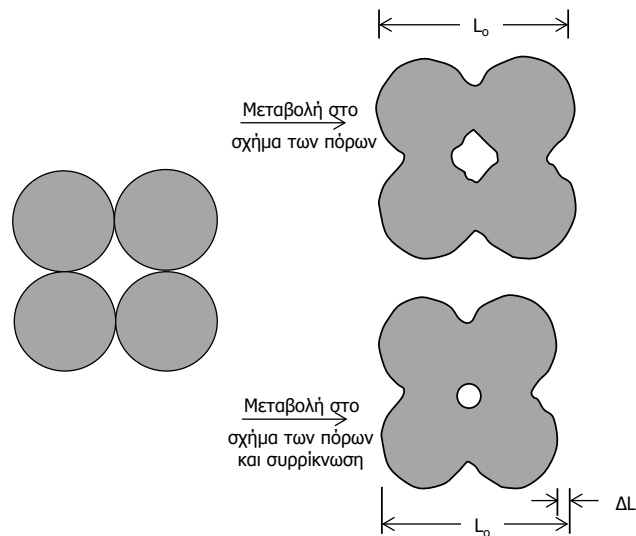
Σχήμα 1.3 Τα τέσσερα βασικά στοιχεία της επιστήμης και μηχανικής των υλικών [55].

Η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιείται σε όλα τα συστατικά του συστήματος σε στερεά κατάσταση (solid state sintering) και σε ορισμένα συστατικά στην υγρή κατάσταση (liquid state sintering). Η πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης, εξαρτάται εξ ολοκλήρου από τη διάχυση στερεάς κατάστασης, όταν τα υλικά εμφανίζουν πολύ υψηλή καθαρότητα, όπως για παράδειγμα, 99,99% καθαρή Al_2O_3 . Η πυροσυσσωμάτωση υγρής κατάστασης, όμως, είναι πολύ πιο συχνό φαινόμενο, όπου μικρό ποσοστό από το υλικό τήκεται κι έτσι διαβρέχει και προκαλεί συγκόλληση στο υπόλοιπο υλικό, το οποίο παραμένει σε στερεά κατάσταση [58].

1.4.3.1 Πυροσυσσωμάτωση σε στερεά κατάσταση

Όταν μορφοποιείται με συμπίεση ένα κωνιώδες υλικό, σε κάποιο σχήμα, παρατηρείται ένα πορώδες περίπου 25 - 60% κατ' όγκον, ανάλογα με τη φύση και την κοκκομετρική κατανομή του υλικού, καθώς και τη μέθοδο μορφοποίησής του. Για να μεγιστοποιηθούν ορισμένες ιδιότητες κεραμικών ή πυρίμαχων, όπως π.χ. μηχανική αντοχή, θερμική αγωγιμότητα, χημική αντοχή σε διάβρωση από σκωρίες κ.ά. πρέπει να εξαλειφθεί το πορώδες. Για άλλες πάλι εφαρμογές επιθυμείται να αυξήσουμε τη μηχανική αντοχή, χωρίς όμως να μειωθεί το πορώδες, αλλά ταυτόχρονα να επέλθει δομική διασύνδεση των επιμέρους κόκκων του υλικού [2, 30].

Στο Σχήμα 1.4 παρουσιάζονται οι μεταβολές που μπορούν να πραγματοποιηθούν κατά την πυροσυσσωμάτωση και περιλαμβάνουν μεταφορά υλικού από κάποιο σημείο της μάζας σε ένα άλλο. Οι πόροι που αρχικά υπάρχουν μπορεί να αλλάξουν σχήμα παίρνοντας σφαιροειδή ή σφαιρική μορφή, χωρίς να μεταβληθούν ως προς το μέγεθος. Συνήθως όμως, κατά την έψηση μεταβάλλονται και ως προς το μέγεθος και ως προς το σχήμα και γίνονται μικρότεροι και σφαιρικότεροι.



Σχήμα 1.4 Μεταβολές στη μορφή και στο μέγεθος των πόρων κατά την έψηση [2].

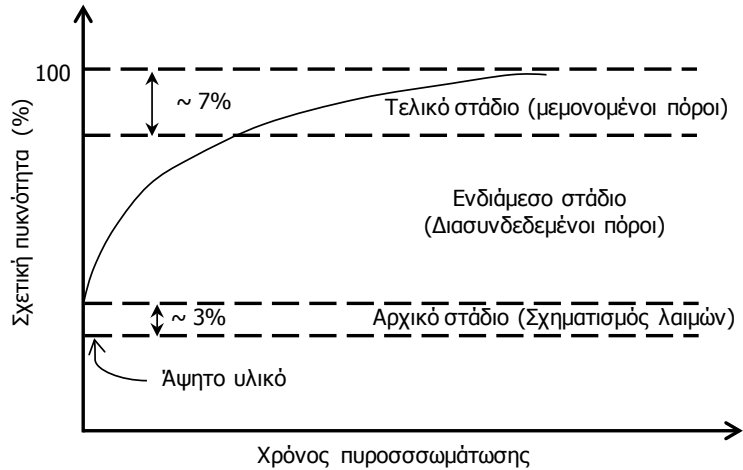
Κατά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης το πορώδες των πυρίμαχων μειώνεται εξαιτίας των ακόλουθων λόγων [55]:

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

ΩΘΟΥΣΑ ΔΥΝΑΜΗ ΚΑΙ ΣΤΑΔΙΑ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ

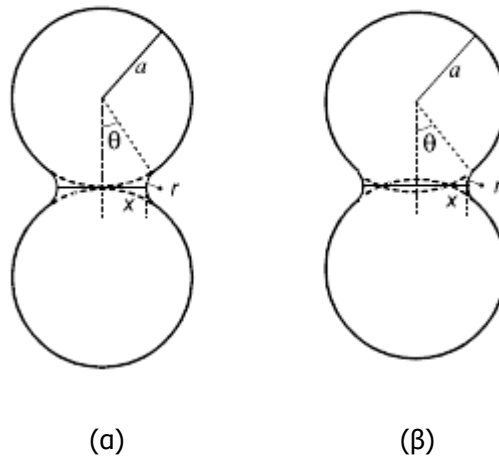
Η ωθούσα δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση είναι η ταπείνωση αφ' ενός της ελεύθερης ενθαλπίας, λόγω ελάττωσης της επιφάνειας, και αφ' ετέρου της επιφανειακής ενέργειας, λόγω εξάλειψης της διεπιφάνειας στερεού-ατμού [2].

Κατά την πορεία της πυροσυσσωμάτωσης διακρίνονται τρία στάδια [30]. Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζεται σχηματικά η χαρακτηριστική καμπύλη της μεταβολής της πυκνότητας κατά τα τρία στάδια της πυροσυσσωμάτωσης. Κατά το αρχικό στάδιο σχηματίζονται "λαιοί" στα σημεία επαφής των κόκκων και συνήθως παρατηρείται ότι τα κέντρα των κόκκων πλησιάζουν μεταξύ τους. Στο στάδιο αυτό η συρρίκνωση περιορίζεται στο 2-3% της συνολικής.



Σχήμα 1.5 Σχηματική παράσταση της καμπύλης συμπύκνωσης μίας συμπαγούς κόνιας κατά τα τρία στάδια πυροσυσσωμάτωσης [2].

Καθώς οι "λαιμοί" μεγεθύνονται, έρχονται σε επαφή μεταξύ τους και αναπτύσσεται μία δομή με διασυνδεδεμένους πόρους και συνεχές στερεό, που ορίζεται σαν ενδιάμεσο στάδιο και συνοδεύεται από 93% αύξηση της σχετικής πυκνότητας. Με την πρόοδο της διεργασίας, οι πόροι απομονώνονται ως φυσαλίδες μέσα στη μάζα του στερεού, και αυτό ορίζεται σαν το τελευταίο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης [2, 55]. Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά το πρώτο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης παριστάνονται στο Σχήμα 1.6, όπου με a παριστάνεται η ακτίνα του μορίου και με x η ακτίνα του "λαιμού".



Σχήμα 1.6 Διμοριακό μοντέλο που αφορά στο αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης (α) απουσία συρρίκνωσης και (β) παρουσία συρρίκνωσης [55].

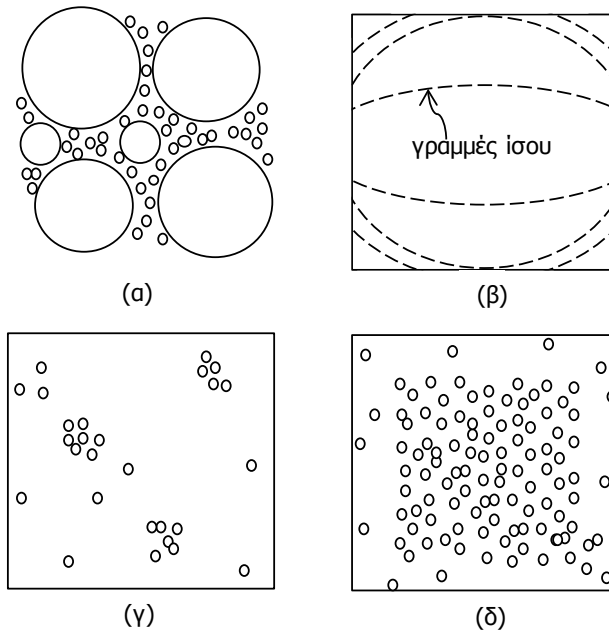
Συνήθως κατά τη διάρκεια και των τριών σταδίων της πυροσυσσωμάτωσης παρατηρείται παράλληλα μείωση του όγκου [55]. Συχνά όμως, κατά την πυροσυσσωμάτωση λεπτομερών οξειδίων, παρατηρείται μία αύξηση του πορώδους κατά τα πρώτα στάδια της διεργασίας [2].

Αυτό οφείλεται σε δύο αιτίες:

- i. Επειδή υπάρχουν συσσωματώματα λεπτομερών τεμαχιδίων που πυροσυσσωματώνονται γρήγορα, αφήνοντας μεταξύ τους πόρους και
- ii. Επειδή πραγματοποιείται μία ταχύτατη μεγέθυνση κρυσταλλινών, κατά την οποία οι πόροι παρασύρονται από τα μετακινούμενα όρια κρυσταλλινών, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.4.2.2.

Όταν τα προαναφερθέντα φαινόμενα λαμβάνουν χώρα σε αυξημένο βαθμό, συνήθως πραγματοποιείται λειοτρίβηση και δεύτερη κατεργασία πυροσυσσωμάτωσης, οπότε παρατηρείται σημαντική αύξηση της ταχύτητας και του βαθμού πυροσυσσωμάτωσης.

Στο Σχήμα 1.7 παρουσιάζονται σχηματικά διάφορες περιπτώσεις διασποράς πορώδους κατά την πυροσυσσωμάτωση. Η περίπτωση (α) οφείλεται σε διαφορές μεγέθους των κόκκων του αρχικού υλικού. Η περίπτωση (β) οφείλεται σε διαφορές πίεσεως κατά τη μορφοποίηση, λόγω τριβής του εμβόλου στα τοιχώματα της μήτρας. Η περίπτωση (γ) οφείλεται σε τυχαίες διαφορές τοπικής πυκνότητας του υλικού και η (δ) σε ταχύτερη εξάλειψη του πορώδους στην επιφάνεια, λόγω θερμοκρασιακής διαφοράς επιφανείας-εσωτερικού κατά τη θερμική κατεργασία.



Σχήμα 1.7 Διάφορες περιπτώσεις διασποράς των πόρων κατά την πυροσυσσωμάτωση, που οφείλονται: (α) σε διαφορές αρχικού μεγέθους κόκκων, (β) σε τριβή εμβόλου στη μήτρα μορφοποίησης, (γ) σε διαφορές τοπικής πυκνότητας του υλικού και (δ) σε ταχύτερη εξάλειψη πόρων στην επιφάνεια [2].

1.4.3.2 Πυροσυσσωμάτωση μέσω υγρής φάσεως

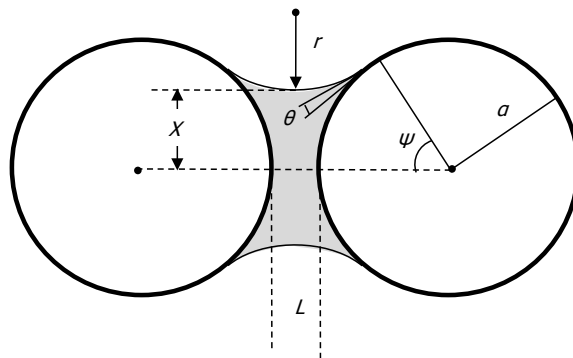
Η πυροσυσσωμάτωση σε στερεά κατάσταση, η οποία αναπτύχθηκε, αφορά κυρίως μονοφασικά υλικά ή πολυφασικά, των οποίων όλες οι φάσεις είναι στερεές στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης.

Στα κεραμικά συστήματα, όμως, συχνά μία ή περισσότερες από τις φάσεις τους τήκονται κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Η διεργασία αυτή ονομάζεται "Πυροσυσσωμάτωση μέσω υγρής φάσης" ή "Υαλοποίηση" (Vitrification) [28, 59, 60].

Ο μηχανισμός του φαινομένου είναι συνοπτικά ο εξής [2]:

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

Στο Σχήμα 1.8 παρατηρείται η ποσότητα υγρού που παρεμβάλλεται μεταξύ δύο σφαιρικών μορίων. Η πίεση του υγρού επηρεάζεται από τη γεωμετρία του συστήματος, το οποίο περιλαμβάνει το κλάσμα όγκου του υγρού, την ακτίνα του μορίου (a), τη διαμοριακή απόσταση (L) και τη γωνία διαβροχής (θ) [55].



Σχήμα 1.8 Σχηματική παράσταση της σύνδεσης μεταξύ δύο σφαιρικών μορίων με παρεμβαλλόμενο φιλμ υγρού [55].

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

Άλλα είδη πυροσυσσωμάτωσης αποτελούν: (α) η πυροσυσσωμάτωση μέσω αντιδραστικού υγρού και (β) η πυροσυσσωμάτωση υπό θερμή συμπίεση [2].

1.5 Βιομηχανικές κάμινοι

Οι κάμινοι είναι μέγιστης σημασίας για την παραγωγή κεραμικών και πυρίμαχων υλικών. Μπορεί να ποικίλουν σε μέγεθος, από μικροί ηλεκτρικοί κάμινοι, οι οποίες ονομάζονται σωληνωτοί κλίβανοι, έως και μεγάλες κάμινοι φυσικού αερίου, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την τήξη της υάλου. Έτσι, οι κάμινοι καλύπτουν ένα φάσμα διαφόρων σχημάτων και μεγεθών, και είναι σχεδιασμένες να λειτουργούν σε ένα εύρος θερμοκρασιών και σε διαφορετικά περιβάλλοντα [8]. Στην περίπτωση των καμίνων που χρησιμοποιούνται στα πυρίμαχα υλικά, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται, αναμένεται η μερική πίεση των ατμών να είναι αυξημένη, και κατ' επέκταση απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή, ώστε να μην προκληθεί μόλυνση του υλικού της διεργασίας [61]. Κατά την κατασκευή των καμίνων εγκαθίσταται πολλαπλά στρώματα διαφορετικών πυρίμαχων υλικών. Παραδείγματος χάριν, μία πυκνή πρόσοψη υλικού χρησιμοποιείται στις εσωτερικές επιφάνειες, οι οποίες εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες. Στο εξωτερικό, χρησιμοποιείται ένα στρώμα από μονωτικά πυρίμαχα, χαμηλής πυκνότητας, ώστε να διατηρούν κατά το δυνατόν περισσότερο τη θερμότητα στο εσωτερικό [62]. Μεταξύ της πρόσοψης και της χαμηλής πυκνότητας μόνωσης ενδέχεται να μεσολαβούν ορισμένα ακόμα διαφορετικά στρώματα ενδιάμεσων υλικών. Κάθε διαδοχικό στρώμα (απομακρυνόμενοι από τη θερμή πρόσοψη) θα πρέπει να έχει συνεχώς μικρότερη πυκνότητα και κυρίως χαμηλότερη πυριμαχικότητα (refractoriness), συγκρινόμενο με το προηγούμενο στρώμα.

Οι εφαρμογές των καμίνων περιλαμβάνουν περιπτώσεις από πρωτεύουσα τήξη μετάλλων έως θερμική κατεργασία υλικών, παραγωγή και επεξεργασία υάλου, παρασκευή κεραμικών εξαρτημάτων, καθώς και διάφορες μορφές χημικής επεξεργασίας και δοκιμών [24, 63-65].

1.5.1 Ανάγκη για υψηλές θερμοκρασίες

Υψηλές θερμοκρασίες απαιτούνται σε αρκετές περιπτώσεις στα κεραμικά και στα πυρίμαχα υλικά [8]. Συγκεκριμένα, αναφέρονται οι ακόλουθες περιπτώσεις:

- Πυροσυσσωμάτωση: Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα τα περισσότερα πυρίμαχα μέρη παρασκευάζονται με πυροσυσσωμάτωση ενός μορφοποιημένου μίγματος. Έτσι, απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες (>1200°C) λόγω των χαμηλών συντελεστών αυτοδιάχυσης σε στερεά κατάσταση.
- Αντιδράσεις: Ο σχηματισμός μίγματος μεταλλικών οξειδίων, όπως BaTiO_3 και NiAl_2O_4 , μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης, απαιτεί τη χρήση υψηλών θερμοκρασιών.

- Μετασχηματισμοί φάσεων: Η ανακρυστάλλωση μίας υάλου προς σχηματισμό ενός υαλοκεραμικού αποτελεί έναν σημαντικό μετασχηματισμό φάσης. Παρόλο που οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται δεν είναι τόσο αυξημένες όσο απαιτούνται για την τήξη της υάλου, ο συγκεκριμένος μετασχηματισμός λαμβάνει χώρα περίπου στους 800°C.
- Τήξη υάλου: Η παραγωγή υάλου συχνά απαιτεί την τήξη μιας παρτίδας της παραγωγής που αποτελείται από ένα μίγμα κόνεων μεταλλικών οξειδίων και ανθρακικών αλάτων των μετάλλων. Η αναγκαία θερμοκρασία για να σχηματισθεί ένα ομογενές τήγμα ποικίλλει ανάλογα με τη σύνθεση της παρτίδας, αλλά συνήθως βρίσκεται στο εύρος 1300-1600°C. Το τήγμα όμως είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό, γεγονός που απαιτεί μεγαλύτερη προσοχή κατά την επιλογή των πυρίμαχων υλικών.
- Ανάπτυξη κρυσταλλιτών: Οι περισσότερες από τις χρησιμοποιούμενες μεθόδους για να σχηματισθούν μονοκρυσταλλοί, είτε εργαστηριακά είτε στη βιομηχανία, απαιτούν τη χρήση υψηλών θερμοκρασιών. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην αποφυγή της μόλυνσης του τήγματος και στον έλεγχο της θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των κρυσταλλιτών.

1.5.2 Τύποι καμίνων

Μία κατηγοριοποίηση των καμίνων μπορεί να γίνει με βάση τον τύπο της πηγής θέρμανσης [8]:

- Κάμινοι Καύσης
- Κάμινοι Αντιστάσεων
- Κάμινοι Μικροκυμάτων, ραδιοσυχνοτήτων (RF) ή υπερύθρων (IR) / ορατού φωτός

Εναλλακτικά, θα μπορούσαμε να ομαδοποιήσουμε τις καμίνους ως εξής:

- Κάμινοι ασυνεχούς λειτουργίας
- Συνεχείς κάμινοι

Οι συνεχείς κάμινοι φυσικού αερίου είναι εκείνες που εμφανίζονται περισσότερο στη βιομηχανία. Αντίθετα, οι ηλεκτρικοί κλίβανοι ασυνεχούς λειτουργίας βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε πανεπιστημιακά εργαστήρια και σε μικρής κλίμακας βιομηχανικές εφαρμογές.

1.5.2.1 Κάμινοι καύσης

Ο συνηθέστερος τύπος καμίνου που χρησιμοποιείται στις διεργασίες των κεραμικών είναι οι κάμινοι αερίου, οι οποίες χρησιμοποιούν ως καύσιμο αέριους υδρογονάνθρακες. Το μεγάλο ποσοστό ενέργειας που παράγεται θερμαίνει την κάμινο και τα επιμέρους μέρη της. Χρησιμοποιούνται συνήθως σε μεγάλες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η τήξη

υάλου, η παραγωγή κεραμικών χρωμάτων και η έψηση παραδοσιακών κεραμικών ειδών, όπως πλακίδια και είδη υγιεινής (Εικόνα 1.4 α).

1.5.2.2 Ηλεκτρικές κάμινοι

Η λειτουργία των περισσότερων ηλεκτρικών καμίνων βασίζεται στην αρχή του Joule, που αφορά στη ροή ρεύματος μέσω μιας αντίστασης με ταυτόχρονη παραγωγή θερμότητας. Η πηγή θερμότητας των πρώτων ηλεκτρικών καμίνων ήταν τόξα συνεχούς ρεύματος μεταξύ ηλεκτροδίων άνθρακα. Ο άνθρακας (στη μορφή του γραφίτη) χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα ως θερμαντικό στοιχείο, αλλά τα θερμαντικά στοιχεία στην πλειοψηφία τους είναι κατασκευασμένα από σύνθετα υλικά. Η επιλογή των θερμοστοιχείων εξαρτάται από τη μέγιστη θερμοκρασία που απαιτείται και από το περιβάλλον στο οποίο θα εκτεθεί το στοιχείο. Τα πλεονεκτήματα χρήσης των ηλεκτρικών καμίνων συνοψίζονται ως εξής:

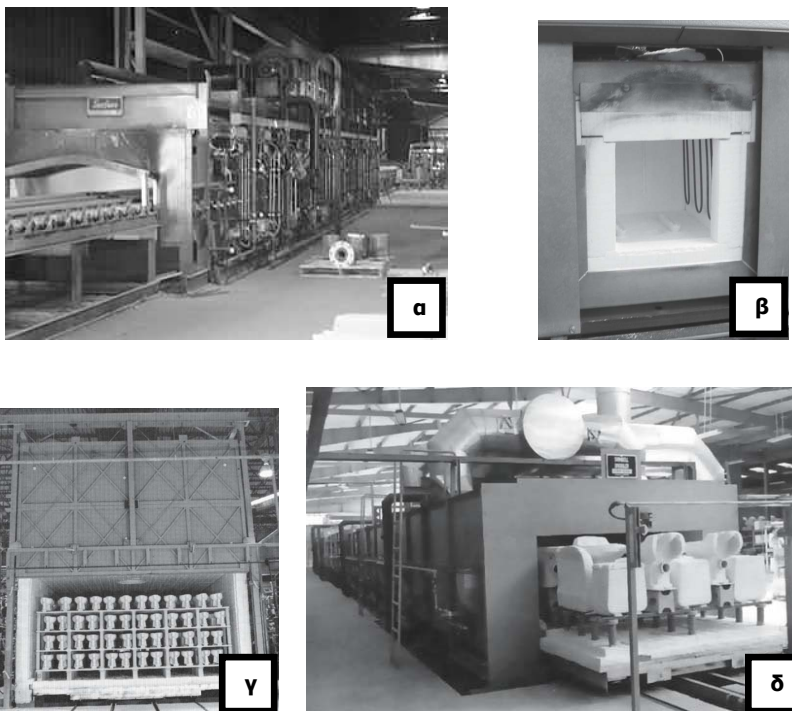
- Είναι εύκολο να πραγματοποιηθεί μέτρηση της ισχύος.
- Είναι εύκολο να γίνει ρύθμιση του ρυθμού θέρμανσης και της θερμοκρασίας.
- Η κάμιнос μπορεί να λειτουργεί σε οποιαδήποτε ατμόσφαιρα ανεξάρτητα από την πηγή θερμότητας.

Το κύριο μειονέκτημα είναι ότι το κόστος των ηλεκτρικών καμίνων είναι μεγαλύτερο ανά μονάδα ενέργειας σε σχέση με τις καμίνους αερίου. Παρ' όλα αυτά η συνολική κατανάλωση ενέργειας ενδέχεται να είναι μικρότερη για τις ηλεκτρικές καμίνους απ' ό,τι για τις καμίνους αερίου. Δύο άλλα είδη καμίνων που χρησιμοποιούν ηλεκτρικό ρεύμα για τη λειτουργία τους είναι οι επαγωγικοί κλίβανοι και οι κλίβανοι μικροκυμάτων.

1.5.2.3 Συνεχείς κι ασυνεχείς διεργασίες

Στην Εικόνα 1.4 β παρουσιάζεται μια ηλεκτρική κάμιнос ασυνεχούς λειτουργίας, εργαστηριακής κλίμακας. Αυτού του είδους οι κάμινοι χρησιμοποιούνται για θερμοκρασίες, έως και 1800°C και είναι σχεδιασμένες να λειτουργούν σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα.

Στις καμίνους ασυνεχούς λειτουργίας η συνηθέστερη διεργασία που χρησιμοποιείται περιλαμβάνει εισαγωγή των κεραμικών στην κάμινο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, θέρμανση στην επιθυμητή θερμοκρασία και ψύξη ξανά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Υπάρχουν ορισμένες περιπτώσεις, όμως, όπου τα προϊόντα ενδέχεται να εισαχθούν και να εξαχθούν όσο η κάμιнос βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία. Όταν πρόκειται για κονίες αυτή η προσέγγιση δε δημιουργεί συνήθως προβλήματα, αλλά όταν πρόκειται για μεγάλα, ενιαία τμήματα μπορεί να εμφανίσουν ρωγμές, εξαιτίας του θερμικού αιφνιδιασμού που υπόκεινται. Οι ασυνεχείς κάμινοι βρίσκουν συνήθως εφαρμογή σε πειράματα μικρής κλίμακας και σε διεργασίες ανάπτυξης κι αξιολόγησης. Ενδέχεται όμως να χρησιμοποιηθούν και σε μεγάλες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.4 γ, καθότι είναι ιδιαίτερα εύχρηστες.



Εικόνα 1.4 α. Κάμινος καύσης, β. Μικρή ηλεκτρική κάμινος, γ. Μεγάλη κάμινος ασυνεχούς λειτουργίας, η οποία χρησιμοποιείται στην παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών προϊόντων, δ. Συνεχής κάμινος που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για την παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών προϊόντων, καθώς και προηγμένων κεραμικών [8].

Στην Εικόνα 1.4 δ παρουσιάζεται μία συνεχής κάμινος βιομηχανικής κλίμακας. Βρίσκει συνήθως εφαρμογή στην έψηση τούβλων, πλακιδίων, ειδών υγιεινής και κεραμικών. Όμοιοι κάμινοι χρησιμοποιούνται για την έψηση προηγμένων κεραμικών, όπως πολυστρωματικών κεραμικών πυκνωτών. Σε μία κάμινο συνεχούς λειτουργίας η θερμοκρασία σε κάθε τμήμα της είναι σταθερή ως προς το χρόνο. Τα προϊόντα μετακινούνται μέσα στην κάμινο με συγκεκριμένη ταχύτητα, η οποία δίνει το επιθυμητό προφίλ χρόνου-θερμοκρασίας. Ο συγκεκριμένος τύπος καμίνων χρησιμοποιείται περισσότερο για μαζική παραγωγή, ενώ ένα από τα μειονεκτήματά του είναι ότι πρέπει να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία και δεν υπάρχει ευελιξία στη χρήση του.

1.5.3 Λειτουργικότητα των πυρίμαχων εν χρήσει

Στους ακόλουθους Πίνακες παρουσιάζονται συμπερασματικά οι πρακτικές χρήσεις δύο βασικών κατηγοριών πυρίμαχων, των βωξιτικών και των πυρίμαχων αργίλου.

Πίνακας 1.6 Τυπικές εφαρμογές πυρίμαχων από σαμμότ και βωξίτη [2].

ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΑΡΓΙΛΟΥ (ΣΑΜΜΟΤ) (25-45% Al_2O_3)		
Βιομηχανία	Μονάδα	Τοποθεσία
Χυτοσίδηρου	Υψικάμινος, Αναμίκτες Torpedo, Αναμίκτες Μετάλλου	Επένδυση
Χάλυβα	Κάμινοι	Υποεστία, Θύρες
Υάλου	Κάμινοι	Επένδυση, Σύστημα αναγέννησης
Τσιμεντοβιομηχανίες	Περιστροφικοί κάμινοι	Τμήμα ψύξης
Χημικές, πετροχημικές	Αντιδραστήρες	Επένδυση
ΒΩΞΙΤΙΚΑ ΠΥΡΙΜΑΧΑ (75-90% Al_2O_3)		
Βιομηχανία	Μονάδα	Τοποθεσία
Χυτοσίδηρου	Κάδοι Torpedo, Αναμίκτες μετάλλου	Επένδυση
Χάλυβα	Κάμινος, Κάδοι, Απαερίωση υπό κενό, Συνεχής χύτευση, Κάμινοι αναθέρμανσης	Επένδυση (διάφορες θέσεις)
Μη σιδηρούχες	Τήξη αλουμινίου	Επένδυση

1.6 Βωξίτης

1.6.1 Ορισμός

Ο όρος "βωξίτης" εισήχθη πρώτη φορά από το Γάλλο γεωλόγο Pierre Berthier στην πόλη Μπω (Les Baux-de-Provence) της νότιας Γαλλίας (Προβηγκία), από την οποία πήρε το όνομά του για να χαρακτηρίσει ιζήματα πλούσια σε αλούμινα. Αργότερα και μέχρι τις μέρες μας χρησιμοποιείται σε προϊόντα πλούσια σε αλούμινα, αλλά με χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια, αλκαλικές γαίες και πυριτία [66].

Ο όρος "ορυκτός βωξίτης" αφορά βωξίτες, οι οποίοι είναι εξορύξιμοι και περιέχουν περισσότερο από 45-50% Al_2O_3 και λιγότερο από 20% οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) [67].

1.6.2 Χρήσεις του βωξίτη

Η παραγωγή αλούμινας (Al_2O_3) αποτελεί πάνω από 90% της παγκόσμιας παραγωγής βωξίτη (εξαιρώντας την Πρώην Σοβιετική Ένωση και την Κίνα), ενώ το υπόλοιπο ποσοστό βρίσκει εφαρμογή ως λειαντικό μέσο, σε χημικά και σε πυρίμαχα υλικά [66].

Ανάλογα με την ορυκτολογική σύσταση του βωξίτη (γκιψίτης, βοεμίτης, διάσπορος) υπάρχουν αρκετές διαφορετικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μετάλλου ανά τον κόσμο. Η διεργασία Bayer, όμως, αποτελεί τη σημαντικότερη. Το παραγόμενο αλουμίνιο χρησιμοποιείται είτε ως μεταλλικό αλουμίνιο είτε ως κράμα:

Al-Cu-Mg, Al-Cu-Ni, Al-Cu (5% Cu), Al-Mg-Si, Al-Mg (7% Mg), Al-Mn(2% Mn)

1.6.3 Διεργασία Bayer

Καθότι ο βωξίτης περιέχει υψηλή περιεκτικότητα σε αλούμινα και τα αποθέματά του ανά τον κόσμο επαρκούν για να ικανοποιήσουν τις ανάγκες του πληθυσμού για δύο αιώνες ακόμα, αποτελεί την καλύτερη πρώτη ύλη για την παραγωγή αλούμινας και εν συνεχεία αλουμινίου. Συγκεκριμένα, σήμερα περισσότερο από 95% της αλούμινας εξάγεται από το βωξίτη με χρήση της διαδικασίας Bayer, η οποία εφευρέθηκε το 1887. Η πυρίμαχη μορφή του βωξίτη, γνωστή ως διασπορικός βωξίτης, απαιτείται να υποστεί χώνευση σε υψηλότερη θερμοκρασία απ' ό τι ο γκιψιτικός βωξίτης. Ως εκ τούτου, η επιλογή του τύπου του βωξίτη αποτελεί σημαντικό παράγοντα, ο οποίος επηρεάζει το σχεδιασμό του εργοστασίου παραγωγής αλούμινας. Ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή της Διαδικασίας Bayer [15, 52, 68, 69].

Τεμαχισμός. Αρχικώς, πραγματοποιείται θραύση του βωξίτη ώστε να προκύψει χονδρόκοκκο υλικό, διαμέτρου μικρότερης των 30 mm. Στη συνέχεια ακολουθεί απασβέστωση, ανάμιξη με το ανακυκλωμένο ρεύμα καυστικού υγρού που προκύπτει από τη διεργασία και στη συνέχεια, αφού αλεσθούν περαιτέρω, προκύπτει ένα αιώρημα ή ένας πολτός βωξίτη, με κοκκομετρία κατά 90% μικρότερη από 300 μm σε διάμετρο. (48 mesh Tyler).

Πίνακας 1.7 Συνθήκες αντίδρασης χώνευσης.

Συνθήκες αντίδρασης χώνευσης
Γκιψίτης: $2\text{AlO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ Ατμοσφαιρική πίεση, $135^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$
Βοεμίτης: $2\text{AlO}(\text{OH}) + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Ατμοσφαιρική πίεση, $205^\circ\text{C} < T < 245^\circ\text{C}$
Διάσπορος: $2\text{AlO}(\text{OH}) + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Υψηλή πίεση, (3.5–4 MPa), $T > 250^\circ\text{C}$

Χώνευση. Συνήθως, ο σχηματιζόμενος πολτός θερμαίνεται στους 235 με 250°C, υπό πίεση 3,5-4,0 MPa. Κατά τη διάρκεια του συγκεκριμένου σταδίου η ένυδρη αλούμινα διαλύεται, από θερμό και συμπυκνωμένο καυστικό νάτριο, με τη μορφή αργιλικού νατρίου (NaAlO_2). Κατά τη διάλυση, το καυστικό νάτριο αντιδρά με την αλούμινα και το

πυρίτιο αλλά όχι με τις λοιπές προσμίξεις, όπως το ασβέστιο, ο σίδηρος και τα οξειδία του τιτανίου, οι οποίες παραμένουν ως αδιάλυτα υπολείμματα, τα οποία αποτελούν τη λεγόμενη ερυθρά ιλή και απομακρύνεται με άντληση προς καθαρισμό και επαναχρησιμοποίηση. Με αργή θέρμανση του διαλύματος απομακρύνεται το $\text{Na}_2\text{Si}(\text{OH})_6$ κι επομένως αποβάλλεται και το πυρίτιο.

Καταβύθιση. Σκοπός του σταδίου καταβύθισης ή διάσπασης του αργιλικού διαλύματος είναι η ανάκτηση του περιεχομένου εν διαλύσει αλουμινίου. Το καθαρό διάλυμα που προκύπτει από τη χώνευση ψύχεται, διαλύεται σε νερό και οξινίζεται με χρήση αερίου διοξειδίου του άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα σχηματίζει ένα διάλυμα ασθενούς οξέος, το οποίο μετατρέπει το διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου σε ουδέτερο. Στη συνέχεια το υγρό οδηγείται στους παχυντές, όπου η ένυδρη αλούμινα καταβυθίζεται αργά, καθώς μεταβαίνει στις διαδοχικές δεξαμενές, όπου μειώνεται η θερμοκρασία. Το υπερκείμενο αιώρημα ανακτάται στην τελευταία δεξαμενή, ενώ μόρια ένυδρης αλούμινας προστίθενται για να επιταχύνουν την κρυστάλλωση. Στη συνέχεια ακολουθεί διήθηση ώστε να διαχωριστεί το υδροξείδιο από το υγρό. Το προϊόν αυτό μπορεί να είναι το τελικό ή να ακολουθήσει και το στάδιο της πύρωσης, ώστε να παραληφθεί αλούμινα, διαφορετικού διαμερισμού.

Πύρωση: Στο στάδιο αυτό η πύρωση πραγματοποιείται σε περιστροφική κάμινο ή σε ρευστοποιημένη κλίνη, η οποία λειτουργεί στους $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$, ώστε να απομακρυνθεί το χημικώς δεσμευμένο νερό. Για την παραγωγή α-αλούμινας ακολουθείται αρχικά θέρμανση στο $250\text{-}400^\circ\text{C}$, ώστε να εξατμιστεί το νερό, και στη συνέχεια στους $1000\text{-}1250^\circ\text{C}$ γίνεται εξώθερμη μετατροπή σε α-αλούμινα, η παρουσία της οποίας οδηγεί στο σχηματισμό κρυστάλλων κοκκομετρία $0,5$ έως $10\mu\text{m}$. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία πύρωσης, τόσο μεγαλύτεροι είναι οι κρύσταλλοι.

1.7 Σαμμότ

Το σαμμότ αποτελεί μία κεραμική πρώτη ύλη, η οποία έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πυρίτιο και αλούμινα. Παράγεται μετά από έψηση συγκεκριμένων πυροχωμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες (1100°C) και ακολουθεί η θραύση και η κοσκίνισή τους στην κατάλληλη κοκκομετρία. Γενικότερα, η κοκκομετρία του είναι μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες πρώτες ύλες που συνήθως χρησιμοποιούνται. Συνήθως έχει μεγαλύτερο πορώδες και χαμηλότερη πυκνότητα και διατίθεται σε μορφή σκόνης, κονιάματος και πυρότουβλων.

Η σύστασή του αποτελείται από τουλάχιστον 40% αλούμινα (Al_2O_3), 30% πυρίτιο (SiO_2), 4% μέγιστο ποσοστό οξειδίου του σιδήρου (Fe_2O_3), 2% μέγιστο ποσοστό σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO), καθώς και ποσότητα οξειδίου του μαγνησίου (MgO). Η παρουσία μαγνησίας στην πρώτη ύλη βελτιώνει τις φυσικές ιδιότητες του πυρίμαχου [7] και συγκεκριμένα ενισχύει της αντοχή σε σκωρίες [70]. Η απορρόφηση νερού για το σαμμότ είναι το μέγιστο 7% και δε διαβρέχεται εύκολα από το χάλυβα. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής του είναι $5,2 \text{ mm/m}$ και η θερμική του αγωγιμότητα $6\text{-}9,5 \text{ W/(mK)}$ κατά μέσο όρο [71, 72].

Έχει αποδειχθεί ότι το σαμμότ ελαττώνει τη συρρίκνωση και επίσης επιταχύνει την ξήρανση. Το γεγονός αυτό συμβάλλει στη μη εμφάνιση ελαττωμάτων, όπως ρωγμές. Επίσης, προσδίδει δομική αντοχή στα υλικά κατά τη μορφοποίηση, αλλά μπορεί να μειώσει την αντοχή τους μετά την έψηση. Το σαμμότ αποτελεί μια οικονομική πρώτη ύλη και τα χαρακτηριστικά του το καθιστούν κατάλληλο για χρήση στη βιομηχανία χάλυβα. Το μίγμα του σαμμότ, το οποίο χρησιμοποιείται για την έγχυση του χάλυβα, αποτελείται από 70-72% σαμμότ, 18-20% πυρόχωμα, 1% γραφίτη και 8-10% νερό [71, 73].

Το σαμμότ επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί, σε συνδυασμό με συνδέτη πυριτικό νάτριο και σε μικρή κοκκομετρία, σαν ένας αποτελεσματικός σκληρυντής. Για την παρασκευή προϊόντων χρησιμοποιείται 2% σαμμότ και 4-5% πυριτικό νάτριο, το οποίο μίγμα μαζί με πυρίμαχη άργιλο προορίζεται για χρήση σε χυτήρια χάλυβα σαν ένα οικονομικό υλικό, ελεύθερο από ελαττώματα, όπως σημεία σύντηξης, ρωγμές κ.ά. [17, 71].

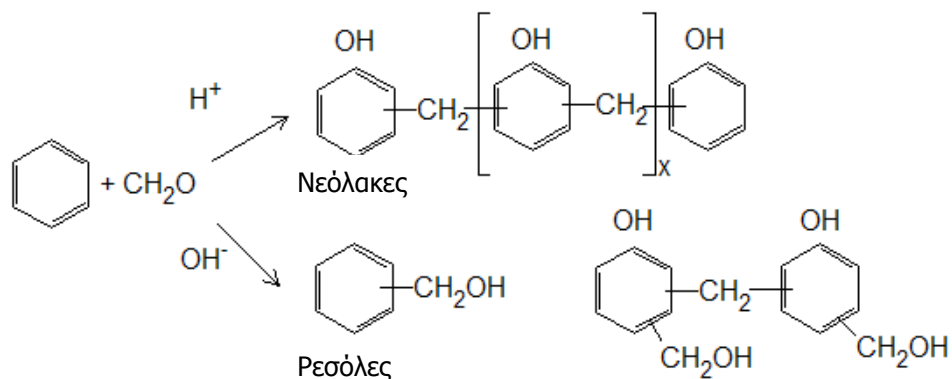
1.8 Ρητίνες

1.8.1 Κυριότερες κατηγορίες και ταξινόμηση ρητινών

Ρητίνες ονομάζονται οι μεγαλομοριακές ενώσεις που προκύπτουν από φυσικές ή συνθετικά παρασκευασμένες ενώσεις μικρού μοριακού βάρους (μονομερή) με κατάλληλες συνθήκες πολυμερισμού [64].

Οι ρητίνες που συνήθως χρησιμοποιούνται στα πυρίμαχα είναι οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης και οι φουρφουραλικές ρητίνες (φουρφουραλικής αλκοόλης ή φουρφουραλο-φορμαλδεΰδης), οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία των φαινοπλαστικών. Τα φαινοπλαστικά είναι ρητίνες που λαμβάνονται με αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού μεταξύ μίας φαινόλης και μίας αλδεΰδης (φορμαλδεΰδης και φουρφουρόλης αντίστοιχα) [47]. Οι φουρφουραλικές ρητίνες απαιτούν δραστικότερες συνθήκες για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση πολυμερισμού τους, αλλά δε θα αναλυθούν περαιτέρω, καθώς δεν αποτελούν αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

Οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης φέρουν την εμπορική ονομασία βακελίτες. Η κατάταξη τους γίνεται με βάση το μοριακό λόγο φαινόλης προς φορμαλδεΰδη και το μοριακό βάρος της ρητίνης. Στο Σχήμα 1.9 παρουσιάζονται οι πορείες των αντιδράσεων για το σχηματισμό θερμοσκληραινόμενης (ρεσόλης-resol) και θερμοπλαστικής (νεολάκη-νοvolac) ρητίνης φαινόλης-φορμαλδεΰδης.



Σχήμα 1.9 Αντιδράσεις μεταξύ της φαινόλης και της φορμαλδεΐδης για το σχηματισμό θερμοσκληρυνόμενης (ρεσόλης) και θερμοπλαστικής (νεολάκη) ρητίνης φαινόλης-φορμαλδεΐδης.

Όταν ο μοριακός λόγος της φορμαλδεΐδης προς τη φαινόλη είναι μεγαλύτερος της μονάδος, και φτάνει έως την τιμή 3, η ρητίνη είναι υγρής μορφής και χαρακτηρίζεται ως ρεσόλη (resole). Αντίθετα, όταν ο λόγος αυτός είναι μικρότερος της μονάδος σχηματίζει στερεά προϊόντα και χαρακτηρίζονται σαν νεόλακες (novolac).

Οι ρητίνες τύπου resole (υγρής μορφής) ανήκουν στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων ή θερμοστατικών πολυμερών [39, 74], ενώ οι ρητίνες τύπου novolac στην κατηγορία των θερμοπλαστικών πολυμερών [50, 75, 76]. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι προϊόντα ατελούς πολυμερισμού, τα οποία όταν θερμαίνονται πολυμερίζονται και σκληραίνουν οριστικά. Οι θερμοπλαστικές ρητίνες συμπεριφέρονται διαφορετικά. Με θέρμανση μαλακώνουν και αποκτούν οποιαδήποτε μορφή ενώ κατά την ψύξη σκληραίνουν και είναι συνήθως προϊόντα πλήρους πολυμερισμού.

1.8.2 Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις ρητίνες διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι αντιδράσεις μεταξύ συστατικών της ρητίνης για το σχηματισμό μονομερών κατά την παραγωγική διαδικασία της ρητίνης (π.χ. μεταξύ της φαινόλης και της φορμαλδεΐδης) και στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι αντιδράσεις πολυμερισμού που γίνονται μεταξύ των μονομερών της ρητίνης. Επίσης, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις διασπάσεως (πυροδιασπάσεις) που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης μίας ήδη πολυμερισμένης ρητίνης [47].

Οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης λαμβάνονται με αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού μεταξύ φαινόλης και φορμαλδεΐδης. Ο ρυθμός της αντίδρασης αυτής είναι βραδύς ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες και επιταχύνεται με την παρουσία καταλυτών. Ανάλογα με την έκταση της αντίδρασης το προϊόν που λαμβάνεται χαρακτηρίζεται σαν

ρητίνη Α' βαθμίδος συμπυκνώσεως (resol), Β' βαθμίδος συμπυκνώσεως (resitol) και Γ' βαθμίδος συμπυκνώσεως (resite) [47].

Οι ρητίνες τύπου resole αποτελούν προϊόντα μικρού μοριακού βάρους, το ιξώδες τους είναι αρκετά μικρό, της τάξης των 500 cP και είναι οι πιο κοινές ρητίνες που χρησιμοποιούνται στα ρητινούχα γραφίτικα πυρίμαχα. Με αύξηση της θερμοκρασίας λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μεταξύ των μονομερών και σχηματίζονται γραμμικά μόρια. Όταν η αντίδραση πολυμερισμού τους ολοκληρωθεί τα γραμμικά μόρια ενώνονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις, δίνοντας σαν προϊόν ένα τρισδιάστατο πλέγμα [47].

Οι θερμοπλαστικές ρητίνες έχουν την τάση να δημιουργούν γραμμικά ή ελαφρώς διακλαδούμενα πλέγματα σε αντίθεση με τα τρισδιάστατα των θερμοσκληρυνόμενων ρητινών και εμφανίζουν χαμηλό μοριακό βάρος. Ο μοριακός λόγος φαινόλης: φορμαλδεΐδης είναι 1:0,6-0,85, ενώ ευρύ φάσμα μοριακών βαρών μπορεί να εξαχθεί. Συγκεκριμένα, για χαμηλό ποσοστό φορμαλδεΐδης προκύπτει μοριακό βάρος μερικών εκατοντάδων, ενώ όταν υπάρχει υψηλότερο ποσοστό τα μέσα μοριακά βάρη κυμαίνονται στα 1000. Για χαμηλά μοριακά βάρη οι διακλαδώσεις είναι λιγότερες, εξαιτίας της χαμηλής αντιδραστικότητας των διπλά υποκατεστημένων φαινολικών μονάδων, αλλά, καθώς το μοριακό βάρος αυξάνεται, αυξάνονται και οι διακλαδώσεις [77].

1.8.3 Πυρόλυση των ρητινών

Με τον όρο πυρόλυση περιγράφονται τα φαινόμενα διασπάσεως και αποσύνθεσης που υφίσταται το πλέγμα των πολυμερισμένων ρητινών, υπό την επίδραση της θερμοκρασίας.

Οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την πυρόλυση είναι περίπλοκες. Η θερμοκρασία έναρξης των πυροδιασπάσεων είναι περίπου 350°C, ενώ ολοκληρώνεται μέχρι τους 700°C και χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό εξανθρακώματος και πτητικών υδρογονανθράκων. Γενικά, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης παρατηρούνται διασπάσεις στις μεθυλικές και τις αιθυλικές συνδέσεις που αποτελούν τους αρωματικούς πυρήνες, ενώ απομακρύνονται οι υδροξυλικές ομάδες και σχηματίζονται διάφοροι τύποι υδρογονανθράκων. Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης μίας ρητίνης φαινόλης-φορμαλδεΐδης τύπου resole είναι CO, CO₂, CH₄ και H₂ [47]. Όσον αφορά στις ρητίνες τύπου novolac είναι γνωστό ότι η θερμική υποβάθμισή τους οδηγεί κυρίως σε φαινολικά και μεθυλικά προϊόντα, καθώς και σε μικρά ποσοστά σε απλούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Πρόσφατα έχει παρατηρηθεί ότι ανάμεσα στα προϊόντα πυρόλυσης κατατάσσονται και ορισμένα σύνθετα, χαμηλής περιεκτικότητας σε πτητικά, όπως ναφθαλένιο, ανθρακένιο, διφαινύλιο κ.ά. [78].

1.8.3.1 Σημασία των ρητινών στα ρητινοδεμένα πυρίμαχα

Η ποιότητα του δεσμού άνθρακα είναι άμεσα συνδεδεμένη με τις ρητίνες, καθώς επηρεάζει σημαντικές ιδιότητες, όπως είναι το φαινόμενο πορώδες και η κατανομή του μεγέθους των πόρων, οι μηχανικές τους ιδιότητες και η αντοχή τους σε χημική διάβρωση [79].

Συγκεκριμένα, η ποιότητα του δεσμού άνθρακα εξαρτάται από [47]:

- *Το είδος των ρητινών.* Υπάρχουν διάφορα είδη ρητινών και ποικίλουν ανάλογα με τη χημική τους σύσταση, το ιξώδες, το ποσοστό του εναπομένου άνθρακα, την επιφανειακή τάση που παρουσιάζουν και την ύπαρξη ή όχι καταλύτη.
- *Το ποσοστό και τις σχετικές αναλογίες των ρητινών που προστίθενται στα πυρίμαχα.* Το ποσοστό των υγρών ρητινών εξαρτάται από την κοκκομετρική σύνθεση των πυρίμαχων, το ποσοστό του γραφίτη και το πορώδες της πυρίμαχης πρώτης ύλης.
- *Από την τεχνολογία ανάμιξης και μορφοποίησης.* Οι συνθήκες ανάμιξης σχετίζονται με τη σειρά με την οποία προστίθενται οι πρώτες ύλες στο αναμικτήριο, τους χρόνους ανάμιξης και τον απαιτούμενο χρόνο ωρίμανσης του τελικού χαρμανιού. Οι παράμετροι της μορφοποίησης είναι η τελική πίεση μορφοποίησης, ο αριθμός των τελικών (επαναλήψιμων) πιέσεων, ο αριθμός των προπιέσεων και εξαερώσεων και σε εξαιρετικές περιπτώσεις η υποβολή κενού κατά τη διάρκεια της συμπίεσης.
- *Από τις συνθήκες πολυμερισμού.* Συγκεκριμένα, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τον απαιτούμενο χρόνο πλήρους έκλυσης των πτητικών συστατικών των ρητινών και της αντίδρασης του πολυμερισμού.

Η προσθήκη ρητινών στα πυρίμαχα, εκτός από την απαίτηση για δημιουργίας δεσμού άνθρακα, μετά την εξανθράκωσή τους εξυπηρετεί [80, 81]:

- i. Στην πλήρη διαβροχή των κόκκων του πυρίμαχου υλικού, ώστε στο στάδιο της μορφοποίησης των τούβλων να επιτευχθεί η μέγιστη πυκνότητα.
- ii. Στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των πυρότουβλων, μετά τον πολυμερισμό των ρητινών, ώστε να μπορούν να επενδυθούν απ' ευθείας στους κλιβάνους με ασφάλεια, χωρίς αποκολλήσεις γωνιών, εμφάνιση ρωγμών ή γενικότερα μηχανικές φθορές.

Για να μπορέσουν οι ρητίνες να επιλεγούν και να χρησιμοποιηθούν ως συνδετικό μέσο στα πυρίμαχα θα πρέπει να πληρούν κάποιες προδιαγραφές [47]:

- i. Να έχουν μεγάλη διαβρεχτική ικανότητα που μεταφράζεται σε μικρό ιξώδες και επιφανειακή τάση.
- ii. Να έχουν το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό εναπομένου άνθρακα μετά την εξανθράκωσή τους καθώς βελτιώνει την υφή αλλά και τη διάβρωση των προϊόντων.
- iii. Να έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, δηλαδή μεγάλο χρόνο αυτοπολυμερισμού.

Κεφάλαιο 2

ΔΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ορυκτολογική ανάλυση

Δομικές ιδιότητες

Προετοιμασία δειγμάτων

Μαθηματικό πρότυπο

Χαρακτηρισμός της δομής

Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Συμπεράσματα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΔΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

2.1 Ορυκτολογική ανάλυση

Η ορυκτολογική ανάλυση του πυρίμαχου είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς καταδεικνύει τις ορυκτολογικές φάσεις που το απαρτίζουν. Η ορυκτολογική ανάλυση είναι αρκετά δύσκολη και γίνεται συνήθως με συνδυασμό διαφόρων μεθόδων, όπως η περίθλαση ακτίνων Χ, η οπτική μικροσκοπία, η διαφορική θερμική ανάλυση-θερμοβαρομετρία κλπ. Με την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτουν οι συγκεκριμένες φάσεις που αποτελούν το πυρίμαχο [2], οι οποίες θα αναλυθούν στην παράγραφο 2.3.1.1 του παρόντος κεφαλαίου.

2.2 Δομικές ιδιότητες

2.2.1 Πραγματική και φαινόμενη πυκνότητα

Ο προσδιορισμός της φαινόμενης πυκνότητας απαιτεί τη μέτρηση του βάρους και του ολικού όγκου (συμπεριλαμβανομένων και των πόρων) του δείγματος. Η πραγματική πυκνότητα μπορεί να προσδιοριστεί εύκολα για μονοφασικά υλικά, αλλά μπορεί να είναι ιδιαίτερα περίπλοκη για τα πολυφασικά [80, 82]. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η πυκνότητα της καθαρής α-αλούμινας στους 25°C είναι 3,96 g/cm³, η οποία αντιστοιχεί σε ειδικό όγκο 25,8 cm³/mol. Οι πυκνότητες άλλων τύπων αλούμινας συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 Πυκνότητα μερικών τύπων ένυδρης και άνυδρης αλούμινας [15].

Υλικό	Πυκνότητα
γ-Al ₂ O ₃	3,20
δ-Al ₂ O ₃	3,20
κ-Al ₂ O ₃	3,30
θ-Al ₂ O ₃	3,56
Al(OH) ₃ γκιψίτης	2,42
AlOOH διάσπορος	3,44
AlOOH βοεμίτης	3,01

Όταν είναι επιθυμητό το τελικό προϊόν να εμφανίζει αυξημένη πυκνότητα απαιτείται κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης να επέλθει πλήρης πύκνωση του πλέγματος με πολύ χαμηλή εμφάνιση πόρων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με επιλογή λεπτόκοκκων πρώτων υλών, έλεγχο της διάχυση των ορίων των κόκκων ή ιξώδη ροή της υπάρχουσας υαλώδους φάσης ανάμεσα στους κόκκους [70].

Η φαινόμενη πυκνότητα (ρ_{app}) των υλικών υπολογίζεται με μέτρηση των διαστάσεων των δειγμάτων, με χρήση του ακόλουθου τύπου:

$$\rho_{app} = \frac{m_t}{V_t} = \frac{4m_t}{\pi d^2 H} \quad (2.1)$$

όπου m_t είναι η συνολική μάζα (g), d η διάμετρος (cm) και H (cm) το ύψος των δειγμάτων.

Για τον υπολογισμό της πραγματικής πυκνότητας χρησιμοποιήθηκε η σχέση (2.2):

$$\rho_t = \frac{m_t}{V_p} \quad (2.2)$$

όπου (V_p) ο πραγματικός όγκος.

2.2.2 Πορώδες

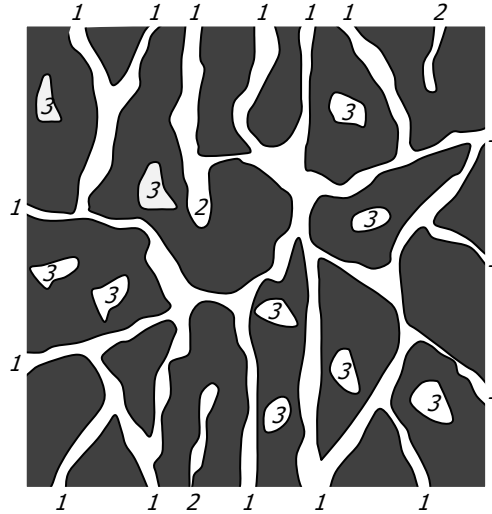
Το πορώδες αποτελεί μια "φάση" που εμφανίζεται πάντοτε στα κεραμικά υλικά. Μπορεί να χαρακτηριστεί από το ποσοστό του όγκου που καταλαμβάνει το υλικό και από το σχήμα, το μέγεθος και την κατανομή των πόρων [8, 31]. Το ποσοστό του πορώδους μπορεί να κυμαίνεται από 0-90% του ολικού όγκου του πυρίμαχου και είναι ένα βασικό μέγεθος για το χαρακτηρισμό του [2].

Ο χώρος που περιέχει πόρους στα πυρίμαχα συνηθίζεται να χαρακτηρίζεται, ανάλογα με το μέγεθός τους, ως εξής [2]:

- Κενός χώρος: πόροι διαστάσεων μεγαλύτερων του 1 mm.
- Τριχοειδείς χώροι: πόροι διαστάσεων μικρότερων του 1 mm. Οι χώροι διακρίνονται περεταίρω σε:
 - ο Χώρους με μεγάλο πορώδες (>25μ)
 - ο Χώρους με λεπτό πορώδες (0,1 έως 25μ)
 - ο Χώρους με μικροπορώδες (1 έως 100μμ)
- Συμπαγής χώρος: πόροι διαστάσεων μικρότερων του 1 μm.

Το πορώδες ανάλογα με το σχήμα του μπορεί να χαρακτηριστεί ως εξής:

- Ανοιχτό πορώδες (δίαυλοι)
- Πορώδες ανοιχτό από το ένα μέρος (θύλακες)
- Κλειστό πορώδες (φουσαλίδες)



Σχήμα 2.1 Σχηματική παράσταση σχήματος πόρων: 1. Δίαυλοι 2. Θύλακες 3. Φουσαλίδες [2].

Προφανώς το ανοιχτό πορώδες επιδρά άμεσα σε ιδιότητες, όπως η δυνατότητα διέλευσης αερίων, η αντιδραστικότητα, η αλληλεπίδραση με σκωρίες, η διάβρωση κλπ.

Πριν από την έψηση όλο το πορώδες ενός σώματος είναι ανοιχτό. Κατά τη διάρκεια της έψησης, το ογκικό κλάσμα του πορώδους μειώνεται, μέρος των ανοιχτών πόρων εξαλείφεται, ενώ το υπόλοιπο μετατρέπεται σε κλειστό. Οι ανοιχτοί πόροι συνήθως εξαλείφονται όταν το πορώδες μειωθεί σε 5% [2]. Έτσι, το πορώδες εξαρτάται από δύο σημαντικές παραμέτρους. Πρώτο παράγοντα αποτελεί η επίδραση της διεργασίας της πυροσυσσωμάτωσης, ενώ δεύτερο παράγοντα αποτελεί ο σχηματισμός καναλιών και πόρων στον κύριο όγκο του πυρίμαχου λόγω της απελευθέρωσης αερίων. Οι δύο αυτοί παράγοντες έχουν αντίθετη επίδραση καθώς κατά την πυροσυσσωμάτωση σχηματίζεται μια υαλώδης φάση, ως προϊόν της έψησης της αργίλου (clay), η οποία καταλαμβάνει τους πόρους εντός του πυρίμαχου [6].

Το ολικό πορώδες (Φ) ενός σώματος μπορεί να προσδιοριστεί με βάση τη φαινόμενη πυκνότητα (ρ_{app}) και την πραγματική πυκνότητά του (ρ_t) με χρήση της σχέσης:

$$\Phi = \frac{\rho_t - \rho_{app}}{\rho_t} = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_t} \quad (2.3)$$

2.2.3 Συρρίκνωση κατά την έψηση

Κατά τη μορφοποίηση, ένα άψητο κεραμικό ή πυρίμαχο περιέχει περίπου 25-50% πορώδες κατ' όγκον. Κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης το ποσοστό αυτό μειώνεται σημαντικά και η επερχόμενη συρρίκνωση ισούται με το ποσοστό των πόρων που απαλείφεται [2].

Έτσι κατά την πρώτη έψηση το πυρίμαχο υφίσταται μόνιμη μεταβολή των διαστάσεών του και μεταβαίνει από τις διαστάσεις μορφοποίησης στις διαστάσεις έψησης. Είναι επιθυμητό οι μεταβολές αυτές, λοιπόν, να πραγματοποιηθούν κατά την έψηση του υλικού και όχι κατά τη χρήση. Παρ' όλα αυτά η μεταβολή όγκου απαιτεί χρόνο και υψηλή θερμοκρασία για να ολοκληρωθεί. Όσο εξελίσσεται η έψηση ο ρυθμός της μεταβολής μειώνεται. Στην πραγματικότητα δεν είναι εφικτό να ολοκληρωθεί η συρρίκνωση πλήρως κατά την έψηση. Έτσι, θα πραγματοποιηθεί κατά τη χρήση και θα είναι μόνιμη, επομένως εάν πραγματοποιηθεί εκτεταμένη μεταβολή του όγκου μπορεί να κινδυνεύσει η κατασκευή [83].

Η ογκική συρρίκνωση καθορίζεται ως το ποσοστό του όγκου των πυρίμαχων πριν και μετά την έψηση, με χρήση της ακόλουθης σχέσης:

$$S\% = \frac{V_f - V_i}{V_i} * 100\% \quad (2.4)$$

όπου V_f και V_i είναι ο όγκος των δειγμάτων πριν και μετά την έψηση, αντιστοίχως.

2.3 Προετοιμασία δειγμάτων

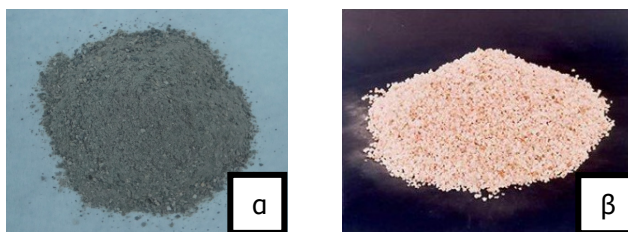
2.3.1 Πρώτες ύλες

2.3.1.1 Βωξίτης και σαμμότ

Για την παρασκευή των πυρίμαχων δειγμάτων, των οποίων η εκτίμηση των δομικών ιδιοτήτων θα ακολουθήσει, χρησιμοποιήθηκε βωξίτης 85% περιεκτικότητας σε αλούμινα (Μαθιός Πυρίμαχα Α.Ε.) και σαμμότ (BIOMOP Α.Β.Ε.Τ.Ε.) περιεκτικότητας 50%, των οποίων η χημική σύσταση φαίνεται στον ακόλουθο Πίνακα. Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες του βωξίτη και του σαμμότ που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 2.2 Χημική σύσταση βωξίτη και σαμμότ.

Πρώτη ύλη	Περιεχόμενο %					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
ΒΩΞΙΤΗΣ	85	12	-	1,3	-	0,9
ΣΑΜΜΟΤ	50	30	2,9	2	6,2	-



Εικόνα 2.1 Πρώτη ύλη α. του βωξίτη (shaft kiln bauxite) και β. του σαμμότ.

2.3.1.2 ΣΥΝΔΕΤΕΣ

Ως συνδέτης χρησιμοποιήθηκε θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΐδης, για τα ρητινοδεμένα πυρίμαχα, ενώ χρησιμοποιήθηκε αλουμινούχο τσιμέντο με προσθήκη νερού για τα "παραδοσιακά πυρίμαχα". Στην Εικόνα 2.2 παρουσιάζονται οι δύο συνδέτες. Όσον αφορά στις διαφορετικές περιεκτικότητες ρητίνης επιλέχθηκε να μελετηθεί περιεκτικότητα 0%, 1,5%, 3%, 6% και 10%. Για το αλουμινούχο τσιμέντο η περιεκτικότητα ήταν σταθερή 10%, ενώ μεταβαλλόταν η περιεκτικότητα σε νερό παίρνοντας τις τιμές 0%, 5%, 10%, 15% και 20%.

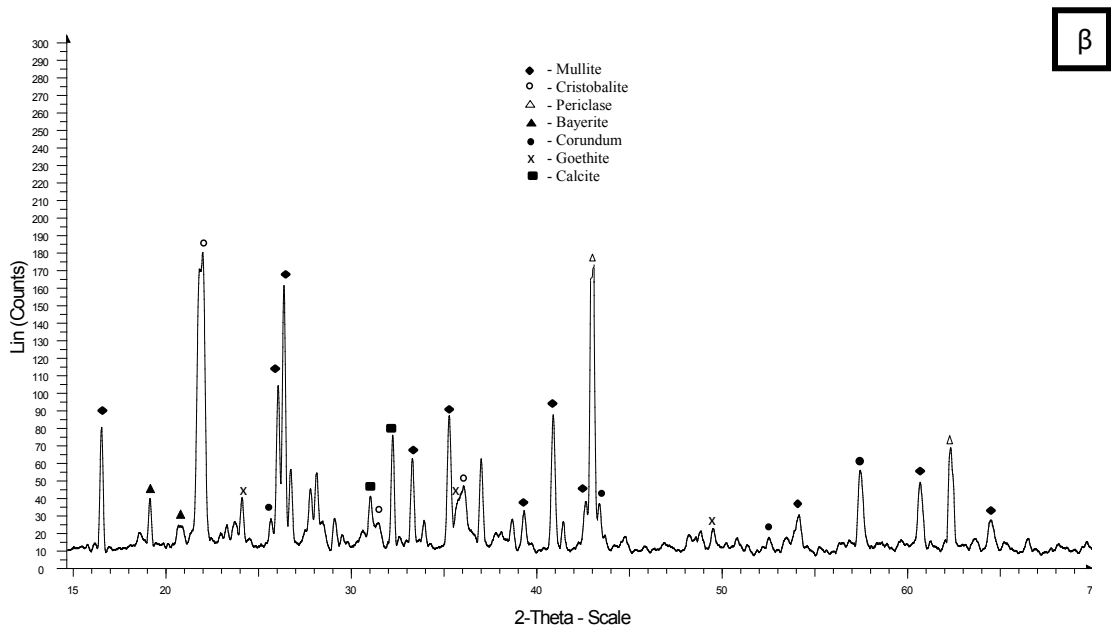
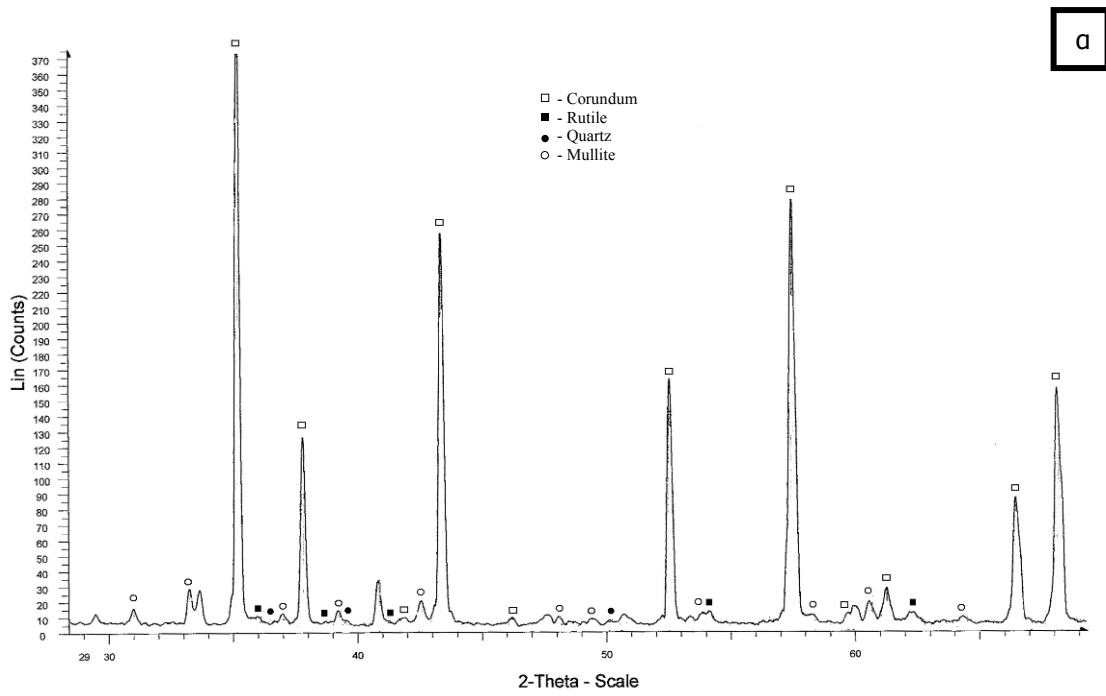


Εικόνα 2.2 α. Ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΐδης και β. Αλουμινούχο τσιμέντο.

Πίνακας 2.3 Χημική σύσταση αλουμινούχου τσιμέντου.

Πρώτη ύλη	Περιεχόμενο %					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
Αλουμινούχο τσιμέντο	39,4	4	1	16,4	38,4	1,9

Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών μετά από μελέτη με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).



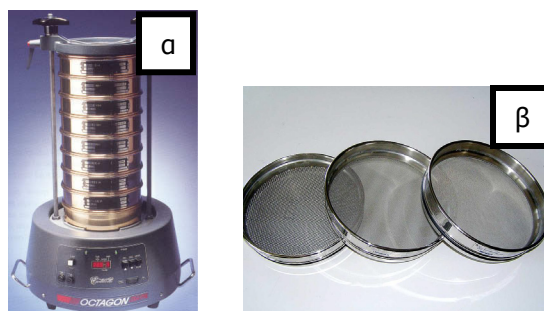
Σχήμα 2.2 Αποτυπώσεις περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), α. για την πρώτη ύλη του βωξίτη και β. για την πρώτη ύλη του σαμμότ.

Παρατηρείται ότι για το βωξίτη η κυρίαρχη φάση είναι το α-κορούνδιο, ένα ορυκτό οξειδίο το οποίο εμφανίζει μεγάλη σκληρότητα και είναι ιδιαίτερα σταθερό σε θερμοκρασιακές μεταβολές [84]. Το κορούνδιο αποκτά αυτή την κρυσταλλική δομή μετά από τη διάσπαση συνήθως του γκιψίτη, $\text{Al}(\text{OH})_3$, και του βοεμίτη, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, ορυκτά που περιέχονται στην πρώτη ύλη του βωξίτη πριν αυτός υποστεί την πρώτη θερμική κατεργασία, μετά την παραλαβή του από το αντίστοιχο πέτρωμα. Ο χαλαζίας (SiO_2), ο οποίος περιέχεται στο βωξίτη αποτελείται από ιόντα πολύ ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ τους και γι' αυτό χαρακτηρίζεται από μεγάλη σκληρότητα. Το ρουτίλιο (TiO_2) που ταυτοποιήθηκε μπορεί να αντιστοιχεί σε πρωτογενές ρουτίλιο ή εν μέρει και σε ρουτύλιο το οποίο έχει προέλθει από διάσπαση του ανατάση [78]. Ο μουλλίτης ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) προκύπτει μετά από ένωση οξειδίων του πυριτίου και του αργιλίου [85] και αναπτύσσεται σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ θεωρείται ως συνδεδετικό μέσο για τα περισσότερα πυρίμαχα και έχει υψηλό σημείο τήξης, πολύ χαμηλή θερμική διαστολή, καθώς επίσης και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα [86]. Επίσης, ο μουλλίτης χαρακτηρίζεται από χημική και θερμική σταθερότητα και μεγάλη χημική ανθεκτικότητα [6].

Ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο οποίος συναντάται μόνο στην πρώτη ύλη του σαμμότ αποτελεί είτε πρωτογενή αιματίτη που υπάρχει στην πρώτη ύλη είτε και αιματίτη που έχει προκύψει από διάσπαση του γκαιτίτη ($\text{FeO}(\text{OH})$) [87]. Στην πρώτη ύλη του σαμμότ συναντάται επίσης, εκτός από το κορούνδιο και τον κριστοβαλίτη (SiO_2), το περικόλαστο (MgO). Το περικόλαστο σε υψηλότερες θερμοκρασίες μετατρέπεται σε σπινέλιο ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) του οποίου η στοιχειομετρική σύσταση είναι συνήθως 71.7% Al_2O_3 και 28.3% MgO [88]. Ο σπινέλιος χαρακτηρίζεται από θερμική σταθερότητα, καθώς και αυξημένες φυσικές ιδιότητες, όπως αντοχή σε θραύση και σκληρότητα [88, 89].

2.3.2 Κοκκομετρία πρώτων υλών

Για την επιλογή κλασμάτων διαφορετικής κοκκομετρίας χρησιμοποιήθηκαν ειδικά εργαστηριακά κόσκινα του οίκου FRITSCH GmbH, καθώς και τάρακτρο, του οίκου Endecotts. Ως προς τις εξεταζόμενες κοκκομετρίες πραγματοποιήθηκε διαφοροποίηση των κλασμάτων του βωξίτη και αυτών του σαμμότ. Ως προς τα κλάσματα του βωξίτη χρησιμοποιήθηκαν κόσκινα των 90, 100, 200 και 315 μm , ενώ για τα κλάσματα του σαμμότ κόσκινα των 200, 315 και 400 μm .



Εικόνα 2.3 α. Τάρακτρο (Endecotts, Octagon Test Sieve Shaker, UK) και β. Κόσκινα διαφορετικής διαμέτρου οπών (FRITSCH GmbH, laboratory sieves, Germany).

2.3.3 Ανάμιξη πρώτων υλών

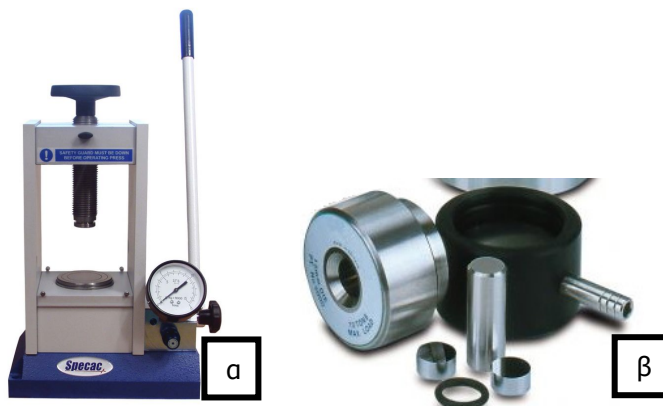
Για την ανάμιξη των πρώτων υλών χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακός αναδευτήρας ο οποίος εξασφάλισε την ομοιόμορφη ανάδευση του μίγματος και την ομοιογενή κατανομή του συνδέτη μεταξύ των κόκκων του βωξίτη και του σαμμότ, αντίστοιχα. Η ανάδευση πραγματοποιήθηκε εντός δοχείου και διήρκησε 15 λεπτά για κάθε δείγμα.



Εικόνα 2.4 Μηχανικός αναδευτήρας, Heidolph, RZR 2041, Germany.

2.3.4 Μορφοποίηση δειγμάτων

Μετά την ανάμιξη των πρώτων υλών και του συνδέτη τα υλικά μορφοποιήθηκαν σε χειροκίνητη υδραυλική πρέσσα της εταιρίας Specac, με χρήση μήτρας διαμέτρου 13 mm, απ' όπου τα δοκίμια είχαν τελικό ύψος 14 mm.

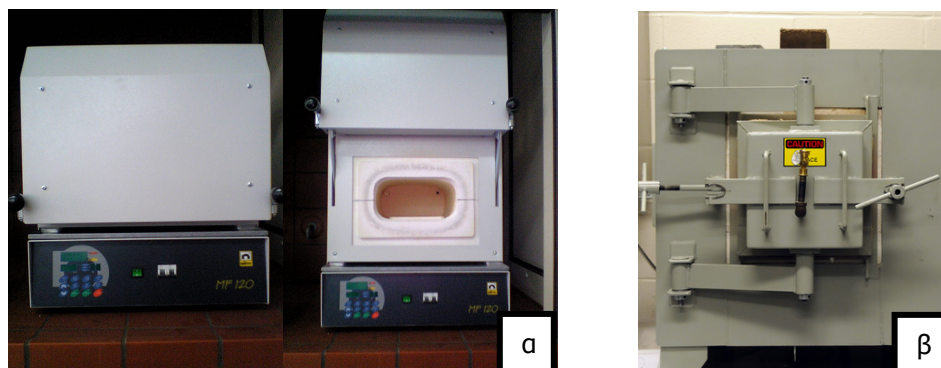


Εικόνα 2.5 α. Χειροκίνητη υδραυλική πρέσσα, 25 tn (Specac, UK), β. Κυλινδρική μήτρα (Specac, Evacuatable Pellet Dies, 13 mm, UK).

2.3.5 Έψηση δειγμάτων

Σημαντικό κομμάτι της παρασκευής των δειγμάτων αποτελεί η έψησή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Για την έψηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε φούρνος της εταιρίας NÜVE (MF 120) για την έψηση στις θερμοκρασίες έως 1200°C, ενώ φούρνος LECO για

την έψηση σε θερμοκρασίες 1300 και 1400°C. Ο ρυθμός θέρμανσης ορίστηκε στους 10°C/min.








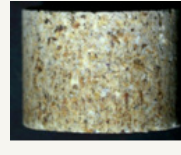
Εικόνα 2.6 Ηλεκτρικές κάμνοι υψηλών θερμοκρασιών α. Muffle Furnace, MF 120, NÜVE, Turkey και β. LECO, model no. 542-500, USA.

Συγκεκριμένα, για τα δείγματα με πρώτη ύλη το βωξίτη επιλέχθηκαν θερμοκρασίες των 1100, 1200, 1300 και 1400°C, ενώ για το σαμμότ επιλέχθηκαν χαμηλότερες θερμοκρασίες, λόγω του χαμηλότερου σημείου τήξης των επιμέρους συστατικών του, και ειδικότερα 1100, 1150 και 1200°C.

2.3.6 Πειραματικός Σχεδιασμός

Παρασκευάστηκαν διαφορετικοί τύποι πυρίμαχων, οι οποίοι προκύπτουν από την ανάμιξη των δύο διαφορετικών πρώτων υλών με τον αλουμινούχο συνδέτη και της πρώτης ύλης του βωξίτη με τη ρητίνη, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4 Μορφοποιημένα δείγματα με πρώτες ύλες βωξίτη και αλουμινούχο συνδέτη, βωξίτη και ρητίνη και σαμμότ και αλουμινούχο συνδέτη, πριν και μετά την έψησή τους.

ΔΟΚΙΜΙΑ	Βωξίτης + ρητίνη	Βωξίτης + αλουμινούχος συνδέτης	Σαμμότ + αλουμινούχος συνδέτης
Πριν την έψηση			
Μετά από την έψηση			

Αρχικώς, επιλέχθηκαν οι συνθήκες οι οποίες επηρεάζουν τη συμπεριφορά των πυρίμαχων και συγκεκριμένα η κοκκομετρία, η περιεκτικότητα σε συνδέτη, η πίεση μορφοποίησης και η θερμοκρασία έψησης και κρίθηκε απαραίτητο να εξετασθούν. Στη συνέχεια με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα ορίστηκε το κατάλληλο εύρος τιμών που θα μελετηθεί όσον αφορά στην κοκκομετρία [39, 54, 90-93], την περιεκτικότητα σε ρητίνη [94, 95], την περιεκτικότητα σε νερό [2, 17, 95], την πίεση μορφοποίησης [48, 96] και τη θερμοκρασία έψησης [47, 97]. Αναλυτικά όλες οι συνθήκες παραγωγής συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα. Σημειώνεται ότι παρασκευάσθηκαν όλοι οι συνδυασμοί των συνθηκών, με τρεις ανεξάρτητες επαναλήψεις, ώστε να μελετηθεί η επίδραση τους στις τελικές ιδιότητες των πυρίμαχων υλικών.

Πίνακας 2.5 Συνθήκες παρασκευής τελικών πυρίμαχων προϊόντων.

ΒΩΞΙΤΗΣ + Αλουμινούχο τσιμέντο		ΣΥΝΘΗΚΕΣ			
Κοκκομετρία (<i>g</i>, μm)	<90	<100	<200	<315	–
Περιεκτικότητα σε νερό (<i>w</i>, %)	0	5	10	15	20
Πίεση μορφοποίησης (<i>P</i>, MPa)	60	100	200	300	400
Θερμοκρασία έψησης (<i>T</i>, °C)	1100	1200	1300	1400	–

ΒΩΞΙΤΗΣ + Ρητίνη		ΣΥΝΘΗΚΕΣ			
Κοκκομετρία (<i>g</i>, μm)	<90	<100	<200	<315	–
Περιεκτικότητα σε ρητίνη(<i>r</i>, %)	0	1,5	3	6	10
Πίεση μορφοποίησης (<i>P</i>, MPa)	60	100	200	300	400
Θερμοκρασία έψησης (<i>T</i>, °C)	1100	1200	1300	1400	–

ΣΑΜΜΟΤ+ Αλουμινούχο τσιμέντο		ΣΥΝΘΗΚΕΣ		
Κοκκομετρία (<i>g</i>, μm)	100-200	200-315	315-400	
Περιεκτικότητα σε νερό (<i>w</i>, %)	10	15	20	
Πίεση μορφοποίησης (<i>P</i>, MPa)	100	200	300	
Θερμοκρασία έψησης (<i>T</i>, °C)	1100	1150	1200	

2.3.7 Πειραματική διαδικασία

Όσον αφορά στον υπολογισμό των δομικών ιδιοτήτων η φαινόμενη πυκνότητα των δειγμάτων υπολογίζεται ως ο μέσος όρος τριών πειραμάτων με μέτρηση των διαστάσεων των δειγμάτων και υπολογίστηκε βάσει του τύπου:

$$\rho_{app} = \frac{m_t}{V_t} = \frac{4m_t}{\pi d^2 H}$$

όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.2.1.

Η μάζα των δειγμάτων (m_t) υπολογίστηκε μέσω ηλεκτρονικού ζυγού με ακρίβεια 10^{-4} g. Για τον υπολογισμό της πραγματικής πυκνότητας χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$\rho_t = \frac{m_t}{V_p}$$

όπου ο πραγματικός όγκος (V_p) υπολογίστηκε με χρήση στερεοπυκνόμετρου Quantachrome με ακρίβεια 0,001 mL. Για τη χρήση του στερεοπυκνόμετρου χρησιμοποιήθηκε αέριο ήλιο, το οποίο έχει τη δυνατότητα μεγάλης διείσδυσης εντός των ανοιχτών πόρων του υλικού, για τον καλύτερο προσδιορισμό της πραγματικής πυκνότητας.



Εικόνα 2.7 Στερεοπυκνόμετρο (Quantachrome, Helium multipycnometer, USA).

Επίσης, το ολικό πορώδες (Φ) των δειγμάτων προσδιορίστηκε με βάση τη φαινόμενη (ρ_{app}) και την πραγματική πυκνότητά τους (ρ_t), ως εξής:

$$\Phi = \frac{\rho_t - \rho_{app}}{\rho_t} = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_t}$$

Τέλος, η συρρίκνωση καθορίστηκε ως το ποσοστό του όγκου των δειγμάτων πριν και μετά την έψηση, με χρήση της σχέσης:

$$S\% = \frac{V_f - V_i}{V_i} * 100\%$$

όπου V_i και V_f είναι ο όγκος των δειγμάτων πριν και μετά την έψηση, αντιστοίχως.

2.4 Μαθηματικό πρότυπο

Μετά την εξέταση σειράς μαθηματικών προτύπων [17-20] επιλέχθηκαν εκείνα τα οποία προσαρμόζονται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα και είναι εύχρηστα, όπως φαίνεται στον ακόλουθο Πίνακα.

Πίνακας 2.6 Γενική μορφή των επιλεγμένων προτύπων των δομικών ιδιοτήτων.

Παράμετροι		
ρ_{app}	φαινόμενη πυκνότητα	(g/cm ³)
ρ_t	πραγματική πυκνότητα	(g/cm ³)
Φ	πορώδες	(%)
S	ποσοστό συρρίκνωσης	(%)

Παραμετρικές εξισώσεις		
$\rho_{app} = \rho_{0,1} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{a_{g1}} * \left(\frac{100-r}{100-r_0}\right)^{a_{r1}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{a_{p1}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a_{T1}}$		(2.5)
$\rho_{app} = \rho_{0,2} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{a_{g2}} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{a_{w2}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{a_{p2}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a_{T2}}$		(2.6)
$\Phi = \left(1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_t}\right) * 100\%$		(2.7)
$S = S_{0,3} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{a_{g3}} * \left(\frac{100-r}{100-r_0}\right)^{a_{r3}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{a_{p3}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a_{T3}}$		(2.8)
$S = S_{0,4} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{a_{g4}} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{a_{w4}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{a_{p4}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a_{T4}}$		(2.9)

Συνθήκες παραγωγής που επιδρούν στις δομικές ιδιότητες		
g	κοκκομετρία	(μ m)
r	περιεχόμενη ρητίνη	(%)
w	περιεχόμενο νερό	(%)
P	πίεση μορφοποίησης	(MPa)
T	θερμοκρασία έψησης	($^{\circ}$ C)

Η επίδραση των χαρακτηριστικών της διεργασίας στη φαινόμενη πυκνότητα (ρ_{app}) ορίστηκε μέσω ενός εκθετικού προτύπου, μέσω της Εξίσωσης (2.5) για τα ρητινοδεμένα πυρίμαχα και της Εξίσωσης (2.6) για τα παραδοσιακά. Στα προαναφερθέντα πρότυπα ρ_0 είναι ένας πολλαπλασιαστικός παράγοντας, ενώ a_g , a_r and a_T είναι οι εκθέτες που αφορούν στην κοκκομετρία, την πίεση μορφοποίησης και τη θερμοκρασία έψησης, αντίστοιχα. Επίσης, ο εκθέτης a_r αναφέρεται στην περιεχόμενη ρητίνη, ενώ ο εκθέτης a_w στο περιεχόμενο νερό.

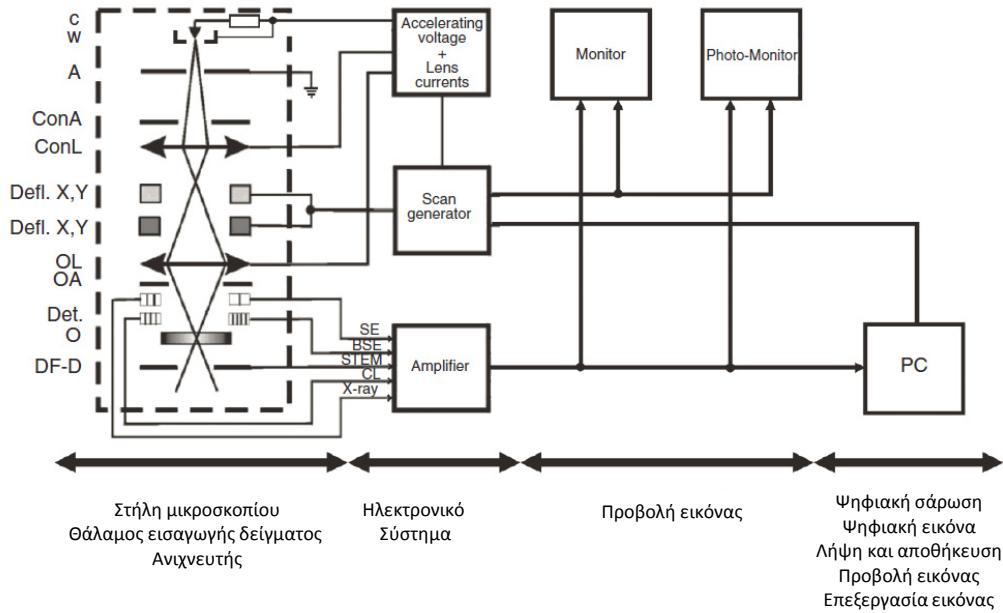
Αναμένεται ότι όλες οι παράμετροι της διεργασίας δεν επηρεάζουν στον ίδιο βαθμό τη φαινόμενη πυκνότητα των προϊόντων, κάτι που μπορεί να αποδειχθεί εφαρμόζοντας ανάλυση παλινδρόμησης. Οι τιμές των εκτιμώμενων παραμέτρων καθορίζονται προσαρμόζοντας το προτεινόμενο πρότυπο στα πειραματικά δεδομένα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί ελαχιστοποιώντας το ακόλουθο άθροισμα των τετραγώνων:

$$S_{tot} = \left[\sum_{i=1}^N (\rho_{app} - \rho_{app}^*)^2 / (N - n) \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

όπου, ρ_{app} και ρ_{app}^* είναι η πειραματική και η εκτιμώμενη τιμή της φαινόμενης πυκνότητας, αντίστοιχα, N είναι ο αριθμός των πειραματικών σημείων και n ο αριθμός των εκτιμώμενων παραμέτρων. Μετά την ανάλυση παλινδρόμησης, και οι πέντε παράμετροι (ρ_{or} , a_{gr} , a_{Ti} , a_{Pr} , a_T ή ρ_{or} , a_{gr} , a_{Wt} , a_{Pr} , a_T , αντίστοιχα) μπορούν να εξαχθούν ταυτόχρονα. Όμως, είναι πιθανό όλες οι παράμετροι να μην επηρεάζουν το άθροισμα των τετραγώνων (S_{tot}) στον ίδιο βαθμό. Με σκοπό να γίνει η επιλογή των παραμέτρων που είναι σημαντικές για την πρόβλεψη των δομικών ιδιοτήτων εφαρμόστηκε η ακόλουθη διαδικασία. Καταρχάς, εκτιμήθηκε το ελάχιστο άθροισμα των τετραγώνων και για τις πέντε παραμέτρους. Στη συνέχεια, παραλείποντας μία παράμετρο κάθε φορά, υπολογίστηκε η ρ_{app} για όλους τους συνδυασμούς των υπόλοιπων τεσσάρων παραμέτρων. Έτσι, η παράμετρος που επιλέγεται να απαλειφθεί είναι εκείνη που η παράληψή της οδηγεί στο ελάχιστο άθροισμα των τετραγώνων. Συνεχίζοντας τη συγκεκριμένη διαδικασία, υπολογίζεται το ελάχιστο άθροισμα των τετραγώνων για 4, 3, 2 και 1 παραμέτρους, αντίστοιχα. Όμως, συγκρίνοντας τις τιμές του αθροίσματος των τετραγώνων που προκύπτουν από τη μείωση του αριθμού των παραμέτρων, πρέπει να υπάρχει ένα βέλτιστο, το οποίο οδηγεί σε μία αποδεκτή ακρίβεια [98-101]. Τα αποτελέσματα επιπρόσθετα επιβεβαιώθηκαν και με χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Statistica 7.0, για την εξαγωγή και του συντελεστή προσαρμογής R^2 .

2.5 Χαρακτηρισμός της δομής (Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με άτομα στην επιφάνεια ενός στερεού, σε περιβάλλον κενού [102]. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με δυναμικά από 5 έως και δεκάδες kV και η δέσμη τους σαρώνει την επιφάνεια του υπό εξέταση δοκιμίου μέσω συστημάτων ηλεκτροστατικής εκτροπής. Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται μια χαρακτηριστική διάταξη SEM.



Σχήμα 2.3 Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης [102].

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που υπάρχει ενδιαφέρον για τη γεωμετρία και τη σύσταση της μικροδομής. Παράλληλα, προσφέρεται η δυνατότητα πραγματοποίησης ποσοτικών αναλύσεων με γεωμετρικές λεπτομέρειες και υπάρχει επίσης δυνατότητα διάκρισης φάσεων. Η διάβρωση και οι επιφανειακές ατέλειες μελετώνται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπως θα παρουσιαστούν στο Κεφάλαιο 4, που αφορά στα πειράματα θερμικού αιφνιδιασμού (Παράγραφος 4.5.5).

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την παρατήρηση της μικροδομής των παραγόμενων προϊόντων ήταν της εταιρίας FEI, (Quanta 200 ,2004, OR, USA). Τα πυρίμαχα δείγματα επιχρυσώθηκαν για 90 sec, με χρήση επιμεταλλωτή SC7620 Mini Sputter Coater (Quorum Technologies). Τα βωξίτικα δείγματα παρατηρήθηκαν υπό 20 keV, ενώ τα προϊόντα από σαμμότ με 25kV.



Εικόνα 2.8 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (FEI, Quanta 200 ,2004, OR, USA).



Εικόνα 2.9 Επιμεταλλωτής SC7620 Mini Sputter Coater (Quorum Technologies, West Sussex, UK).

Πίνακας 2.7 Εφαρμογές ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε δείγματα της επιστήμη των υλικών [102].

Υλικό	Πληροφορίες
Κεραμικά, Ορυκτά, Ύαλοι	Στην επιφάνεια του δείγματος: Τοπογραφία (τρισεδιάστατη), μικρο-τραχύτητα, ρωγμές, σημεία θραύσης, μέγεθος και σχήμα κόκκων, πόρους, ταυτοποίηση, μέγεθος και σχήμα μικρών σωματιδίων, στοιχειακή ανάλυση.
	Στο εσωτερικό του δείγματος: Δομή κόκκων και φάσεων, τρισεδιάστατη δομή και μικροδομή, ρωγμές, εγκλεισμένο υλικό, πόρους, στοιχειακή ανάλυση.

2.6 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

2.6.1 Επίδραση των συνθηκών παραγωγής στην πραγματική πυκνότητα

Η πραγματική πυκνότητα των πυρίμαχων προϊόντων, βρέθηκε ότι παραμένει σταθερή και είναι ίση με την πυκνότητα του στερεού υλικού, τόσο για τα ρητινοδεμένα όσο και για τα παραδοσιακά πυρίμαχα, γεγονός που σημαίνει ότι δεν επηρεάζεται από τις συνθήκες παρασκευής. Οι πραγματικές πυκνότητες των τριών υλικών συνοψίζονται στον Πίνακα 2.8.

Πίνακας 2.8 Μέση πραγματική πυκνότητα.

Υλικό	Βωξίτης + Ρητίνη	Βωξίτης + Αλουμινούχος Συνδέτης	Σαμμότ + Αλουμινούχος Συνδέτης
Πραγματική Πυκνότητα (g/cm ³)	3,691	3,678	2,997

2.6.2 Επίδραση των συνθηκών παραγωγής στη φαινόμενη πυκνότητα και το πορώδες

Το εκθετικό μοντέλο, το οποίο προσαρμόζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.9.

Πίνακας 2.9 Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης που αφορά στη φαινόμενη πυκνότητα.

Μαθηματικά Πρότυπα					
Βωξίτης + Ρητίνη					
$\rho_{app} = \rho_{0,1b} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{a_{g1b}} * \left(\frac{100-r}{100-r_0}\right)^{a_{r1b}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{a_{p1b}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a_{T1b}}$				Όπου $g_0 = 174 \mu\text{m}$, $r_0 = 4,2\%$, $P_0 = 208 \text{ MPa}$, $T_0 = 1246^\circ\text{C}$	
Σταθερές					
$\rho_{0,1b}$	a_{g1b}	a_{r1b}	a_{p1b}	a_{T1b}	R^2 0,85
2,402	0,031	-0,084	0,070	0,275	
±0,003	±0,002	±0,003	±0,002	±0,014	
Βωξίτης + Αλουμινούχος συνδέτης					
$\rho_{app} = \rho_{0,2b} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{a_{g2b}} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{a_{w2b}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{a_{p2b}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a_{T2b}}$				Όπου $g_0 = 175 \mu\text{m}$, $w_0 = 9,9\%$, $P_0 = 205 \text{ MPa}$, $T_0 = 1240^\circ\text{C}$	
Σταθερές					
$\rho_{0,2b}$	a_{g2b}	a_{w2b}	a_{p2b}	a_{T2b}	R^2 0,78
2,485	0,032	-0,223	0,059	0,586	
±0,005	±0,004	±0,026	±0,003	±0,025	
Σαμμότ + Αλουμινούχος συνδέτης					
$\rho_{app} = \rho_{0,2c} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{a_{w2c}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{a_{p2c}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a_{T2c}}$				Όπου $w_0 = 11\%$, $P_0 = 185 \text{ MPa}$, $T_0 = 1153^\circ\text{C}$	
Σταθερές					
$\rho_{0,2c}$	a_{w2c}	a_{p2c}	a_{T2c}		R^2 0,75
1,955	-0,048	0,060	0,212		
±0,011	±0,005	±0,006	±0,048		

Η βέλτιστη τιμή των ελάχιστων τετραγώνων είναι εκείνη που περιλαμβάνει όλες τις παραμέτρους για τον βωξίτη, ενώ για το σαμμότ παραλείπεται η παράμετρος που αντιστοιχεί στην κοκκομετρία της πρώτης ύλης (a_g). Οι υπολογιζόμενες παράμετροι των μαθηματικών προτύπων συνοψίζονται στον Πίνακα 2.9.

Οι δείκτες 1b, 2b και 2c, αναφέρονται στα πυρίμαχα βωξίτη-ρητίνης, βωξίτη-αλουμινούχου συνδέτη και σαμμότ-αλουμινούχου συνδέτη, αντίστοιχα.

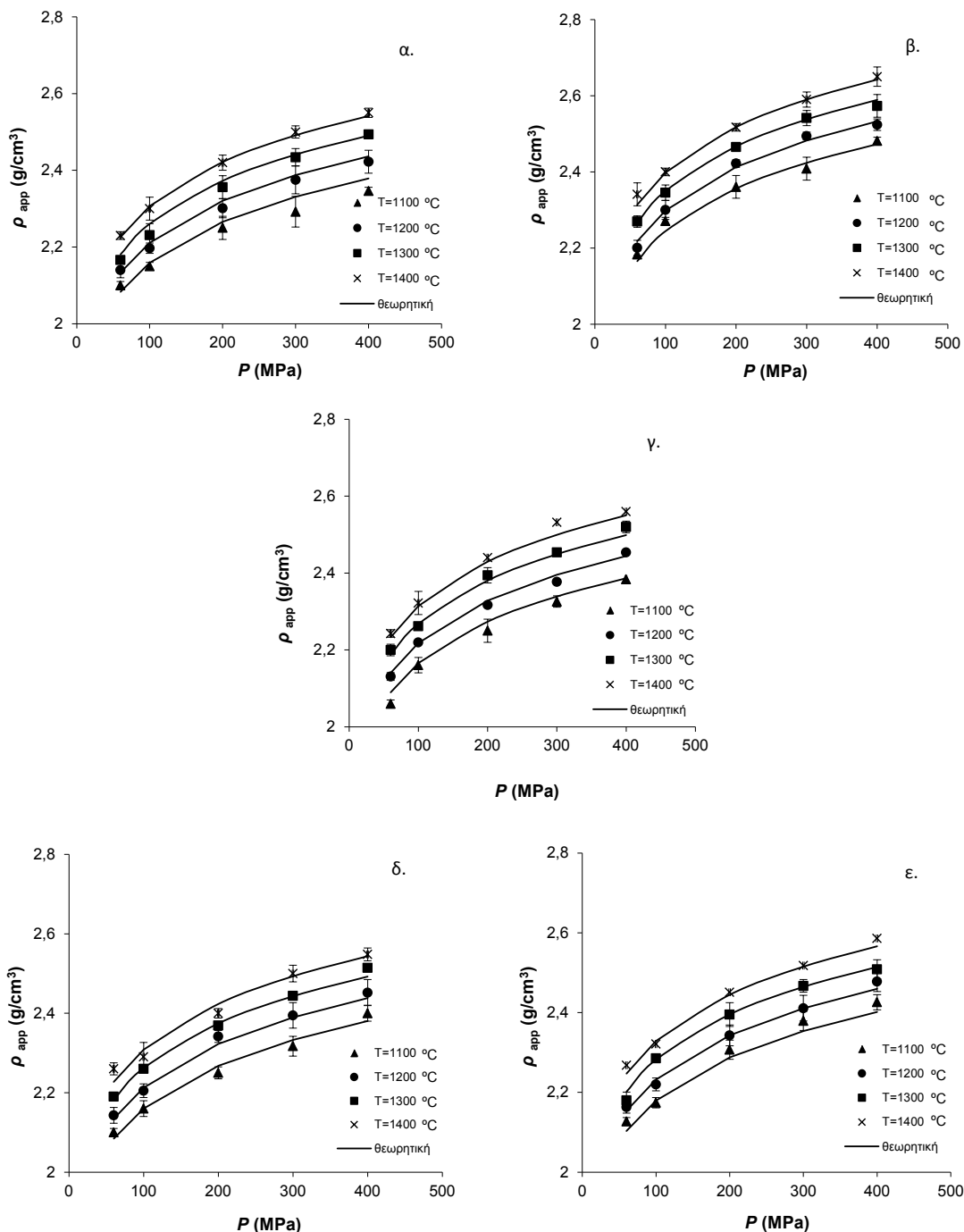
Για την εξαγωγή των διαγραμμάτων συναρτήσεως του πορώδους έγινε χρήση του ακόλουθου τύπου που εμπεριέχει τη φαινόμενη και την πραγματική πυκνότητα:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_t}$$

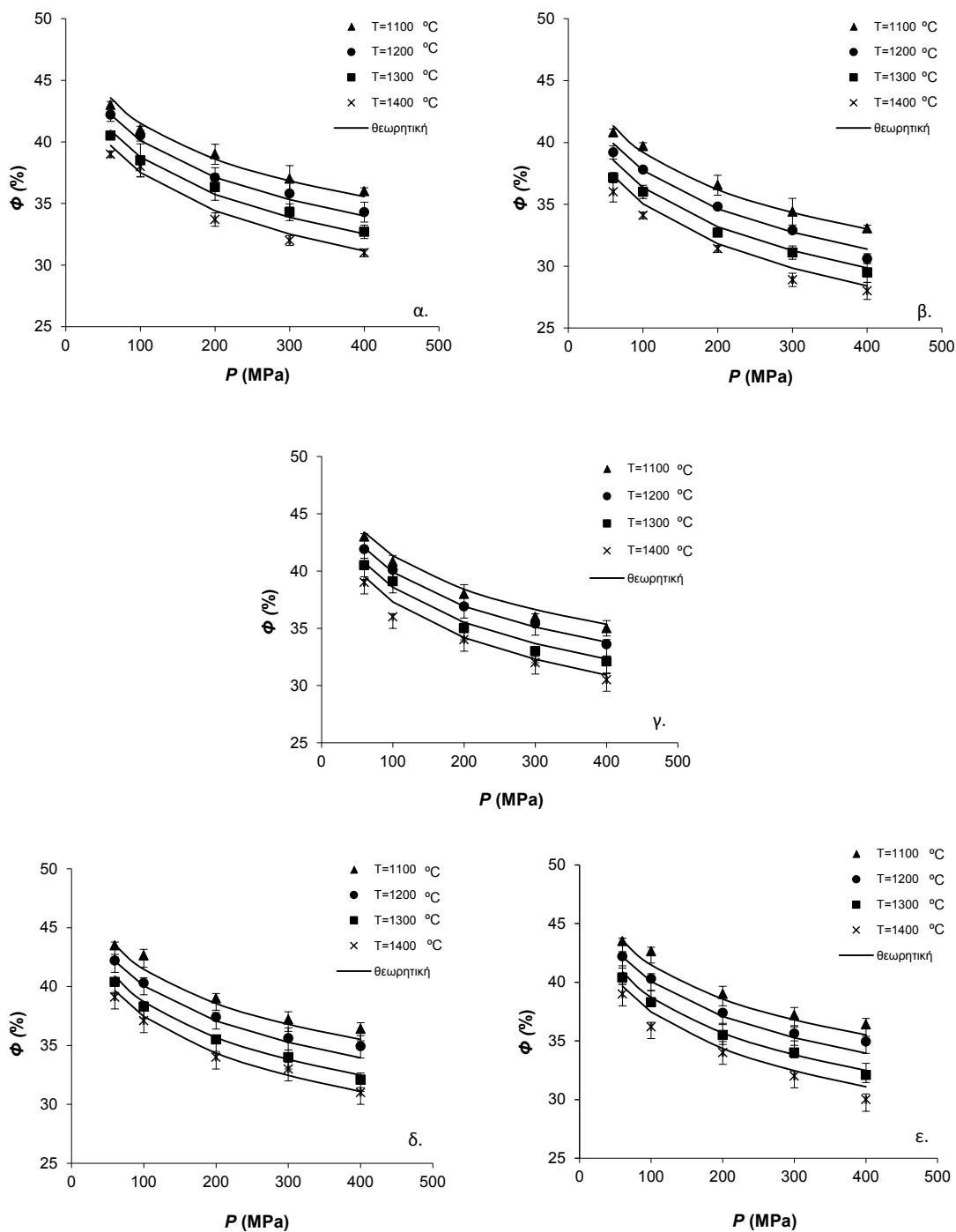
Έτσι, για τη φαινόμενη πυκνότητα αντικαθίσταται το μαθηματικό πρότυπο του Πίνακα 2.9 και για την πραγματική πυκνότητα η μέση πυκνότητα του υλικού.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά διαγράμματα της εξάρτησης των δομικών ιδιοτήτων από τις συνθήκες παρασκευής και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών.

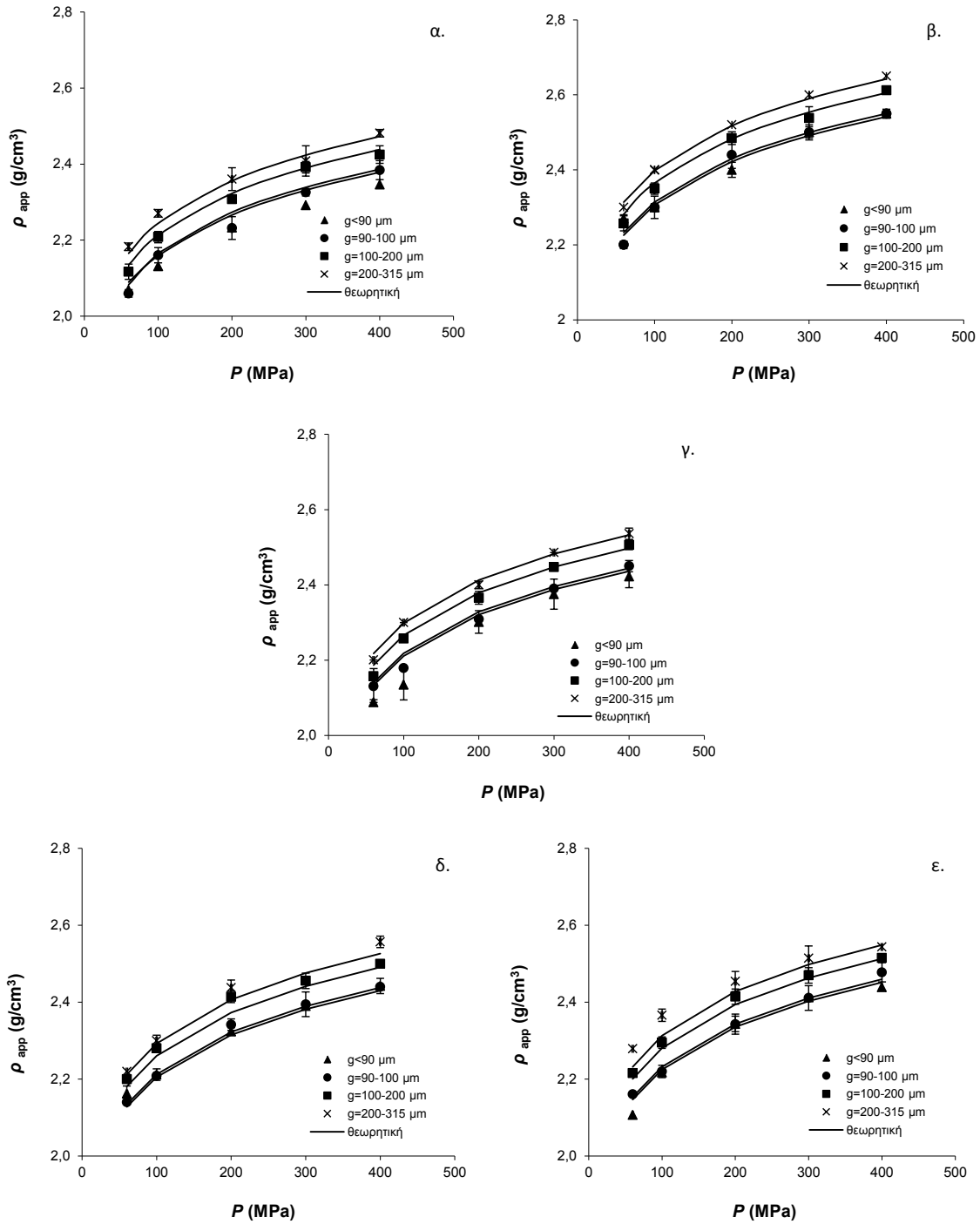
2.6.2.1 Βωξίτικα πυρίμαχα με συνδέτη ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΰδης.



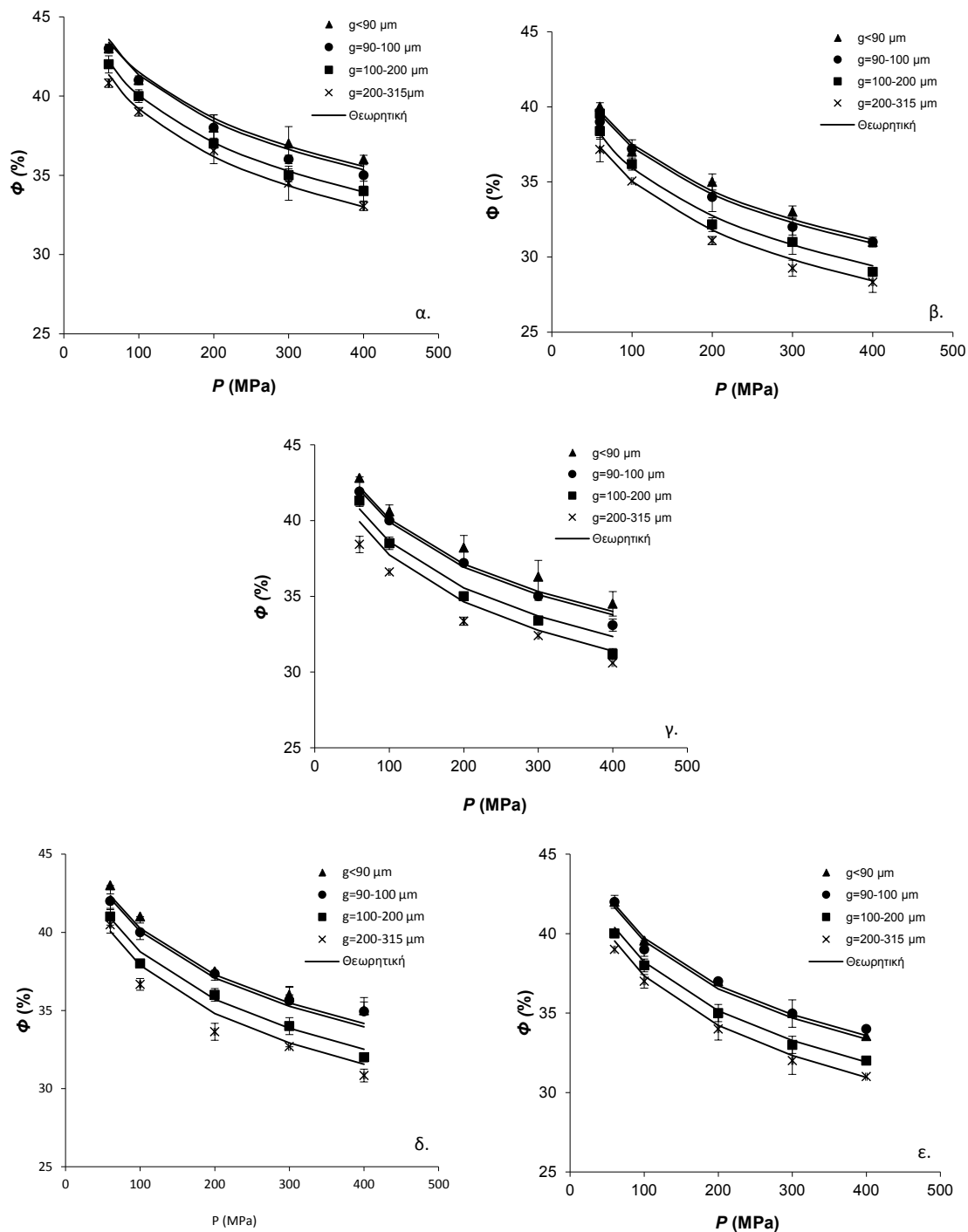
Σχήμα 2.4 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη φαινόμενη πυκνότητα βωξίτικών δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με: α. $g < 90\ \mu\text{m}$ και $r=3\%$, β. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $r=3\%$, γ. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $r=3\%$, δ. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $r=0\%$ και ε. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $r=10\%$.



Σχήμα 2.5 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στο πορώδες βωξιτικών δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με: α. $g < 90\ \mu\text{m}$ και $r=3\%$, β. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $r=3\%$, γ. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $r=3\%$, δ. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $r=0\%$ και ε. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $r=10\%$.



Σχήμα 2.6 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της κοκκομετρίας στη φαινόμενη πυκνότητα των βωξιτικών δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με: α. $T=1100^\circ\text{C}$ και $r=3\%$, β. $T=1400^\circ\text{C}$ και $r=3\%$, γ. $T=1200^\circ\text{C}$ και $r=3\%$, δ. $T=1200^\circ\text{C}$ και $r=0\%$ και ε. $T=1200^\circ\text{C}$ και $r=10\%$.



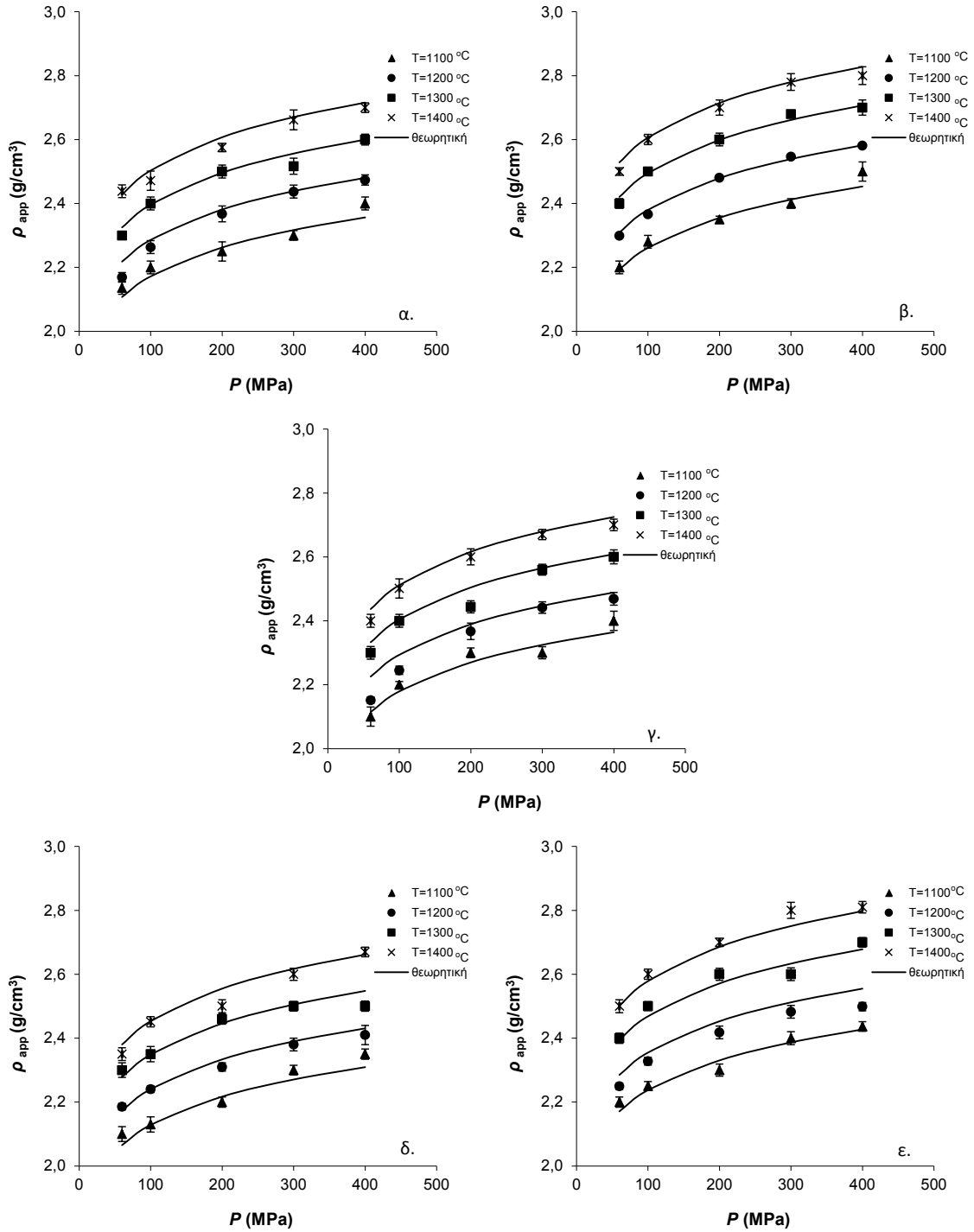
Σχήμα 2.7 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της κοκκομετρίας στο πορώδες βωξιτικών δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με: α. $T=1100^{\circ}\text{C}$ και $r=3\%$, β. $T=1400^{\circ}\text{C}$ και $r=3\%$, γ. $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $r=3\%$, δ. $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $r=0\%$ και ε. $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $r=10\%$.

Μετά την ανάλυση παλινδρόμησης παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση μορφοποίησης και η θερμοκρασία έψησης τόσο πυκνότερα είναι τα δείγματα (Σχήμα 2.4). Αντίθετα, το πορώδες φαίνεται να μειώνεται, σύμφωνα με το Σχήμα 2.5. Στο Σχήμα 2.6 και στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της κοκκομετρίας στη φαινόμενη πυκνότητα και το πορώδες, αντίστοιχα. Τα δείγματα παρουσιάζουν υψηλότερη πυκνότητα και συνεπώς μικρότερο πορώδες όταν η κοκκομετρία, η πίεση μορφοποίησης και η θερμοκρασία έψησης τους είναι υψηλότερη, γεγονός που συμφωνεί και με άλλες μελέτες [6, 48, 103]. Η περιεχόμενη ρητίνη φαίνεται να έχει μικρότερη επίδραση στις δομικές ιδιότητες αλλά γενικώς συμπεραίνεται ότι μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ρητίνη οδηγεί σε πυκνότερα δείγματα. Τα δύο συστήματα τα οποία εξασφαλίζουν τη διασύνδεση του υλικού στα ρητινοδεμένα πυρίμαχα είναι ο κεραμικός και ο οργανικός δεσμός. Καταρχάς, ο κεραμικός δεσμός αναπτύσσεται σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που εξηγεί την αύξηση της πυκνότητας των υλικών, με την αύξηση της θερμοκρασίας κι έτσι η φυσική και ορυκτολογική δομή καθορίζεται από το σχηματισμό του συγκεκριμένου δεσμού [1]. Από την άλλη, οι οργανικοί δεσμοί αποτελούν δεσμούς χαμηλών και μεσαίων θερμοκρασιών, οι οποίοι σχηματίζουν, μετά από την καύση της ρητίνης σε θερμοκρασίες από 350 έως 700°C, εναπομείναν άνθρακα εντός του πορώδους. Έτσι, βελτιώνεται η δομή των προϊόντων και η αντοχή τους σε διάβρωση και αυξάνεται η πυκνότητά τους [28, 47].

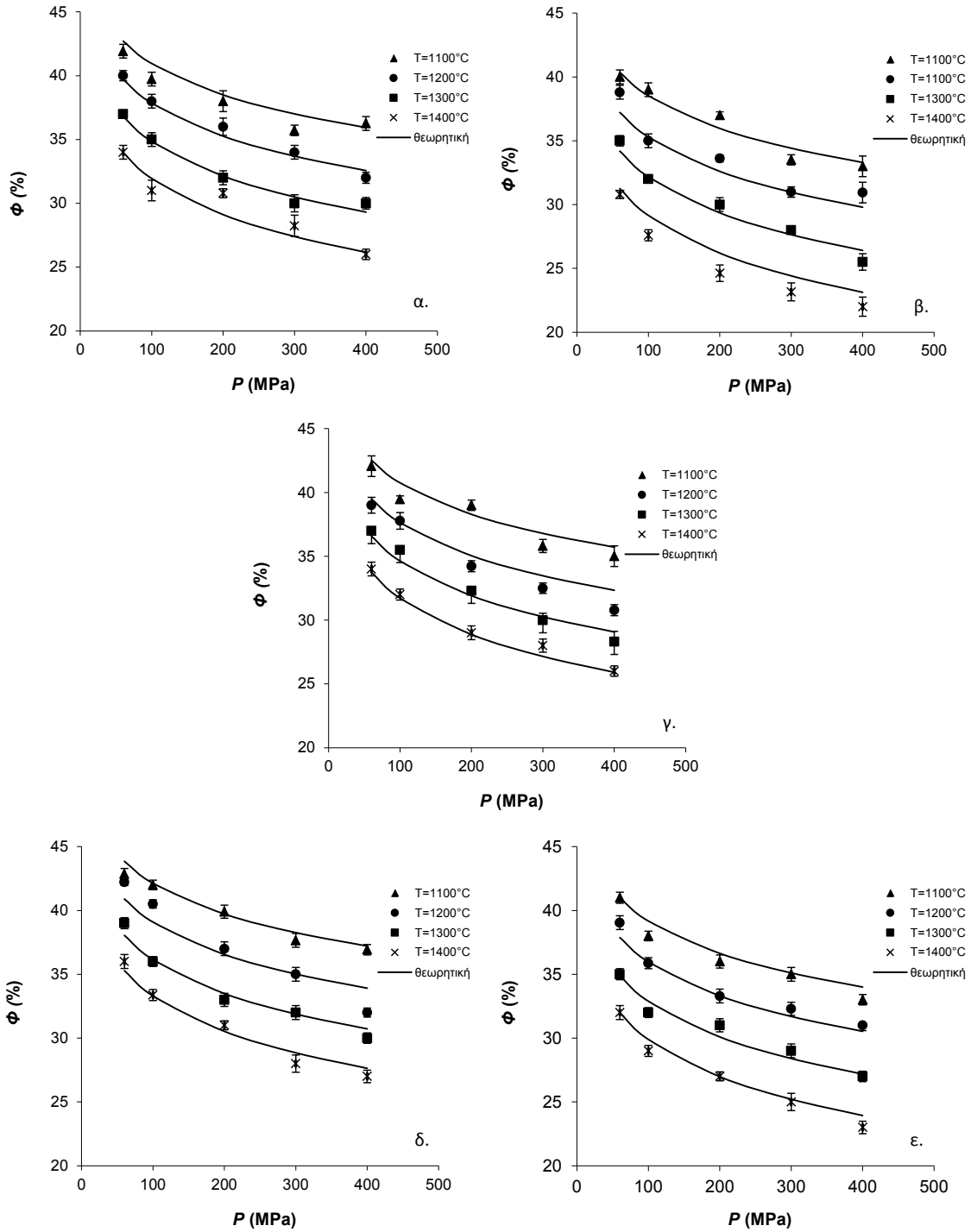
2.6.2.2 Βωξιτικά πυρίμαχα με χρήση αλουμινούχου συνδέτη και νερού

Όσον αφορά στα βωξιτικά παραδοσιακά πυρίμαχα, παρατηρήθηκε επίσης ότι μεγαλύτερη πίεση μορφοποίησης καθώς και αύξηση της θερμοκρασίας έψησης οδηγεί σε δοκίμια μεγαλύτερης φαινόμενης πυκνότητας και κατ' επέκταση μικρότερου πορώδους [48, 52, 104], όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό βρέθηκε ότι οδηγεί σε πυκνότερα δείγματα. Το αλουμινούχο τσιμέντο που χρησιμοποιείται αποτελείται από μίγμα αργιλικών ασβεστίων, το οποίο ενυδατώνεται παρουσία νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες και προκαλείται σκλήρυνση των υλικών [105, 106]. Σαν αποτέλεσμα, το πορώδες μειώνεται όταν αυξάνεται το περιεχόμενο νερό. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι αυξημένη κοκκομετρία οδηγεί σε μεγαλύτερη φαινόμενη πυκνότητα. Το τελευταίο αποτελεί μία ενδιαφέρουσα παρατήρηση καθώς μέχρι στιγμής είναι γνωστό ότι η λεπτόκοκκη πρώτη ύλη είναι εκείνη που εξασφαλίζει τη μείωση του πορώδους κατά την πυροσυσσωμάτωση [107]. Όμως, το φαινόμενο αυτό αντιστρέφεται καθώς η εξεταζόμενη πρώτη ύλη διαθέτει κοκκομετρία που αποτελείται από ένα μίγμα τόσο από χονδρόκοκκα όσο και από λεπτόκοκκα κλάσματα βωξίτη. Η κοκκομετρία αυτή επιτεύχθηκε με απλή κοσκίνιση της πρώτης ύλης και συγκέντρωση του υλικού που διέρχεται από κόσκινα 90, 100, 200 και 315 μm . Έτσι, συμπεραίνεται ότι για χαμηλές τιμές κοκκομετρίας η συνύπαρξη χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων πρώτων υλών υποβοηθούν τη μείωση του πορώδους και κατ' επέκταση την αύξηση της πυκνότητας, λόγω της καλύτερης διασύνδεσης των κόκκων.

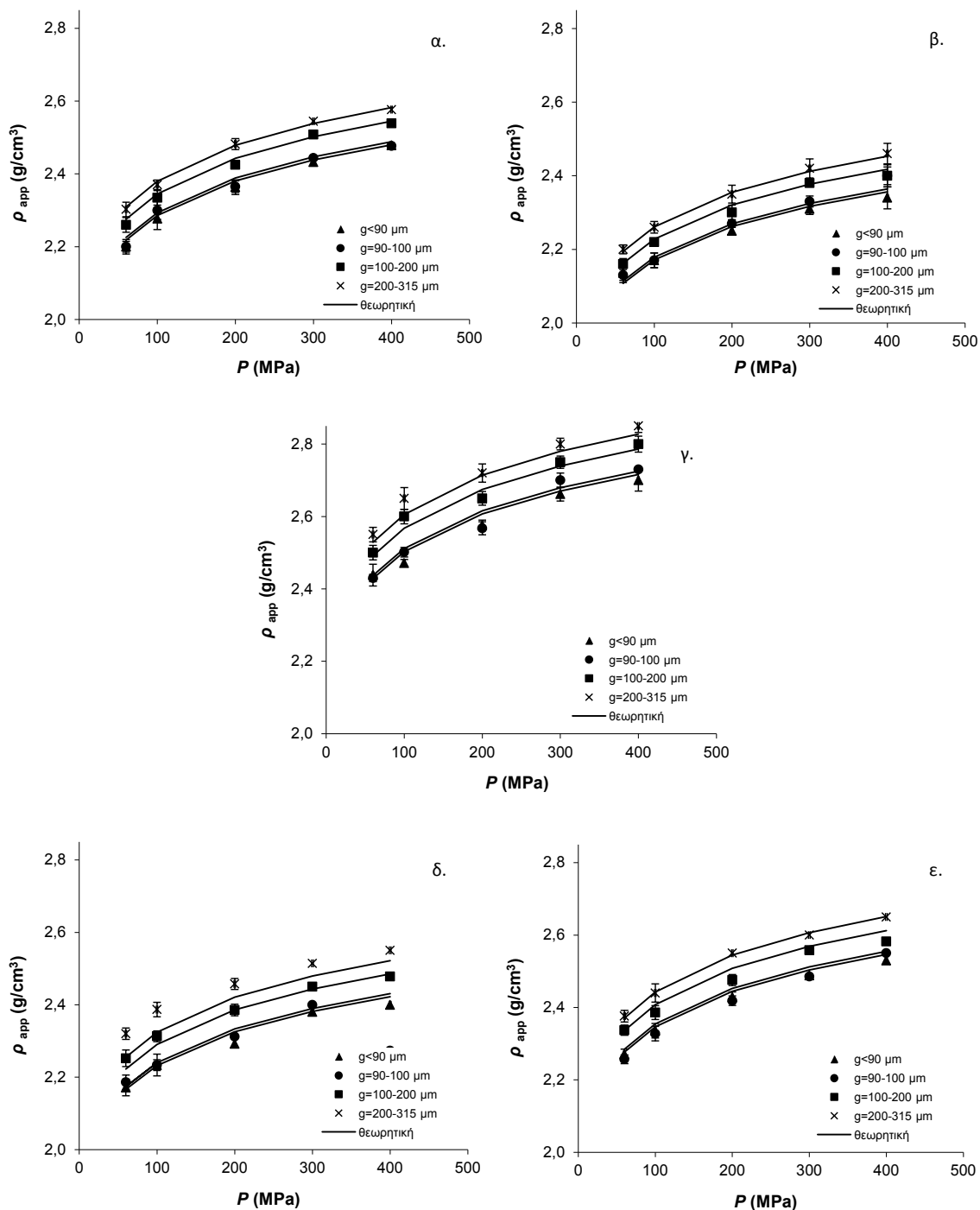
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που αφορούν στις μεταβολές του πορώδους και της πυκνότητας βωξιτικών πυρίμαχων με αλουμινούχο συνδέτη.



Σχήμα 2.8 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας στη φαινόμενη πυκνότητα των δειγμάτων με: α. $g < 90 \mu\text{m}$ και $w=10\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w=10\%$, γ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w=10\%$, δ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w=0\%$ και ε. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w=20\%$.

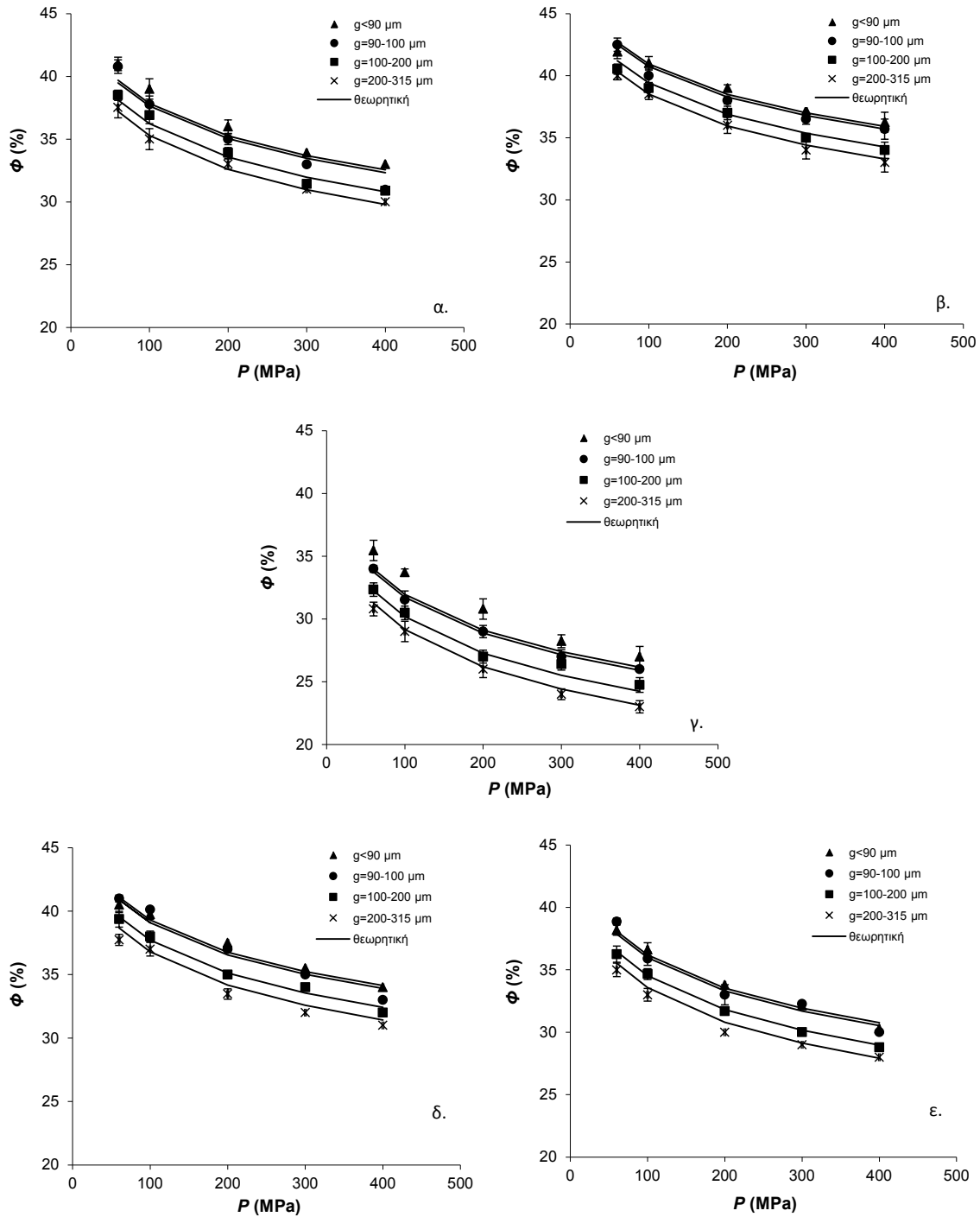


Σχήμα 2.9 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας στο πορώδες των δειγμάτων με: α. $g < 90 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, β. $200 < g < 315 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, γ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, δ. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 0\%$ και ε. $90 < g < 100 \mu\text{m}$ και $w = 20\%$.



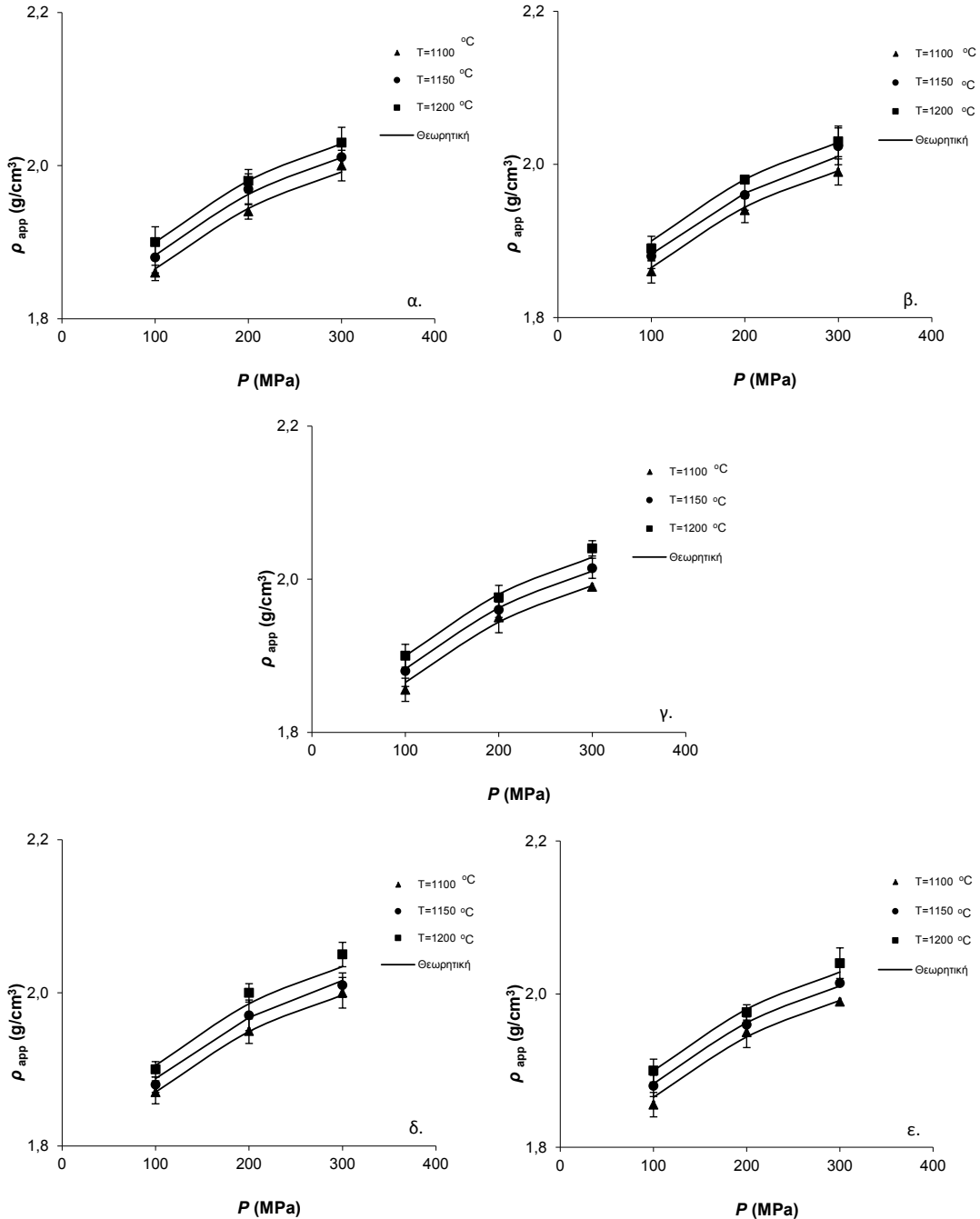
Σχήμα 2.10 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της κοκκομετρίας στη φαινόμενη πυκνότητα των δειγμάτων με: α. $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $w=10\%$, β. $T=1100^{\circ}\text{C}$ και $w=10\%$, γ. $T=1400^{\circ}\text{C}$ και $w=10\%$, δ. $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $w=0\%$ και ε. $T=1200^{\circ}\text{C}$ και $w=20\%$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2



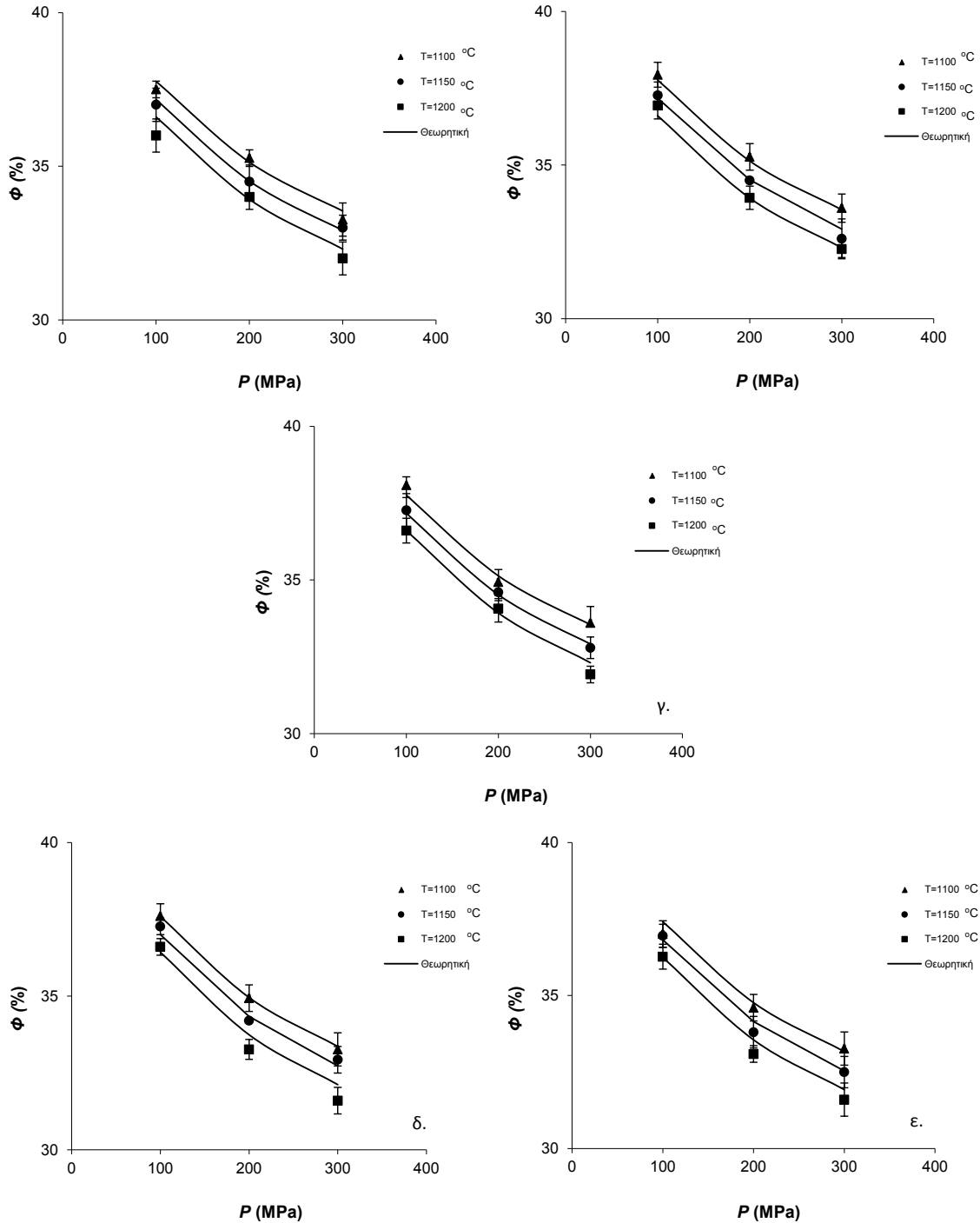
Σχήμα 2.11 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της κοκκομετρίας στο πορώδες των δειγμάτων με: α. $T=1200^\circ\text{C}$ και $w=10\%$, β. $T=1100^\circ\text{C}$ και $w=10\%$, γ. $T=1400^\circ\text{C}$ και $w=10\%$, δ. $T=1200^\circ\text{C}$ και $w=0\%$ και ε. $T=1200^\circ\text{C}$ και $w=20\%$.

2.6.2.3 Πυρίμαχα με πρώτη ύλη σαμμότ και αλουμινούχο συνδέτη και νερό



Σχήμα 2.12 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας στη φαινόμενη πυκνότητα των δειγμάτων με: α. $100 < g < 200\ \mu\text{m}$ και $w=10\%$, β. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w=10\%$, γ. $315 < g < 400\ \mu\text{m}$ και $w=10\%$, δ. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w=15\%$ και ε. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w=20\%$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

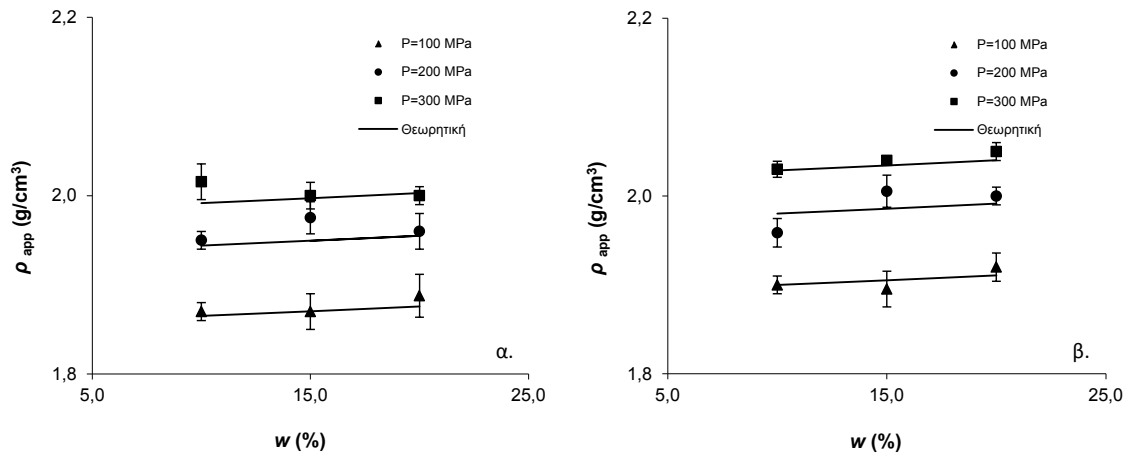


Σχήμα 2.13 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας στο πορώδες των δειγμάτων με: α. $100 < g < 200$ μm και $w=10\%$, β. $200 < g < 315$ μm και $w=10\%$, γ. $315 < g < 400$ μm και $w=10\%$, δ. $200 < g < 315$ μm και $w=15\%$ και ε. $200 < g < 315$ μm και $w=20\%$.

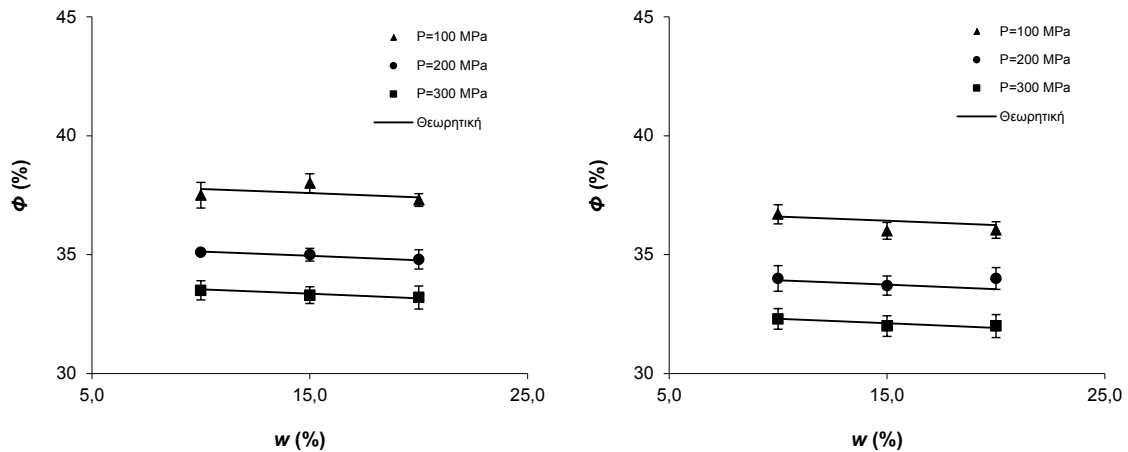
Στο Σχήμα 2.12 και στο Σχήμα 2.13 παρουσιάζεται η έκφραση του πορώδους συναρτήσει της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης των δοκιμίων, με

πρώτη ύλη το σαμμότ, όπου όσο υψηλότερη είναι η τιμή τους, τόσο μικρότερο είναι το πορώδες των πυρίμαχων. Μεγαλύτερη πίεση μορφοποίησης ελαττώνει το πορώδες πριν την έψηση και διευκολύνει την καλύτερη συνεκτικότητα στα όρια των κόκκων μετά την έψηση [108], ενώ η πυροσυσσωμάτωση εξελίσσεται περισσότερο σε υψηλές θερμοκρασίες [55].

Στο Σχήμα 2.14 παρατηρείται η εξάρτηση της φαινόμενης πυκνότητας από την πίεση μορφοποίησης και το περιεχόμενο νερό, για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με πρώτη ύλη το σαμμότ, ενώ στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζεται η αντίστοιχη εξάρτηση του πορώδους από την πίεση μορφοποίησης και το περιεχόμενο νερό.



Σχήμα 2.14 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και του περιεχόμενου νερού στη φαινόμενη πυκνότητα των δειγμάτων με $g=315$ μm και: α. $T=1100^\circ C$ και β. $T=1200^\circ C$.



Σχήμα 2.15 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και του περιεχόμενου νερού στο πορώδες των δειγμάτων με $g=315$ μm και: α. $T=1100^\circ C$ και β. $T=1200^\circ C$.

Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η πυκνότητα των δειγμάτων αυξάνεται με αύξηση του περιεχόμενου νερού, όπως υποδηλώνεται και από την αντίστοιχη σταθερά του προτύπου. Η παράμετρος του περιεχόμενου νερού σημειώνεται ότι είναι μία παράμετρος με μικρή επίδραση στις δομικές ιδιότητες και για το λόγο αυτό στα διαγράμματα παρουσιάζονται μικρές μεταβολές. Ο υδραυλικός δεσμός που σχηματίζεται, εξασφαλίζεται από την ενυδάτωση του αλουμινούχου πυρίμαχου τσιμέντου, ο οποίος προστέθηκε στο προϊόν [36]. Ο συνδέτης αυτός αποτελείται από ένα μίγμα από αργιλικό ασβέστιο, το οποίο ενυδατώνεται, παρουσία νερού, σε χαμηλές θερμοκρασίες, και προκαλεί σκλήρυνση του υλικού [28].

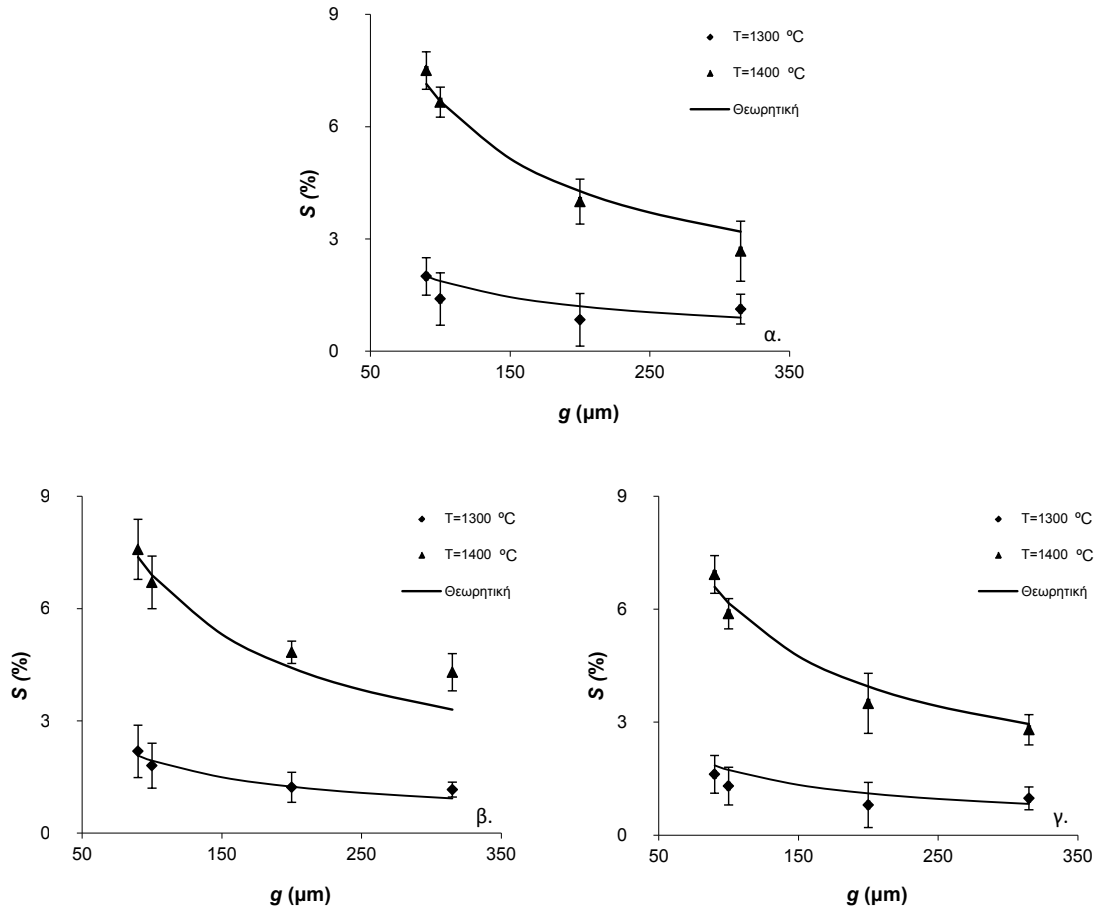
2.6.3 Επίδραση των συνθηκών παραγωγής στη συρρίκνωση των υλικών

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης για τη συρρίκνωση των υλικών καθώς και τα αντίστοιχα διαγράμματα, όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση της συρρίκνωσης από της συνθήκες παραγωγής και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών.

Πίνακας 2.10 Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης που αφορούν στο ποσοστό συρρίκνωσης.

Μαθηματικά πρότυπα				
Βωξίτης + Ρητίνη				
$S\% = S_{0,4b} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{a_{g4b}} * \left(\frac{100-r}{100-r_0}\right)^{a_{r4b}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a_{T4b}}$				Όπου $g_0 = 181 \mu\text{m}$, $r_0 = 4\%$, $T_0 = 1350^\circ\text{C}$
Σταθερές				R^2 0,76
$S_{0,4b}$	a_{g4b}	a_{r4b}	a_{T4b}	
2,496 ±0,128	-0,642 ±0,056	1,062 ±0,680	17,127 ±0,945	
Βωξίτης + Αλουμινούχος συνδέτης				
$S\% = S_{0,5b} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{a_{g5b}} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{a_{w5b}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{a_{P5b}}$				Όπου $g_0 = 185 \mu\text{m}$, $w_0 = 10,7\%$, $P_0 = 210 \text{MPa}$
Σταθερές				R^2 0,72
$S_{0,5b}$	a_{g5b}	a_{w5b}	a_{P5b}	
10,920 ±0,673	-0,130 ±0,010	-1,860 ±0,072	-0,081 ±0,007	

2.6.3.1 Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση συνδέτη ρητίνης φαινόλης – φορμαλδεΐδης



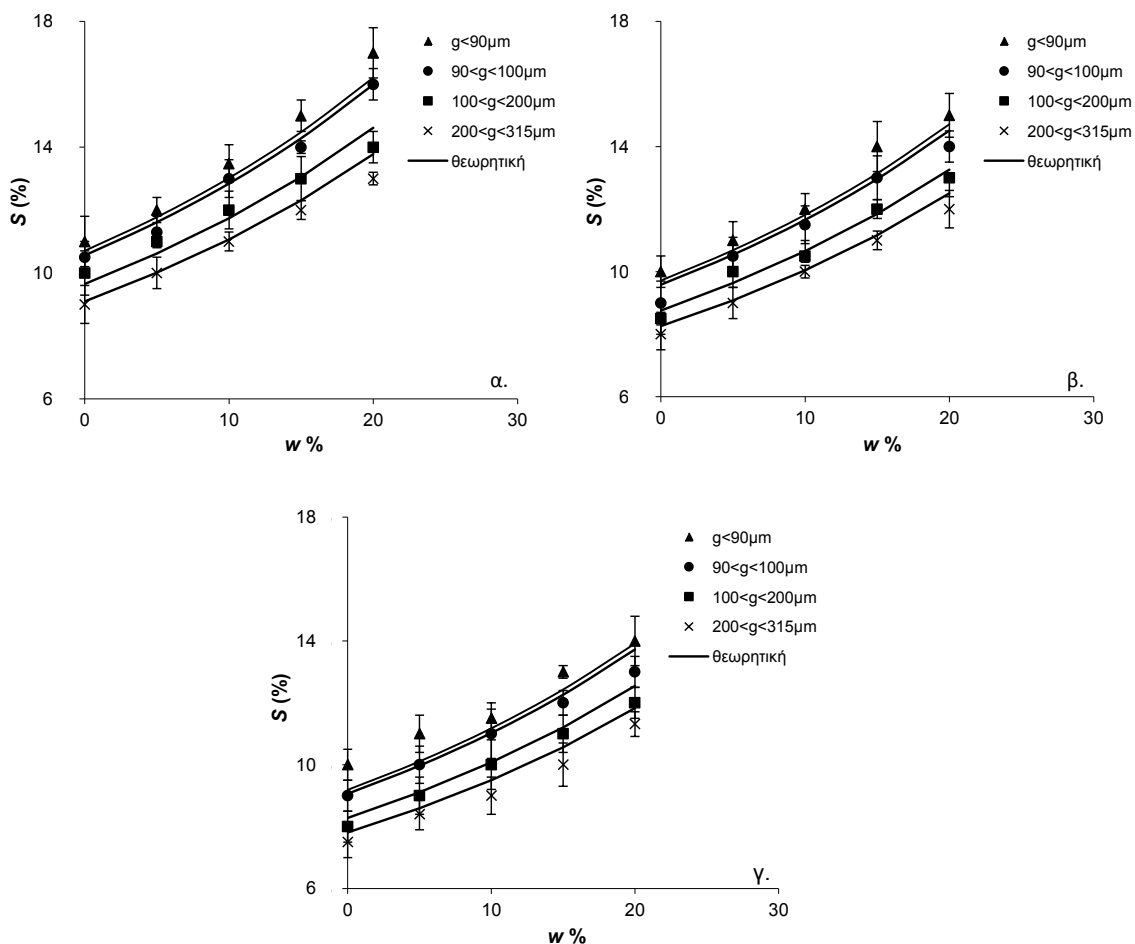
Σχήμα 2.16 Επίδραση της θερμοκρασίας και της κοκκομετρίας στο ποσοστό συρρίκνωσης βωξίτικών δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με $P=100$ MPa και α. $r=3\%$, β. $r=0\%$ και γ. $r=10\%$.

Όσον αφορά στη συρρίκνωση των ρητινοδεμένων πυρίμαχων παρατηρείται μεγαλύτερη όταν πραγματοποιείται έψηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ μειώνεται όταν χρησιμοποιείται πιο χονδρόκοκκη πρώτη ύλη (Σχήμα 2.16). Οι λόγοι που η συρρίκνωση αυξάνεται κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης θα μπορούσαν να συνοψισθούν ως εξής: α. τα κεραμικά υλικά έχουν την τάση να προσπαθούν να αποκτήσουν το χαμηλότερο δυνατό ενεργειακό επίπεδο, β. τα όρια των κόκκων, περιμετρικά των επιφανειών των κεραμικών υλικών, είναι περιοχές υψηλής ενέργειας, οι οποίες τείνουν να εξαλειφθούν και γ. η θερμική ενέργεια η οποία παρέχεται από την κάμινο κατά την έψηση του υλικού του επιτρέπει να μεταβάλλει το μέγεθος στα όρια των κόκκων, και σαν αποτέλεσμα αποφέρεται μείωση του πορώδους [55]. Για το λόγο αυτό η συρρίκνωση δεν πραγματοποιείται στιγμιαία αλλά σε ένα εύρος θερμοκρασιών, όπως παρατηρήθηκε στα δείγματα, όπου μετά από έψηση στους 1100 και 1200°C δεν πραγματοποιείται

συρρίκνωση, ενώ παρατηρείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, η συρρίκνωση για τα ρητινοδεμένα βωξίτικα πυρίμαχα ξεκινάει σε θερμοκρασίες 1300°C και άνω, ενώ μέχρι εκείνη τη θερμοκρασία παρατηρείται μικρή διαστολή των δειγμάτων. Σημαντική επίδραση στη συρρίκνωση εμφανίζει η περιεκτικότητα σε ρητίνη, καθώς όσο αυξάνεται το ποσοστό της προστιθέμενης ρητίνης μειώνεται η συρρίκνωση. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί καθώς ο εναπομείναν άνθρακας μετά την έψηση και την πυρόλυση των ρητινών βελτιώνει την αντοχή των πυρίμαχων σε συρρίκνωση [94] και για το λόγο αυτό συχνά προστίθεται επιπλέον γραφίτης στο αρχικό μίγμα [47]. Επίσης, όπως προέκυψε από την παραμετρική ανάλυση, η πίεση μορφοποίησης δεν επηρεάζει την ογκική συρρίκνωση κι έτσι έχει παραληφθεί από το μαθηματικό πρότυπο.

2.6.3.2 Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση αλουμινούχου συνδέτη και νερού

Όπως παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα το ποσοστό συρρίκνωσης μειώνεται όταν αυξάνεται η κοκκομετρία του βωξίτη και η πίεση μορφοποίησης. Μεγαλύτερη πίεση μορφοποίησης οδηγεί σε προϊόντα υψηλού πορώδους με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν ελεύθεροι χώροι (voids) οι οποίοι να καταληφθούν από υλικό και να προκύψει συρρίκνωση [109]. Η συρρίκνωση, επίσης, είναι υψηλότερη όταν το ποσοστό του προστιθέμενου νερού είναι υψηλότερο, διότι η ενυδάτωση των αλάτων του ασβεστίου, μαζί με την ξήρανση που επέρχεται λόγω της έψησης, συνοδεύεται από αύξηση της συρρίκνωσης [110]. Η συρρίκνωση στα παραδοσιακά βωξίτικα πυρίμαχα εμφανίστηκε μόνο μετά την έψηση σε θερμοκρασία 1400°C, καθώς μέχρι τους 1200°C δεν υπήρχαν μεταβολές στις διαστάσεις και μετά από έψηση στους 1300°C υπήρξε σε ορισμένα δείγματα μια αμελητέα διαστολή.



Σχήμα 2.17 Επίδραση του περιεχόμενου νερού και της κοκκομετρίας του βωξίτη στο ποσοστό συρρίκνωσης των δειγμάτων τα οποία έχουν παρασκευασθεί με έψηση στους 1400°C και πίεση μορφοποίησης: α. $P=60$ MPa, β. $P=200$ MPa και γ. $P=400$ MPa.

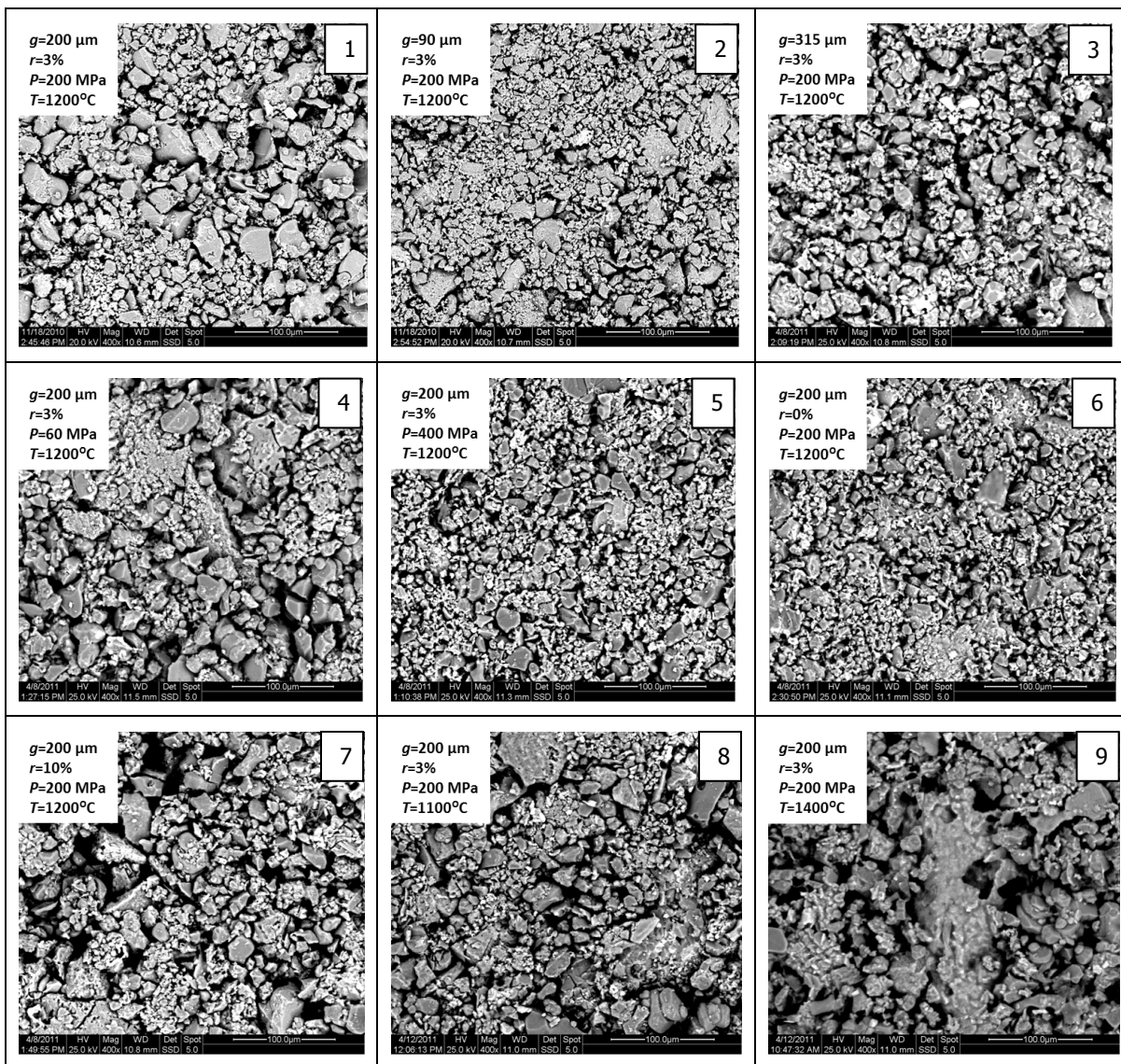
2.6.3.3 Πυρίμαχα με πρώτη ύλη σαμμότ και αλουμινούχο συνδέτη και νερό

Στα πυρίμαχα με πρώτη ύλη το σαμμότ και συνδέτη αλουμινούχο τσιμέντο δεν παρατηρήθηκε συρρίκνωσης, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών έψησης, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν. Συμπερασματικά, τα υλικά αυτά θα μπορούσαν να έχουν άριστη λειτουργία εν χρήσει στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες, έως 1200°C, καθώς η συρρίκνωση προκαλεί κατάρρευση υλικού και πολύ συχνή αντικατάσταση της κατασκευής.

2.6.4 Απεικονίσεις ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

2.6.4.1 Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση συνδέτη ρητίνης φαινόλης – φορμαλδεΐδης

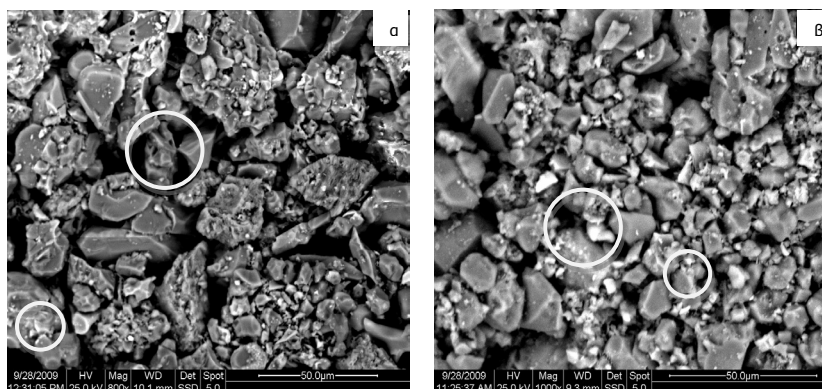
Στην Εικόνα 2.10 συνοφίζονται οι αποτυπώσεις ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για τα ρητινοδεμένα βωξίτικα πυρίμαχα, όπου μπορούν να παρατηρηθούν οι επιδράσεις όλων των συνθηκών παραγωγής και των χαρακτηριστικών των πρώτων υλών στο πορώδες.



Εικόνα 2.10 Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που αφορούν σε ρητινοδεμένα βωξίτικα πυρίμαχα.

Παρατηρώντας την Εικόνα 2.10 (9) παρατηρείται η πυροσυσσωμάτωση των κόκκων του υλικού καθώς έχει προηγηθεί έψηση στους 1400°C.

Παρατηρώντας πιο λεπτομερώς τη διαφορά στο πορώδες μεταξύ δύο υλικών που έχουν παρασκευασθεί με διαφορετική πίεση μορφοποίησης (Εικόνα 2.11) παρατηρούμε ότι η πίεση που εφαρμόζεται είναι καθοριστική για τη μορφοποίηση των υλικών. Έτσι, ο συνδέτης ωθείται στην επιφάνεια των κόκκων της αλούμινας, αλλά και οι κόκκοι του πυρίμαχου οξειδίου πλησιάζουν μεταξύ τους, με στόχο να μειωθεί το πορώδες, καλύπτοντας τους ελεύθερους χώρους. Ως εκ τούτου όσο υψηλότερη είναι η πίεση μορφοποίησης τόσο λιγότερη θα είναι οι πόροι του τελικού προϊόντος, όπως φαίνεται και στις απεικονίσεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.



Εικόνα 2.11 Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για βωξίτικα δείγματα: α. $100 < g < 200 \mu\text{m}$, $r=10\%$, $P=60\text{MPa}$, $T=1200^\circ\text{C}$ και β. $100 < g < 200 \mu\text{m}$, $r=10\%$, $P=200\text{MPa}$, $T=1200^\circ\text{C}$.

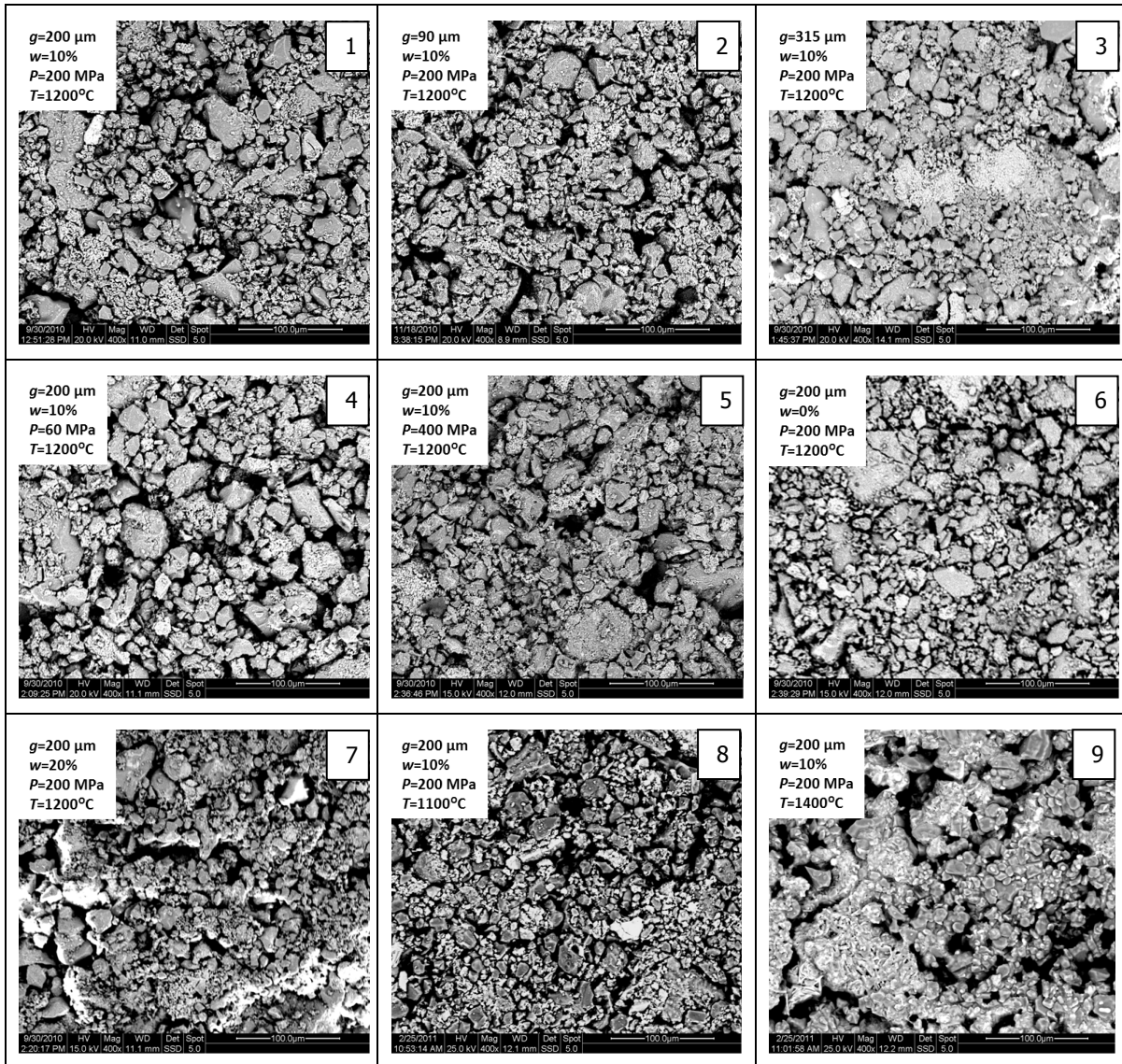
Στις παραπάνω εικόνες παρατηρήθηκε επίσης το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων και των πόρων και μετά από στοιχειακή ανάλυση EDS (Energy Dispersive Spectrometry) παρατηρήθηκε ότι οι καλοσχηματισμένοι κόκκοι αποτελούνται κυρίως από Al, C, O και Si, ενώ οι λευκοί αποτελούνται από Al, O, Ti και Fe, όπως φαίνεται στον ακόλουθο Πίνακα.

Πίνακας 2.11 Στοιχειακή ανάλυση των ρητινοδεμένων δειγμάτων.

	Al (%)	O (%)	C (%)	Si (%)	Ti (%)	Fe (%)
Λευκοί κόκκοι	38,86	20,96	0,45		10,42	2,53
Καλοσχηματισμένοι σκούροι κόκκοι	40,89	19,02	34,83	3,84	0,28	1,14

2.6.4.2 Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση αλουμινούχου συνδέτη και νερού

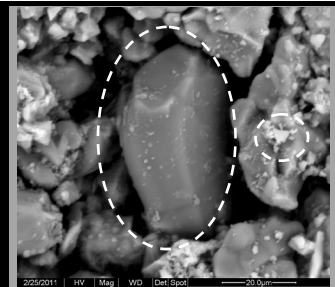
Στην Εικόνα 2.12 παρουσιάζονται οι εικόνες που παραλήφθηκαν με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στα βωξίτικα πυρίμαχα αλουμινούχου συνδέτη, όπου περιλαμβάνονται δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με διαφορετικές συνθήκες παραγωγής και έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά πρώτων υλών.



Εικόνα 2.12 Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που αφορούν σε βωξίτικα πυρίμαχα με αλουμινούχο συνδέτη και νερό.

Έτσι, παρατηρείται η εξάρτηση του πορώδους από την πίεση μορφοποίησης και τη θερμοκρασία, οι οποίες αποτελούν και παράγοντες με τη μεγαλύτερη επίδραση στις δομικές ιδιότητες, όπως προκύπτει και από την παραμετρική ανάλυση. Συγκεκριμένα, στην Εικόνα 2.12 (5) παρατηρείται ότι για μεγαλύτερη πίεση μορφοποίησης παρατηρούνται μικρότεροι πόροι σε σχέση με την Εικόνα 2.12 (4). Επίσης, στην Εικόνα 2.12 (9) διακρίνεται η καλύτερη διασύνδεση των πόρων, λόγω της πυροσυσσωμάτωσης που έχει επέλθει. Η διασύνδεση των πόρων προκύπτει λόγω ανάπτυξης του κεραμικού δεσμού [1], ο οποίος σχηματίστηκε σε δύο στάδια, μετά από θέρμανση στη θερμοκρασία της πρώτης πυρηνοποίησης και στη συνέχεια με έψηση στη θερμοκρασία της μέγιστης ανάπτυξης κρυστάλλων [28].

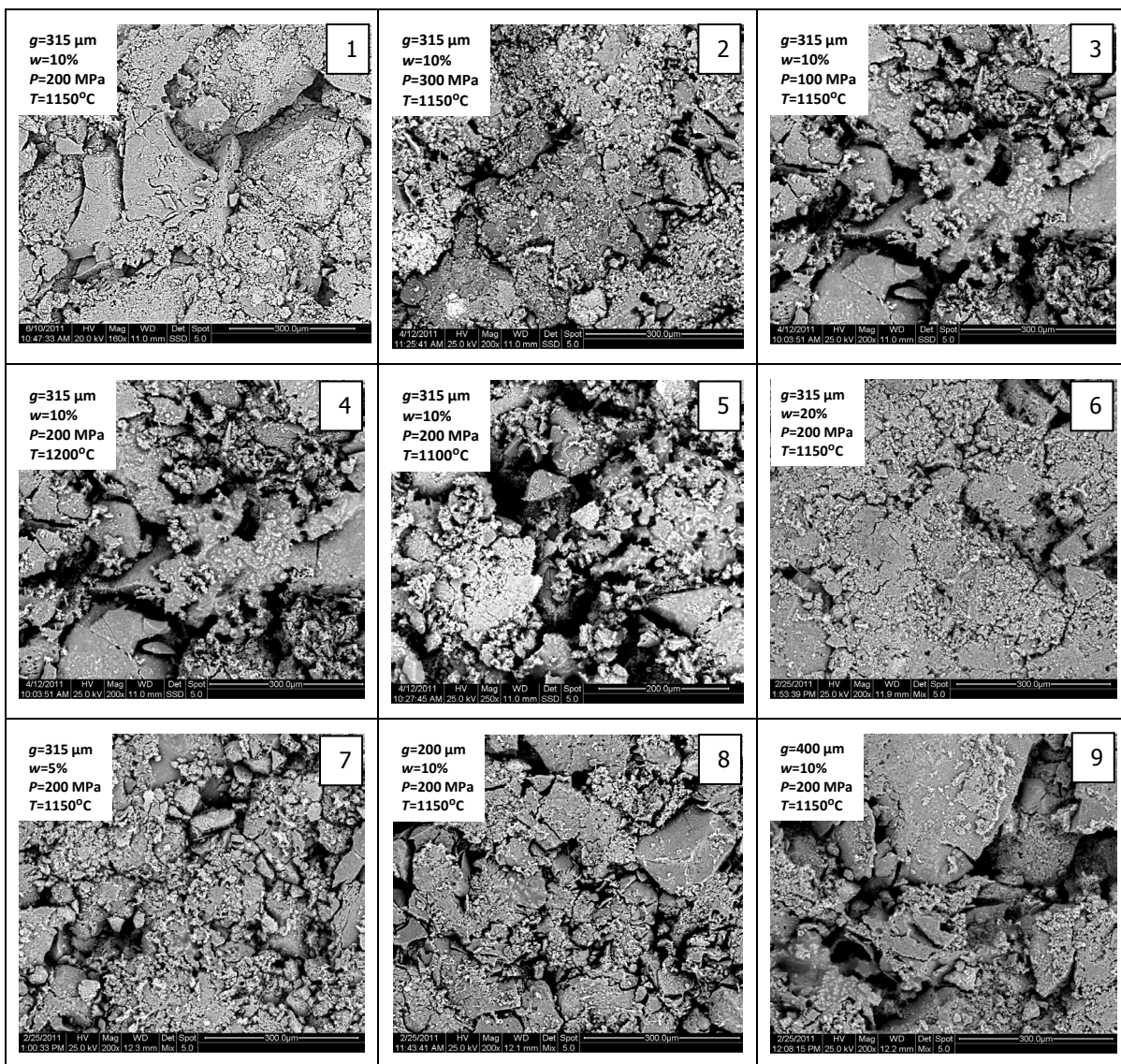
Στην Εικόνα 2.13 παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση των διαφορετικών κόκκων του υλικού και παρατηρείται ότι οι καλοσχηματισμένοι σκουρόχρωμοι κόκκοι αντιστοιχούν στην πρώτη ύλη του βωξίτη, ενώ οι λευκοί κόκκοι στο συνδέτη ο οποίος περιέχει ασβέστιο, γεγονός που εξηγεί και το λευκό τους χρώμα. Επίσης, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία των 1200°C δεν παρατηρείται εκτεταμένη εξέλιξη του φαινομένου της πυροσυσσωμάτωσης, σε αντίθεση με την Εικόνα 2.12 (9).

		Al(%)	O(%)	Ca(%)	Si(%)	Ti(%)	Fe(%)
	Λευκοί κόκκοι	30,88	42,07	19,69	4,23	1,67	1,46
	σκούροι κόκκοι	51,25	40,38	2,41	2,53	1,36	2,07

Εικόνα 2.13 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης συνοδευόμενη από στοιχειακή ανάλυση.

2.6.4.3 Πυρίμαχα με πρώτη ύλη σαμμότ και αλουμινούχο συνδέτη και νερό

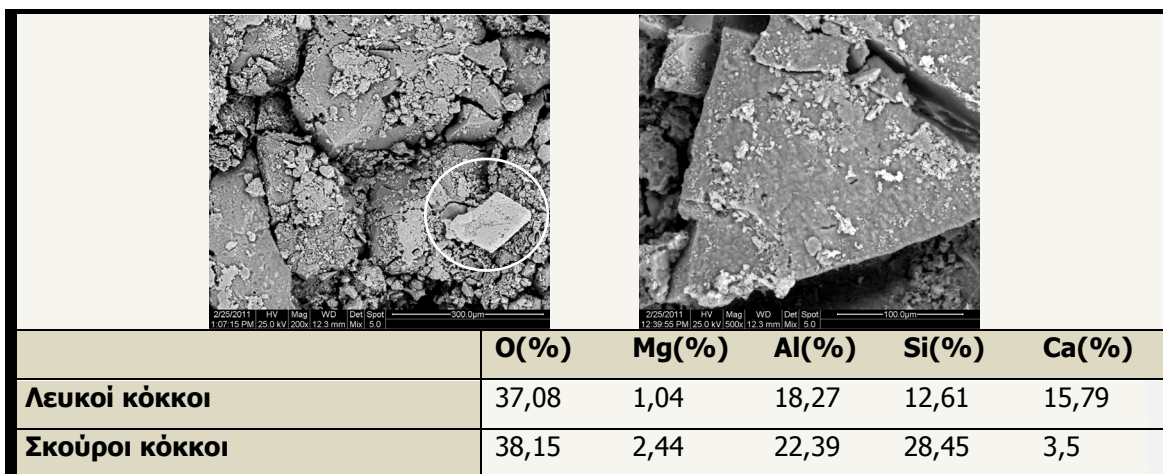
Η συνοχή των πυρίμαχων με πρώτη ύλη το σαμμότ βασίζεται στην ανάπτυξη του υδραυλικού δεσμού, ο οποίος εξασφαλίζεται από την ενυδάτωση του αλουμινούχου πυρίμαχου τσιμέντου, το οποίο προστέθηκε στο προϊόν. Έτσι, με την προσθήκη νερού και αλουμινούχου τσιμέντου προκαλείται σκλήρυνση του υλικού. Η παραπάνω διαπίστωση επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Εικόνα 2.14), όπου για περιεχόμενο νερό 20% (Εικόνα 2.14-6) παρατηρείται μικρότερο πορώδες σε σχέση με ποσοστό 5% (Εικόνα 2.14-7).



Εικόνα 2.14 Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που αφορούν σε πυρίμαχα από σαμμότ με συνδέτη αλουμινούχο τσιμέντο και νερό.

Επίσης, στην Εικόνα 2.14 (4) παρατηρείται η πυροσυσσωμάτωση του υλικού, η οποία όμως δεν είναι τόσο εκτεταμένη όσο στα βωξίτικα πυρίμαχα.

Στην Εικόνα 2.15 παρατηρούνται οι λευκοί κόκκοι του συνδέτη σε σημείο όπου δεν έχει γίνει ενσωμάτωση μέσα στον κύριο όγκο του πυρίμαχου αλλά και οι σκούροι κόκκοι του σαμμότ. Η στοιχειακή ανάλυση επιβεβαιώνει και την παρουσία MgO στην πρώτη ύλη του σαμμότ.



Εικόνα 2.15 Αποτυπώσεις Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης και Στοιχειακή Ανάλυση.

2.7 Συμπεράσματα

Τα βωξίτικα πυρίμαχα καλύπτουν μεγάλο εύρος της σημερινής παγκόσμιας κατανάλωσης πυρίμαχων υλικών κι έτσι επιλέχθηκε να μελετηθεί η επίδραση της πίεσης μορφοποίησης, της περιεχόμενης ρητίνης, της κοκκομετρίας της πρώτης ύλης καθώς και της θερμοκρασίας έψησης στις δομικές τους ιδιότητες. Επίσης, μελετήθηκαν πυρίμαχα από σαμμότ τα οποία αποτελούν μια οικονομική αργιλοπυριτική πρώτη ύλη, από ανακυκλούμενα πυρίμαχα, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε προϊόντα με ικανοποιητικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό εξήχθηκαν μαθηματικά πρότυπα τα οποία να περιγράφουν τις μεταβολές των δομικών ιδιοτήτων συναρτήσει των συνθηκών της παραγωγικής διαδικασίας.

2.7.1 Βωξίτικα ρητινοδεμένα πυρίμαχα φαινόλης – φορμαλδεΐδης

Μετά από ανάλυση παλινδρόμησης εξήχθηκαν μαθηματικά πρότυπα τα οποία περιγράφουν τα πειραματικά δεδομένα και συνδέουν τη φαινόμενη πυκνότητα και το ποσοστό συρρίκνωσης με τις συνθήκες παραγωγής και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών. Μετά από την παραμετρική ανάλυση προέκυψε ότι όλες οι πειραματικές παράμετροι επηρεάζουν ανάλογα τη φαινόμενη πυκνότητα και προκαλούν μείωση στο πορώδες. Παρατηρήθηκε επίσης ότι μεγαλύτερη επίδραση είχε η θερμοκρασία έψησης λόγω της πυροσυσσωμάτωσης που λαμβάνει χώρα και προκαλεί έντονη αύξηση της πυκνότητας. Η πραγματική πυκνότητα δεν επηρεάζεται από τις συγκεκριμένες μεταβλητές της διεργασίας και θεωρήθηκε σταθερή, ίση με $3,678 \text{ g/cm}^3$. Επίσης, η συρρίκνωση αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης και η περιεχόμενη ρητίνη, μειώνεται όσο μεγαλύτερη είναι η κοκκομετρία της πρώτης ύλης, ενώ δεν επηρεάζεται από μεταβολές στην πίεση μορφοποίησης. Συμπερασματικά, ο βέλτιστος συνδυασμός

συνθηκών για την παρασκευή προϊόντων υψηλής πυκνότητας είναι η υψηλή θερμοκρασία έψησης, η υψηλή κοκκομετρία, ώστε να αποφευχθεί και η συρρίκνωση, υψηλό ποσοστό περιεχόμενης ρητίνης και αυξημένη πίεση μορφοποίησης.

2.7.2 Βωξιτικά πυρίμαχα με χρήση αλουμινούχου συνδέτη και νερού

Κατά τη μελέτης της επίδρασης της πίεσης μορφοποίησης, του περιεχόμενου νερού, της θερμοκρασίας έψησης και της κοκκομετρίας στις δομικές ιδιότητες βωξιτικών πυρίμαχων με συνδέτη αλουμινούχο τσιμέντο εξετάσθηκε το πορώδες, η φαινόμενη και η πραγματική πυκνότητα, καθώς και η συρρίκνωση των υλικών. Μετά από την παραμετρική ανάλυση παρατηρήθηκε ότι όλες οι παράμετροι επηρεάζουν ανάλογα τη φαινόμενη πυκνότητα των πυρίμαχων, σε συμφωνία και με τα πειραματικά δεδομένα [48, 52, 104]. Το αλουμινούχο τσιμέντο που χρησιμοποιείται αποτελείται από μίγμα αργιλικών ασβεστίων, το οποίο ενυδατώνεται παρουσία νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες και προκαλείται σκλήρυνση των υλικών [105, 106], με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πυκνότητα όταν αυξάνεται το περιεχόμενο νερό. Επίσης, το γεγονός ότι αυξημένη κοκκομετρία οδηγεί σε μεγαλύτερη φαινόμενη πυκνότητα μπορεί να εξηγηθεί καθώς ο βωξίτης περιέχει τόσο χονδρόκοκκα όσο και λεπτόκοκκα κλάσματα όσο αυξάνεται η κοκκομετρία του, γεγονός που έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί αύξηση της πυκνότητας, λόγω της καλύτερης διασύνδεσης των κόκκων και του μικρότερου ελεύθερου χώρου στη δομή. Επίσης, η πραγματική πυκνότητα των υλικών θεωρήθηκε σταθερή και ίση με $3,691 \text{ g/cm}^3$.

Συρρίκνωση στα παραδοσιακά βωξιτικά πυρίμαχα παρατηρήθηκε σε θερμοκρασίες άνω των 1400°C , ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες δεν υπήρξε καθόλου ή εμφανίστηκε μικρή διαστολή του υλικού. Με βάση την παραμετρική ανάλυση παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό συρρίκνωσης μειώνεται όταν αυξάνεται η κοκκομετρία του βωξίτη και η πίεση μορφοποίησης. Η συρρίκνωση, επίσης, είναι υψηλότερη όταν το ποσοστό του προστιθέμενου νερού είναι υψηλότερο, διότι προκαλείται ενυδάτωση των αλάτων του ασβεστίου.

2.7.3 Πυρίμαχα με πρώτη ύλη σαμμότ και αλουμινούχο συνδέτη και νερό

Όσον αφορά στα πυρίμαχα από σαμμότ και αλουμινούχο συνδέτη, μετά από την ανάπτυξη των κατάλληλων μαθηματικών προτύπων που συνδέουν τη φαινόμενη πυκνότητα με τις συνθήκες παραγωγής και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών παρατηρήθηκε ότι όλες οι παράμετροι επηρεάζουν ανάλογα τη φαινόμενη πυκνότητα, εκτός από την κοκκομετρία της πρώτης ύλης, η οποία αποδείχθηκε ότι δεν την επηρεάζει σημαντικά ($p > 0,05$) κι έτσι δεν περιλήφθηκε στο μαθηματικό πρότυπο. Η αύξηση της πυροσυσσωμάτωσης λόγω αύξησης της θερμοκρασίας, η ενυδάτωση του αλουμινούχου

τσιμέντου λόγω αύξησης του νερού και η μείωση των κενών χώρων λόγω αύξησης της πίεσης μορφοποίησης συντέλεσαν προς αυτή την κατεύθυνση. Η πραγματική πυκνότητα των πυρίμαχων από σαμμότ θεωρήθηκε επίσης σταθερή και ίση με $2,997 \text{ g/cm}^3$. Συρρίκνωση δεν παρατηρήθηκε καθώς η μέγιστη θερμοκρασία έψησης ορίστηκε στους 1200°C , άνω των οποίων τα προϊόντα εμφάνιζαν παραμόρφωση, η οποία κρίθηκε μη αποδεκτή. Έτσι, συμπεραίνεται ότι η βέλτιστη θερμοκρασία χρήσης των πυρίμαχων από σαμμότ είναι κοντά στους 1200°C ή και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ασφαλής η κατασκευή.

Κεφάλαιο 3

ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

*Αντοχή σε συμπίεση
Μαθηματική προτυποποίηση
Συζήτηση Αποτελεσμάτων
Συμπεράσματα*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

3.1 Αντοχή σε συμπίεση

Όταν ένα υλικό υπόκειται σε μία εξωτερική δύναμη, είτε παραμορφώνεται δεχόμενο την ασκούμενη πίεση, όπως συμβαίνει σε ένα ρευστό, είτε θα αναπτύξει εσωτερικές δυνάμεις οι οποίες αντιστέκονται στις εξωτερικά ασκούμενες δυνάμεις. Τα στερεά εμφανίζουν συνήθως ελαστικές παραμορφώσεις κατά τη συμπίεση [68] μέχρι να φτάσουν στο όριο θραύσης τους, όπου και καταρρέουν.

Για τον προσδιορισμό της αντοχής σε συμπίεση τα δοκίμια τοποθετούνται μεταξύ δύο εμβόλων κατάλληλης συσκευής συμπίεσης και εφαρμόζεται εν ψυχρώ φορτίο που αυξάνεται με συγκεκριμένο ρυθμό, γραμμικά, μέχρις ότου επέλθει κατάρρευση του δοκιμίου [111].

Η τάση προσδιορίζεται από τον τύπο:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

όπου:

σ : Τάση (αντοχή σε θραύση εν ψυχρώ), MPa

F : Μέγιστο εφαρμοσθέν φορτίο, N

A : Μέσος όρος άνω και κάτω επιφάνειας του δοκιμίου, mm².

Ένα στερεό υλικό το οποίο υπόκειται σε μονοαξονική συμπίεση μεταβάλλεται σε μήκος και η συγκεκριμένη μεταβολή $\Delta l = l - l_0$, συγκρινόμενη με το αρχικό μήκος l_0 , αποτελεί τη γραμμική του παραμόρφωση [68]. Συγκεκριμένα, η αποκαλούμενη μηχανική παραμόρφωση κατά τη θλίψη δίνεται από τον ακόλουθο τύπο :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.2)$$

όπου:

ε : Παραμόρφωση, mm/mm

ℓ_0 : Αρχικό μήκος δοκιμίου, mm

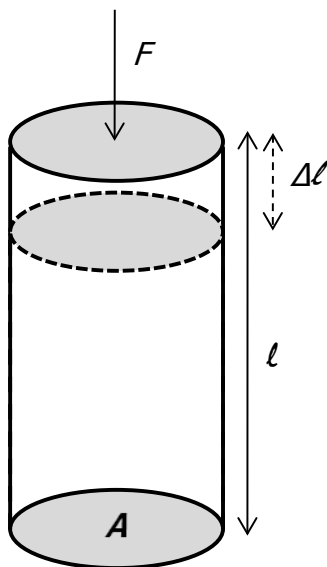
$\Delta \ell = \ell - \ell_0$: Μεταβολή μήκους δοκιμίου, mm.

Καθώς η παραμόρφωση αποτελεί αδιάστατο μέγεθος, συχνά εκφράζεται σαν ποσοστό επί τις εκατό.

Όταν όμως παρουσιάζεται μεταβολή του εμβαδού της διατομής κατά την εφαρμογή του φορτίου η πραγματική παραμόρφωση, ή αλλιώς φυσική παραμόρφωση, η οποία συμβολίζεται με e , λαμβάνει υπόψιν και το αρχικό εμβαδό διατομής A_0 του δείγματος, το οποίο μεταβάλλεται. Επομένως, η πραγματική παραμόρφωση δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$e = \ln(A / A_0) = \ln(\ell - \ell_0) \quad (3.3)$$

Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται η απεικόνιση της μέτρησης της αντοχής σε θλίψη ενός κυλινδρικού δοκιμίου.

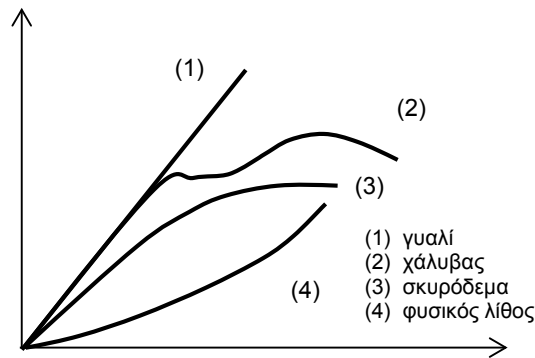


Σχήμα 3.1 Σχηματική παράσταση απεικόνισης τάσης – παραμόρφωσης.

3.1.1 Διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης

3.1.1.1 Κατηγορίες διαγραμμάτων

Η ελαστική-πλαστική συμπεριφορά των υλικών περιγράφεται από της καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης [112], όπως παρουσιάζονται για ορισμένα βασικά δομικά υλικά στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 3.2 Διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης για χαρακτηριστικά δομικά υλικά .

Η αρχική κλίση των συγκεκριμένων διαγραμμάτων κατά την ελαστική περιοχή αντιστοιχεί στο μέτρο ελαστικότητας, E , των υλικών. Με αύξηση της παραμόρφωσης αρχίζει σταδιακά η πλαστική παραμόρφωση, η οποία δε μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια. Στις περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές μία πλαστική, και άρα μόνιμη, παραμόρφωση της τάξης των 0,2%, είναι αποδεκτή. Έτσι, η πλαστική παραμόρφωση της τάξης του 0,2% χρησιμοποιείται για να οριστεί η τάση κατά το σημείο έναρξης της πλαστικής παραμόρφωσης. Η ελαστική παραμόρφωση οφείλεται στη μεταβολή του μήκους των δεσμών μεταξύ των ατόμων. Τα άτομα κατά την αποφόρτιση επιστρέφουν στη θέση ισορροπίας και η ελαστική τάση μηδενίζεται. Κατά την πλαστική περιοχή της παραμόρφωσης πραγματοποιείται μια ανακατανομή ατόμων και κατά την αποφόρτιση οι θέσεις ισορροπίας των ατόμων δεν είναι όμοιες με εκείνες πριν από τη φόρτιση. Η εξακολούθηση άσκησης φορτίου μετά το στάδιο της πλαστικής παραμόρφωσης οδηγεί σε θραύση, οπότε και καταγράφεται η μέγιστη τάση και η μέγιστη παραμόρφωση του υλικού, μεγέθη τα οποία χαρακτηρίζουν τη μηχανική του συμπεριφορά. Η ικανότητα των υλικών να παραμορφώνονται πλαστικά ονομάζεται ολκιμότητα, ενώ υλικά με χαμηλή ολκιμότητα καλούνται ψαθυρά [97, 111, 113].

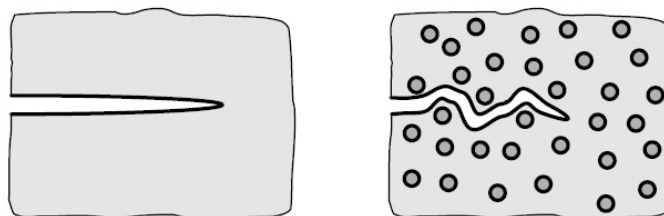
3.1.1.2 Μηχανισμοί διάδοσης ρωγμών

Καθότι στα κεραμικά υλικά παρατηρούνται μετατοπίσεις στις δομές κατά την εφαρμογή φορτίου, λόγω των πολύπλοκων κρυσταλλικών δομών, δε μπορούν να παραμορφωθούν πλαστικά. Συνήθως, η κατάρρευση επέρχεται μετά από την ανάπτυξη μικρορωγμών, οι

οποίες αναπτύσσονται και μεταδίδονται. Καθότι τα κεραμικά είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην εμφάνιση ρωγμών, ακόμα και μικρές ρωγμές μπορούν να καθορίσουν την αντοχή τους κι έτσι οι ρωγμές που εμφανίζονται κατά την παραγωγική τους διαδικασία είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τη μηχανική τους συμπεριφορά. Συνήθως, η αντοχή σε θραύση καθορίζεται από την αντοχή των χημικών δεσμών εντός του υλικού, καθώς εκείνοι καθορίζουν την ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ελεύθερης επιφάνειας. Οι βασικότεροι μηχανισμοί ανάπτυξης ρωγμών παρουσιάζονται στη συνέχεια [112].

ΕΚΤΡΟΠΗ ΤΗΣ ΡΩΓΜΗΣ

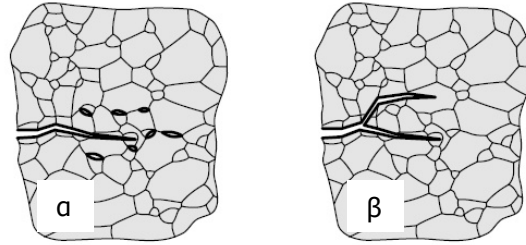
Όταν μια ρωγμή μπορεί να εκτραπεί από την ευθεία διάδοση, όσο αυξάνεται το μήκος της τόσο αυξάνεται και η επιφάνεια της ρωγμής με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για τη διάδοσή της κι έτσι βελτιώνεται η αντοχή του υλικού. Αυτό συχνά επιτυγχάνεται με χρήση κοκκωδών προσθέτων στο υλικό. Αν τα πρόσθετα εμφανίζουν μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας από το κεραμικό πλέγμα τότε η ρωγμή απομακρύνεται από τους κόκκους του προσθέτου. Αντίθετα, εάν το πρόσθετο έχει μικρότερο μέτρο ελαστικότητας τότε η ρωγμή κατευθύνεται προς τους κόκκους. Εάν η ρωγμή δε διαπεράσει τους κόκκους, θα πρέπει να διαδοθεί κατά μήκος των ορίων των κόκκων. Ως εκ τούτου η διαδρομή του ακολουθεί η ρωγμή γίνεται μεγαλύτερη.



Εικόνα 3.1 Σχηματική παρουσίαση ρωγμής σε α. ομοιογενές υλικό και β. υλικό με ετερογενή σωματίδια [112].

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΙΚΡΟΡΩΓΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΚΛΑΔΩΣΕΩΝ

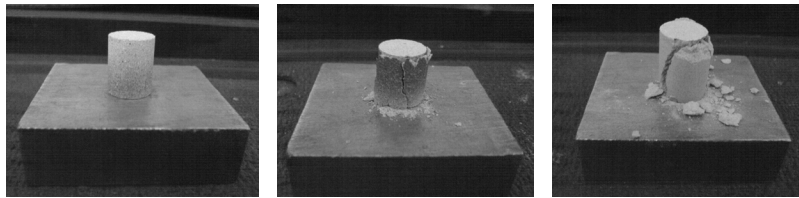
Η συγκέντρωση τάσεων κοντά στην άκρη της ρωγμής μπορεί να δημιουργήσει μικρορωγμές σε σημεία του υλικού που είναι λιγότερο πυκνά. Η εμφάνιση μικρορωγμών αυξάνει παράλληλα την αντοχή σε θραύση, καθώς αυξάνει την απαιτούμενη ενέργεια. Εάν οι μικρορωγμές έχουν σχηματιστεί περιμετρικά της άκρης της ρωγμής παρεμποδίζεται επίσης η περαιτέρω διάδοση των ρωγμών, καθώς το μέτρο ελαστικότητας τοπικά μειώνεται. Αυτό συνεπάγεται τη μείωση της τάσης στην περιοχή αυτή, η οποία θα ήταν η κινητήρια δύναμη για διάδοση ρωγμών. Επίσης, η διακλάδωση μιας ρωγμής αυξάνει την επιφάνεια της ρωγμής και μειώνει το μέτρο ελαστικότητας τοπικά κι έτσι μπορεί και πάλι να παρεμποδιστεί η διάδοση της ρωγμής [112].



Εικόνα 3.2 Παραδείγματα α. μικρορωγμών και β. διακλάδωσης ρωγμής [112].

3.1.1.3 Πειραματική διαδικασία

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων υπολογισμού της αντοχής σε θραύση παρασκευάστηκαν κυλινδρικά δοκίμια διαμέτρου 13 mm και ύψους 14 mm. Εξετάστηκαν τόσο η διαφορετικότητα των υλικών όσο και οι διαφορετικές συνθήκες παραγωγής σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία της παραγράφου 2.3 και τον πειραματικό σχεδιασμό της παραγράφου 2.3.6 του προηγούμενου κεφαλαίου.



Εικόνα 3.3 Δοκίμια πριν και μετά τη θραύση.

Η διεξαγωγή των πειραμάτων συμπίεσης πραγματοποιήθηκε με χρήση συσκευής Instron (model 4482 testing apparatus, MA, USA). Τρία διαφορετικά δοκίμια από κάθε δείγμα υπόκεινται σε δοκιμή θραύσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Ορίστηκε σταθερός ρυθμός παραμόρφωσης ίσος με 0,5 mm/min για όλα τα εξεταζόμενα υλικά και η καταγραφή των δεδομένων λήφθηκε με ρυθμό 3 points/s. Η δύναμη και η παραμόρφωση καταγράφηκαν ηλεκτρονικά και οι καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης σχεδιάστηκαν. Η δοκιμή συνεχίστηκε μέχρι το σημείο θραύσης των δοκιμίων.



Εικόνα 3.4 Συσκευή δοκιμών συμπίεσης (Instron, 4482 testing apparatus, MA, USA).

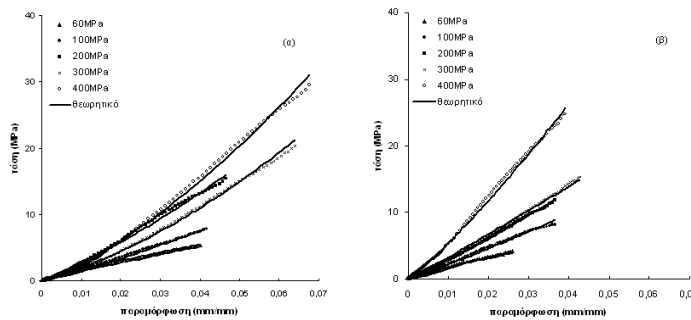
3.2 Μαθηματική προτυποποίηση

Στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης, οι οποίες λαμβάνονται από τα πειράματα συμπίεσης. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το μαθηματικό πρότυπο της Εξίσωσης (3.4) εξάγονται οι τιμές των σ_{max} , ϵ_{max} , E και ρ . Συγκεκριμένα, το σ_{max} και ϵ_{max} αντιστοιχούν στο σημείο θραύσης των δοκιμών κατά τη διάρκεια της δοκιμής συμπίεσης. Το μέτρο ελαστικότητας αντιστοιχεί στο πρώτο γραμμικό τμήμα του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης και υποδηλώνει την ελαστική φύση του υλικού, ενώ ο ιξωδοελαστικός παράγοντας εκφράζει το εκθετικό τμήμα της καμπύλης.

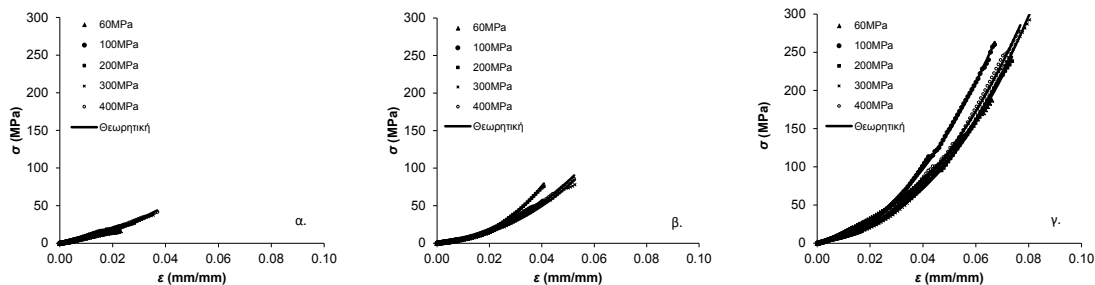
Πίνακας 3.1 Εξίσωση τάσης – παραμόρφωσης.

$$\sigma = E * \epsilon + (\sigma_{max} - E * \epsilon_{max}) * (\epsilon / \epsilon_{max})^{\rho} \tag{3.4}$$

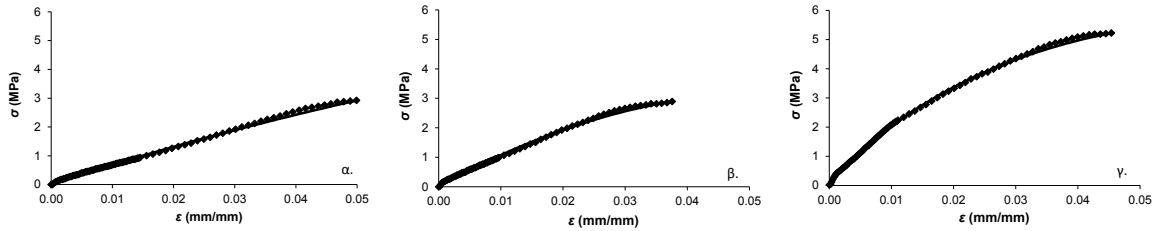
Παράμετροι		
σ_{max}	μέγιστη τάση	(MPa)
ϵ_{max}	μέγιστη παραμόρφωση	(mm/mm)
E	μέτρο ελαστικότητας	(MPa)
ρ	ιξωδοελαστικός παράγοντας	(-)



Σχήμα 3.3 Ενδεικτικές καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για κοκκομετρία βωξίτη 200-315 μm και για περιεκτικότητες σε ρητίνη α. 0% και β. 3%



Σχήμα 3.4 Χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για βωξίτικα δείγματα κοκκομετρίας 100-200 μm και περιεκτικότητας σε νερό 10% για διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης; α. 1200°C, β. 1300°C και γ. 1400°C.



Σχήμα 3.5 Ενδεικτικές καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για δείγματα από σαμμώτ κοκκομετρίας 315-400 μm, περιεκτικότητας σε νερό 10% και πίεσης μορφοποίησης 100 MPa για διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης: α. 1100°C, β. 1150°C και γ. 1200°C.

Παρατηρείται μάλιστα ότι ενώ τα βωξίτικα πυρίμαχα παρουσιάζουν έναν τύπο θραύσης όμοιο με αυτόν ενός σκυροδέματος τα πυρίμαχα από σαμμώτ εμφανίζουν χαμηλότερη μέγιστη τάση και μία συμπεριφορά περισσότερο ψαθυρή.

Μετά την εξέταση πλήθους μαθηματικών προτύπων [114-117] επιλέχθηκαν εκείνα που προσαρμόζονται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα (Πίνακας 3.2). Στη συνέχεια πραγματοποιείται η παραμετρική ανάλυση, ώστε να μελετηθεί η επίδραση των πειραματικών συνθηκών στις μηχανικές ιδιότητες, όπως ακριβώς και στην Παράγραφο 2.4 του προηγούμενου κεφαλαίου, με εφαρμογή ανάλυσης παλινδρόμησης. Παράλληλα, τα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν με χρήση του υπολογιστικού πακέτου Statistica 7.0.

Πίνακας 3.2 Επιλεγμένα μαθηματικά πρότυπα για τα δεδομένα συμπίεσης.

Παραμετρικές Εξισώσεις

$$\sigma_{max} = \sigma_{max0} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_g} * \left(\frac{100-r}{100-r_0}\right)^{\beta_r} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_p} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_T} \quad (3.5)$$

$$\sigma_{max} = \sigma_{max0} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_g} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{\beta_w} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_p} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_T} \quad (3.6)$$

$$\epsilon_{max} = \epsilon_{max0} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_g} * \left(\frac{100-r}{100-r_0}\right)^{\beta_r} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_p} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_T} \quad (3.7)$$

$$\epsilon_{max} = \epsilon_{max0} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_g} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{\beta_w} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_p} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_T} \quad (3.8)$$

$$E = E_{max0} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_g} * \left(\frac{100-r}{100-r_0}\right)^{\beta_r} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_p} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_T} \quad (3.9)$$

$$E = E_{max0} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_g} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{\beta_w} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_p} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_T} \quad (3.10)$$

$$p = p_0 * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_g} * \left(\frac{100-r}{100-r_0}\right)^{\beta_r} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_p} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_T} \quad (3.11)$$

$$p = p_0 * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_g} * \left(\frac{100-r}{100-r_0}\right)^{\beta_r} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_p} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_T} \quad (3.12)$$

όπου:

Συνθήκες παραγωγής

<i>g</i>	κοκκομετρία	(μm)
<i>r</i>	περιεχόμενη ρητίνη	(%)
<i>w</i>	περιεχόμενο νερό	(%)
<i>P</i>	πίεση μορφοποίησης	(MPa)
<i>T</i>	θερμοκρασία έψησης	(°C)

Παράμετροι

σ_{max}	μέγιστη τάση	(MPa)
ϵ_{max}	μέγιστη παραμόρφωση	(mm/mm)
<i>E</i>	μέτρο ελαστικότητας	(MPa)
<i>p</i>	ιξωδοελαστικός παράγοντας	(-)

3.3 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

3.3.1 Μηχανικές ιδιότητες

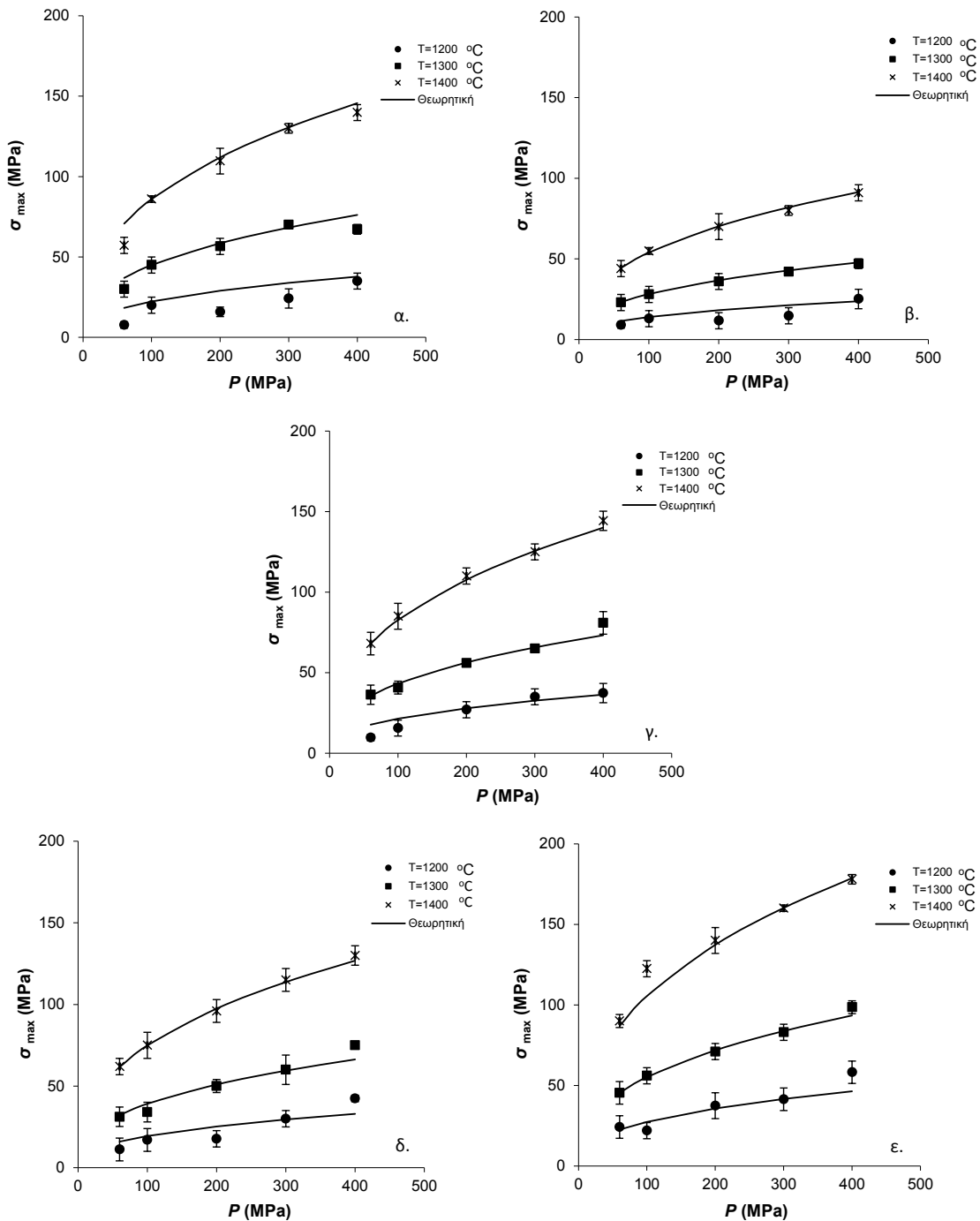
3.3.1.1 Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση συνδέτη ρητίνης φαινόλης – φορμαλδεΐδης

Στον ακόλουθο Πίνακα αναφέρονται τα αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης που αφορά στις μηχανικές ιδιότητες των ρητινοδεμένων βωξίτικών πυρίμαχων.

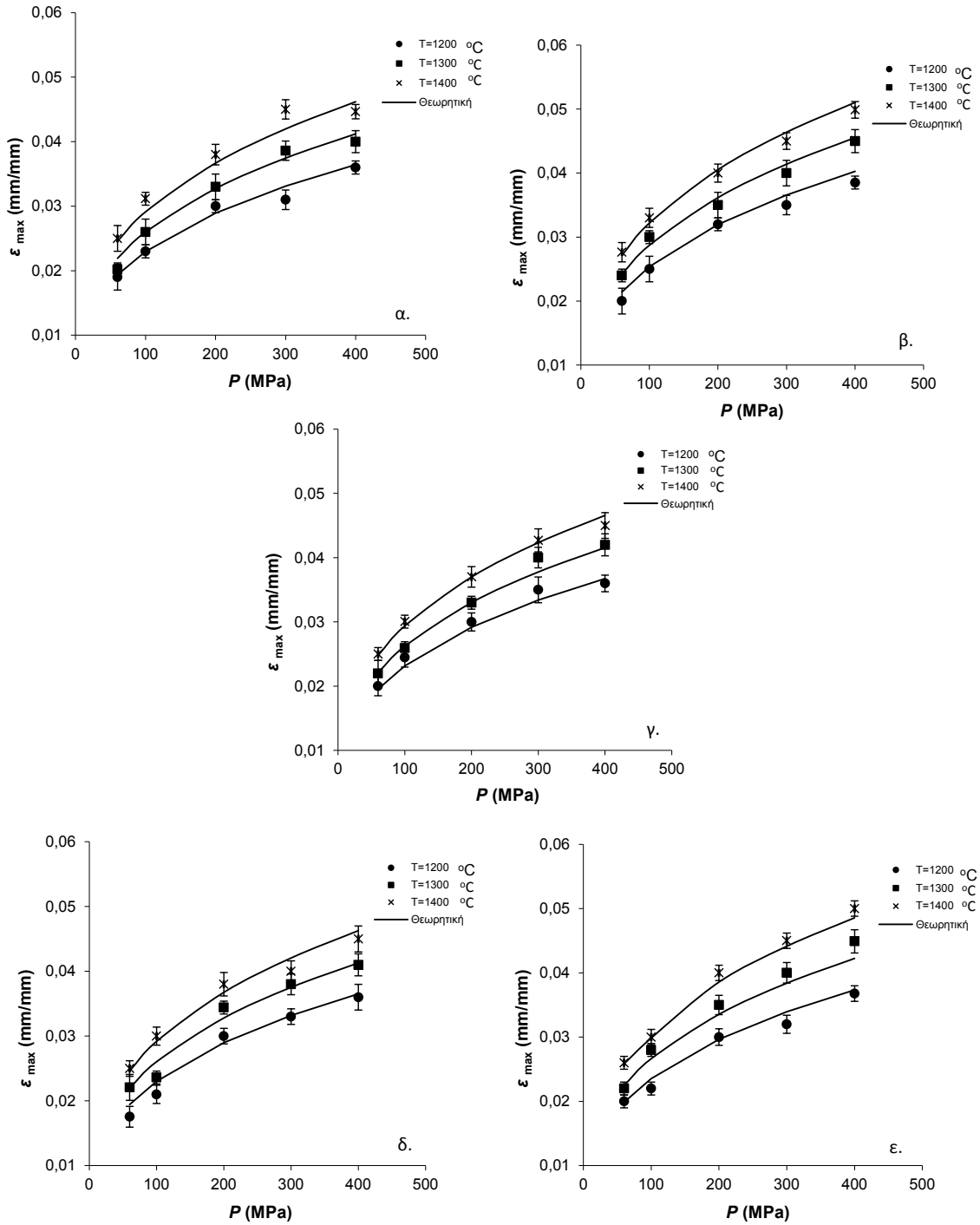
Πίνακας 3.3 Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης που αφορούν στις μηχανικές ιδιότητες ρητινοδεμένων βωξίτικών πυρίμαχων.

Μαθηματικά Πρότυπα					
Βωξίτης + Ρητίνη					
$\sigma_{\max} = \sigma_{\max 0,1b} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_{g1b}} * \left(\frac{100-r}{100-r_0}\right)^{\beta_{r1b}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_{p1b}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_{T1b}}$					R^2 0,86
Σταθερές					
$\sigma_{\max 0,1b}$	β_{g1b}	β_{r1b}	β_{p1b}	β_{T1b}	
44,511	-0,372	-3,255	0,381	8,752	
±1,234	±0,032	±0,395	±0,023	±0,343	
$\varepsilon_{\max} = \varepsilon_{\max 0,2b} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_{g2b}} * \left(\frac{100-r}{100-r_0}\right)^{\beta_{r2b}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_{p2b}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_{T2b}}$					R^2 0,79
Σταθερές					
$\varepsilon_{\max 0,2b}$	β_{g2b}	β_{r2b}	β_{p2b}	β_{T2b}	
0,034	0,080	-0,217	0,333	1,538	
±0,0008	±0,004	±0,062	±0,036	±0,360	
$E = E_{\max 0,3b} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_{g3b}} * \left(\frac{100-r}{100-r_0}\right)^{\beta_{r3b}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_{p3b}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_{T3b}}$					R^2 0,82
Σταθερές					
$E_{0,3b}$	β_{g3b}	β_{r3b}	β_{p3b}	β_{T3b}	
559,543	-0,241	1,504	-0,113	5,112	
±14,271	±0,055	±0,782	±0,039	±0,511	
$p = p_{0,4b} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_{g4b}} * \left(\frac{100-r}{100-r_0}\right)^{\beta_{r4b}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_{T4b}}$					R^2 0,75
Σταθερές					
$p_{0,4b}$	β_{g4b}	β_{r4b}	β_{T4b}		
1,962	-0,127	-1,040	1,117		
±0,031	±0,027	±0,369	±0,217		
Όπου $g_0 = 180 \mu\text{m}$, $r_0 = 4,34\%$, $P_0 = 202 \text{ MPa}$, $T_0 = 1293 \text{ }^\circ\text{C}$					

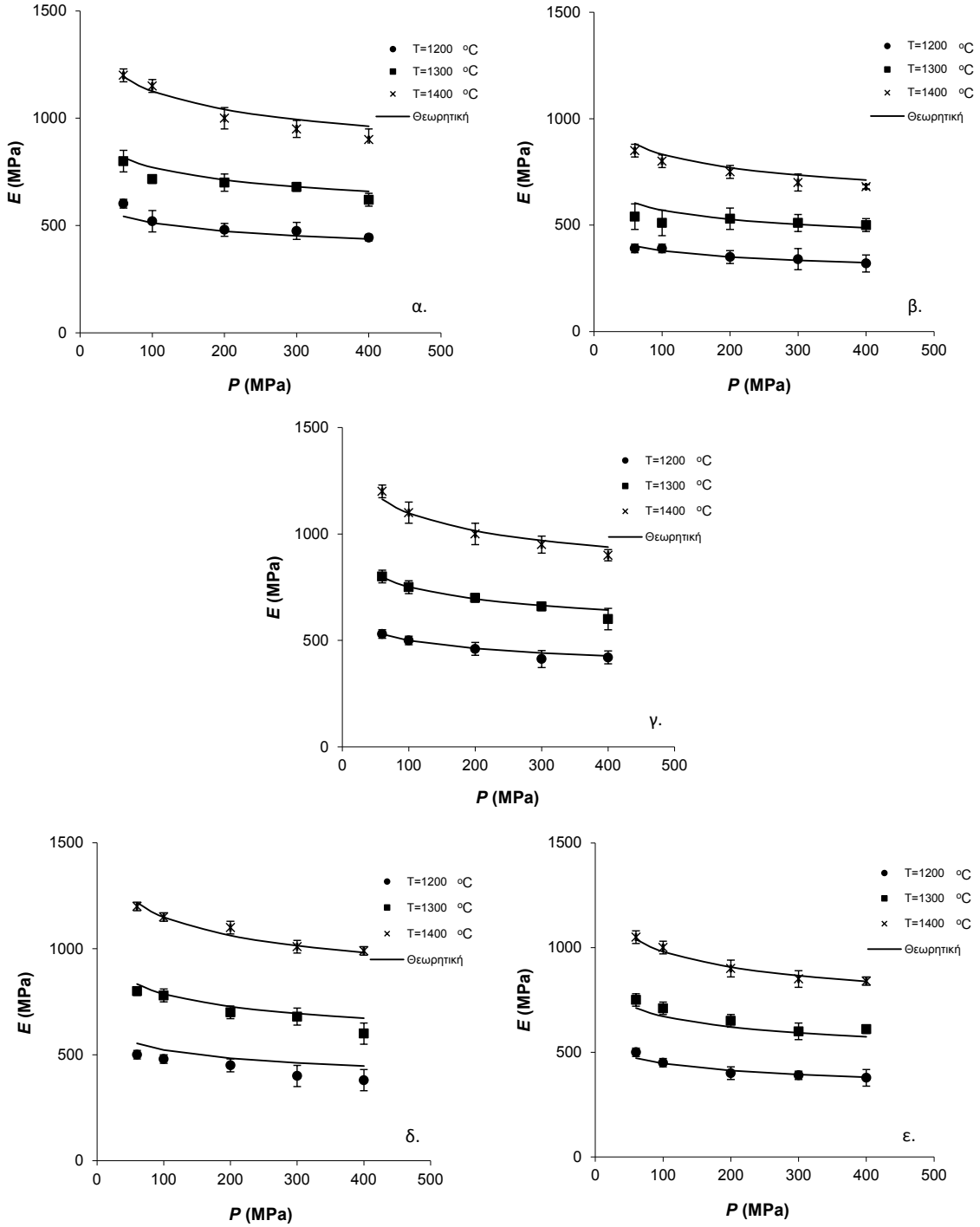
Ακολουθούν τα διαγράμματα που αφορούν στις μηχανικές ιδιότητες ρητινοδεμένων πυρίμαχων.



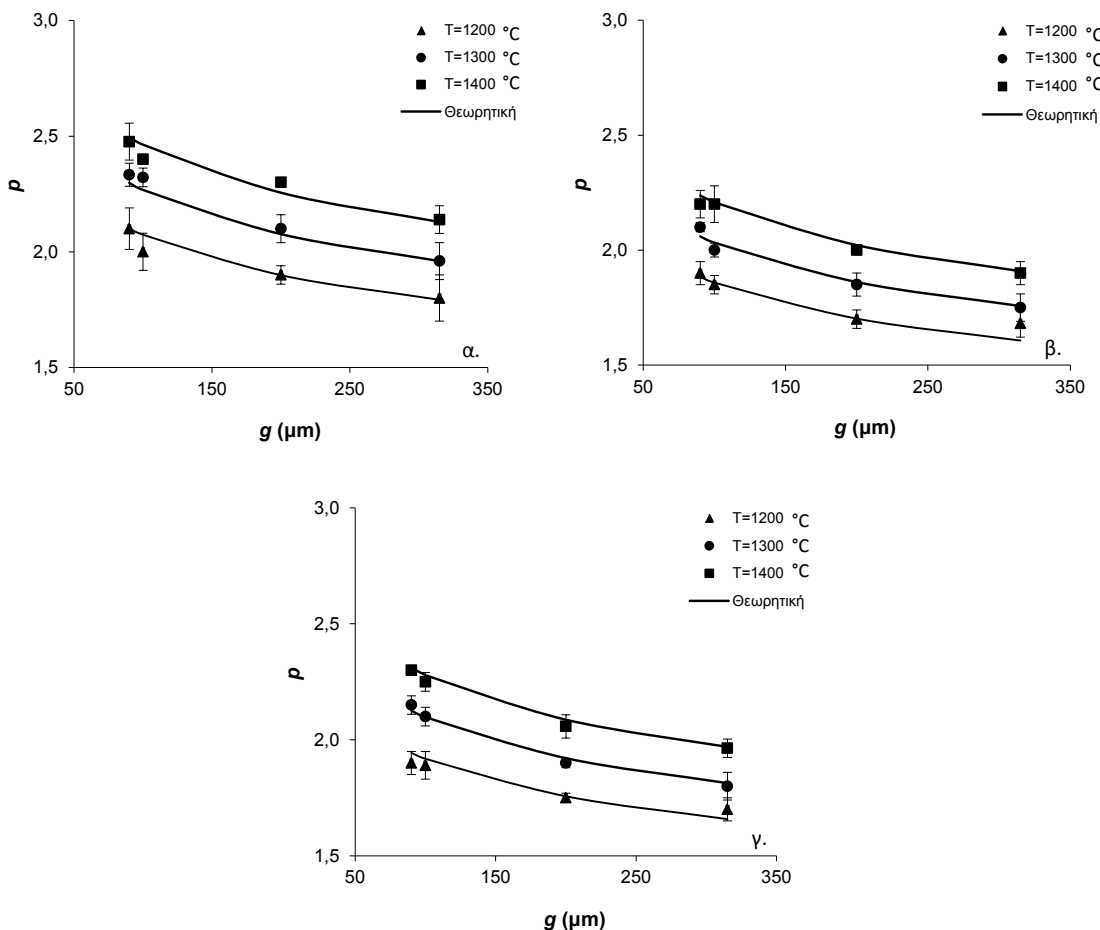
Σχήμα 3.6 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη μέγιστη τάση των ρητινοδεμένων δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $g < 90\ \mu\text{m}$ και $r = 3\%$, β. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $r = 3\%$, γ. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $r = 3\%$, δ. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $r = 0\%$ και ε. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $r = 10\%$.



Σχήμα 3.7 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη μέγιστη παραμόρφωση των ρητινοδεμένων δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $g < 90\ \mu\text{m}$ και $r=3\%$, β. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $r=3\%$, γ. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $r=3\%$, δ. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $r=0\%$ και ε. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $r=10\%$.



Σχήμα 3.8 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στο μέτρο ελαστικότητας των ρητινοδεμένων δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $g < 90\text{ }\mu\text{m}$ και $r = 3\%$, β. $200 < g < 315\text{ }\mu\text{m}$ και $r = 3\%$, γ. $90 < g < 100\text{ }\mu\text{m}$ και $r = 3\%$, δ. $90 < g < 100\text{ }\mu\text{m}$ και $r = 0\%$ και ε. $90 < g < 100\text{ }\mu\text{m}$ και $r = 10\%$.



Σχήμα 3.9 Επίδραση της κοκκομετρίας και της θερμοκρασίας έψησης στον ιξωδοελαστικό παράγοντα των ρητινοδεμένων δειγμάτων που παρασκευάστηκαν υπό πίεση μορφοποίησης $P=100\text{MPa}$ και: α. $r=10\%$, β. $r=0\%$ και γ. $r=3\%$.

Με βάση την παραμετρική ανάλυση και τα εξαγόμενα διαγράμματα, όπου τα μαθηματικά πρότυπα έχουν προσαρμοστεί κατάλληλα στα πειραματικά δεδομένα, παρατηρείται ότι η μέγιστη τάση παρουσιάζει αύξηση, καθώς αυξάνεται η πίεση μορφοποίησης και η θερμοκρασία έψησης. Παρατηρείται, επίσης, ότι υψηλότερη περιεκτικότητα σε ρητίνη οδηγεί σε δείγματα με υψηλότερη μέγιστη τάση. Η διαπίστωση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [95], όπου αναφέρεται ότι μεγαλύτερο ποσοστό ρητίνης οδηγεί σε πυκνότερα δείγματα και κατ' επέκταση εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε φορτίο. Όσον αφορά στην κοκκομετρία, χαμηλότερη αντοχή σε συμπίεση εμφάνισαν τα δείγματα με πρώτη ύλη βωξίτη κοκκομετρίας έως 315 μm , δηλαδή δείγματα με υψηλή κοκκομετρία, τα οποία όμως είναι πυκνότερα και λόγω των λιγότερων πόρων που έχουν και με βάση τους μηχανισμούς διάδοσης των ρωγμών, οδηγούνται πιο γρήγορα στην κατάρρευση [14, 90].

Η αύξηση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης παρουσίασε αύξηση της μέγιστης παραμόρφωσης. Όσον αφορά στην επίδραση της περιεχόμενης ρητίνης, παρατηρήθηκε αύξηση της παραμόρφωσης όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε

ρητίνη. Όσον αφορά στην κοκκομετρία του υλικού περισσότερο χονδρόκοκκη πρώτη ύλη οδηγεί σε δοκίμια που αντέχουν μεγαλύτερες παραμορφώσεις.

Το μέτρο ελαστικότητας αποτελεί ένα μέγεθος που συνδέεται παράλληλα με το πορώδες του υλικού, όπως αναφέρεται βιβλιογραφικά [118, 119]. Συγκεκριμένα, οι λιγότερο πυκνές δομές, οι οποίες προκύπτουν με χαμηλότερη πίεση μορφοποίησης, εμφανίζουν υψηλότερες τιμές για το μέτρο ελαστικότητας. Επίσης, μεγαλύτερη κοκκομετρία οδηγεί σε δοκίμια με μικρότερο μέτρο ελαστικότητας [119]. Τέλος, ο ιξωδοελαστικός παράγοντας παρουσιάζει μείωση με αύξηση της κοκκομετρίας της πρώτης ύλης, ενώ είναι ανεξάρτητος από τις μεταβολές της πίεσης μορφοποίησης ($p > 0,05$).

Συγκεκριμένα, τα βωξίτικα πυρίμαχα τα οποία εξετάστηκαν έχει αποδειχθεί [93] ότι εμφανίζουν υψηλή αντοχή σε θραύση σε σχέση με εκείνα που παρασκευάζονται από μείγμα αλουμινοϋχων υλικών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρουσία προσμίξεων στον βωξίτη, οι οποίες αυξάνουν την υγρή φάση κατά την πυροσυσσωμάτωση και μειώνουν το πορώδες, με αποτέλεσμα τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Συχνά χρησιμοποιούνται συνδυαστικά με γραφίτη, ο οποίος εξασφαλίζει μικρότερη φθορά και μειώνει τη συρρίκνωση κατά την έψηση [47].

3.3.1.2 Βωξίτικα πυρίμαχα με χρήση αλουμινούχου συνδέτη

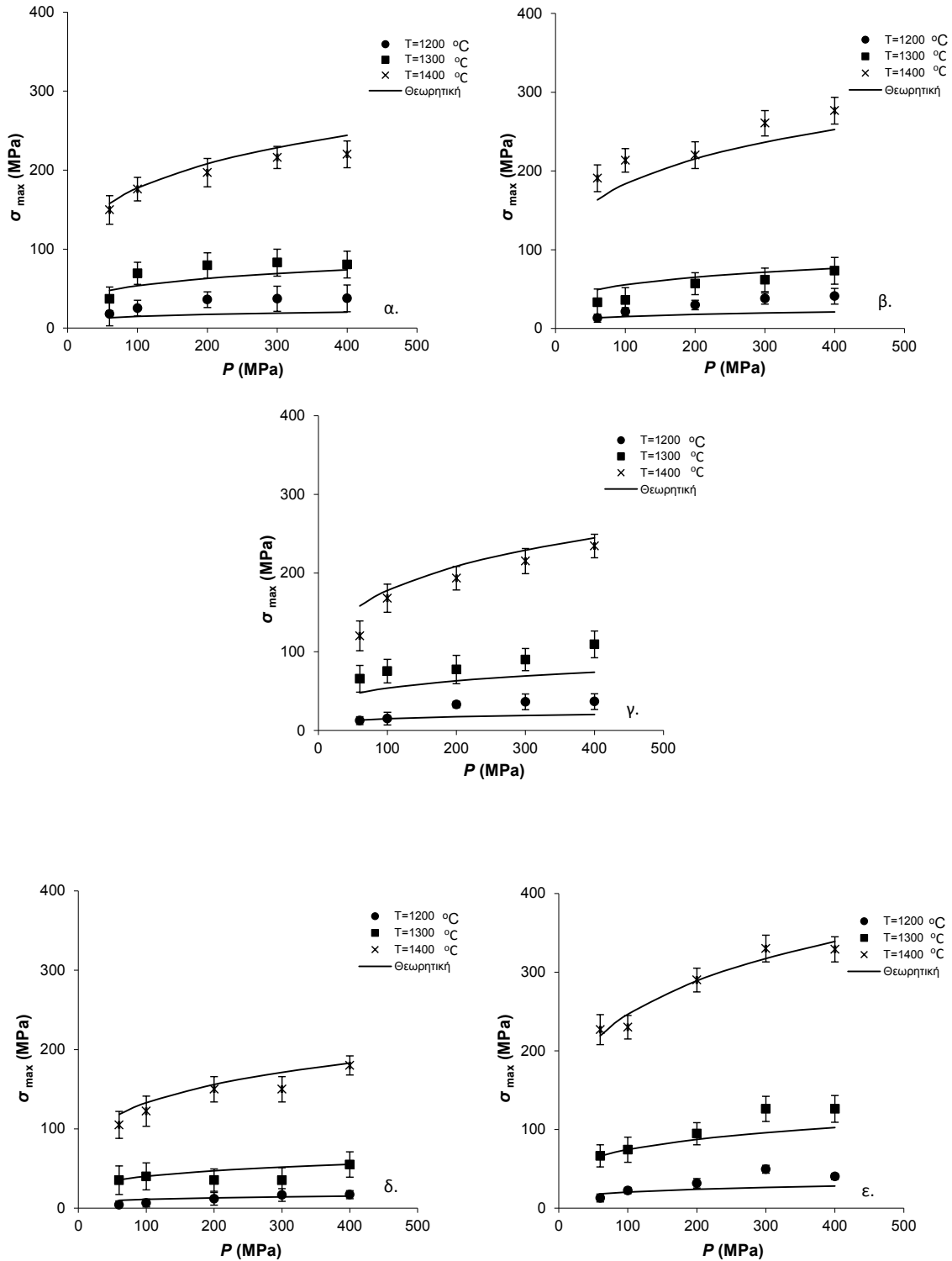
Στον Πίνακα 3.4 αναφέρονται τα αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης που αφορά στις μηχανικές ιδιότητες των βωξίτικών πυρίμαχων με αλουμινούχο συνδέτη.

Στα Σχήματα που ακολουθούν (Σχήμα 3.10 και Σχήμα 3.11) παρουσιάζεται η θετική επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας τόσο στη μέγιστη τάση όσο και στη μέγιστη παραμόρφωση των υλικών. Επίσης, η αύξηση του περιεχόμενου νερού οδηγεί σε αύξηση της μέγιστης τάσης ενισχύοντας την υδροφιλική τάση του τσιμέντου, που περιέχεται στο συνδέτη, προς σχηματισμό ένυδρων προϊόντων αυξημένης σκληρότητας και παράλληλη μείωση της μέγιστης παραμόρφωσης. Η κοκκομετρία της πρώτης ύλης παρατηρείται ότι επηρεάζει ανάλογα τη μέγιστη τάση, σε αντίθεση με το συμπέρασμα που προέκυψε στα ρητινοδεμένα πυρίμαχα. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται λόγω της προσθήκης λεπτόκοκκου συνδέτη, ο οποίος σε αντίθεση με τη ρητίνη μετά από την ανάμιξη καταλαμβάνει τους ελεύθερους χώρους μεταξύ των κόκκων του βωξίτη ενισχύοντας το τελικό προϊόν. Όπως έχει αναφερθεί λοιπόν και βιβλιογραφικά, βέλτιστα αποτελέσματα στην αντοχή σε θραύση επιτυγχάνονται όταν ποσοστό λεπτόκοκκης πρώτης ύλης αναμιγνύεται με χονδρόκοκκη [120]. Αντίθετα, μείωση της κοκκομετρίας της πρώτης ύλης και αύξηση του περιεχόμενου νερού οδηγούν σε αύξηση της μέγιστης παραμόρφωσης των πυρίμαχων.

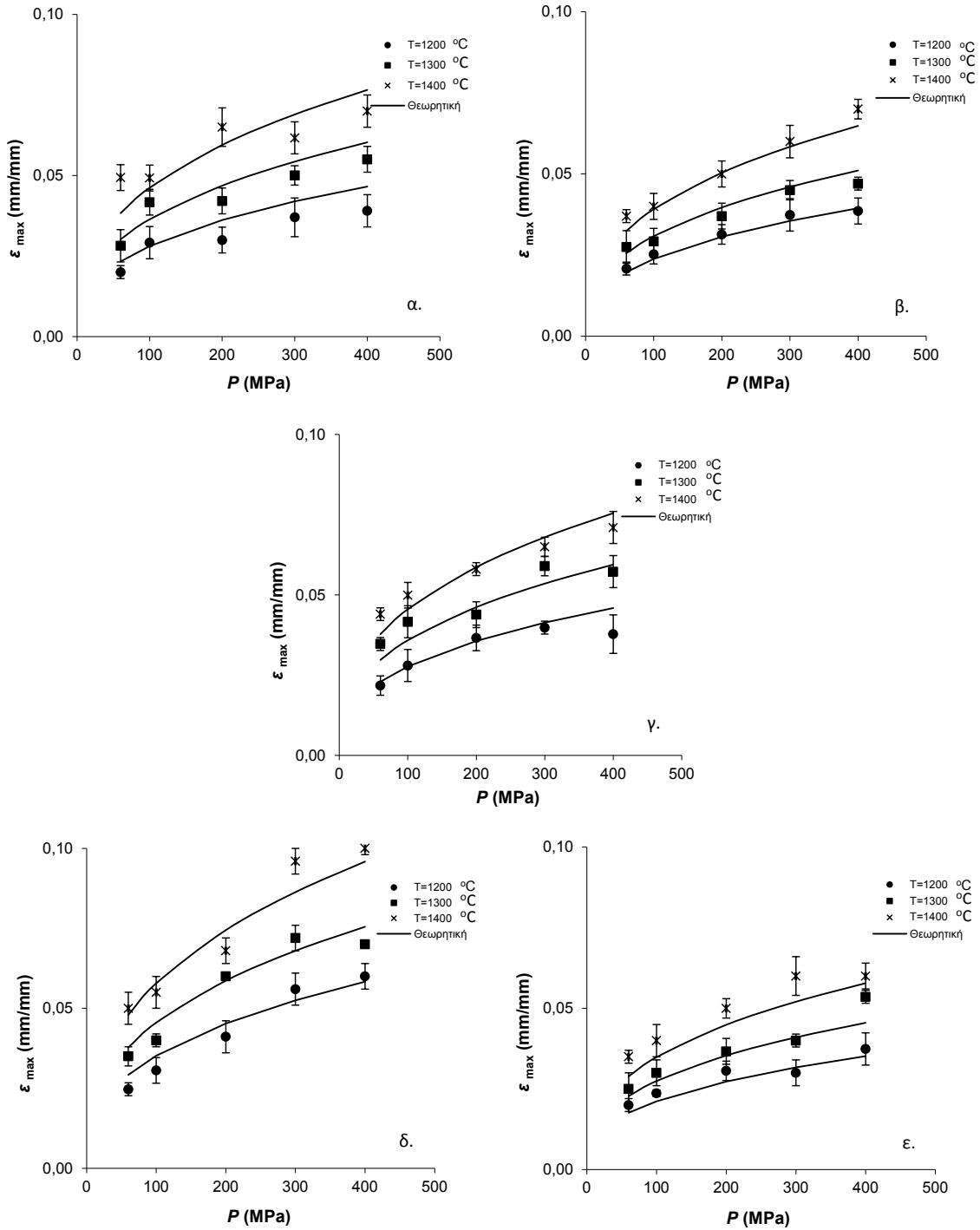
Πίνακας 3.4 Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης που αφορούν στις μηχανικές ιδιότητες βωξιτικών πυρίμαχων με αλουμινούχο συνδέτη.

Μαθηματικά Πρότυπα					
Βωξίτης + Αλουμινούχος συνδέτης					
$\sigma_{\max} = \sigma_{\max 0,5b} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_{g5b}} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{\beta_{w5b}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_{P5b}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_{T5b}}$					R^2 0,84
Σταθερές					
$\sigma_{\max 0,5b}$	β_{g5b}	β_{w5b}	β_{P5b}	β_{T5b}	
68,355 ±3,606	0,028 ±0,003	-2,765 ±0,231	0,230 ±0,027	16,148 ±0,760	
$\varepsilon_{\max} = \varepsilon_{\max 0,6b} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_{g6b}} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{\beta_{w6b}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_{P6b}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_{T6b}}$					R^2 0,79
Σταθερές					
$\varepsilon_{\max 0,6b}$	β_{g6b}	β_{w6b}	β_{P6b}	β_{T6b}	
0,044 ±0,001	-0,133 ±0,004	2,268 ±0,282	0,365 ±0,034	3,221 ±0,390	
$E = E_{\max 0,7b} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_{g7b}} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{\beta_{w7b}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_{P7b}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_{T7b}}$					R^2 0,80
Σταθερές					
$E_{0,7b}$	β_{g7b}	β_{w7b}	β_{P7b}	β_{T7b}	
670,684 ±13,034	-0,071 ±0,005	-1,426 ±0,355	-0,116 ±0,039	3,329 ±0,475	
$p = p_{0,8b} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_{g8b}} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{\beta_{w8b}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_{T8b}}$					R^2 0,77
Σταθερές					
$p_{0,8b}$	β_{g8b}	β_{w8b}	β_{T8b}		
2,215 ±0,035	-0,021 ±0,003	0,015 ±0,002	0,831 ±0,023		
Όπου $g_0 = 178 \mu\text{m}$, $w_0 = 10\%$, $P_0 = 207 \text{MPa}$, $T_0 = 1304^\circ\text{C}$					

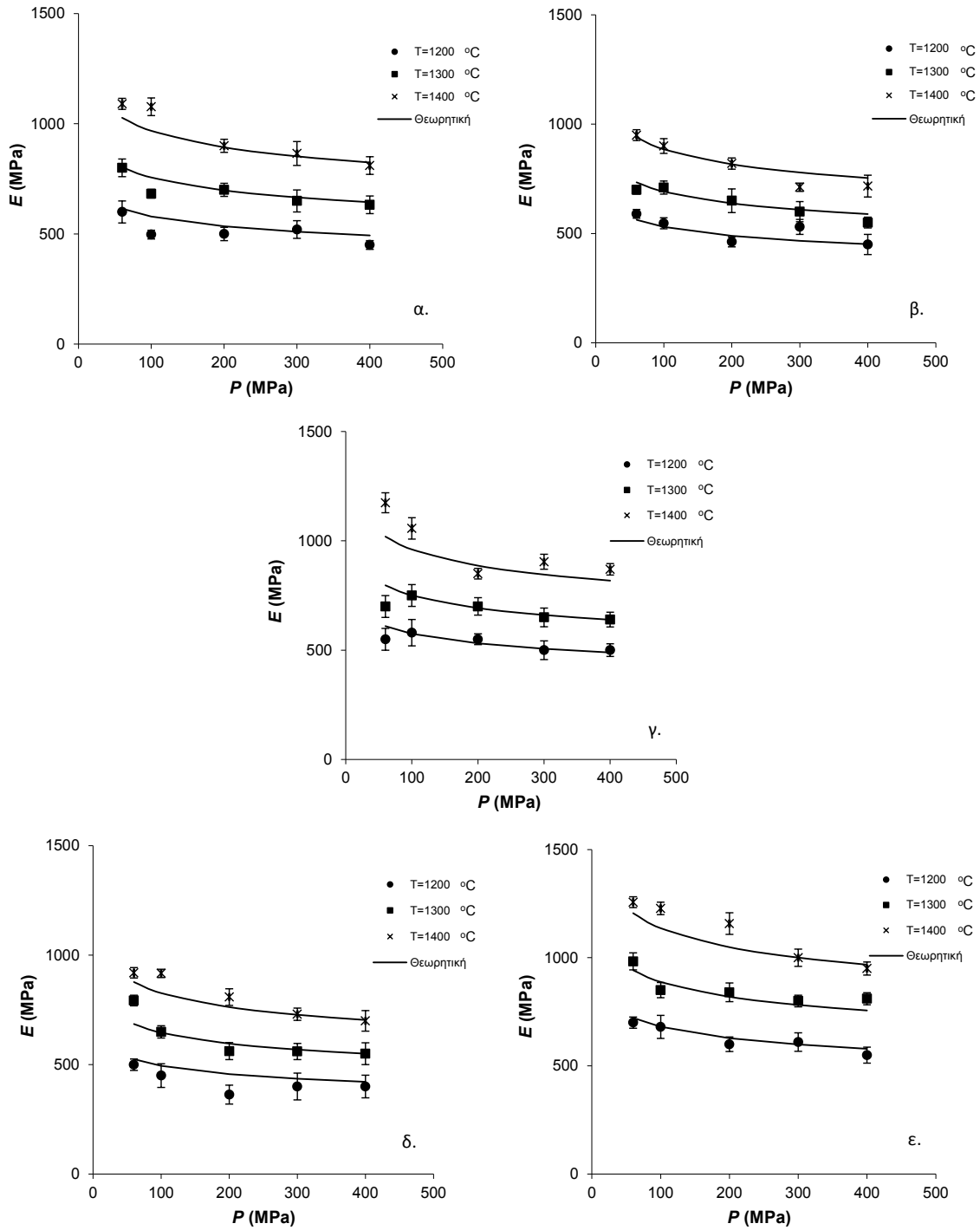
Επίσης, το μέτρο ελαστικότητας φαίνεται ότι αυξάνεται όταν η θερμοκρασία έψησης και η περιεκτικότητα σε νερό είναι αυξημένες αλλά μειώνεται με την αύξηση της πίεσης μορφοποίησης και της κοκκομετρίας της πρώτης ύλης (Σχήμα 3.12) [119]. Ο ιξωδοελαστικός παράγοντας μειώνεται με αύξηση του περιεχόμενου νερού και της κοκκομετρίας, ενώ αυξάνεται με τη θερμοκρασία έψησης. Επίσης, βρέθηκε ότι η πίεση μορφοποίησης δεν έχει σημαντική επίδραση στον ιξωδοελαστικό παράγοντα ($p > 0,05$). Οι προαναφερθείσες τάσεις συνοψίζονται στο Σχήμα 3.13.



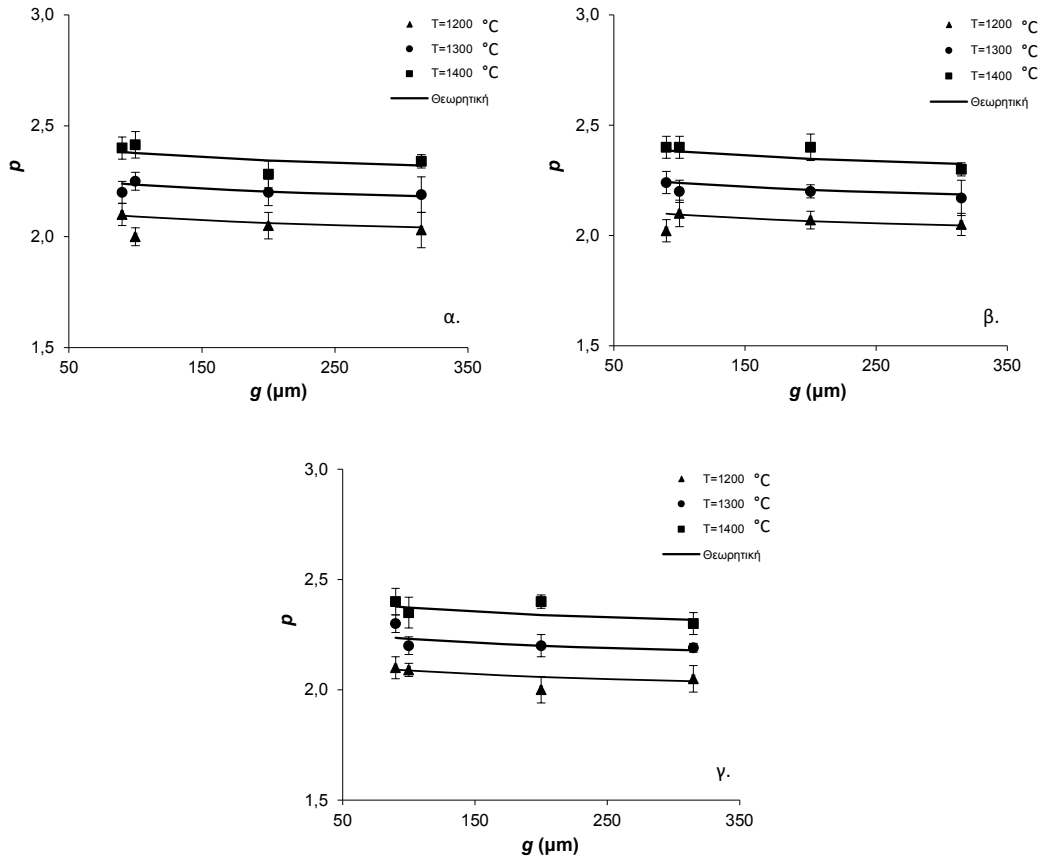
Σχήμα 3.10 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη μέγιστη τάση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $g < 90\ \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, β. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, γ. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, δ. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $w = 0\%$ και ε. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $w = 20\%$.



Σχήμα 3.11 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη μέγιστη παραμόρφωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $g < 90\ \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, β. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, γ. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $w = 10\%$, δ. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $w = 0\%$ και ε. $90 < g < 100\ \mu\text{m}$ και $w = 20\%$.



Σχήμα 3.12 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στο μέτρο ελαστικότητας των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $g < 90\text{ }\mu\text{m}$ και $w=10\%$, β. $200 < g < 315\text{ }\mu\text{m}$ και $w=10\%$, γ. $90 < g < 100\text{ }\mu\text{m}$ και $w=10\%$, δ. $90 < g < 100\text{ }\mu\text{m}$ και $w=0\%$ και ε. $90 < g < 100\text{ }\mu\text{m}$ και $w=20\%$.



Σχήμα 3.13 Επίδραση της κοκκομετρίας του βωξίτη και της θερμοκρασίας έψησης στον ιξωδοελαστικό παράγοντα ρ για δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με $P=100$ MPa και: α. $w=10\%$, β. $w=0\%$ και γ. $w=20\%$.

Οι ανωμαλίες του πλέγματος καθώς και οι μηχανισμοί των ορίων των κόκκων είναι οι κύριοι μηχανισμοί παραμόρφωσης και αστοχίας των υλικών [121]. Ελαττώματα στη μικροδομή, τα οποία πηγάζουν από την παραγωγική διαδικασία ή από την εφαρμογή φορτίου, οδηγούν επίσης σε καταστροφικούς μηχανισμούς παραμόρφωσης. Η κρίσιμη φθορά περιλαμβάνει στην πραγματικότητα την πυρηνοποίηση και τη διάδοση των μικρορωγμών στα όρια των κόκκων. Μία μικρορωγμή σχηματίζεται και μεταφέρεται κατά μήκος των επιφανειών των κόκκων με χαμηλή ενέργεια, μέχρι να συναντήσει μία διασταύρωση ορίων κόκκων, όπου η μικρορωγμή προσωρινά παρεμποδίζεται [122]. Στη συνέχεια η ρωγμή μπορεί να προκαλέσει την τοπική απώλεια υλικού, μέσω της αποκόλλησης των κόκκων, και να οδηγήσει σε κατάρρευση του υλικού. Οι μηχανικές ιδιότητες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως είναι η αντοχή σε θλίψη και το μέτρο ελαστικότητας, είναι μέγιστης σημασίας για την επιλογή πυρίμαχων δομικών υλικών και για το σχεδιασμό πυρίμαχων εξαρτημάτων. Ως εκ τούτου, οι ιδιότητες αυτές έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον προς μελέτη [2, 97, 123, 124]. Τα εξεταζόμενα δοκίμια παρατηρήθηκε ότι εμφανίζουν ελεγχόμενη θραύση, τυπική των σκληρών υλικών και καθώς η αλούμινα αποτελεί την πρωτεύουσα φάση στο βωξίτη, ο μουλλίτης αποτελεί έναν άκαμπο και αλληλοσυνδεδεμένο σκελετό, μεταξύ των κόκκων της α-αλούμινας, δίνοντας έτσι ένα ενισχυμένο προϊόν [124].

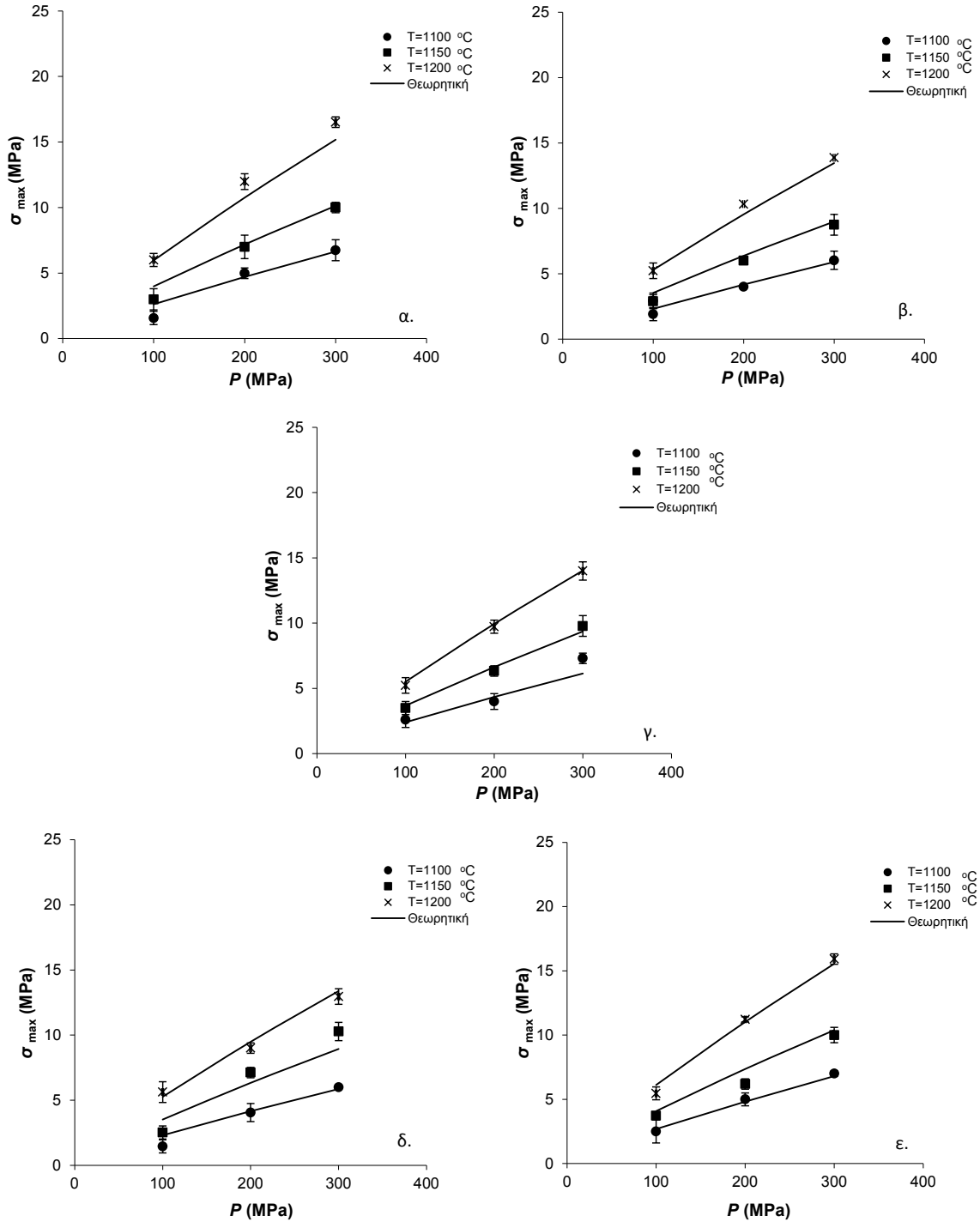
3.3.1.3 Πυρίμαχα από σαμμότ με χρήση αλουμινούχου συνδέτη

Στον Πίνακα 3.5 συνοψίζονται τα μαθηματικά πρότυπα και τα αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες πυρίμαχων με πρώτη ύλη το σαμμότ και με συνδέτη αλουμινούχο τσιμέντο και νερό.

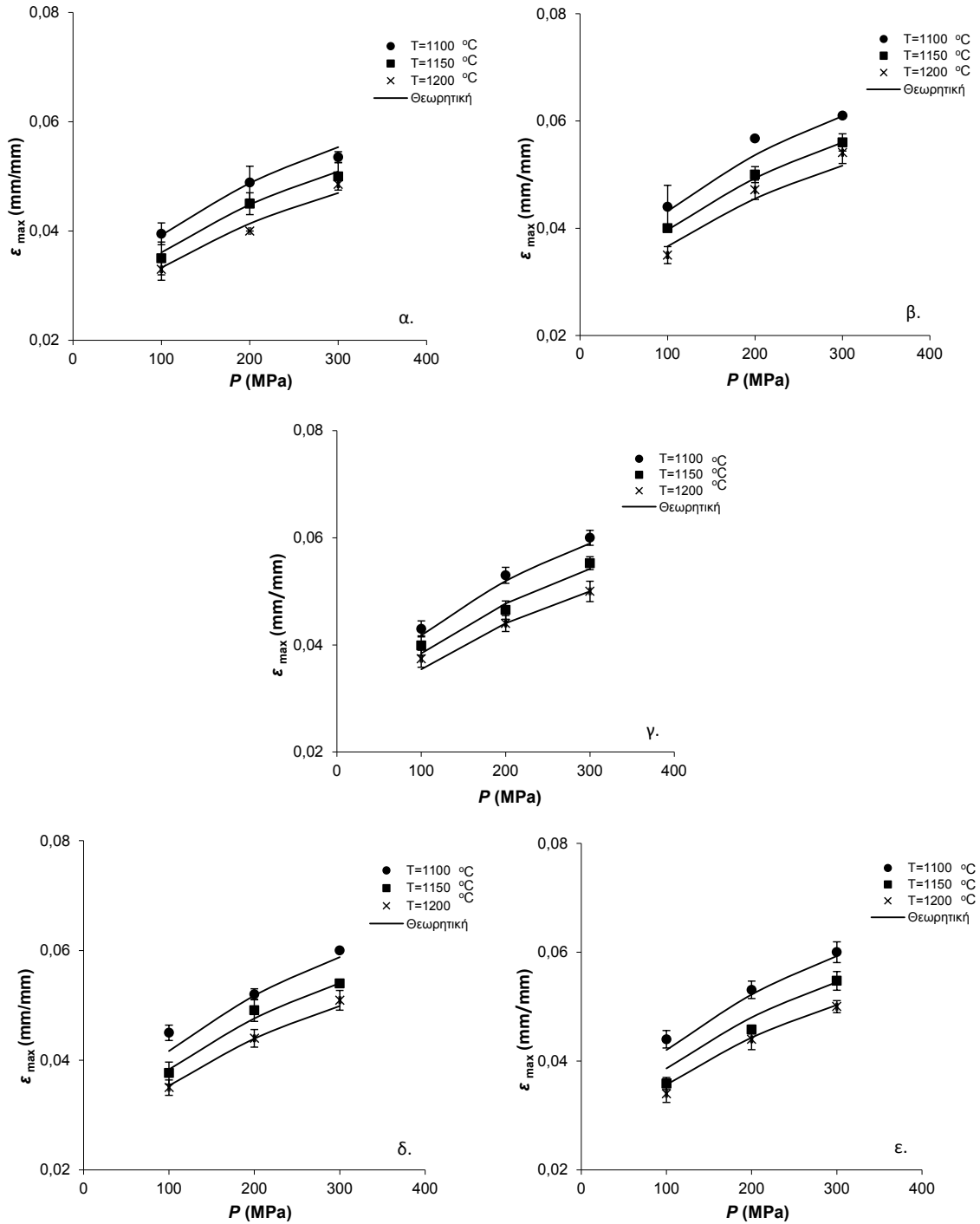
Πίνακας 3.5 Αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης που αφορούν στις μηχανικές ιδιότητες πυρίμαχων με πρώτη ύλη το σαμμότ και με συνδέτη αλουμινούχο τσιμέντο και νερό.

Μαθηματικά Πρότυπα					
Σαμμότ + Αλουμινούχος συνδέτης					
$\sigma_{\max} = \sigma_{\max 0,5c} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_{g5c}} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{\beta_{w5c}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_{P5c}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_{T5c}}$					R^2 0,89
Σταθερές					
$\sigma_{\max 0,5c}$	β_{g5c}	β_{w5c}	β_{P5c}	β_{T5c}	
6,755	-0,173	-0,875	0,850	9,494	
±0,193	±0,070	±0,197	±0,061	±0,685	
$\varepsilon_{\max} = \varepsilon_{\max 0,6c} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_{g6c}} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{\beta_{w6c}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_{P6c}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_{T6c}}$					R^2 0,78
Σταθερές					
$\varepsilon_{\max 0,6c}$	β_{g6c}	β_{w6c}	β_{P6c}	β_{T6c}	
0,048	0,138	-0,050	0,313	-1,889	
±0,0008	±0,059	±0,002	±0,040	±0,048	
$E = E_{\max 0,7c} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_{g7c}} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{\beta_{w7c}} * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta_{P7c}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_{T7c}}$					R^2 0,85
Σταθερές					
$E_{0,7c}$	β_{g7c}	β_{w7c}	β_{P7c}	β_{T7c}	
148,376	-0,378	-1,793	0,123	14,396	
±10,051	±0,142	±0,608	±0,009	±1,689	
$p = p_{0,8c} * \left(\frac{g}{g_0}\right)^{\beta_{g8c}} * \left(\frac{100-w}{100-w_0}\right)^{\beta_{w8c}} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\beta_{T8c}}$					R^2 0,80
Σταθερές					
$p_{0,8c}$	β_{g8c}	β_{w8c}	β_{T8c}		
2,788	0,363	-4,691	6,010		
±0,181	±0,252	±0,102	±0,208		
Όπου $g_0 = 303 \mu\text{m}$, $w_0 = 12\%$, $P_0 = 200 \text{ MPa}$, $T_0 = 1150^\circ\text{C}$					

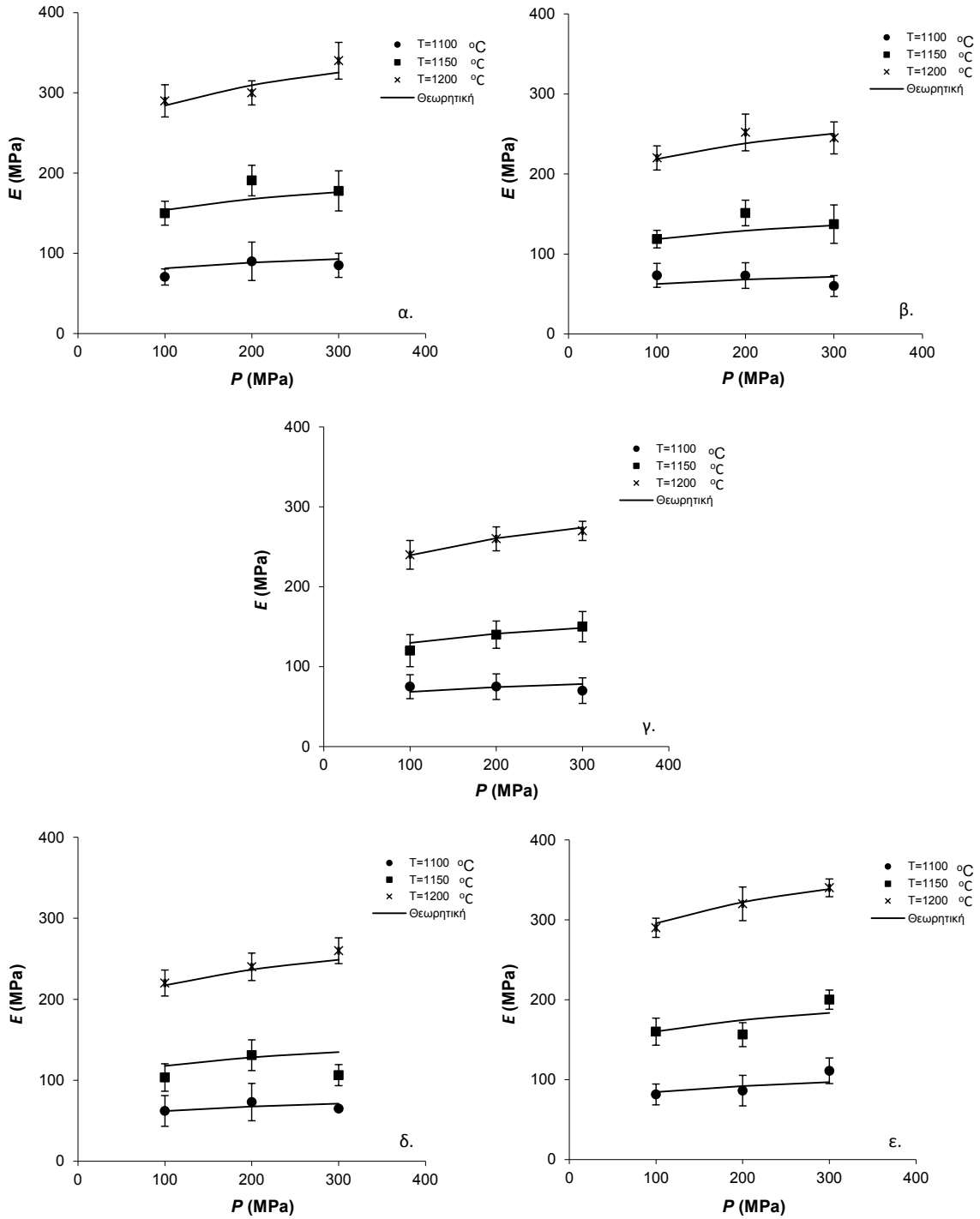
Ακολουθούν τα διαγράμματα της μέγιστης τάσης, της μέγιστης παραμόρφωσης, του μέτρου ελαστικότητας και του ιξωδοελαστικού παράγοντα των πυρίμαχων με πρώτη ύλη σαμμότ και αλουμινούχο συνδέτη.



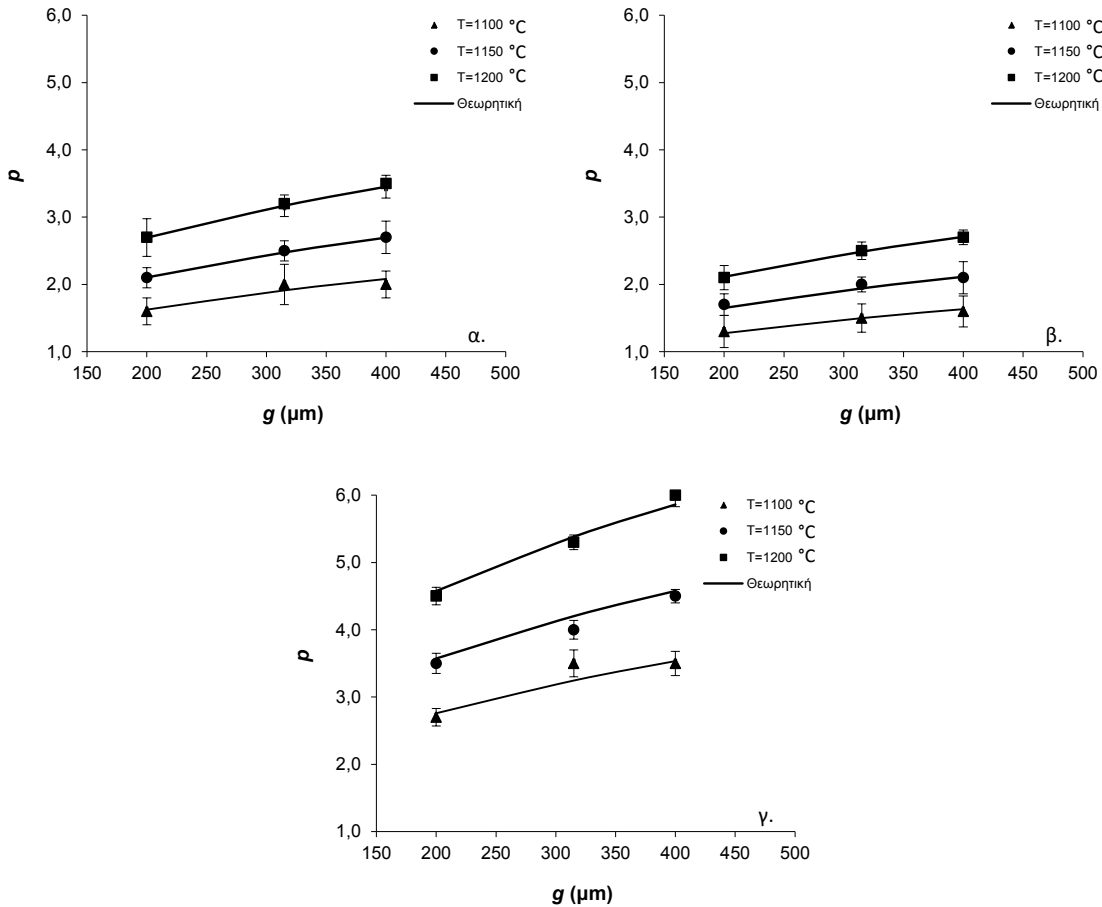
Σχήμα 3.14 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη μέγιστη τάση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $100 < g < 200\ \mu\text{m}$ και $w=10\%$, β. $315 < g < 400\ \mu\text{m}$ και $w=10\%$, γ. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w=10\%$, δ. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w=5\%$ και ε. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w=20\%$.



Σχήμα 3.15 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στη μέγιστη παραμόρφωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $100 < g < 200\ \mu\text{m}$ και $w=10\%$, β. $315 < g < 400\ \mu\text{m}$ και $w=10\%$, γ. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w=10\%$, δ. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w=5\%$ και ε. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w=20\%$.



Σχήμα 3.16 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στο μέτρο ελαστικότητας των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με: α. $100 < g < 200\ \mu\text{m}$ και $w=10\%$, β. $315 < g < 400\ \mu\text{m}$ και $w=10\%$, γ. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w=10\%$, δ. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w=5\%$ και ε. $200 < g < 315\ \mu\text{m}$ και $w=20\%$.



Σχήμα 3.17 Επίδραση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης στον ιξωδοελαστικό παράγοντα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με $P=100\text{MPa}$ και: α. $w=10\%$, β. $w=5\%$ και γ. $w=20\%$.

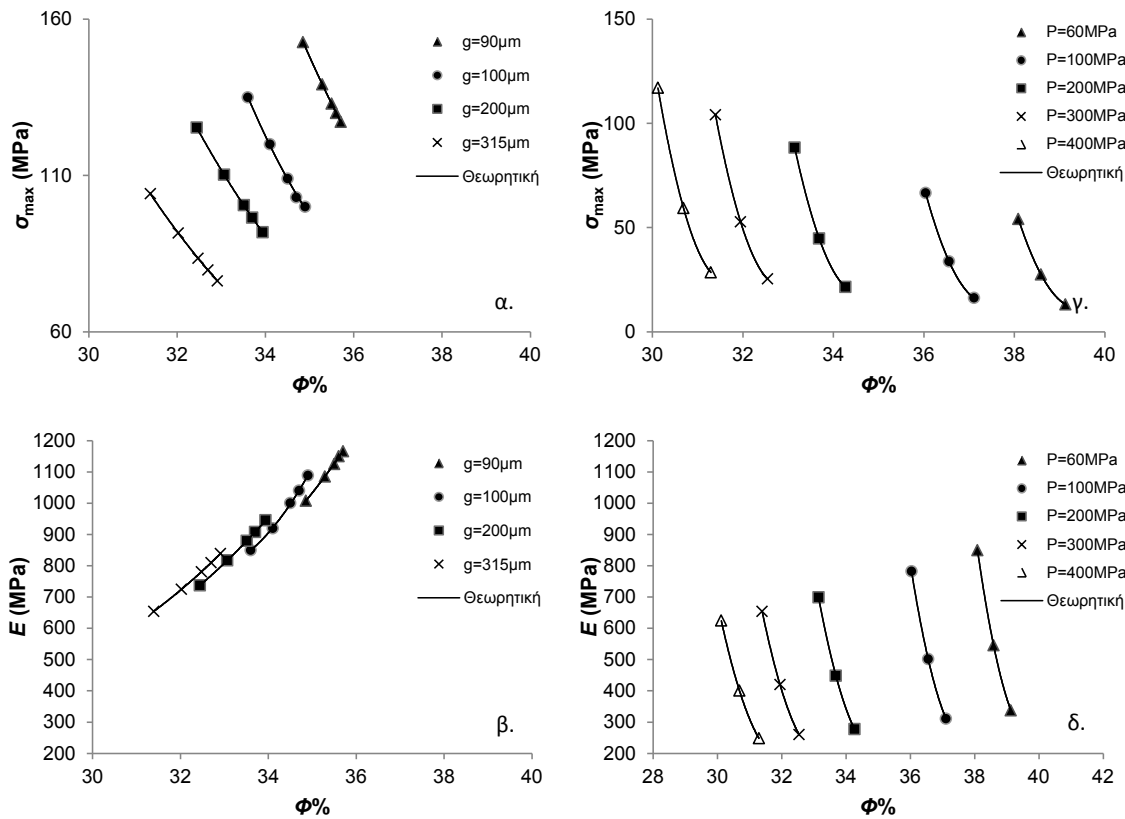
Η μέγιστη τάση και το μέτρο ελαστικότητας των πυρίμαχων με πρώτη ύλη το σαμμότ βρέθηκε ότι αυξάνονται με την αύξηση της πίεση μορφοποίησης, της περιεκτικότητα σε νερό και της θερμοκρασίας έψησης, όπως παρουσιάζεται στα παραπάνω Σχήματα. Γίνεται κατανοητό, λοιπόν, ότι με αύξηση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης προκύπτουν περισσότερες πυκνές δομές με αποτέλεσμα να εμφανίζουν και υψηλή μέγιστη τάση, όπως επιβεβαιώνεται και από άλλες μελέτες [48, 103, 125]. Επίσης, όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό του νερού που προστίθεται στον αλουμινούχο συνδέτη (ο οποίος καλύπτει το 10% της συνολικής σύστασης) τόσο ισχυρότερος είναι ο υδραυλικός δεσμός που αναπτύσσεται. Ο δεσμός αυτός εξασφαλίζεται από την ενυδάτωση του αλουμινούχου τσιμέντου, το οποίο αποτελείται από μίγμα αργιλικού ασβεστίου, το οποίο κατά την ενυδάτωσή του προκαλεί σκλήρυνση του υλικού [8]. Αντίθετα, όμως η κοκκομετρία της πρώτης ύλης παρατηρείται ότι μειώνει τόσο το μέτρο ελαστικότητας όσο και τη μέγιστη τάση, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία και με τα βωξίτικα δείγματα.

Η μέγιστη παραμόρφωση παρατηρήθηκε ότι αυξήθηκε με αύξηση της κοκκομετρίας, του περιεχόμενου νερού και της πίεσης μορφοποίησης, αλλά μειώθηκε με τη θερμοκρασία

έψησης. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται καθότι τα υλικά γίνονται πιο άκαμπτα, με αύξηση της θερμοκρασίας έψης τους και η κατάρρευση του υλικού πραγματοποιείται σε μικρότερες παραμορφώσεις [126]. Τέλος, ο ιξωδοελαστικός παράγοντας φαίνεται ότι αυξάνεται με αύξηση της κοκκομετρίας της πρώτης ύλης, της περιεκτικότητας σε νερό και της θερμοκρασίας έψης, ενώ δεν εξαρτάται από την πίεση μορφοποίησης, όπως προέκυψε από τη στατιστική ανάλυση ($p > 0,05$).

3.3.2 Συσχέτιση μηχανικών και δομικών ιδιοτήτων

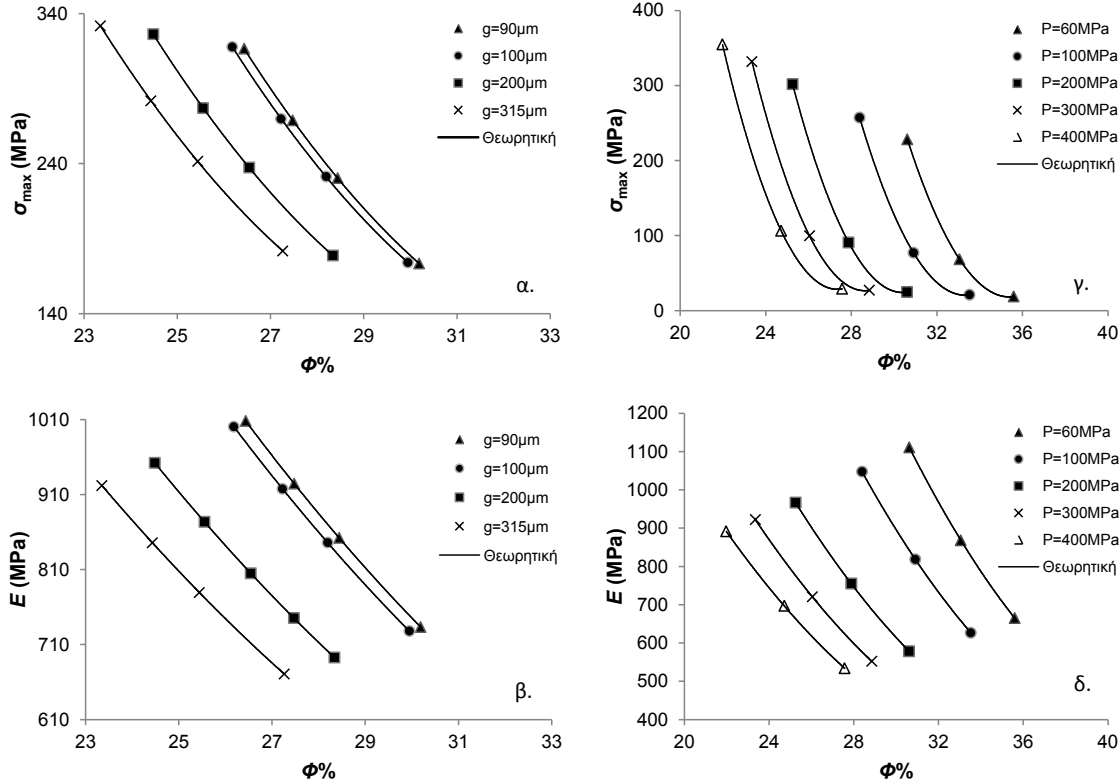
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα συσχέτισης του πορώδους των διαφορετικών τύπων δειγμάτων με τις μηχανικές τους ιδιότητες και συγκεκριμένα τη μέγιστη τάση και το μέτρο ελαστικότητας. Τα μαθηματικά πρότυπα τα οποία περιγράφουν αυτή τη συσχέτιση προέκυψαν από την επίλυση των αντίστοιχων μαθηματικών προτύπων που περιγράφηκαν στη Παράγραφο 2.6.2 και στο Κεφάλαιο 3.



Σχήμα 3.18 Συσχέτιση του πορώδους ρητινοδεμένων βωξιτικών πυρίμαχων με τη μέγιστη τάση και το μέτρο ελαστικότητάς τους, συναρτήσει της κοκκομετρίας (α, β) και της πίεσης μορφοποίησης (γ, δ).

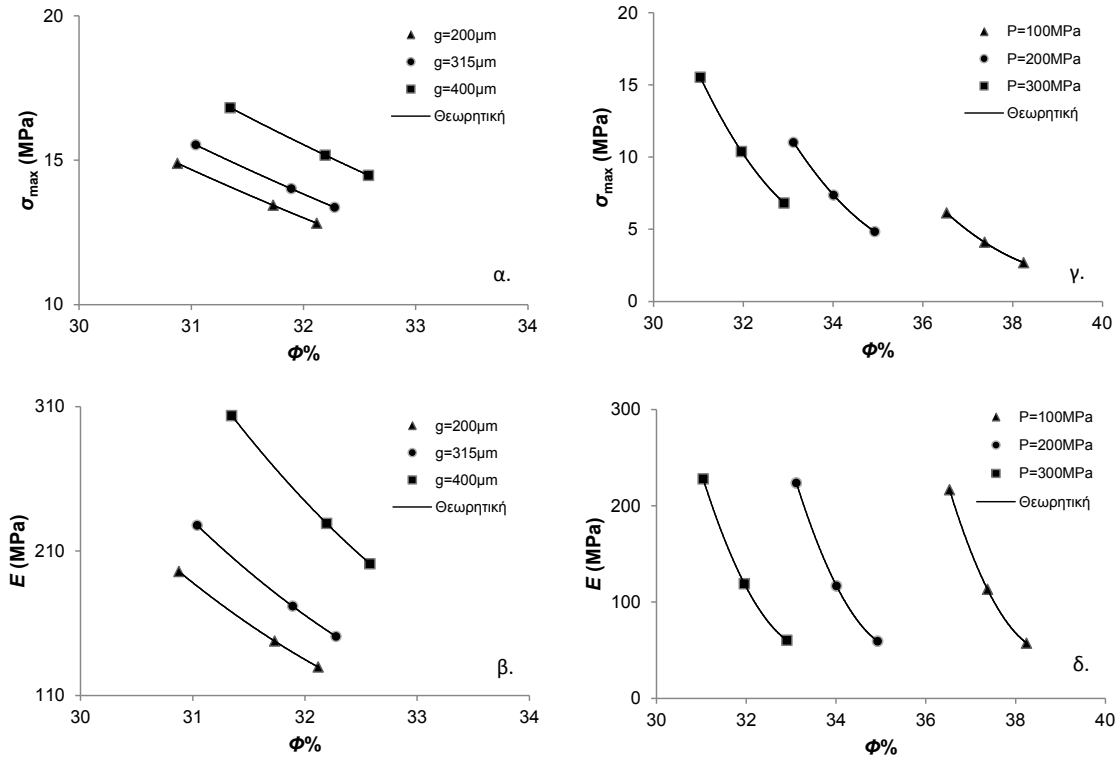
Στο Σχήμα 3.18 παρουσιάζεται η μεταβολή της μέγιστης τάσης και του μέτρου ελαστικότητας για τα ρητινοδεμένα πυρίμαχα με την αύξηση του πορώδους. Τα

διαγράμματα (α) και (β) προέκυψαν για διαφορετικές κοκκομετρίες πρώτης ύλης και διαφορετική περιεκτικότητα σε ρητίνη, ενώ παρέμεινε σταθερή η θερμοκρασία έψησης $T=1400^{\circ}\text{C}$ και η πίεση μορφοποίησης $P=300\text{ MPa}$. Αντίστοιχα, για την παρουσίαση της μεταβολής συναρτήσε της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης λήφθηκαν οι πειραματικές τιμές για σταθερή κοκκομετρία $g=315\mu\text{m}$ και σταθερή περιεκτικότητα σε ρητίνη $r=10\%$ (γ , δ).



Σχήμα 3.19 Συσχέτιση του πορώδους βωξιτικών πυρίμαχων με αλουμινούχο συνδέτη με τη μέγιστη τάση και το μέτρο ελαστικότητάς τους, συναρτήσε της κοκκομετρίας (α, β) και της πίεσης μορφοποίησης (γ , δ).

Στο Σχήμα 3.19 παρουσιάζεται αντίστοιχα η συσχέτιση της μέγιστης τάσης και του μέτρου ελαστικότητας με το πορώδες για τα βωξιτικά πυρίμαχα με χρήση αλουμινούχου συνδέτη. Τα διαγράμματα (α) και (β) προέκυψαν για διαφορετικές κοκκομετρίες βωξίτη και διαφορετική περιεκτικότητα σε νερό, ενώ παρέμεινε σταθερή η θερμοκρασία έψησης $T=1400^{\circ}\text{C}$ και η πίεση μορφοποίησης $P=300\text{ MPa}$. Αντίστοιχα για τα διαγράμματα που αφορούν στη συσχέτιση των δομικών και μηχανικών ιδιοτήτων συναρτήσε της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης λήφθηκαν οι πειραματικές τιμές για σταθερή κοκκομετρία $g=315\mu\text{m}$ και σταθερή περιεκτικότητα σε νερό $w=20\%$ (γ , δ).



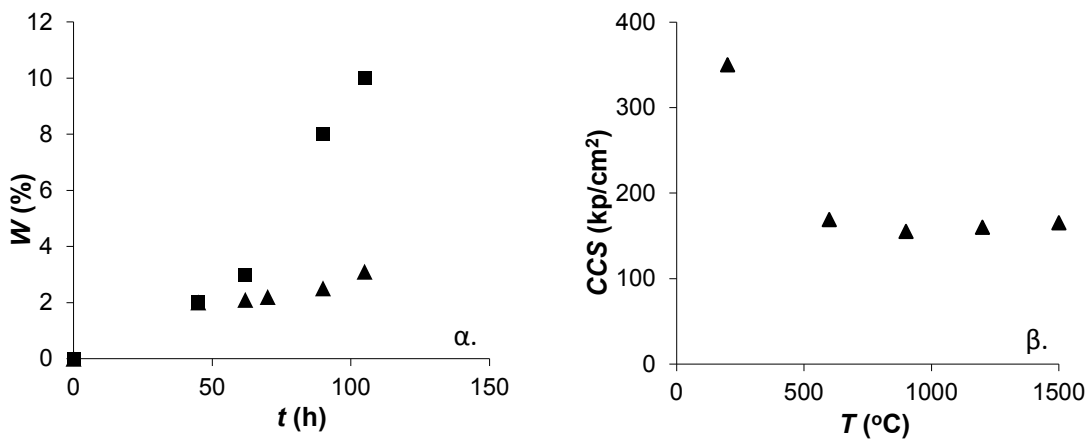
Σχήμα 3.20 Συσχέτιση του πορώδους πυρίμαχων από σαμμότ και αλουμινούχο συνδέτη με τη μέγιστη τάση και το μέτρο ελαστικότητάς τους, συναρτήσει της κοκκομετρίας (α, β) και της πίεσης μορφοποίησης (γ, δ).

Τέλος, στο Σχήμα 3.20 παρατηρείται η συσχέτιση της μέγιστης τάσης και του μέτρου ελαστικότητας με το πορώδες για τα πυρίμαχα με πρώτες ύλες το σαμμότ και το αλουμινούχο τσιμέντο. Τα διαγράμματα (α) και (β) προέκυψαν για διαφορετικές κοκκομετρίες σαμμότ και διαφορετική περιεκτικότητα σε νερό, ενώ παρέμεινε σταθερή η θερμοκρασία έψησης $T=1200^{\circ}\text{C}$ και η πίεση μορφοποίησης $P=300\text{MPa}$. Αντίστοιχα, για τα διαγράμματα που αφορούν στη συσχέτιση των δομικών και μηχανικών ιδιοτήτων συναρτήσει της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης λήφθηκαν οι πειραματικές τιμές για σταθερή κοκκομετρία $g=315\mu m$ και σταθερή περιεκτικότητα σε νερό $w=20\%$ (γ, δ).

Από τα παραπάνω διαγράμματα είναι δυνατή η επιλογή των κατάλληλων συνθηκών παραγωγής ανάλογα με την τελική χρήση του υλικού. Έτσι, υλικά που προορίζονται για επένδυση καμίνων και απαιτούν μεγάλο πορώδες και μία ικανοποιητική αντοχή σε θραύση θα ανήκουν στην κατηγορία των χονδρόκοκκων πρώτων υλών και της χαμηλής πίεσης μορφοποίησης. Η πίεση μορφοποίησης, όμως, καλείται να μην είναι μικρότερη των 200MPa για τα πυρίμαχα από σαμμότ, καθώς παρατηρείται ότι μειώνεται σημαντικά η αντοχή τους σε θραύση. Έτσι, ανάλογα και με το υλικό μπορεί να γίνει η κατάλληλη επιλογή. Για παράδειγμα, αν υπάρχει απαίτηση για μηχανική καταπόνηση του πυρίμαχου εξοπλισμού θα πρέπει να γίνει επιλογή βωξιτικού πυρίμαχου υψηλής θερμοκρασίας

έψησης και μικρής κοκκομετρίας αν πρόκειται για ρητινοδεμένο, ενώ απαιτείται μεγάλη κοκκομετρία όταν υπάρχει προσθήκη αλουμινούχου συνδέτη.

Συμπληρωματικά, πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες των πυρίμαχων υλικών εν χρήση και συγκεκριμένα για την ικανότητα απότριψης και την αντοχή σε θραύση εν θερμώ. Καθότι ο χαμηλός ρυθμός απότριψης των πυρίμαχων υλικών είναι μία από τις βασικές απαιτήσεις στη βιομηχανία, ώστε να μεγιστοποιηθεί ο χρόνος ζωής τους, κρίθηκε ενδιαφέρον και συγκεντρώθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα [79, 127-129] για δύο εξαρτήματα αναμείκτη από κορουνδιακό σαμμότ διαφορετικής κοκκομετρίας και παρατηρήθηκε ότι η λεπτόκοκκη πρώτη ύλη οδηγεί σε προϊόντα που παρουσιάζουν μικρότερη απότριψη (W) σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα χρήσης (Σχήμα 3.21 α).



Σχήμα 3.21 α. Απότριψη αλουμινούχων εξαρτημάτων εν χρήση σε συνάρτηση με το χρόνο, β. Μεταβολή της αντοχής σε θραύση εν ψυχρώ ρητινοδεμένων αλουμινούχων πυρίμαχων συναρτήσει της θερμοκρασίας χρήσης, με χρήση βιβλιογραφικών δεδομένων.

Στο Σχήμα 3.21 β παρουσιάζεται μετά τη βιβλιογραφική αναζήτηση [47] η συμπεριφορά ενός ρητινοδεμένου αλουμινούχου πυρίμαχου κατά τη δοκιμή αντοχής σε θραύση εν ψυχρώ σε σχέση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας χρήσης. Παρατηρείται ότι η χρήση σε χαμηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε υψηλότερες αντοχές, ενώ σε θερμοκρασίες άνω των 500°C η αντοχή σε θραύση παραμένει σταθερή σε τιμές μεταξύ 15 και 20 MPa.

3.4 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης μορφοποίησης, της περιεχόμενης ρητίνης, της κοκκομετρίας της πρώτης ύλης και της θερμοκρασίας έψησης στις μηχανικές ιδιότητες αργιλοπυριτικών πυρίμαχων με χρήση αλουμινούχου συνδέτη και ρητίνης. Μετά την πραγματοποίηση ανάλυσης παλινδρόμησης, προσαρμόστηκαν κατάλληλα μαθηματικά πρότυπα στα πειραματικά δεδομένα, με στόχο τη συσχέτιση της μέγιστης τάσης (σ_{max}), μέγιστης παραμόρφωσης (ϵ_{max}), του μέτρου ελαστικότητας (E)

και του ιξωδοελαστικού παράγοντα (ρ) των υλικών με τις συνθήκες παραγωγής τους και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών. Μετά την ανάλυση των παραμέτρων συνοψίζονται στη συνέχεια τα κυριότερα συμπεράσματα για κάθε τύπο πυρίμαχου.

3.4.1 Βωξιτικά πυρίμαχα με χρήση ρητίνης φαινόλης – φορμαλδεΐδης

Όσον αφορά στα βωξιτικά ρητινοδεμένα πυρίμαχα παρατηρήθηκε ότι όλες οι παράμετροι της διεργασίας επηρεάζουν σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες πλην του ιξωδοελαστικού παράγοντα, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια. Συγκεκριμένα, η μέγιστη τάση παρουσιάζει αύξηση, καθώς αυξάνεται η πίεση μορφοποίησης και η θερμοκρασία έψησης. Παρατηρείται επίσης ότι υψηλότερη περιεκτικότητα σε ρητίνη οδηγεί σε δείγματα με υψηλότερη μέγιστη τάση καθότι μεγαλύτερο ποσοστό ρητίνης οδηγεί σε πυκνότερα δείγματα που κατ' επέκταση εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε φορτίο. Όσον αφορά στην κοκκομετρία, χαμηλότερη αντοχή σε συμπίεση εμφάνισαν τα δείγματα με υψηλή κοκκομετρία βωξίτη, καθότι λόγω του χαμηλού τους πορώδους και της ταχύτερης διάδοσης των ρωγμών οδηγούνται σε ταχύτερη θραύση. Επίσης, η αύξηση της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης παρουσίασε αύξηση της μέγιστης παραμόρφωσης. Όσον αφορά στην επίδραση της περιεχόμενης ρητίνης, παρατηρήθηκε αύξηση της παραμόρφωσης όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε ρητίνη, καθώς τα δοκίμια είναι πιο πυκνά και η δομή άνθρακα που απομένει μετά την πυρόλυση τα ισχυροποιεί. Όσον αφορά στην κοκκομετρία του υλικού περισσότερη λεπτόκοκκη πρώτη ύλη οδηγεί σε δοκίμια που αντέχουν μεγαλύτερες παραμορφώσεις. Όσον αφορά στο μέτρο ελαστικότητας οι λιγότερο πυκνές δομές, οι οποίες προκύπτουν με χαμηλότερη πίεση μορφοποίησης, εμφανίζουν υψηλότερες τιμές για το μέτρο ελαστικότητας, γεγονός που συνδέεται με τα φαινόμενα διάδοσης των ρωγμών όταν το πορώδες είναι μεγαλύτερο. Επίσης, μεγαλύτερη κοκκομετρία οδηγεί σε δοκίμια με μικρότερο μέτρο ελαστικότητας. Τέλος, ο ιξωδοελαστικός παράγοντας παρουσιάζει αύξηση με μείωση της κοκκομετρίας της πρώτης ύλης, αύξηση της περιεχόμενης ρητίνης και του νερού, ενώ είναι ανεξάρτητος από τις μεταβολές της πίεσης μορφοποίησης.

3.4.2 Βωξιτικά πυρίμαχα με χρήση αλουμινούχου συνδέτη

Τα βωξιτικά πυρίμαχα με αλουμινούχο συνδέτη παρατηρήθηκε ότι παρουσιάζουν ελεγχόμενη θραύση, χαρακτηριστική των σκληρών υλικών με ιδιαίτερα υψηλή αντοχή σε θραύση.

Μετά την παραμετρική ανάλυση, αποδείχθηκε ότι η μέγιστη παραμόρφωση και ο ιξωδοελαστικός παράγοντας αυξάνονται με αύξηση του περιεχόμενου συνδέτη, ενώ η μέγιστη τάση και το μέτρο ελαστικότητας μειώνονται. Με την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης όλες οι μηχανικές ιδιότητες αυξάνονται και συμπεραίνεται ότι αυξάνεται γενικά η

μηχανική αντοχή των υλικών, όπως και στην περίπτωση των ρητινοδεμένων πυρίμαχων. Επίσης, με αύξηση της κοκκομετρίας αυξάνεται μόνο η μέγιστη τάση, ενώ η μέγιστη παραμόρφωση, το μέτρο ελαστικότητας και ο ιξωδοελαστικός παράγοντας μειώνονται. Τέλος, η πίεση μορφοποίησης επηρεάζει θετικά τη μέγιστη τάση και τη μέγιστη παραμόρφωση, μειώνει το μέτρο ελαστικότητας και δεν επηρεάζει τον ιξωδοελαστικό παράγοντα.

3.4.3 Πυρίμαχα από σαμμότ με χρήση αλουμινούχου συνδέτη

Τα πυρίμαχα με πρώτη ύλη το σαμμότ εμφάνισαν κατά τη θραύση χαμηλότερο όριο θραύσης από τα βωξίτικα πυρίμαχα και μία καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης χαρακτηριστική των ψαθυρών υλικών. Μετά την εξαγωγή των μαθηματικών προτύπων και τη στατιστική ανάλυση που ακολούθησε παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη τάση αυξάνεται με αύξηση όλων των συνθηκών παραγωγής πλην της κοκκομετρίας της πρώτης ύλης, σε αντιστοιχία με τα ρητινοδεμένα πυρίμαχα. Παράλληλα, η αύξηση του συνδέτη, της κοκκομετρίας και της πίεσης μορφοποίησης οδήγησαν σε αύξηση της μέγιστης παραμόρφωσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας βρέθηκε ότι προκαλεί μείωση της μέγιστης παραμόρφωσης, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των βωξίτικων πυρίμαχων. Αυτή η διαφοροποίηση μπορεί να ερμηνευτεί καθώς λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας έψησης τα υλικά γίνονται πιο άκαμπτα και αντέχουν σε μικρότερες παραμορφώσεις. Τέλος, ο ιξωδοελαστικός παράγοντας φαίνεται ότι αυξάνεται με αύξηση όλων των συνθηκών της διεργασίας, ενώ δεν εξαρτάται από την πίεση μορφοποίησης, όπως προέκυψε από τη στατιστική ανάλυση ($p > 0,05$).

3.4.4 Συσχέτιση μηχανικών και δομικών ιδιοτήτων

Μετά από τη συσχέτιση των μηχανικών ιδιοτήτων με τις δομικές ιδιότητες των υλικών προέκυψαν διαγράμματα μέσω των οποίων είναι δυνατή η επιλογή των κατάλληλων συνθηκών παραγωγής ανάλογα με την τελική χρήση του υλικού. Έτσι, σε περιπτώσεις όπου απαιτείται υψηλή μονωτική ικανότητα, όπως στην περίπτωση επένδυσης βιομηχανικών καμίνων είναι επιθυμητό μεγάλο πορώδες και μία ικανοποιητική αντοχή σε θραύση. Ως εκ τούτου θα επιλέγονταν χονδρόκοκκες πρώτες ύλες και χαμηλή πίεση μορφοποίησης. Η πίεση μορφοποίησης όμως καλείται να μην είναι μικρότερη των 200 MPa για τα πυρίμαχα από σαμμότ, καθώς παρατηρείται ότι μειώνεται σημαντικά η αντοχή τους σε θραύση. Αντίθετα, αν απαιτείται έντονη μηχανική καταπόνηση του πυρίμαχου θα πρέπει να γίνει επιλογή βωξίτικού πυρίμαχου υψηλής θερμοκρασίας έψησης και μικρής κοκκομετρίας, αν επιλεγεί η ρητίνη ως συνδέτης, ενώ απαιτείται μεγάλη κοκκομετρία για συνδέτη αλουμινούχου τσιμέντου.

Κεφάλαιο 4

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Θερμικές μεταβολές

Θερμικός Αιφνιδιασμός

Απώλεια πύρωσης (LOI – Loss on Ignition)

Υδατοαπορρόφηση

Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Συμπεράσματα

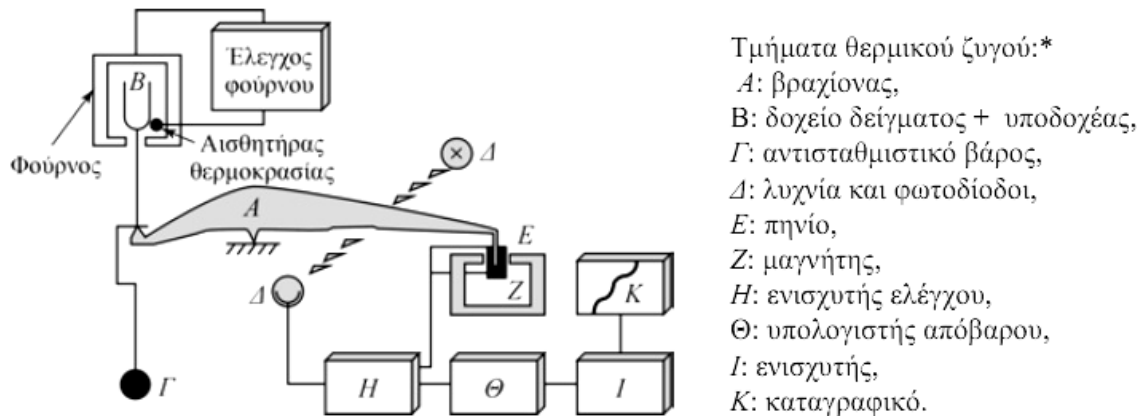
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

4.1 Θερμικές μεταβολές

4.1.1 Θερμοσταθμική ανάλυση

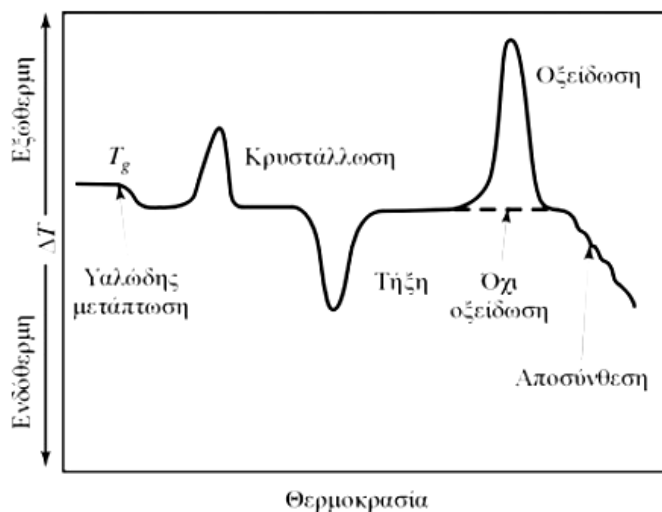
Κατά τη διάρκεια της θερμοσταθμικής ανάλυσης καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (συνήθως αδρανής), ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει (συνήθως γραμμικά με το χρόνο) [130-132].

Από τη συγκεκριμένη ανάλυση λαμβάνονται θερμογραφήματα (thermograms) ή αλλιώς καμπύλες θερμικής διάσπασης (thermal decomposition curves), όπου παρουσιάζεται η μεταβολή της μάζας ως συνάρτηση του χρόνου. Στο ακόλουθο Σχήμα παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση των τμημάτων του θερμοζυγού.



Σχήμα 4.1 Σχηματική αναπαράσταση τμημάτων του θερμοζυγού [133].

Ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα από τη θερμική ανάλυση έχει τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 4.2, όπου παρατηρούνται τα ενδόθερμα και εξώθερμα φαινόμενα, καθώς και όλες οι μεταβολές για τις οποίες μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες από το συγκεκριμένο διάγραμμα.



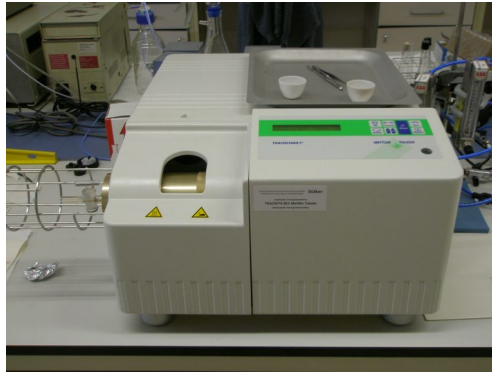
Σχήμα 4.2 Τυπικό διάγραμμα που λαμβάνεται από πειράματα θερμοζυγού [133].

Γενικά, η θερμική ανάλυση χρησιμοποιείται ευρύτατα για [134-137]:

- προσδιορισμό θερμικής συμπεριφοράς και σύνθεσης φυσικών και βιομηχανικών προϊόντων
- χαρακτηρισμό πολυμερών
- μελέτη θερμικής συμπεριφοράς καθαρών ανόργανων ενώσεων
- μελέτη ανόργανων ουσιών (π.χ. πυριτικά ορυκτά, άργιλοι, οξειδία, κεραμικά)
- καταγραφή διαγραμμάτων φάσης και
- μελέτη μεταπτώσεων μεταξύ φάσεων.

Συγκεκριμένα, στην παρούσα διατριβή έγινε χρήση θερμοζυγού της εταιρίας Mettler, μοντέλου STARe (Εικόνα 4.1). Τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν άψητα μίγματα των πρώτων υλών αναμεμιγμένα με τους διαφορετικούς συνδέτες, καθώς και η βωξίτικη πρώτη ύλη και το σαμμότ ανεξάρτητα. Στόχος ήταν ο προσδιορισμός της θερμικής τους συμπεριφοράς κατά την έψηση. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν μίγματα βωξίτη, κοκκομετρίας 100 μm, με συνδέτη 10% νερό και 10% τσιμέντο, καθώς και δείγμα βωξίτη, ίδιας κοκκομετρίας με συνδέτη ρητίνη 3%. Επίσης, μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά δείγματος σαμμότ κοκκομετρίας 315 μm με συνδέτη 10% νερό και 10% τσιμέντο, καθώς και πρώτη ύλη βωξίτη και σαμμότ, ανεξάρτητα.

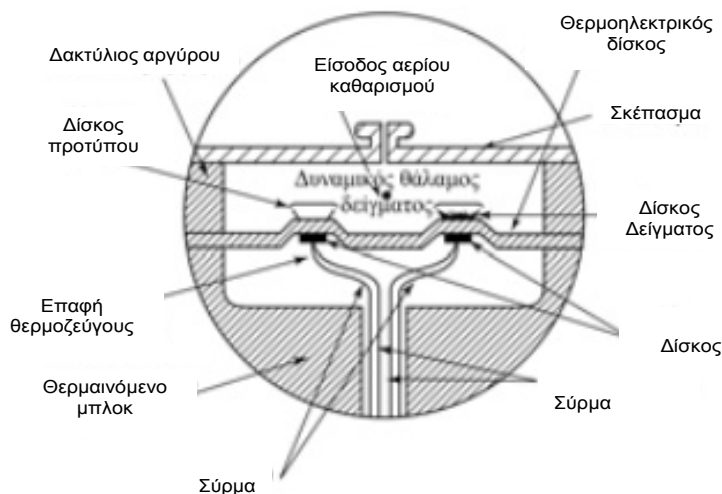
Αρχικώς ζυγίσθηκε συγκεκριμένη ποσότητα υλικού (25 mg), και τοποθετήθηκε σε ειδικό δειγματοφορέα, ο οποίος βρίσκεται πάνω σε ζυγό ακριβείας εντός της διάταξης. Ορίσθηκε αδρανής ατμόσφαιρα αζώτου με ροή 70 mL/min και το δείγμα θερμάνθηκε από τους 25 στους 1000°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Κατά τη διάρκεια του πειράματος καταγράφονται οι μεταβολές της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Εικόνα 4.1 Θερμοζυγός (Mettler, STARE ThermoGravimetric Analyzer, USA).

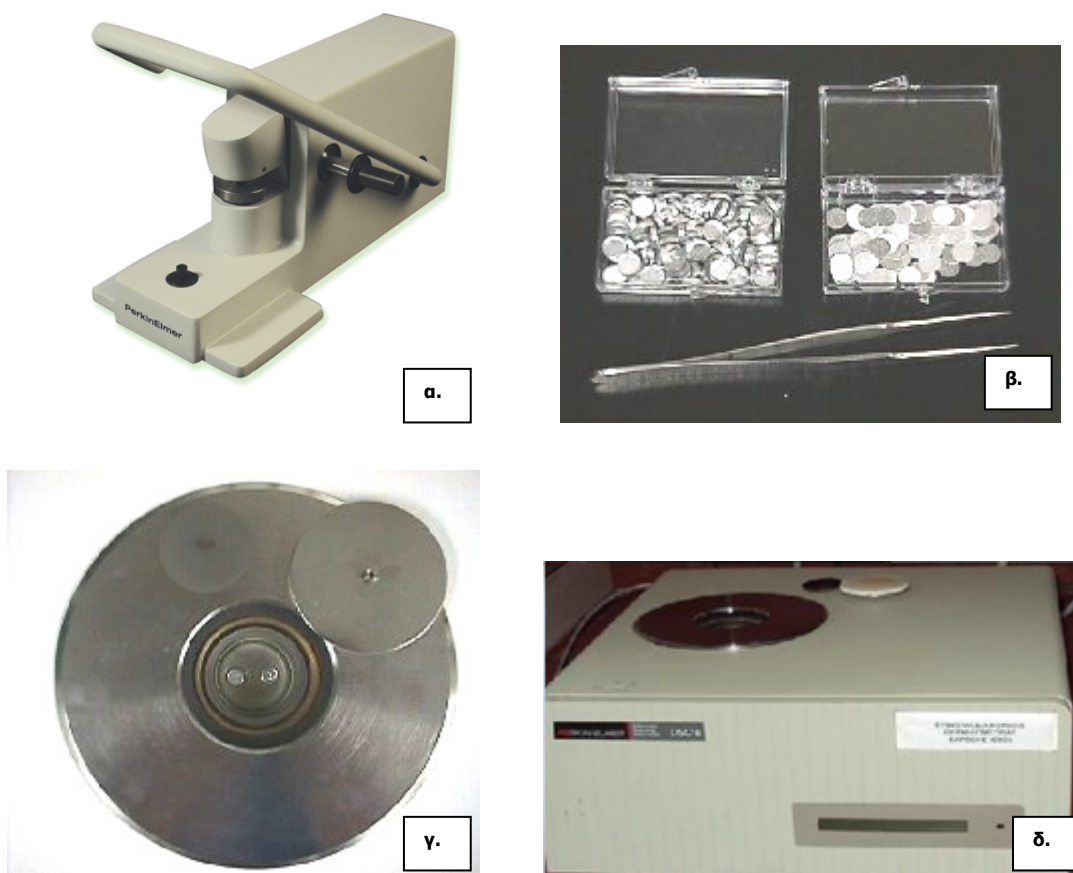
4.1.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Κατά τη ανάλυση με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) παρακολουθείται η διαφορά ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και προς μία ουσία αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας. Στη μέθοδο αυτή καταγράφονται διαφορές ενέργειας και όχι διαφορές θερμοκρασίας. Μετριέται, έτσι, η διαφορά των ροών θερμότητας προς το δείγμα και προς την ουσία αναφοράς, καθώς αυξάνεται ή μειώνεται γραμμικά η θερμοκρασία του δείγματος. Η ροή θερμότητας προς το δείγμα και το υλικό αναφοράς παρακολουθείται μέσω ενός ηλεκτρικώς θερμαινόμενου θερμοηλεκτρικού δίσκου, ενώ η διαφορά στη ροή της θερμότητας προς το δείγμα και προς το υλικό αναφοράς παρακολουθείται με δύο θερμοζεύγη.



Σχήμα 4.3 Τυπικός θάλαμος διάταξης διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης [133].

Ποσότητα δείγματος, 6 ± 1 mg, από τα διαφορετικά υλικά τοποθετήθηκε σε αλουμινένια καψίδια (Εικόνα 4.2 β), τα οποία σφραγίστηκαν με πρέσσας χειρός της εταιρίας Perkin Elmer (Εικόνα 4.2 α). Σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου: το ένα περιέχει το δείγμα και το άλλο αποτελεί το καψίδιο αναφοράς (πρότυπο), το οποίο είναι κενό. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου. Στη συνέχεια, ορίζεται ο ρυθμός θέρμανση αλλά και ο ρυθμός ψύξης, όπου κρίνεται απαραίτητο, και οργανώνονται οι αντίστοιχοι κύκλοι θέρμανσης και ψύξης. Η διάταξη DSC επομένως «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή με σκοπό να εξηγηθεί η συμπεριφορά του υλικού κατά τη θέρμανση.



Εικόνα 4.2 α. Χειροκίνητη πρέσσα, β. Καψίδια Αλουμινίου, γ. Τυπικός θάλαμος διάταξης διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και δ. Συσσκευή διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC 6, Perkin Elmer, USA).

Η διάταξη διαθέτει συνδεδεμένο ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου με χρήση κατάλληλου λογισμικού οι υποδοχείς αρχίζουν να θερμαίνονται με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Στα συγκεκριμένα πειράματα επιλέχθηκε η θέρμανση από τους 25 στους 400°C, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Τα δεδομένα θερμοκρασίας των δύο υποδοχών δίνονται με μεγάλη ακρίβεια. Ένας ειδικός ρυθμιστής εξασφαλίζει συνεχώς τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης και στους δύο υποδοχείς. Ωστόσο, τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί

διαφορετικό ποσό θερμότητας για να διατηρήσει τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης σε σχέση με το κενό καψίδιο. Η λειτουργία του οργάνου έγκειται ακριβώς στην καταγραφή της διαφορετικής ποσότητας θερμότητας που απαιτείται από το δείγμα σε συνάρτηση με την μεταβολή της θερμοκρασίας. Τα δεδομένα μπορούν να ληφθούν και να επεξεργαστούν περαιτέρω με χρήση κατάλληλου λογισμικού, όπως Excel, ή το χρησιμοποιούμενο πρόγραμμα Pygis 6, αφού ληφθεί το διάγραμμα $q/t=f(T)$.

4.2 Θερμικός Αιφνιδιασμός

Ο χαρακτηρισμός της υποβάθμισης των ιδιοτήτων εμπορικών πυρίμαχων υποβάλλοντάς τα σε θερμικό αιφνιδιασμό είναι πρωταρχικής σημασίας για τη βιομηχανία, όπου χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες, ανάλογα με τις απαιτήσεις.

Μία από τις κοινά χρησιμοποιούμενες τεχνικές για την αξιολόγηση της αντοχής σε θερμικό αιφνιδιασμό είναι η υποβολή θερμικών κύκλων μέχρι να επέλθει θραύση των δοκιμίων. Στη συνέχεια συγκρίνεται η αντοχή των υλικών πριν και μετά από τη θερμική κατεργασία. Όταν τα πυρίμαχα υλικά υπόκεινται σε θερμικούς κύκλους γένεση και διάδοση ρωγμών λαμβάνει χώρα, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την έλλειψη διασυνδεδεμένης δομής μετά από έναν συγκεκριμένο αριθμό κύκλων αλλά και μείωση της μηχανικής αντοχής που οδηγεί σε συνολική υποβάθμιση του υλικού [138]. Ο αριθμός των θερμικών κύκλων που απαιτείται για να προκαλέσει την κατάρρευση του υλικού χρησιμοποιείται ως μέτρο της αντίστασης σε θερμικό αιφνιδιασμό.

Η πρότυπη μέθοδος που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό της αντοχής σε θερμικό αιφνιδιασμό για τα εμπορικά πυρίμαχα περιλαμβάνει συνήθως εμφάνιση των τούβλων από τις υψηλές θερμοκρασίες, σε κάποιο μέσο ψύξης, και συγκεκριμένα νερό, λάδι ή αέρα ψύξης [138, 139].

Βάσει αυτών των δοκιμών, δύο τύποι παραμέτρων έχουν προταθεί: η αντοχή σε θερμικό φορτίο (thermal stress resistance) και η βλάβη λόγω θερμικού αιφνιδιασμού (thermal shock damage). Η πρώτη εκφράζει τη δυσκολία δημιουργίας της ρωγμής, ενώ η δεύτερη εκφράζει το βαθμό της πιθανότητας εξάπλωσης της βλάβης λόγω διάδοσης των ρωγμών και εφόσον έχει καταγραφεί η πρώτη πυρηνοποίηση [139].

Στα πλαίσια της διατριβής πραγματοποιήθηκαν δοκιμές θερμικής βαφής με βύθιση των δοκιμίων σε νερό, ώστε να προσδιοριστεί η αντοχή τους σε θερμικό αιφνιδιασμό. Επιλέχθηκαν προς μελέτη τρία διαφορετικά υλικά που εμφάνισαν την υψηλότερη αντοχή σε θραύση (ένα από κάθε κατηγορία πυρίμαχων). Κυλινδρικά δοκίμια διαμέτρου 13 mm μορφοποιήθηκαν από το κάθε ένα υλικό. Τα δοκίμια θερμάνθηκαν με ρυθμό 10°C/min μέχρι τη θερμοκρασία των 1200°C, στην οποία παρέμειναν για 30 min, μέχρι να αποκατασταθεί η θερμική ισορροπία και στη συνέχεια εμβαπτίσθηκαν σε νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, οπότε καταγράφηκε ο αριθμός των θερμικών κύκλων.



Εικόνα 4.3 Στερεοσκόπιο (Olympus, SZ61, Germany).

Το επίπεδο της επιφανειακής φθοράς παρατηρήθηκε μετά από κάθε θερμικό κύκλο με χρήση στερεοσκοπίου και του λογισμικού συστήματος Image Analysis. Επίσης, η μέγιστη τάση και το μέτρο ελαστικότητας προσδιορίστηκαν πριν και μετά από τις δοκιμές μετά από δοκιμές θλίψης που πραγματοποιήθηκαν εκ νέου.

4.3 Απώλεια πύρωσης (LOI – Loss on Ignition)

Καθώς οι χρησιμοποιούμενες αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες, και κυρίως ο βωξίτης, είναι κατά βάση υδροσκοπικές ο προσδιορισμός της απώλεια πυρώσεως (LOI) αποτελεί σημαντικό κομμάτι της θερμικής ανάλυσης. Συγκεκριμένα, αναφέρεται στον προσδιορισμό της υγρασίας και των προσμίξεων της πρώτης ύλης. Για τον υπολογισμό της απώλεια πύρωσης απαιτείται η ζύγιση 1g δείγματος (πρώτης ύλης βωξίτη και σαμμώτ) σε χωνευτήριο πλατίνας και τοποθέτησή του για μία ώρα στους 1000°C. Μετά την έψηση τοποθετείται σε ξηραντήρα για 5 min και ζυγίζεται το τελικό του βάρος. Η απώλεια πύρωσης υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$LOI = 100 * \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \quad (4.1)$$

όπου m_1 είναι το καθαρό βάρος του χωνευτηρίου και m_2 και m_3 το μικτό βάρος χωνευτηρίου και δείγματος πριν και μετά τη δοκιμή, αντίστοιχα.



Εικόνα 4.4 Χωνευτήριο πλατίνας.

4.4 Υδατοαπορρόφηση

Η υδατοαπορρόφηση αποτελεί σημαντική ιδιότητα των πυρίμαχων και συνδέεται και με άλλες σημαντικές ιδιότητες, όπως το πορώδες αλλά και η αντοχή σε διάβρωση [140, 141].

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων υδατοαπορρόφησης επιλέχθηκαν τρία διαφορετικά δείγματα κατ' αντιστοιχία με τα πειράματα θερμικού αιφνιδισμού. Τα δοκίμια ξηράθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο στους 150°C για 24 ώρες, αφέθηκαν να ψυχθούν σε ξηραντήρα κι έπειτα ζυγίσθηκαν και καταγράφηκε το ξηρό τους βάρος (m_d). Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν σε δοχεία με απιονισμένο νερό, όπου τα δείγματα αιωρούνταν με τη χρήση ειδικού πλέγματος, για ακόμα 24 ώρες.



Εικόνα 4.5 Απαιτούμενος εργαστηριακός εξοπλισμός για τη διεξαγωγή πειραμάτων υδατοαπορρόφησης και συγκεκριμένα α. ξηραντήρας, β. εργαστηριακός φούρνος και γ. ποτήρι ζέσεως με μεταλλικό πλέγμα.

Εν συνεχεία, αφού αφαιρέθηκε το επιφανειακό νερό καταγράφηκε η μάζα (m). Έτσι, υπολογίστηκε η υδατοαπορρόφηση, με χρήση της ακόλουθης σχέσης:

$$A\% = \frac{m - m_d}{m_d} * 100\% \quad (4.2)$$

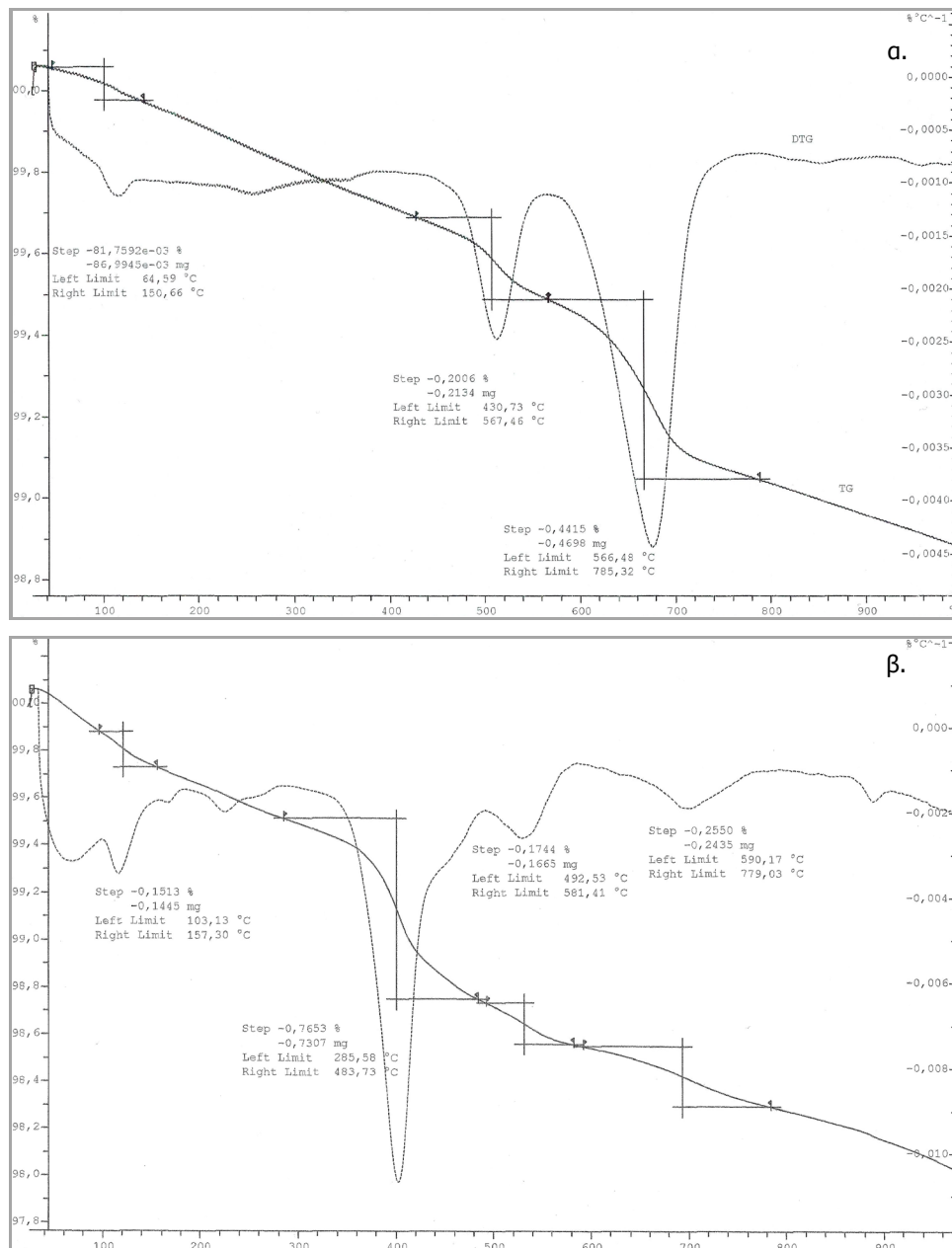
όπου m και m_d , η μάζα των κορεσμένων σε νερό και των ξηρών δειγμάτων, αντίστοιχα [142, 143].

Στη συνέχεια τα κορεσμένα σε νερό δείγματα υποβλήθηκαν σε ξήρανση με χρήση ξηραντήρα ρεύματος αέρα σε θερμοκρασία $T_d = 50^\circ\text{C}$, σχετική υγρασία $RH\% = 10\%$ και ταχύτητα ρεύματος $u = 1 \text{ m/s}$, ώστε να παρατηρηθεί η κινητική του φαινομένου.

4.5 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

4.5.1 Θερμική Ανάλυση με χρήση θερμοζυγού

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η μεταβολή του βάρους των δύο πρώτων υλών κατά τη θέρμανση στους 1000°C.



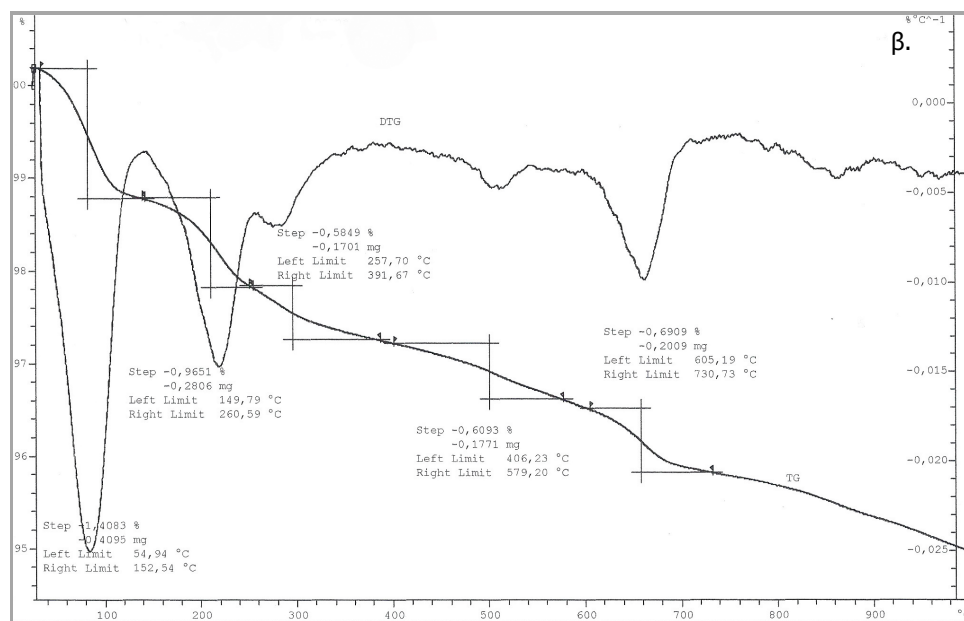
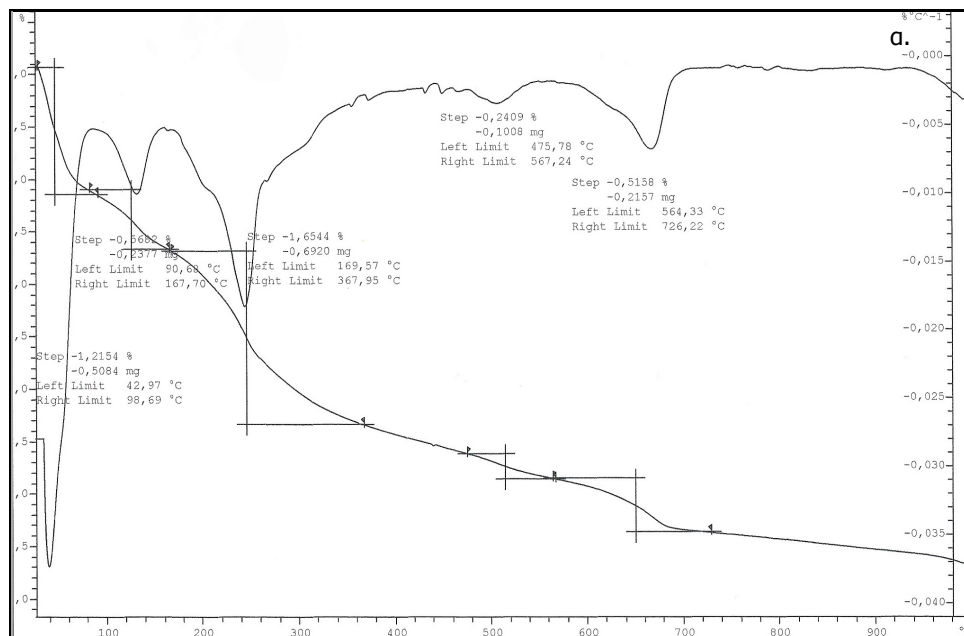
Σχήμα 4.4 Διαγράμματα μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία των πρώτων υλών: α. βωξίτη και β. σαμμότ, αντίστοιχα.

Και στις δύο πρώτες ύλες παρατηρήθηκε απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας σε θερμοκρασίες έως τους 140°C, η οποία περιέχεται σε μικρό ποσοστό τόσο στο βωξίτη όσο και στο σαμμότ. Σε θερμοκρασίες 400-500°C οι χαρακτηριστικές κορυφές στα αντίστοιχα διαγράμματα ενδέχεται να αντιστοιχούν σε από-υδροξυλίωση του καολινίτη $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ [137]. Επίσης, όσον αφορά στη βωξιτική πρώτη ύλη παρατηρείται ότι μεταξύ 600-700°C πραγματοποιείται μείωση βάρους, η οποία μπορεί να οφείλεται σε από-υδροξυλίωση του $AlO(OH)$ των κρυστάλλων του διάσπορου, ο οποίος αποτελεί ένα από τα βασικά ορυκτά του βωξίτη μαζί με το γκιψίτη και το βοεμίτη [144].

Όσον αφορά στα αποτελέσματα τις θερμικής ανάλυσης των μιγμάτων των πρώτων υλών στα βωξιτικά μίγματα, παρατηρήθηκε μία έντονη απομάκρυνση της υγρασίας αρχικά και στα δύο δείγματα, λόγω του προστιθέμενου νερού αλλά και της υγρασίας της ρητίνης έως τους 140°C (Σχήμα 4.5). Επίσης, όσον αφορά στη ρητίνη εκτός από τη φυσική της υγρασία έως τους 200°C πιθανώς απομακρύνονται και πτητικοί υδρογονάνθρακες (περίπου 5% του βάρους των ρητινών) [145]. Σε θερμοκρασίες 250-300°C, απομακρύνονται διφαινύλια, παραφίνες και διφαινουλενομεθάνια τα οποία αποτελούν περίπου το 3,4% της μάζας της ρητίνης. Επίσης, σε θερμοκρασίες από 200-300°C, οι κορυφές ενδέχεται να αντιστοιχούν σε αφυδάτωση του γκιψίτη ($Al(OH)_3$), ο οποίος περιέχεται στο βωξίτη, και ενδέχεται να μην απομακρύνθηκε κατά την πρώτη θερμική κατεργασία του [137, 146]. Όσον αφορά στα μίγματα με αλουμινούχο συνδέτη και νερό (Σχήμα 4.5 α), καθώς στο αλουμινούχο τσιμέντο περιέχεται ποσότητα $CaCO_3$, είναι πιθανό η ακόλουθη αντίδραση διάσπασης να λαμβάνει χώρα περί τους 680°C, όπου παρατηρείται μία ενδόθερμη κορυφή στο αντίστοιχο διάγραμμα:

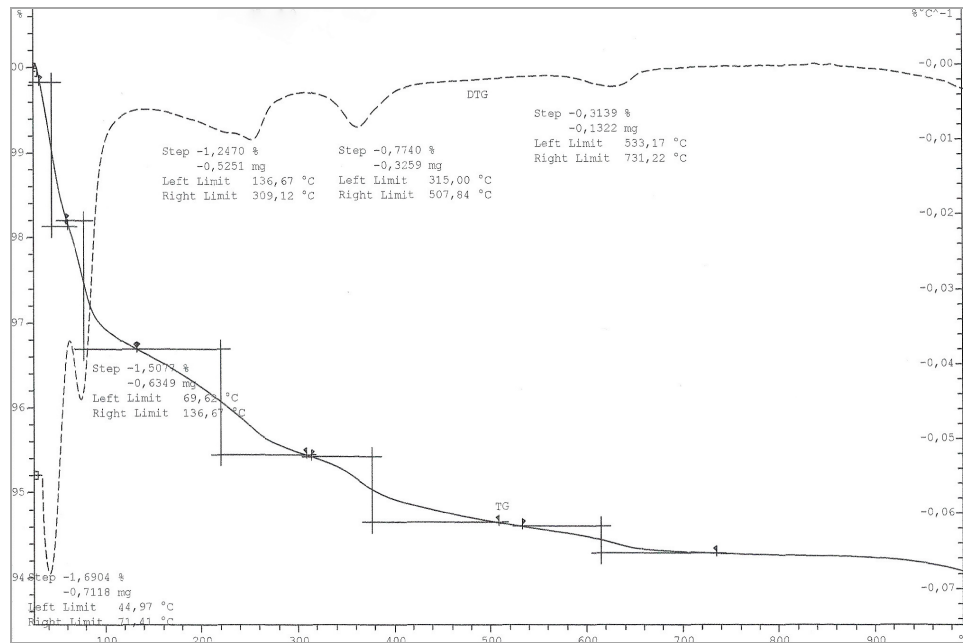


Όσον αφορά στα δείγματα με συνδέτη ρητίνη σε θερμοκρασία 250-300°C πραγματοποιείται απομάκρυνση της ρητίνης, καθώς στη θερμοκρασία αυτή πραγματοποιείται πυρόλυση των ρητινών [47, 78]. Επίσης, η κορυφή στους 700°C αντιστοιχεί σε διάσπαση του καλσίτη που περιέχεται στο βωξίτη και χαρακτηρίζεται από ενδόθερμη μεταβολή (Αντίδραση 4.1) [147].



Σχήμα 4.5 Διαγράμματα μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία δείγματος α. βωξίτη, $g=100\mu\text{m}$, $w=10\%$ και 10% τσιμέντο και β. βωξίτη $g=100\mu\text{m}$, με συνδέτη ρητίνη $r=3\%$.

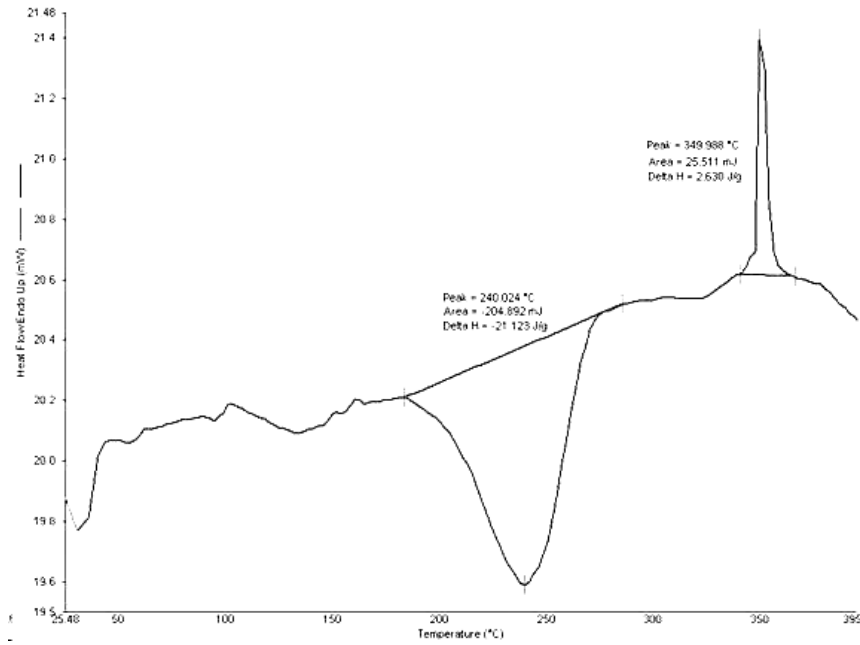
Όσον αφορά στα δείγματα με πρώτη ύλη το σαμμότ, εκτός από τις μεταβολές στη μάζα που παρατηρήθηκαν λόγω της απομάκρυνσης του νερού, την αφυδάτωση του γκιψίτη και τη θερμική διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου [5] παρατηρείται κι άλλη μία μεταβολή σε θερμοκρασίες από 340-400°C. Στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες έχει καταγραφεί η μετατροπή του γκαιτίτη ($\text{FeO}(\text{OH})$) σε αιματίτη (Fe_2O_3) [147].



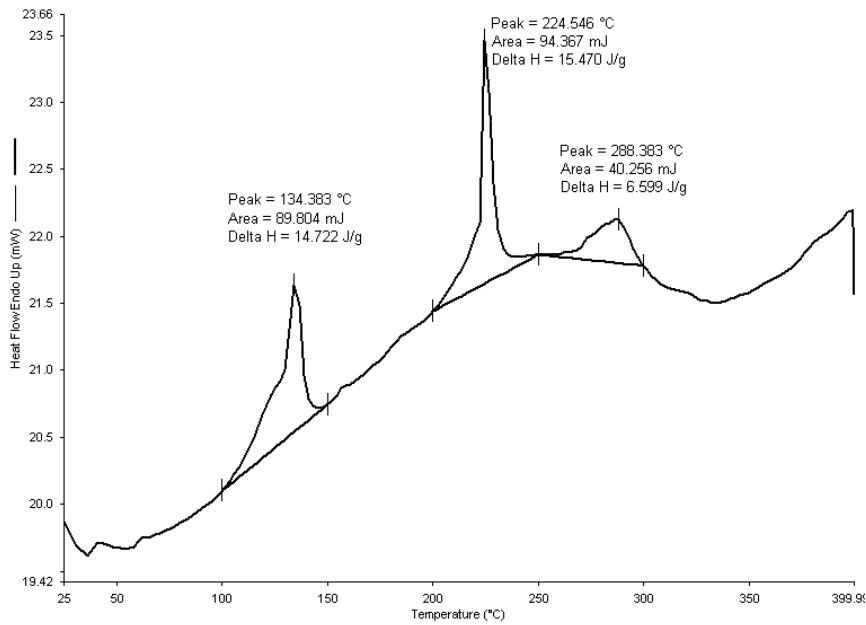
Σχήμα 4.6 Διάγραμμα μεταβολής μάζας ως προς τη θερμοκρασία δείγματος σαμμότ $g=315 \mu\text{m}$, $w=10\%$ νερό και 10% τσιμέντο.

4.5.2 Θερμική ανάλυση με χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης

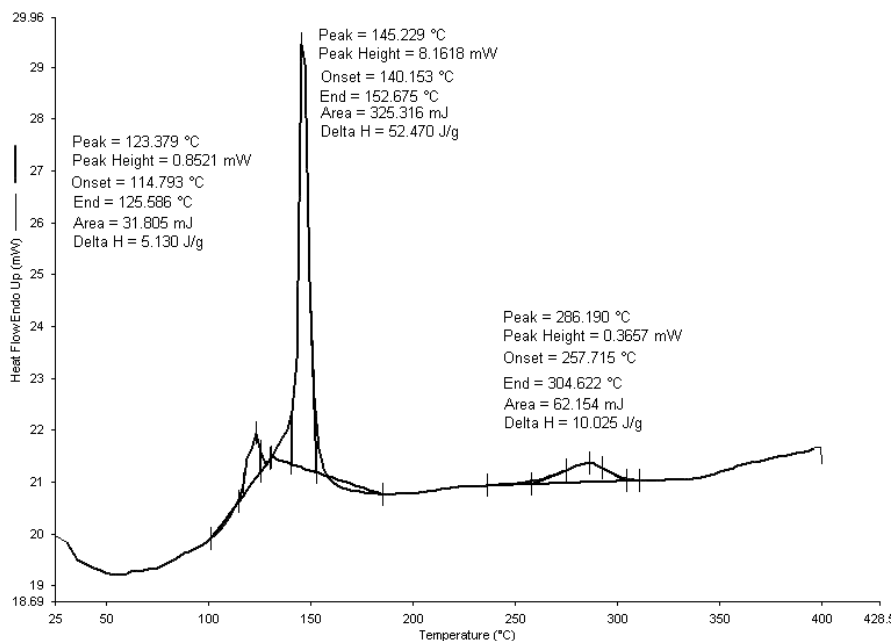
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με χρήση θερμοζυγού επιβεβαιώθηκαν και με πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για τους τρεις τύπους πυρίμαχων υλικών. Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται η καμπύλη DSC για το μίγμα που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των ρητινοδεμένων πυρίμαχων. Παρατηρούνται δύο κορυφές, μία εξώθερμη στους 240°C και μία ενδόθερμη στους 350°C. Είναι γνωστό ότι η πυρόλυση των ρητινών φαινόλης-φορμαλδεΰδης ενδέχεται να ξεκινά στους 200°C αλλά ολοκληρώνεται έως και στους 700-770°C [42, 78, 148]. Έτσι, σε θερμοκρασία 350°C η κορυφή μπορεί να αποδοθεί σε πυρόλυση της ρητίνης, ενώ η εξώθερμη κορυφή στους 200-250°C αντιστοιχεί στη σκλήρυνση της ρητίνης [149-151]. Στα μίγματα βωξίτη και ρητίνης, επομένως, όσον αφορά στα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες κυριαρχούν οι μετατροπές που αντιστοιχούν στο πολυμερές που προστίθεται στο πυρίμαχο.



Σχήμα 4.7 Καμπύλη DSC για μίγμα βωξίτη, κοκκομετρίας 100μm, με 3% περιεκτικότητα σε ρητίνη.



Σχήμα 4.8 Καμπύλη DSC για μίγμα βωξίτη, κοκκομετρίας 100μm, με 10% περιεκτικότητα σε νερό και 10% αλουμινούχο συνδέτη.

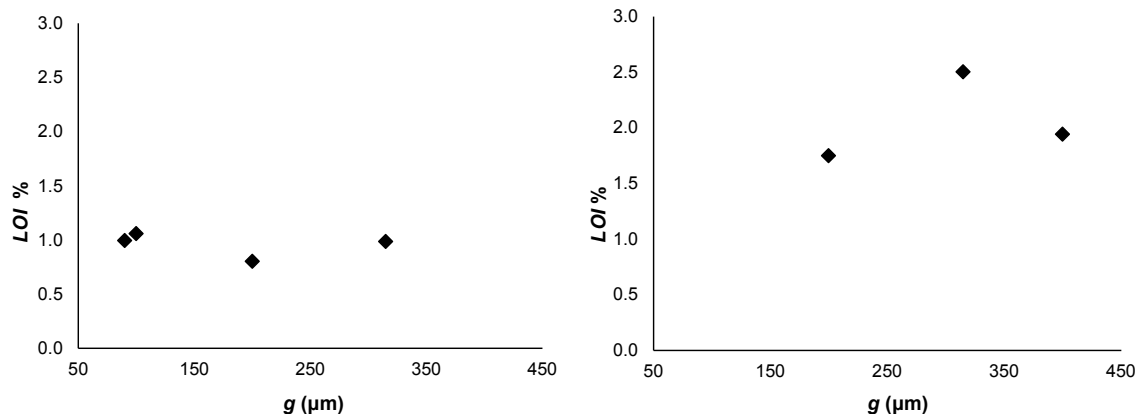


Σχήμα 4.9 Καμπύλη DSC για μίγμα σαμμότ, κοκκομετρίας 315μm, με 10% περιεκτικότητα σε νερό και 10% αλουμινούχο συνδέτη.

Όσον αφορά στα δείγματα βωξίτη και σαμμότ με συνδέτη αλουμινούχου τσιμέντου, παρατηρείται και πάλι η απομάκρυνση του νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ από τους 200-300°C, πραγματοποιείται ενδόθερμα η αφυδάτωση του γκιψίτη [152].

4.5.3 Απώλεια πύρωσης

Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα της απώλειας πύρωσης τόσο για τη βωξιτική πρώτη ύλη όσο και για το σαμμότ, συναρτήσει της διαφορετικής κοκκομετρίας. Επιλέχθηκε να μελετηθεί η διαφορετική κοκκομετρία καθώς δείγμα διαφορετικής κοκκομετρίας ενδεχομένως να διαφοροποιείται ορυκτολογικά από το αρχικά εξεταζόμενο, κοκκομετρίας <90 μm. Παρατηρώντας τα ακόλουθα σχήματα για το βωξίτη συμπεραίνεται ότι η απώλεια πύρωσης δεν επηρεάζεται από την κοκκομετρία της πρώτης ύλης, ενώ για το σαμμότ παρατηρείται ότι το δείγμα κοκκομετρίας 200-315 μm εμφανίζει μεγαλύτερη απώλεια πύρωσης. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι στο συγκεκριμένο κλάσμα ενδέχεται να περιέχονται περισσότερες προσμίξεις και λιγότεροι κόκκοι πλούσιοι σε αλούμινα, οπότε λόγω πύρωσης στους 1000°C να έχουμε μεγαλύτερη απώλεια μάζας.

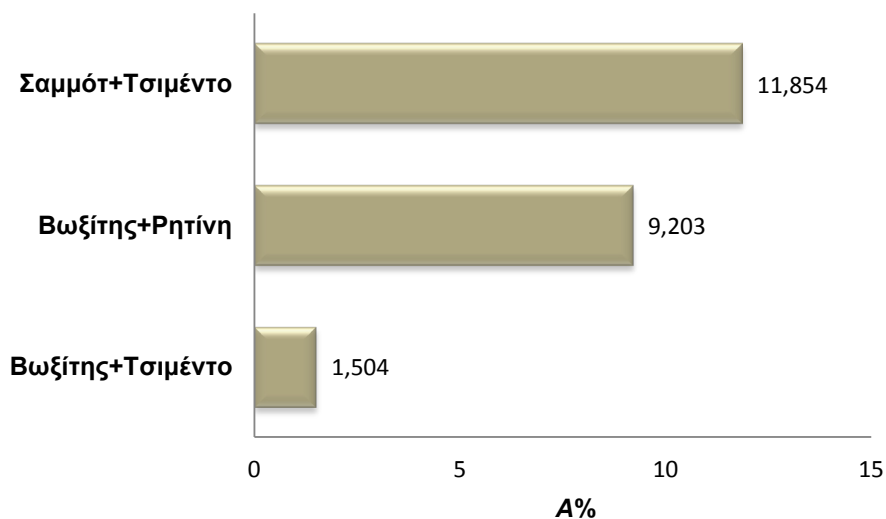


Σχήμα 4.10 Αποτελέσματα των πειραμάτων υπολογισμού της απώλειας πύρωσης για την πρώτη ύλη βωξίτη και σαμμότ, αντίστοιχα.

4.5.4 Υδατοαπορρόφηση

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων υδατοαπορρόφησης για τους τρεις τύπους δειγμάτων. Παρατηρείται ότι τα δείγματα από σαμμότ και αλουμινούχο τσιμέντο παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απορρόφηση ύδατος, γεγονός που αιτιολογείται από την παρουσία υψηλότερου πορώδους.

Αντίθετα, τα δείγματα με πρώτες ύλες το βωξίτη και το τσιμέντο που εμφανίζουν χαμηλό πορώδες και υψηλή πυκνότητα παρουσιάζουν χαμηλότερη απορρόφηση σε νερό.

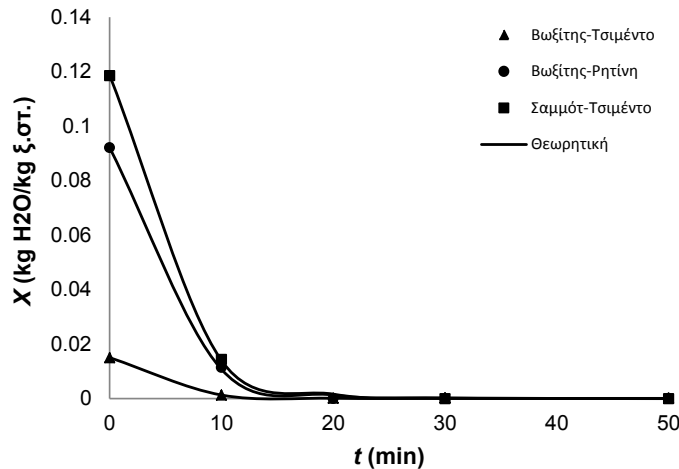


Σχήμα 4.11 Ικανότητα υδατοαπορρόφησης των παραχθέντων πυρίμαχων.

Μετά από τα πειράματα ξήρανσης που πραγματοποιήθηκαν στα εμποτισμένα με νερό δείγματα, παραλήφθηκε το ακόλουθο διάγραμμα υγρασίας-χρόνου, όπου παρατηρείται η μείωση της υγρασίας ως προς το χρόνο σύμφωνα με το εκθετικό μοντέλο:

$$X = X_e + (X_0 - X_e) \cdot e^{-kt} \quad (4.2)$$

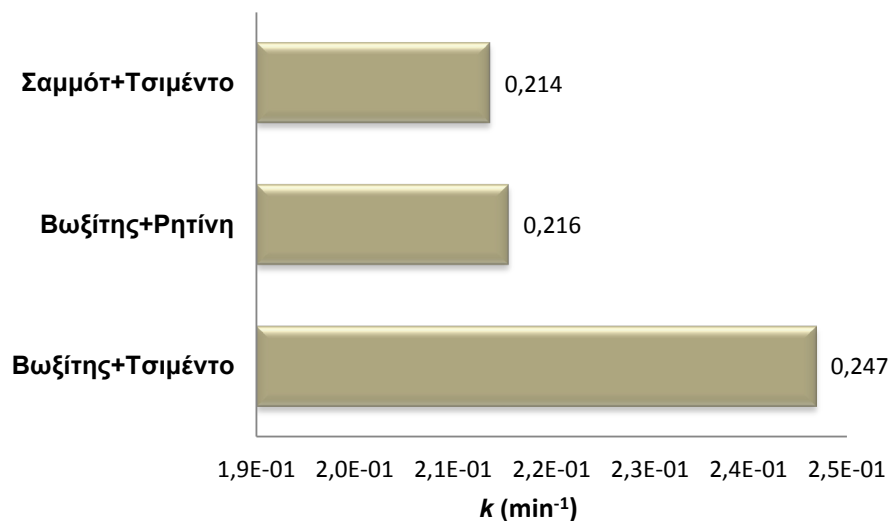
όπου X , η υγρασία του δείγματος, X_e , είναι η υγρασία ισορροπίας, X_0 , η αρχική υγρασία, k , η σταθερά της ξήρανσης και t , ο χρόνος ξήρανσης.



Σχήμα 4.12 Διάγραμμα απομάκρυνσης της υγρασίας των διαφορετικών τύπων πυρίμαχων ως προς το χρόνο.

Παρατηρείται μάλιστα ότι όλα τα δείγματα φθάνουν σε ισορροπία μετά από 30 λεπτά ξήρανσης και η υγρασία ισορροπίας και των τριών είναι ιδιαίτερα χαμηλή, της τάξης του 10^{-5} με 10^{-6} kg H₂O/Kg ξ.στ. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι το νερό δεν αλληλεπιδρά με τις ενώσεις που απαρτίζουν τις πρώτες ύλες, προς σχηματισμό ένυδρων προϊόντων, παρά το ότι περιέχουν αλουμινούχο τσιμέντο το οποίο είναι ιδιαίτερα υδρόφιλο [105, 153], γεγονός που τα καθιστά σταθερά ως δομές.

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρατηρείται η τιμή της σταθεράς ξήρανσης των διαφόρων υλικών. Η σταθερά ξήρανσης είναι ένα μέγεθος με φυσικό νόημα και αντιστοιχεί στο χρόνο που χρειάζεται το δείγμα ώστε να απομακρυνθούν τα δύο τρίτα της υγρασίας του [143]. Έτσι, όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά ξήρανσης τόσο πιο ταχεία και αποδοτική είναι η ξήρανση του υλικού. Ως εκ τούτου, μεγαλύτερη σταθερά ξήρανσης εμφάνισαν τα βωξιτικά δείγματα με συνδέτη αλουμινούχο τσιμέντο τα οποία και εμφανίζουν το μικρότερο πορώδες σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα [116, 143].














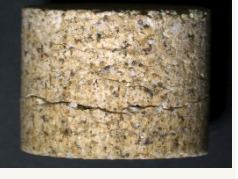
Σχήμα 4.13 Σταθερά της ξήρανσης των παραχθέντων πυρίμαχων.

4.5.5 Θερμικός αιφνιδιασμός

Στη βιβλιογραφία παρατηρείται μία έλλειψη στην κατανόηση της επίδρασης της μικροδομής, συμπεριλαμβανομένων και των θερμικών τάσεων, στη συνολική συμπεριφορά των υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες και υπό συνθήκες θερμικού αιφνιδιασμού [86]. Στόχο αποτέλεσε η μελέτη της μικροδομής και της διάδοσης των μικρορωγμών τριών διαφορετικών υλικών πριν και μετά την επιβολή θερμικού φορτίου καθώς και η σύγκριση των διαφορετικών υλικών μεταξύ τους. Στον Πίνακα 4.1 γίνεται δυνατή η παρατήρηση της αλλοίωσης της επιφάνειας όσο οι θερμικοί κύκλοι αυξάνονται.

Τα δείγματα βωξίτη και αλουμινούχου συνδέτη, αν και παρουσίαζαν την υψηλότερη αντοχή σε θραύση, μετά τη θερμική καταπόνηση παρατηρήθηκε ότι εμφανίζουν τη μικρότερη αντοχή σε θερμικό σοκ και συγκεκριμένα τα δοκίμια κατέρρευσαν μετά τον 8ο θερμικό κύκλο. Παρόλο που παρατηρείται ότι δεν εμφανίζουν έντονες ρωγμές στους πρώτους θερμικούς κύκλους η κατάρρευση του υλικού ήταν ραγδαία. Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τις αρχές που διέπουν τους μηχανισμούς διάδοσης των ρωγμών, καθώς προκαλείται μείωση της τάσης στην περιοχή λόγω αύξηση της επιφάνειας κατά μήκος της ρωγμής, η οποία θα ήταν η κινητήρια δύναμη για περαιτέρω διάδοση ρωγμών [143]. Αντίθετα, τα δείγματα με πρώτη ύλη το σαμμότ αποδείχθηκε ότι εμφανίζουν την υψηλότερη αντοχή σε θερμικό αιφνιδιασμό, τα οποία είχαν συγκριτικά το μεγαλύτερο πορώδες. Σημειώνεται παρ' όλα αυτά ότι όλα τα δείγματα εμφάνισαν ατέλειες κατά τη θερμική βαφή.

Πίνακας 4.1 Απεικονίσεις της επιφάνειας των δοκιμίων πριν και κατά τη διάρκεια της θερμικής καταπόνησης (πριν την καταπόνηση, μετά από 2, 6 και 15 θερμικούς κύκλους).

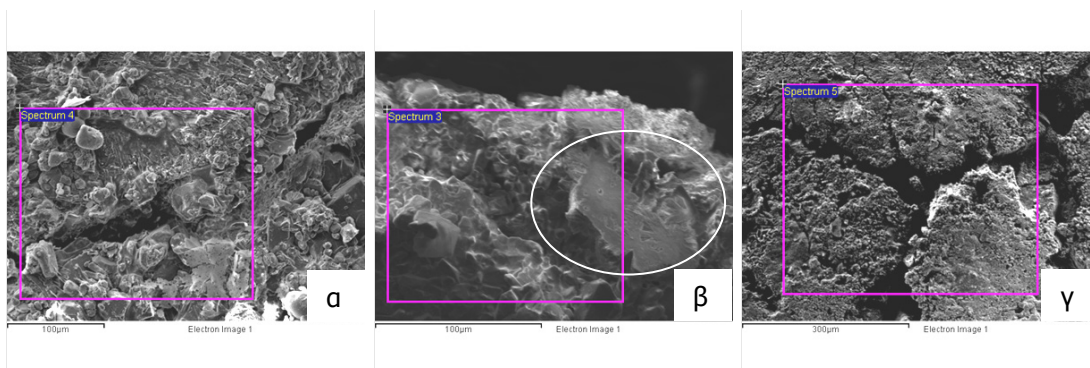
	Πριν τη δοκιμή	Μετά από 2 κύκλους	Μετά από 6 κύκλους	Μετά από 15 κύκλους
Βωξίτης + Ρητίνη ($g=315 \mu\text{m}$, $r=10\%$, $P=300 \text{ MPa}$, $T=1400^\circ\text{C}$)				
Βωξίτης + Αλουμινούχος συνδέτης ($g=315 \mu\text{m}$, $w=20\%$, $P=300 \text{ MPa}$, $T=1400^\circ\text{C}$)				
Σαμμότ + Αλουμινούχος συνδέτης ($g=315 \mu\text{m}$, $w=20\%$, $P=300 \text{ MPa}$, $T=1200^\circ\text{C}$)				

Εκτός από τις εικόνες οι οποίες λήφθηκαν με χρήσης στερεοσκοπίου τα δείγματα μετά το θερμικό αιφνιδιασμό παρατηρήθηκαν και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στην Εικόνα 4.7 παρουσιάζονται οι απεικονίσεις των ρωγμών με χρήση SEM για τα τρία υλικά. Έτσι, παρατηρείται η έντονη ρωγμή στα πυρίμαχα βωξίτη και αλουμινούχου συνδέτη (ακόμα και μετά τον 6^ο θερμικό κύκλο), ενώ τα δείγματα με πρώτη ύλη το σαμμότ, μετά τον 15^ο θερμικό κύκλο εμφανίζουν μόνο κάποιες επιφανειακές ατέλειες.



Εικόνα 4.6 Απεικονίσεις της επιφάνειας των δοκιμίων μετά από τη θερμική καταπόνηση για τους διαφορετικούς τύπους πυρίμαχων.

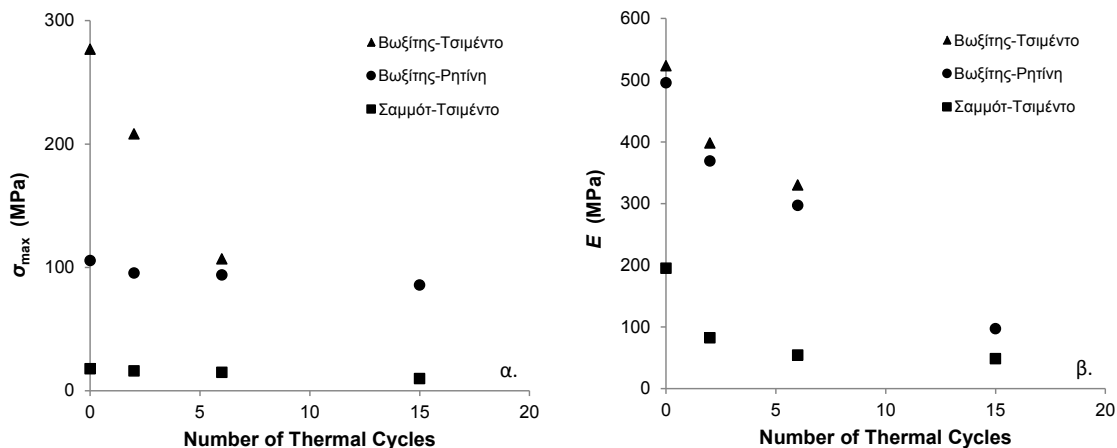
Μετά από στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με χρήση EDS (Φασματοσκοπία διασκορπισμένης ενέργειας με ακτίνες X - Energy Dispersive Spectrometry) παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα.



Εικόνα 4.7 Εντοπισμένες περιοχές των δειγμάτων, κοντά στη ρωγμή, στις οποίες πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση (α. βωξίτης και ρητίνη, β. βωξίτης και αλουμινούχος συνδέτης και γ. σαμμότ και αλουμινούχος συνδέτης).

Σε όλα τα πυρίμαχα παρατηρήθηκε ότι η ρωγμές αναπτύχθηκαν κατά μήκος μεγάλου μέρους του όγκου του πυρίμαχου με αποτέλεσμα να ανιχνευθούν κυρίως τα οξειδία του αργιλίου και του πυριτίου της πρώτης ύλης αλλά και η μαγνησία για το σαμμότ. Σημαντικό όμως είναι ότι παρατηρείται σε όλα και ένα ποσοστό οξειδίου το ασβεστίου, το οποίο μπορεί να αποτελέσει σημείο έναρξης μίας ρωγμής [154]. Συγκεκριμένα, για τα βωξιτικά πυρίμαχα με ρητίνη παρουσιάζεται ασβέστιο το οποίο ενδεχομένως περιέχεται στο βωξίτη σε μικρό ποσοστό, ενώ στα βωξιτικά πυρίμαχα με αλουμινούχο συνδέτη παρατηρείται η διάδοση της ρωγμής κατά μήκος ενός κόκκου οξειδίου του ασβεστίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.7 β.

Στο ακόλουθο σχήμα σημειώνονται επίσης οι μεταβολές του μέτρου ελαστικότητας και της μέγιστης τάσης των υλικών, μετά από πειράματα συμπίεσης που πραγματοποιήθηκαν εκ νέου στα δείγματα μετά από διαδοχικούς θερμικούς κύκλους. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μείωση και για τα τρία υλικά τόσο του μέτρου ελαστικότητας (E) όσο και της μέγιστης τάσης (σ_{max}) με αύξηση των θερμικών κύκλων. Χαρακτηριστική είναι η μείωση του μέτρου ελαστικότητας των βωξιτικών δειγμάτων, το οποίο εμφανίζει την ίδια συμπεριφορά τόσο για τα ρητινοδεμένα όσο και για τα πυρίμαχα αλουμινούχου συνδέτη. Παρατηρώντας όμως το διάγραμμα που αφορά στη μέγιστη τάση παρατηρούμε ότι τα ρητινοδεμένα δοκίμια δεν εμφανίζουν έντονη μείωση του σ_{max} και για το λόγο αυτό εμφανίζουν υψηλή αντοχή και στους επόμενους θερμικούς κύκλους [155].



Σχήμα 4.14 Μεταβολές της μέγιστης τάσης και του μέτρου ελαστικότητας των δειγμάτων μετά από τους διαφορετικούς κύκλους θερμικής καταπόνησης.

Σε συμφωνία και με βιβλιογραφικά δεδομένα, μικρή μείωση της τάσης παρουσιάζεται στα λιγότερο σκληρά υλικά με χαμηλό μέτρο ελαστικότητας. Ωστόσο, η απότομη πτώση της μέγιστης τάσης εμφανίζεται στα πιο σκληρά υλικά, όταν αυτά υπόκεινται σε σοκ μεγαλύτερο από μία κρίσιμη τιμή, η οποία ονομάζεται κρίσιμη θερμοκρασία εμπάπτισης ΔT_c [70, 139].

4.6 Συμπεράσματα

Η εξέταση των θερμικών ιδιοτήτων έχει ως στόχο τη διερεύνηση της καταλληλότητας των υλικών με βάση την υψηλή τους θερμική σταθερότητα, λαμβάνοντας παράλληλα υπόψιν ότι η θερμική αλλά και η μηχανική κατεργασία επηρεάζει το είδος και τον αριθμό των ατελειών του υλικού και κατ' επέκταση το χρόνο ζωής της κατασκευής. Ως εκ τούτου, πραγματοποιήθηκε θερμική ανάλυση με χρήση θερμοζυγού και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, καθώς επίσης εκτιμήθηκε η υδατοαπορρόφηση των διαφορετικών πυρίμαχων και μετρήθηκε η απώλεια πύρωσης των πρώτων υλών. Τέλος, κατά την πραγματοποίηση των δοκιμών του θερμικού αιφνιδιασμού παρατηρήθηκε η μεταβολή στις μηχανικές ιδιότητες μετά από τους διαφορετικούς κύκλους έψησης και πραγματοποιήθηκε σύγκριση με τις αρχικές τιμές τόσο του μέτρου ελαστικότητας όσο και της μέγιστης τάσης.

Συγκεκριμένα, όσον αφορά στα πειράματα με χρήση θερμοζυγού και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης μελετήθηκαν και ερμηνεύτηκαν οι θερμικές μεταβολές των διαφορετικών τύπων πυρίμαχων. Γενικότερα, παρατηρήθηκε μικρή μεταβολή του βάρους στα πειράματα με χρήση θερμοζυγού, η οποία οφείλεται κυρίως σε απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας (έως τους 140°C) και την αφυδάτωση του περιεχόμενου γκιψίτη (στους 200-300°C) σε όλα τα υλικά. Επιπρόσθετα, όσον αφορά στα μίγματα βωξίτη και αλουμινούχου τσιμέντου παρατηρήθηκε διάσπαση του καλσίτη που περιέχεται στο συνδέτη στους 680°C, ενώ στα μίγματα βωξίτη και ρητίνης παρατηρείται πυρόλυση της

ρητίνης, στους 250-350°C. Όσον αφορά στο σαμμότ επιπρόσθετα παρατηρήθηκε διάσπαση του γκαϊτίτη προς σχηματισμό αιματίτη στους 300-350°C.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η εξάρτησης της απώλειας πύρωσης από την κοκκομετρία των πρώτων υλών του βωξίτη και του σαμμότ. Ενώ για το βωξίτη φαίνεται ότι η απώλεια πύρωσης δεν εξαρτάται από την κοκκομετρία της πρώτης ύλη, για την πρώτη ύλη του σαμμότ παρατηρήθηκε ότι το δείγμα κοκκομετρίας 200-315 μm εμφάνισε αυξημένη απώλεια μάζας. Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από την παρουσία συστατικών που μπορεί να περιέχονται στο συγκεκριμένο κλάσμα του σαμμότ, όπως για παράδειγμα προσμίξεις, ή γενικότερα ενώσεις χαμηλότερου σημείου τήξης.

Παράλληλα, μελετήθηκε η ικανότητα υδατοαπορρόφησης των δοκιμίων καθώς και η κινητική της αφυδάτωσής τους στη συνέχεια. Παρατηρήθηκε ότι πυρίμαχα με υψηλό πορώδες, όπως είναι τα πυρίμαχα από σαμμότ, εμφανίζουν μεγαλύτερη υδατοαπορρόφηση, ενώ τη χαμηλότερη παρουσίασαν τα δείγματα από βωξίτη και αλουμινούχο συνδέτη, καθώς εκείνα εμφανίζουν το χαμηλότερο πορώδες. Η κινητική της απομάκρυνσης του απορροφούμενου νερού παρατηρήθηκε ότι είναι ταχύτερη για τα δείγματα βωξίτη και αλουμινούχου τσιμέντου καθώς εμφανίζουν τη μεγαλύτερη τιμή στη σταθερά ξήρανσης μετά από την επεξεργασία με χρήση θεωρητικού μοντέλου. Για όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε ότι δεν αλληλεπιδρούν χημικά ούτε δεσμεύουν το νερό, καθώς η υγρασία ισορροπίας βρέθηκε κοντά στο μηδέν, γεγονός που τα καθιστά ιδιαίτερα σταθερά.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμικού αιφνιδιασμού με στόχο την εξέταση της θερμικής σταθερότητας των παραγόμενων πυρίμαχων. Η τεχνική της εμβάπτισης σε νερό ακολουθήθηκε μετά από θέρμανση στους 1000°C και παραμονή μέχρι θερμικής ισορροπίας. Μετά τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα από σαμμότ εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε θερμικό αιφνιδιασμό, ενώ τη μικρότερη αντοχή εμφανίζουν τα δείγματα από βωξίτη και αλουμινούχο τσιμέντο, τα οποία μάλιστα παρουσίασαν θραύση κατά τον όγδοο θερμικό κύκλο. Τα δείγματα από βωξίτη και ρητίνη αν και εμφανίζουν έντονη μείωση του μέτρου ελαστικότητας δεν εμφανίζουν μείωση στη μέγιστη τάση γεγονός που εξηγεί την αντίστασή τους σε θραύση ακόμα και μετά τον δέκατο πέμπτο θερμικό κύκλο.

Κεφάλαιο 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ- ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

*Συμπεράσματα
Προτάσεις - Προοπτικές*

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στο παρόν κεφάλαιο θα συζητηθούν τα αποτελέσματα της διδακτορικής διατριβής και θα αναφερθούν τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν. Θα γίνει αναφορά τόσο σε γενικά συμπεράσματα που αφορούν στη βιομηχανία πυρίμαχων ευρύτερα και σχετίζονται με τις συνθήκες παραγωγής και τις ιδιότητες μορφοποιημένων πυρίμαχων αλλά και σε ειδικότερα συμπεράσματα. Τα ειδικά συμπεράσματα εστιάζουν στα αποτελέσματα που προκύπτουν από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων και την εφαρμογή και χρήση των εύχρηστων μαθηματικών προτύπων που εξήχθησαν και αφορούν στα αλουμινούχα πυρίμαχα, τα οποία μελετήθηκαν κατά το κύριο μέρος της διδακτορικής διατριβής. Τέλος, στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα αναφερθούν επίσης οι προτάσεις και οι προοπτικές που παρουσιάζονται και εμφανίζουν ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον.

5.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν αλουμινούχα πυρίμαχα καθώς αποτελούν τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα όξινα πυρίμαχα, κυρίως λόγω του σχετικά χαμηλού τους κόστους και των παρόμοιων, αν όχι βελτιωμένων, ιδιοτήτων που εμφανίζουν έναντι των υπόλοιπων οξειδίων. Ο βωξίτης αποτελεί μία πρώτη ύλη πλούσια σε αλούμινα που δίνει πυρίμαχα υψηλής πυκνότητας και αντοχής. Το σαμμότ είναι μία πρώτη ύλη που παραλαμβάνεται μετά από ανακύκλωση αργιλοπυριτικών πυρίμαχων και στοχεύει στην αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίηση απορριπτόμενων πλίνθων, με απώτερο στόχο τη μείωση του κόστους. Τα προαναφερθέντα πυρίμαχα χρησιμοποιούνται ως εσωτερική επένδυση σε καμίνους και αναμίκτες, είτε ως μονωτικά, είτε ως δομικά υλικά. Με τη χρήση των πυρίμαχων ως μονωτικό υλικό, η απόδοση της καμίνου αυξάνεται και παράλληλα προστατεύεται η κατασκευή.

Τρεις βασικές κατηγορίες πυρίμαχων υλικών μελετήθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Παραδοσιακά πυρίμαχα παρασκευάσθηκαν τόσο από βωξίτη πρώτη ύλη όσο και από σαμμότ, με προσθήκη αλουμινούχου συνδέτη και νερού. Επίσης, παρασκευάσθηκαν ρητινοδεμένα πυρίμαχα που περιελάμβαναν σαν πρώτη ύλη το βωξίτη. Για κάθε υλικό μελετήθηκε η επίδραση της κοκκομετρίας, του περιεχόμενου συνδέτη, της πίεσης μορφοποίησης, καθώς και της θερμοκρασίας έψησης στις δομικές και μηχανικές ιδιότητες των πυρίμαχων. Εξεταζόμενες δομικές ιδιότητες αποτέλεσαν η φαινόμενη και η πραγματική πυκνότητα, το πορώδες και το ποσοστό συρρίκνωσης, ενώ οι μηχανικές ιδιότητες που μελετήθηκαν ήταν η μέγιστη τάση, η μέγιστη παραμόρφωση, το μέτρο ελαστικότητας και ο ιξωδοελαστικός παράγοντας. Επίσης, μελετήθηκαν οι θερμικές ιδιότητες των πυρίμαχων με στόχο την εξέταση της θερμικής τους σταθερότητας. Μετά την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων οι

προαναφερθείσες ιδιότητες συνδέθηκαν με τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών και τις συνθήκες της διεργασίας με χρήση μαθηματικών προτύπων.

Ως εκ τούτου, τα κυριότερα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και από την εξαγωγή των μαθηματικών προτύπων θα μπορούσαν να συνοψισθούν ως εξής:

- Μετά την παραμετρική ανάλυση προέκυψε ότι η πραγματική πυκνότητα των πυρίμαχων υλικών παραμένει σταθερή, ανεξάρτητη από τις συνθήκες παρασκευής και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών και είναι ίση με την πυκνότητα του στερεού υλικού, παρατήρηση που βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [156].
- Τα πυρίμαχα υλικά που μελετήθηκαν καλύπτουν ένα εύρος δομικών ιδιοτήτων, χαρακτηριστικά που μπορούν να αποτελέσουν κριτήριο επιλογής τους. Συγκεκριμένα, όσον αφορά στην πυκνότητα των πυρίμαχων υλικών χαμηλή τιμή απαιτείται όταν αυτά πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως μονωτικά υλικά, καθώς μειώνεται η θερμική τους αγωγιμότητα και παράλληλα παρουσιάζουν καλύτερη αντοχή σε θερμικό αιφνιδιασμό. Πυρίμαχα υψηλής πυκνότητας, αντίθετα, απευθύνονται για χρήσεις όπου απαιτείται μηχανική καταπόνηση, καθώς παρατηρήθηκε ότι αυξάνεται παράλληλα και η αντοχή σε θραύση και αναμένεται υψηλότερη αντοχή σε σκωρίες, καθώς εμφανίζεται μικρότερο επιφανειακό πορώδες, το οποίο ενδέχεται να αλληλεπιδράσει με μέταλλα κι άλλα δραστικά στοιχεία κατά τη χρήση.
- Η συρρίκνωση μπορεί να μειωθεί σημαντικά αν στο αρχικό μείγμα ενσωματωθεί ένα προεξημένο υλικό υψηλής κοκκομετρίας (grog), όπως προεξημένη άργιλος. Το γεγονός αυτό ισχυροποιείται περισσότερο από τη διαπίστωση ότι τα δείγματα με πρώτη ύλη το σαμμότ δεν παρουσιάζουν συρρίκνωση, τα οποία αντιστοιχούσαν σε υψηλότερες κοκκομετρίες. Σημειώνεται, όμως, ότι σημαντικός παράμετρος για την εμφάνιση συρρίκνωσης είναι το ποσοστό συρρίκνωσης να παραμένει σταθερό και να πραγματοποιείται σ' όλη τη μάζα του υλικού, ώστε να αποφευχθούν οι παραμορφώσεις [2].
- Όσον αφορά στη μαθηματική προτυποποίηση παρατηρήθηκε γενικότερα ότι οι μεταβολές των μελετώμενων ιδιοτήτων αναπαράγονται σε ικανοποιητικό βαθμό από τα μαθηματικά πρότυπα που αναπτύχθηκαν μετά από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων. Ως εκ τούτου, παρέχεται η δυνατότητα πρόρρησης της συμπεριφοράς των πυρίμαχων, γεγονός που αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό εύρημα της παρούσας διατριβής.
- Μετά την παραμετρική ανάλυση θα μπορούσαμε συμπερασματικά να αναφερθούμε στις κρίσιμες παραμέτρους για την κάθε ιδιότητα, καθώς επίσης και στις

παραμέτρους οι οποίες παρατηρήθηκε ότι δεν επηρεάζουν τη μεταβολή των ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα, η φαινόμενη πυκνότητα επηρεάζεται πρωτίστως από τη θερμοκρασία έψησης και όσον αφορά στα παραδοσιακά βωξίτικα πυρίμαχα και από τον αλουμινούχο συνδέτη. Η κοκκομετρία της πρώτης ύλης του σαμμότ προέκυψε ότι δεν επηρεάζει τη φαινόμενη πυκνότητα, ενώ η κοκκομετρία του βωξίτη επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό. Η συρρίκνωση των ρητινοδεμένων πυρίμαχων επηρεάζεται έντονα από τη θερμοκρασία έψησης και από την περιεκτικότητα σε ρητίνη. Όσον αφορά στα πυρίμαχα από σαμμότ δεν παρουσιάστηκε συρρίκνωση, ενώ στα παραδοσιακά βωξίτικα πυρίμαχα, η περιεκτικότητα σε συνδέτη επίσης οδήγησε σε έντονη αύξηση της συρρίκνωσης. Οι μηχανικές ιδιότητες παρουσιάζουν έντονη εξάρτηση από τη θερμοκρασία έψησης. Επιπλέον, η μέγιστη τάση και το μέτρο ελαστικότητας επηρεάζονται από τον περιεχόμενο συνδέτη, ενώ η μέγιστη παραμόρφωση από την πίεση μορφοποίησης για τα ρητινοδεμένα πυρίμαχα και τα πυρίμαχα από σαμμότ, ενώ από τον περιεχόμενο συνδέτη για τα παραδοσιακά βωξίτικα πυρίμαχα. Τέλος, για όλα τα υλικά παρατηρήθηκε ότι ο ιξωδοελαστικός παράγοντας δεν επηρεάζεται από την πίεση μορφοποίησης, ενώ μέγιστη επίδραση εμφανίζει ο περιεχόμενος συνδέτης.

- Τέλος, μέσω της διδακτορικής διατριβής ενδυναμώθηκε η αντίληψη για τη δυνατότητα χρήσης οικονομικής ανακυκλούμενης πρώτης ύλης (σαμμότ) για τελικές χρήσεις που αφορούν σε χαμηλή μηχανική καταπόνηση. Η χρήση των εξαγόμενων μαθηματικών προτύπων μπορεί να συμβάλει σε αυτή την επιλογή με βάση τις τελικές ιδιότητες των υλικών.

Στη βιομηχανία πυρίμαχων η κύρια μέθοδος παρασκευής πυρίμαχων πλίνθων κι εξαρτημάτων ακολουθεί παραδοσιακές συνταγές καθιερωμένες εμπειρικά χωρίς να γίνεται γνωστή και απόλυτα κατανοητή η επίδραση των υλικών που χρησιμοποιούνται και των διαδικασιών που εφαρμόζονται στην αποτελεσματικότητα των παραγόμενων προϊόντων και αντίθετα στην ενδεχόμενη αστοχία των υλικών. Απάντηση στα συγκεκριμένα προβλήματα μπόρεσε να δώσει η παρούσα διδακτορική διατριβή καθώς ποσοτικοποιήθηκαν και μελετήθηκαν παράμετροι, όπως η κοκκομετρία της πρώτης ύλης, η πίεση μορφοποίησης, ο περιεχόμενος συνδέτης και η θερμοκρασία έψησης σε σχέση με τις ιδιότητες των υλικών. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά την εξαγωγή των μαθηματικών προτύπων ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά και διατυπώθηκε με σαφήνεια η εικόνα που παρουσιάζουν τα υλικά εν χρήσει.

Τα μαθηματικά πρότυπα τα οποία παρουσιάστηκαν στα Κεφάλαια 2 και 3 αναπτύχθηκαν κι εφαρμόστηκαν στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής και μπορούν να αποτελέσουν ένα εύχρηστο εργαλείο για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς αλουμινούχων πυρίμαχων. Καινοτόμο στοιχείο του προτύπου αποτελεί το γεγονός ότι εμπεριέχει όλες τις παραμέτρους της διεργασίας και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών και περιγράφει λεπτομερώς τα δομικά και μηχανικά χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων πυρίμαχων. Παράλληλα, στα πλαίσια της διατριβής έχει διαμορφωθεί μία ολοκληρωμένη βάση δεδομένων, η οποία μπορεί να είναι διαθέσιμη για περαιτέρω χρήση και περιλαμβάνει

όλες τις απαραίτητες πληροφορίες καθώς και τα μαθηματικά πρότυπα που αφορούν στα εξεταζόμενα υλικά. Η σημασία των μαθηματικών προτύπων μπορεί να γίνει ιδιαίτερα κατανοητή αν ληφθούν υπόψιν τα ως τώρα προβλήματα που παρουσιάζονται στη βιομηχανία πυρίμαχων.

Μετά την παραμετρική ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων και την εξαγωγή των μαθηματικών προτύπων προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

❖ *Δομικές ιδιότητες:* Όσον αφορά στην πραγματική πυκνότητα μεγαλύτερη τιμή εμφανίζουν τα βωξίτικα δείγματα, τόσο με αλουμινούχο συνδέτη όσο και με ρητίνη ($3,691$ και $3,678$ g/cm^3 , αντίστοιχα) και ακολουθούν τα πυρίμαχα από σαμμότ ($2,997$ g/cm^3). Σχετικά με τη φαινόμενη πυκνότητα παρατηρήθηκε αύξησή της με αύξηση του ποσοστού του περιεχόμενου συνδέτη, της κοκκομετρίας της πρώτης ύλης, της πίεσης μορφοποίησης και της θερμοκρασίας έψησης και για τα τρία υλικά. Κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης των πυρίμαχων (πλίνθων) η εφαρμοζόμενη πίεση προκαλεί ερπυσμό του συνδέτη στην επιφάνεια των κόκκων της αλούμινας, ώστε να καλυφθεί το πορώδες. Κατά την έψηση των βωξίτικών πυρίμαχων σε θερμοκρασίες μικρότερες των 1200°C η δομή της πρώτης ύλης μετατρέπεται σε πυκνούς κόκκους, οι οποίοι αποτελούνται κυρίως από κορούνδιο ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Σε θερμοκρασίες μεταξύ των $1250\text{-}1350^\circ\text{C}$ δημιουργείται η μουλλιτική φάση σαν αποτέλεσμα των αντιδράσεων μεταξύ της αλούμινας και της πυριτίας. Ο μουλλίτης μάλιστα θεωρείται ως συνδετικό μέσο για τα περισσότερα πυρίμαχα και έχει υψηλό σημείο τήξης και πολύ χαμηλή θερμική διαστολή, καθώς επίσης και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Επίσης, ο μουλλίτης χαρακτηρίζεται από χημική και θερμική σταθερότητα και μεγάλη χημική ανθεκτικότητα [6]. Όσον αφορά στην κοκκομετρία της πρώτης ύλης στα βωξίτικα πυρίμαχα παρουσιάστηκε αύξηση της πυκνότητάς τους με αύξηση της κοκκομετρίας, ενώ για τα πυρίμαχα από σαμμότ βρέθηκε ότι η κοκκομετρία δεν επηρεάζει την πυκνότητα. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται καθώς το κάθε κλάσμα της πρώτης ύλης του βωξίτη παραλήφθηκε περιέχοντας τόσο χονδρόκοκκη όσο και λεπτόκοκκη πρώτη ύλη, ενώ για το σαμμότ για την παραλαβή ενός μεγαλύτερου σε κοκκομετρία κλάσματος απορριπτόταν το μικρότερο. Ως εκ τούτου, ο συνδυασμός λεπτόκοκκης και χονδρόκοκκης πρώτης ύλης ήταν αυτός που ενίσχυσε την αύξηση της πυκνότητας στα βωξίτικα πυρίμαχα. Όσον αφορά στην περιεκτικότητα σε συνδέτη η αύξησή της προκαλεί αύξηση της πυκνότητας. Στα ρητινοδεμένα πυρίμαχα αυτό επιτυγχάνεται λόγω ενίσχυσης του πυρίμαχου με σχηματισμό ενός σκελετού άνθρακα, ενώ για τον αλουμινούχο συνδέτη με περαιτέρω ενυδάτωση των οξειδίων του ασβεστίου. Αντίθετες τάσεις με αυτές της φαινόμενης πυκνότητας παρουσιάζει το πορώδες.

Συγκρίνοντας τα τρία υλικά παρατηρήθηκε ότι η πυκνότητα των βωξίτικών πυρίμαχων είναι μεγαλύτερη από εκείνη των πυρίμαχων από σαμμότ, όπως ήταν αναμενόμενο, καθώς το σαμμότ εξυπηρετεί σε ανακύκλωση πυρίμαχων υλικών και οδηγεί σε πυρίμαχα χαμηλότερης ποιότητας, τα οποία όμως βρίσκουν βιομηχανική εφαρμογή σε

καμίνοους, σε θερμοκρασίες πλησίον των 1200°C. Όπως έχει αποδειχθεί, το ποσοστό της αλούμινας που περιέχεται στο αρχικό μίγμα επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες, καθώς το ποσοστό της υγρής φάσης που σχηματίζεται κατά την έψηση μειώνεται όσο το ποσοστό της αλούμινας αυξάνεται, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας τήξης της (2050°C). Ωστόσο, το οξειδίο του αλουμινίου συμμετέχει στην αντίδραση με το οξειδίο του πυριτίου προς σχηματισμό μουλλίτη, ο οποίος βελτιώνει την πυκνότητα των πυρίμαχων [4]. Το γεγονός αυτό εξηγεί την υπεροχή του βωξίτη έναντι του σαμμότ.

❖ *Ογκική συρρίκνωση*: Η συρρίκνωση είναι μία ιδιότητα που μελετήθηκε καθώς αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό κριτήριο για την επιλογή των πυρίμαχων, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια υλικού, λόγω ρωγμών που δημιουργούνται ή ακόμα και σε αποκόλληση μεγάλων τμημάτων της κατασκευής (π.χ. τμήμα της εσωτερικής επένδυσης καμίνου). Καταρχάς, παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρξε συρρίκνωση των υλικών από σαμμότ, καθώς η θερμοκρασία έψης τους αλλά και χρήσης τους είναι κατώτερη των 1200°C. Μετά την εξαγωγή των μαθηματικών προτύπων παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της κοκκομετρίας προκαλεί μείωση του ποσοστού συρρίκνωσης, ενώ η πίεση μορφοποίησης επηρεάζει μόνο τα παραδοσιακά πυρίμαχα και συγκεκριμένα αύξηση της πίεσης προκαλεί μείωση της συρρίκνωσης, λόγω μείωσης των ελεύθερων χώρων (voids). Όσον αφορά στο συνδέτη, η ρητίνη φαίνεται να αυξάνει τη συρρίκνωση όσο το ποσοστό της αυξάνεται, ενώ το περιεχόμενο νερό προκαλεί μείωση της συρρίκνωσης. Έτσι, το ποσοστό του άνθρακα μετά την έψηση και την πυρόλυση των ρητινών βελτιώνει την αντοχή των πυρίμαχων σε συρρίκνωση [14], ενώ η ενυδάτωσης των αλάτων του ασβεστίου αυξάνει τη συρρίκνωση. Η θερμοκρασία έψης αυξάνει τη συρρίκνωση, καθώς αυξάνει το βαθμό πυροσυσσωμάτωσης, ενώ η πίεση μορφοποίησης παρόλο που δεν επηρεάζει τα ρητινοδεμένα πυρίμαχα προκαλεί μείωση της συρρίκνωσης στα πυρίμαχα με συνδέτη αλουμινούχο τσιμέντο.

❖ *Μηχανικές Ιδιότητες*: Πραγματοποιήθηκε μελέτη της αντοχής σε συμπίεση όλων των υλικών με στόχο τη συσχέτιση της μέγιστης τάσης (σ_{max}), μέγιστης παραμόρφωσης (ϵ_{max}), του μέτρου ελαστικότητας (E) και του ιξωδοελαστικού παράγοντα (ρ) των υλικών με τις συνθήκες παραγωγής τους και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών. Μετά από ανάλυση παλινδρόμησης εξήχθησαν εύχρηστα μαθηματικά πρότυπα, βάσει των οποίων μπορεί να γίνει πρόρρηση των μηχανικών ιδιοτήτων.

Συγκεκριμένα, όσον αφορά στην μέγιστη τάση παρατηρήθηκε ότι προκαλείτε αύξηση της για όλους του τύπους πυρίμαχων, όσο αυξάνεται η πίεση μορφοποίησης, η θερμοκρασία έψης και ο περιεχόμενος συνδέτης, είτε πρόκειται για αλουμινούχο τσιμέντο, είτε για ρητίνη [80, 95]. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το βαθμό πυροσυσσωμάτωσης [55] και η πίεση μορφοποίησης, ωθεί τους κόκκους μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η πυροσυσσωμάτωσή τους στη συνέχεια και κατ'

επέκταση να επέρχεται αύξηση της μηχανικής τους αντοχής. Η πίεση μορφοποίησης προκαλεί αύξηση στη μέγιστη παραμόρφωση για όλα τα δείγματα, ενώ η θερμοκρασία έψησης προκαλεί αύξηση στη μέγιστη παραμόρφωση των βωξιτικών πυρίμαχων και μείωση στα πυρίμαχα από σαμμότ. Ο λόγος που τα πυρίμαχα από σαμμότ συμπεριφέρονται διαφορετικά είναι ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας και λόγω της παρουσίας πυριτίας στη σύστασή τους γίνονται πιο άκαμπτα με αποτέλεσμα να μην αντέχουν σε υψηλές παραμορφώσεις. Επίσης, τα ρητινοδεμένα πυρίμαχα και τα πυρίμαχα από σαμμότ επηρεάζονται ανάλογα με την αύξηση της κοκκομετρίας και της πρώτης ύλης κι εμφανίζουν μεγαλύτερη μέγιστη παραμόρφωση, σε αντίθεση με τα βωξιτικά πυρίμαχα αλουμινούχου συνδέτη.

Το μέτρο ελαστικότητας (E) αποτελεί ένα μέγεθος που συνδέεται και με το πορώδες του υλικού, και συνήθως οι πιο πυκνές δομές εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές μέτρου ελαστικότητας [118, 119]. Για όλα τα πυρίμαχα παρατηρήθηκε ότι μεγαλύτερη κοκκομετρία και θερμοκρασία έψησης οδηγούν σε δοκίμια με μικρότερο μέτρο ελαστικότητας, καθώς είναι εκείνα που έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα. Το ποσοστό ρητίνης προκαλεί μείωση στο μέτρο ελαστικότητας, ενώ η αύξηση του περιεχόμενου νερού προκαλεί αύξηση του E . Στα βωξιτικά πυρίμαχα η πίεση μορφοποίησης μειώνει το μέτρο ελαστικότητας, ενώ στα πυρίμαχα από σαμμότ προκαλεί αύξηση. Τέλος, όσον αφορά στον ιξωδοελαστικό παράγοντα παρατηρήθηκε ότι η πίεση μορφοποίησης δεν προκαλεί μεταβολές, ενώ η θερμοκρασία έψησης προκαλεί αύξησή του για όλα τα πυρίμαχα υλικά.

Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μαθηματική προτυποποίηση και αφορούν στις δομικές και μηχανικές ιδιότητες και των τριών υλικών ως συνάρτηση των συνθηκών παραγωγής τους.

- ❖ Συσχέτιση μηχανικών και δομικών ιδιοτήτων: Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των μηχανικών ιδιοτήτων με τις δομικές ιδιότητες των υλικών, με χρήση των εξαγόμενων μαθηματικών προτύπων, με στόχο τη συνολική αξιοποίηση των προτύπων και τη σφαιρική εκτίμηση της επίδρασης των συνθηκών της διεργασίας στις ιδιότητες αυτές. Έτσι, προέκυψαν διαγράμματα συσχέτισης του πορώδους τόσο με τη μέγιστη τάση όσο και με τη μέγιστη παραμόρφωση των υλικών. Με χρήση των συγκεκριμένων διαγραμμάτων είναι δυνατή η επιλογή των κατάλληλων συνθηκών παραγωγής ανάλογα με την τελική χρήση του πυρίμαχου. Έτσι, σε περιπτώσεις όπου απαιτείται αυξημένη μονωτική ικανότητα, όπως στην περίπτωση των εξωτερικών στρωμάτων της επένδυσης βιομηχανικών καμίνων είναι επιθυμητό μεγάλο πορώδες και μία ικανοποιητική αντοχή σε θραύση. Ως εκ τούτου, οι πρώτες ύλες θα επιλέγονταν κατάλληλα ώστε να έχουν μεγάλη κοκκομετρία και χαμηλή πίεση μορφοποίησης. Η πίεση μορφοποίησης, όμως, καλείται να μην είναι μικρότερη των 200 MPa για τα πυρίμαχα από σαμμότ, καθώς παρατηρείται ότι μειώνεται σημαντικά η αντοχή τους σε θραύση. Αντίθετα, σε περίπτωση που η

ανάγκη για αντοχή σε μηχανική καταπόνηση είναι μεγαλύτερη, τότε θα πρέπει να γίνει επιλογή βωξίτικου πυρίμαχου υψηλής θερμοκρασίας έψησης και μικρής κοκκομετρίας, αν επιλεγεί η ρητίνη ως συνδέτης, ενώ απαιτείται μεγάλη κοκκομετρία για συνδέτη αλουμινούχου τσιμέντου.

Πίνακας 5.1 Μεταβολές των δομικών και μηχανικών ιδιοτήτων συναρτήσει των συνθηκών παραγωγής μετά από τη μαθηματική προτυποποίηση.

ΥΛΙΚΑ	Παράμετροι	ΔΟΜΙΚΕΣ ΔΙΟΤΗΤΕΣ				ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ			
		ρ_{app}	ρ_t	$\Phi\%$	$S\%$	σ_{max}	ϵ_{max}	E	ρ
Βωξίτης +Ρητίνη	Κοκκομετρία	↑	Σταθ.	↓	↓	↓	↑	↓	↓
	Περιεχόμενος συνδέτης	↑	Σταθ.	↓	↓	↑	↑	↓	↑
	Πίεση μορφοποίησης	↑	Σταθ.	↓	—	↑	↑	↓	—
	Θερμοκρασία έψησης	↑	Σταθ.	↓	↑	↑	↑	↑	↑
Βωξίτης + Αλουμινούχος Συνδέτης	Κοκκομετρία	↑	Σταθ.	↓	↓	↑	↓	↓	↓
	Περιεχόμενος συνδέτης	↑	Σταθ.	↓	↑	↑	↓	↑	↓
	Πίεση μορφοποίησης	↑	Σταθ.	↓	↓	↑	↑	↓	—
	Θερμοκρασία έψησης	↑	Σταθ.	↓	—	↑	↑	↑	↑
Σαμμότ + Αλουμινούχος Συνδέτης	Κοκκομετρία	—	Σταθ.	—	N/A	↓	↑	↓	↑
	Περιεχόμενος συνδέτης	↑	Σταθ.	↓	N/A	↑	↑	↑	↑
	Πίεση μορφοποίησης	↑	Σταθ.	↓	N/A	↑	↑	↑	—
	Θερμοκρασία έψησης	↑	Σταθ.	↓	N/A	↑	↓	↑	↑

Σταθ.: σταθερή τιμή, - : Δεν επηρεάζεται, N/A: δεν παρατηρήθηκε

Τέλος, στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής, επιλέγοντας δοκίμια που συγκέντρωναν το βέλτιστο συνδυασμό των επιθυμητών ιδιοτήτων μελετήθηκαν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά που αφορούν στη συμπεριφορά τους κάτω από ειδικές συνθήκες και προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

- ❖ *Θερμικές ιδιότητες.* Οι θερμικές ιδιότητες των πυρίμαχων μελετήθηκαν με στόχο τη διερεύνηση της θερμικής τους σταθερότητας. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η μεταβολή της μάζας με χρήση θερμοζυγού και οι μεταβολές με χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Οι κυριότερες μεταβολές μάζας που παρατηρήθηκαν αποδόθηκαν στην απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας και στην αφυδάτωση του περιεχόμενου γκιψίτη για όλα τα υλικά. Όσον αφορά στα ρητινοδεμένα πυρίμαχα παρατηρήθηκε πυρόλυση της ρητίνης σε θερμοκρασίες 250-350°C. Όσον αφορά στο

σαμμότ επιπρόσθετα παρατηρήθηκε διάσπαση του γκαϊτίτη προς σχηματισμό αιματίτη στους 300-350°C.

- ❖ *Αντοχή σε θερμικό αιφνιδιασμό:* Κατά την πραγματοποίηση των δοκιμών του θερμικού αιφνιδιασμού παρατηρήθηκε μεταβολή στις δομικές και μηχανικές ιδιότητες μετά από τους διάφορους κύκλους έψησης και πραγματοποιήθηκε σύγκριση τόσο του μέτρου ελαστικότητας όσο και της μέγιστης τάσης με τις αρχικές τους τιμές, πριν τη θερμική καταπόνηση. Μετά την εμβάπτιση των δοκιμίων σε νερό (25°C), αφού είχε προηγηθεί θέρμανση στους 1000°C, παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα από σαμμότ εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε θερμικό αιφνιδιασμό, ενώ τη μικρότερη αντοχή εμφανίζουν τα δείγματα από βωξίτη και αλουμινούχο τσιμέντο, τα οποία μάλιστα παρουσίασαν θραύση κατά τον όγδοο θερμικό κύκλο. Τα δείγματα από βωξίτη και ρητίνη, αν και εμφανίζουν έντονη μείωση του μέτρου ελαστικότητας, δεν εμφανίζουν μείωση στη μέγιστη τάση γεγονός που εξηγεί την αντίστασή τους σε θραύση ακόμα και μετά τον δέκατο πέμπτο θερμικό κύκλο.
- ❖ *Απώλεια πύρωσης:* Μετά από πειράματα που αφορούσαν στον υπολογισμό της απώλειας πύρωσης, παρατηρήθηκε ότι η κοκκομετρία της πυρίμαχης πρώτης ύλης του βωξίτη δεν επηρεάζει τη μεταβολή της μάζας κατά την πύρωση, ενώ για την πρώτη ύλη του σαμμότ παρατηρήθηκε ότι το δείγμα κοκκομετρίας 200-315 μm εμφάνισε αυξημένη απώλεια μάζας. Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από την παρουσία προσμίξεων που ενδέχεται να περιέχονται στο σαμμότ και γενικότερα ενώσεις χαμηλότερου σημείου τήξης.
- ❖ *Υδατοαπορρόφηση:* Παράλληλα, μελετήθηκε η ικανότητα υδατοαπορρόφησης των δοκιμίων, καθώς και η κινητική της αφυδάτωσής τους, με στόχο τη διερεύνηση της σταθερότητάς τους όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Παρατηρήθηκε ότι πυρίμαχα με υψηλό πορώδες, όπως είναι τα πυρίμαχα από σαμμότ, εμφανίζουν μεγαλύτερη υδατοαπορρόφηση, ενώ τη χαμηλότερη παρουσίασαν τα δείγματα από βωξίτη και αλουμινούχο συνδέτη, καθώς εμφανίζουν το χαμηλότερο πορώδες. Η κινητική της απομάκρυνσης του απορροφούμενου νερού παρατηρήθηκε ότι είναι ταχύτερη για τα δείγματα βωξίτη και τσιμέντου καθώς εμφανίζουν τη μεγαλύτερη τιμή στη σταθερά ξήρανσης, η οποία υπολογίσθηκε μετά από κατάλληλη επεξεργασία με χρήση θεωρητικού μοντέλου. Για όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε ότι δεν αλληλεπιδρούν χημικά ούτε δεσμεύουν το νερό, καθώς η υγρασία ισορροπίας βρέθηκε κοντά στο μηδέν, γεγονός που τα καθιστά ιδιαίτερα σταθερά.

5.2 Προτάσεις – Προοπτικές

Ο σχεδιασμός πυρίμαχων υλικών κι εξαρτημάτων έχει απασχολήσει τη βιομηχανία πυρίμαχων εδώ και πολλές δεκαετίες και αποτελεί έναν ευρύ τομέα ανοιχτό προς έρευνα, καθώς συνεχώς προκύπτουν νέες απαιτήσεις, νέα υλικά, είτε ανάγκη για οικονομικότερες λύσεις. Στα πλαίσια του συγκεκριμένου διδακτορικού δόθηκαν απαντήσεις σε ζητήματα σχεδιασμού βωξιτικών και σαμμοτικών πυρίμαχων. Οι απαιτήσεις για περαιτέρω διερεύνηση σε ερευνητικό επίπεδο θα μπορούσε, λοιπόν, να συνοψιστεί στα ακόλουθα:

- *Διερεύνηση επιπρόσθετων ιδιοτήτων των υλικών που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή*

Στα πλαίσια του συγκεκριμένου διδακτορικού μελετήθηκαν αλουμινούχα πυρίμαχα τα οποία προορίζονται για επένδυση σε βιομηχανικές κι εργαστηριακές καμίνους, ως προς τις δομικές, μηχανικές και θερμικές τους ιδιότητες. Συνέχεια της συγκεκριμένης έρευνας θα μπορούσε να αποτελέσει η μελέτη της χημικής σταθερότητας των υλικών και συγκεκριμένα θα μπορούσε να εξετασθεί η αντοχή σε σκωρίες, ώστε να προκύψουν συμπεράσματα για την αλληλεπίδραση των πυρίμαχων με μέταλλα, εν χρήσει, σε υψηλές θερμοκρασίες. Ανάλογα με τις ιδιότητές τους, τα πυρίμαχα υλικά μπορούν να επιλεγούν είτε σε εσωτερικά είτε σε εξωτερικά στρώματα των καμίνων. Η συγκεκριμένη μελέτη θα μπορούσε να προσδώσει πληροφορίες για χρήση των πυρίμαχων ως εξαρτήματα και τμήματα που έρχονται σε άμεση επαφή με τα προς επεξεργασία υλικά των καμίνων.

- *Μελέτη της εξάρτησης των δομικών, μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων με τις συνθήκες παρασκευής ειδικά κατεργασμένων πρώτων υλών.*

Η πινακοειδής και η ηλεκτροτηγμένη αλούμινα ή ακόμα και τα μαγνησιακά πυρίμαχα αποτελούν πρώτες ύλες που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία.

Ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη των ιδιοτήτων της πινακοειδούς αλούμινας, καθώς αποτελεί μια πρώτη ύλη που οδηγεί σε πυρίμαχα με αυξημένη θερμική αγωγιμότητα και υψηλή αντοχή σε θραύση, καθώς οι κρύσταλλοί της είναι σκληροί και πυκνοί. Παράλληλα, όμως, οι κρύσταλλοι εμφανίζουν μεγάλο κλειστό πορώδες, λόγω της γρήγορης ανάπτυξης των κόκκων, όποτε αφήνουν πόρους στο κέντρο τους. Έτσι, η πινακοειδής αλούμινα εμφανίζει καλύτερη αντοχή σε θερμικό αιφνιδιασμό σε σχέση με την ηλεκτροτηγμένη αλούμινα, καθώς οι κλειστοί πόροι αναστέλλουν τη διάδοση των ρωγμών. Επίσης, τόσο η πινακοειδής όσο και η ηλεκτροτηγμένη αλούμινα, εμφανίζουν αυξημένη σταθερότητα και αντοχή σε διάβρωση κι έτσι η χρήση τους σε αλληλεπίδραση με το σίδηρο, το χάλυβα, το αλουμίνιο και άλλα μη σιδηρούχα μέταλλα αυξήθηκε έντονα κατά τη δεκαετία του 1970 [9]. Όμως, παρόλο που η πινακοειδής αλούμινα εμφανίζει τις βέλτιστες ιδιότητες σε σχέση με την ηλεκτροτηγμένη αλούμινα, η δεύτερη εμφανίζει πορώδες τρεις φορές υψηλότερο κι έτσι μπορεί να αξιοποιηθεί για τη χαμηλή της θερμική αγωγιμότητα [157]. Επίσης, και οι δύο αυτές πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως αδρανή σε συνδυασμό π.χ. με σπινέλιο, πυρωμένη αλούμινα αλλά και

συνδέτες, όπως άργιλος, αλουμινούχο τσιμέντο και ρητίνες [157]. Έτσι, η συσχέτιση των συνθηκών παραγωγής τους με τις τελικές τους ιδιότητες κρίνεται ως ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον πεδίο προς μελέτη.

Τα μαγνησιακά πυρίμαχα από την άλλη αποτελούν μία πολύ διαδεδομένη κατηγορία πυρίμαχων, τα οποία παράγονται εδώ και 100 χρόνια. Βρίσκουν εφαρμογές στη χαλυβουργία, στην τσιμεντοβιομηχανία, στη βιομηχανία υάλου κλπ. Σημαντικό πλεονέκτημά τους αποτελεί η χαμηλή τους περιεκτικότητα σε ακαθαρσίες, οπότε και προκύπτουν πυρίμαχα με σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες μετά από έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες (1800°C). Το κύριο μειονέκτημά τους είναι ο μεγάλος συντελεστής θερμικής διαστολής του MgO, που μειώνει την αντοχή των πυρίμαχων σε απότομες εναλλαγές της θερμοκρασίας. Ανάμεσα στις διαφορετικές πρώτες ύλες από τις οποίες παράγονται τα μαγνησιακά πυρίμαχα (μαγνησίτης, βρουκίτης, θαλάσσια μαγνησία κλπ) προτείνεται προς εξέταση η δίπυρος μαγνησία, καθώς παρουσιάζει μεγάλη καθαρότητα και εξαιρετική ομοιογένεια στη σύσταση, η οποία βρίσκεται σε άμεση εξάρτηση με βασικές ιδιότητες των πυρίμαχων, όπως το σημείο τήξης, η αντοχή σε θραύση κλπ. [2]. Ως εκ τούτου, η πρόρρηση κυρίως των δομικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους με χρήση μαθηματικών προτύπων θα μπορούσε να φανεί ιδιαίτερα χρήσιμη στην επιλογή των υλικών και στη συμπεριφορά τους εν χρήσει.

- *Παρασκευή και μελέτη ιδιοτήτων χυτών πυρίμαχων*

Τα χυτά πυρίμαχα αποτελούν μια κατηγορία πυρίμαχων υλικών η οποία έχει κερδίσει το ευρύ ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες. Έχουν το μεγάλο πλεονέκτημα της ταχείας πήξης και σκλήρυνσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή δομών, καθώς και για την επιδιόρθωση και την επιστροφή πλίνθων. Προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών πυρίμαχων πλίνθων, όσον αφορά στον τρόπο εφαρμογής, καθώς και στο κόστος και στην ευελιξία τους, γεγονός που τα καθιστά ελκυστικά βιομηχανικά. Τα χυτά πυρίμαχα όταν υπόκεινται, όμως, σε αυξημένα φορτία, ειδικά από θερμομηχανική άποψη (θερμικό σοκ, τριβή, διάβρωση, μηχανικές κρούσεις) υπόκεινται σε φθορά. Η αντοχή των συγκεκριμένων υλικών επηρεάζεται από παράγοντες, όπως η χημική τους σύνθεση, η μικροδομή τους, καθώς και οι μετασχηματισμοί φάσης που εμφανίζονται σε υψηλή θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της διαδικασίας έψησης. Έτσι, κρίνεται ότι παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη της εξάρτησης των προαναφερθέντων ιδιοτήτων με τις συνθήκες παρασκευής και επεξεργασίας τους.

- *Συσχέτιση των ιδιοτήτων με δεδομένα κόστους της διεργασίας.*

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο τα πυρίμαχα από σαμμότ παρατηρείται ότι αποτελούν μια οικονομική πρώτη ύλη μεταξύ των αργιλοπυριτικών υλικών. Ενδιαφέρουσα προοπτική θα αποτελούσε, έτσι, η ποσοτικοποίηση των οικονομικών πόρων που απαιτούνται για παραγωγή πυρίμαχων σε μεγάλη κλίμακα, λαμβάνοντας υπόψιν τον εξοπλισμό και τα λειτουργικά και πρόσθετα κόστη μιας βιομηχανίας πυρίμαχων, τα οποία αντίστοιχα διαμορφώνουν και την τιμή πώλησής τους. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η τιμή αγοράς για τα πυρίμαχα από σαμμότ μέσης

περιεκτικότητας σε αλούμινα 40-50% αντιστοιχεί σε US \$ 100-600/ton, ενώ βωξίτικα πυρίμαχα υψηλής περιεκτικότητας σε αλούμινα (>80%) αντιστοιχούν σε US \$400-1000/ton.

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

A	μέσος όρος άνω και κάτω επιφάνειας του δοκιμίου (mm^2)
A_0	αρχικό εμβαδόν διατομής (mm^2)
CCS	αντοχή σε θραύση εν ψυχρώ (MPa)
d	διάμετρος δείγματος (m)
e	πραγματική παραμόρφωση (mm/mm)
F	εφαρμοσθέν φορτίο (N)
g	κοκκομετρία πρώτης ύλης (μm)
g_0	μέση κοκκομετρία πρώτης ύλης (μm)
H	ύψος δείγματος (m)
k	σταθερά της ξήρανσης (-)
l	τελικό μήκος δοκιμίου (mm)
l_0	αρχικό μήκος δοκιμίου (mm)
m	μάζα δειγμάτων κορεσμένων σε νερό (g)
m_t	συνολική μάζα δείγματος (g)
m_d	ξηρό βάρος δείγματος (g)
N	αριθμός πειραματικών σημείων (-)
n	αριθμός εκτιμώμενων παραμέτρων (-)
p	ιξωδοελαστικός παράγοντας (-)
P	πίεση μορφοποίησης (MPa)
P_0	μέση πίεση μορφοποίησης (MPa)
r	περιεκτικότητα σε ρητίνη (%)
r_0	μέση περιεκτικότητα σε ρητίνη (%)
$RH\%$	σχετική υγρασία (%)

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

S	συρρίκνωση (%)
S_{tot}	άθροισμα των τετραγώνων (-)
T	θερμοκρασία έψησης (°C)
t	χρόνος ξήρανσης (min)
T_o	μέση θερμοκρασία έψησης (°C)
T_d	θερμοκρασία ξηρού βολβού (°C)
u	ταχύτητα ρεύματος αέρα
V_f	όγκος δειγμάτων μετά την έψηση (cm ³)
V_i	όγκος δειγμάτων πριν την έψηση (cm ³)
V_p	πραγματικός όγκος δείγματος (cm ³)
$W\%$	απότριψη (%)
w	περιεκτικότητα σε νερό (%)
w_o	μέση περιεκτικότητα σε νερό (%)
X	υγρασία του δείγματος (kg H ₂ O/kg Ξ.στ.)
X_e	υγρασία ισορροπίας (kg H ₂ O/kg Ξ.στ.)
X_o	αρχική υγρασία (kg H ₂ O/kg Ξ.στ.)
Δl	μεταβολή μήκους δοκιμίου (mm)
E	μέτρο ελαστικότητας (MPa)
ϵ, ϵ_{max}	παραμόρφωση, μέγιστη παραμόρφωση (mm/mm)
ρ_{app}	φαινόμενη πυκνότητα (g/cm ³)
ρ_{app}^*	θεωρητική τιμή φαινόμενης πυκνότητας (g/cm ³)
ρ_t	πραγματική πυκνότητα (g/cm ³)
σ, σ_{max}	τάση, μέγιστη τάση (MPa)
Φ	ολικό πορώδες (%)

Κεφάλαιο 6

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Poirier, J., *Refractory materials*, in *Ceramic Materials*, N.J.C. Boch Ph., Editor. 2007, ISTE Ltd: USA. p. 592.
2. Κοντόπουλος, Α., *Εισαγωγή στα πυρίμαχα υλικά*. Ε.Μ.Π., Athens, 1983, p. 279.
3. Barsoum, M.W., *Fundamentals of ceramics*. Institute of Physics Publishing Ltd, U.S.A., 2003, p. 603.
4. Boussuge, M., Investigation of the thermomechanical properties of industrial refractories: the French programme PROMETHEREF. *Journal of Materials Science*. 43 (2008) 4069-4078.
5. Pontikes, Y., P. Nikolopoulos and G.N. Angelopoulos, Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (2007) 1645-1649.
6. Al-Amairah, M., Improving the physical and thermal properties of the fire clay refractory bricks produced from bauxite. *Journal of Applied Sciences*. 6 (2006) 2605-2610.
7. Artir, R., V. Gunay and B. Bekisoglu, *The effect of fused magnesia addition on the properties of chamotte refractories*, in *Key Engineering Materials*. 2004. p. 1807-1810.
8. C. Barry Carter, M.G.N., *Ceramic Materials - Science and Engineering*. Springer Science, USA, 2007, p. 716.
9. Lee, W.E. and R.E. Moore, Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century. *Journal of the American Ceramic Society*. 81 (1998) 1385-1410.
10. Petrovic, D.V., C.B. Mitrovic, N.R. Trisovic and Z.Z. Golubovic, On the particles size distributions of diatomaceous earth and perlite granulations. *Strojniski Vestnik/Journal of Mechanical Engineering*. 57 (2011) 843-850.
11. Nagibin, G.E., A.V. Proshkin, A.A. Levchenko, M.M. Kolosova, A.G. Sbitnev, O.A. Rezinkina, and A.Y. Vshivkov, Analysis of the properties of heat insulation materials based on Tatar deposit vermiculite. *Refractories and Industrial Ceramics*. 50 (2009) 77-81.
12. Lecomte-Nana, G.L., J.P. Bonnet and P. Blanchart, Investigation of the sintering mechanisms of kaolin-muscovite. *Applied Clay Science*. 51 (2011) 445-451.
13. K. Moritz, R.H., T. Damjanović, Chr. Argirusis, G. Borchardt. *Synthesis and Electrophoretic Deposition of Mullite Precursor Sols for the Oxidation Protection of Carbon Fibre Reinforced Composites*. in *11th International Ceramics Congress: Advances in Science and Technology*. 2006: Trans Tech Publications.
14. Callister, W.D.J., *Materials Science and Engineering*, 5th ed., John Willey & Sons, York P.A., 2007, p. 848.
15. Shackelford, G.F. and R.H. Doremus, *Ceramic and glass materials; Structure, properties and processing*. Springer, N.Y., 2008, p. 201.
16. Klug, F.J., S. Prochazka and R.H. Doremus, Alumina-Silica Phase Diagram in the Mollite Region. *Journal of the American Ceramic Society*. 70 (1987) 750-759.

17. Troyan, V.D., I.P. Malyshev, G.A. Belokrysov and L.Y. Lysenko, Production of high-alumina articles from chinese bauxite chamotte. *Refractories and Industrial Ceramics*. 33 (1992) 212-215.
18. Rozhkov, E.V., E.P. Yu, M.Z. Naginskii, D.A. Dobrodon, I.V. Galenko, N.V. Stepanov, A.Y. Kuzovkov, É.A. Visloguzova, and V.V. Filippov, Production and Service of High-Alumina Castables. 2. Properties and Service of Vibration-Placed Castables Based on Bauxite-Modified Highly Concentrated Ceramic Binding Suspensions (HCBS) For Use in Blast-Furnace Runners. *Refractories and Industrial Ceramics*. 42 (2001) 209-215.
19. Rabinovich, M.A., I.V. Grigor'ev and M.D. Karaseva, Production of high-alumina insulating refractories. *Refractories and Industrial Ceramics*. 11 (1970) 280-282.
20. Protasov, V., Y. Kuperman, D. Balamygin and E. Visloguzova, Production of highly durable refractories. *Metallurgist*. 44 (2000) 264-266.
21. Κορωνάιος, Α.Γ. and Γ.Ι. Πουλάκος, *Τεχνικά Υλικά: Τόμος 4*. ΕΜΠ, Αθήνα, 2006, p. 234.
22. Dondi, M., F. Mazzanti, P. Principi, M. Raimondo and G. Zanarini, Thermal Conductivity of Clay Bricks. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 16 (2004) 8-14.
23. Ustichenko, V., Tests of mullite-corundum refractories based on fused mullite in the roof of an electric steel-melting furnace. *Refractories and Industrial Ceramics*. 37 (1996) 447-451.
24. Primachenko, V.V., V.P. Bunina, R.S. Shulyak, L.V. Gritsyuk, S.V. Likhogub, A.V. Kushchenko, A.G. Karas, A.A. Klachkov, and V.G. Kukareko, High-alumina refractories for lining steel ladles (discussion). *Refractories and Industrial Ceramics*. 30 (1989) 397-402.
25. Luscher, W.G., J.R. Hellmann, B.E. Scheetz and B.A. Wilson, Strength Enhancement of Aluminosilicate Aggregate Through Modified Thermal Treatment. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 3 (2006) 157-165.
26. Zhong, X. *Progress in developing bauxite-based synthetic refractory raw materials*. in UNITECR, Orlando, USA. 2005.
27. Shapovalov, V.S., V.P. Bunina and T.A. Zadorozhnaya, Properties of refractories produced from synthetic magnesia. *Refractories and Industrial Ceramics*. 19 (1978) 386-390.
28. Colombo, P., G. Brusatin, E. Bernardo and G. Scarinci, Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 7 (2003) 225-239.
29. Rayendra K. Bordia, E.A.O., *Advances in sintering science and technology*. The American Ceramic Society, New Jersey, 2010, p.
30. German, R.M., Coarsening in sintering: Grain shape distribution, grain size distribution, and grain growth kinetics in solid-pore systems. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 35 (2010) 263-305.
31. Terzić, A. and L. Pavlović, Correlation among sintering process, porosity, and creep deformation of refractory concrete. *Journal of Materials Science*. 44 (2009) 2844-2850.
32. Zhou, X., K. Sankaranarayanan and M. Rigaud, Design of bauxite-based low-cement pumpable castables: a rheological approach. *Ceramics International*. 30 (2004) 47-55.
33. Bushnell-Watson, S.M. and J.H. Sharp, The effect of temperature upon the setting behaviour of refractory calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research*. 16 (1986) 875-884.
34. Borzov, D.N., Development of Low Cement Castables of the Al₂O₃ – SiC – C System. *Refractories and Industrial Ceramics*. 43 (2002) 141-144.

35. Chen-Feng Chan and Y.-C. Ko, Effect of CaO Content on the Hot Strength of Alumina-Spinel Castables in the Temperature Range of 1000° to 1500°C. *Journal of the American Ceramic Society*. 81 (1998) 2957-2960.
36. Murilo D. M. Innocentini, A.R.F. Pardo, V.C. Pandolfelli, B.A. Menegazzo, L.R.M. Bittencourt, and R.P. Rettore, Permeability of High-Alumina Refractory Castables Based on Various Hydraulic Binders. *Journal of the American Ceramic Society*. 85 (2002) 1517-1521.
37. Qiu, G., T. Jiang, G. Li, X. Fan and Z. Huang, Activation and removal of silicon in kaolinite by thermochemical process. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 33 (2004) 121-128.
38. Claude Allaire, P.D., Effect of Alkalies and of a Reducing Atmosphere on the Corrosion of Refractories by Molten Aluminum. *Journal of the American Ceramic Society*. 74 (1991) 2781-2785.
39. Suvorov, S.A., D.E. Denisov and L.L. Vanicheva, Reaction of phenol-formaldehyde bond with refractory filler. *Refractories and Industrial Ceramics*. 27 (1986) 454-459.
40. Wang, W., Z. Zou and Y. Shi. *Carbonization of pitch and resin as carbon-bond additives in cementless casting refractories*. in *China-Japan International Academic Symposium*. 2000. Sedai, Japan.
41. Cassens, J., *Nicholas Resin bonded refractory shape and method of making same*, 1991.
42. Borisov, V.G. and O.N. Semenova, Investigation of the heat treatment processes of resin-bonded refractories in an atmosphere consisting of the products of sublimation and decomposition of the binder. *Refractories and Industrial Ceramics*. 33 (1992) 78-84.
43. Simitzis, J., High temperature pyrolysis of novolac resin biomass composites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 30 (1994) 161-171.
44. Kashcheev, I. and K. Zemlyanoi, Additives to Control the Rheological Properties of Unshaped Castables. *Refractories and Industrial Ceramics*. 46 (2005) 325-328.
45. Farahani, J.N., J. Javadpour and V.K. Marghussian. *The effect of firing procedure and additives on the microstructure and properties of Al₂O₃ - C composites*. in *Proceedings of the 6th Congress of the Iranian Ceramic Society*. 2002.
46. Chan, C.-F., B.B. Argent and W.E. Lee, Influence of Additives on Slag Resistance of Al₂O₃-SiO₂-SiC-C Refractory Bond Phases under Reducing Atmosphere. *Journal of the American Ceramic Society*. 81 (1998) 3177-3188.
47. Καγιάρας, Ε., *Επίδραση ρητινών και βελτιωτικών προσαμίξεων στη μικροδομή και στις ιδιότητες των πυρίμαχων αλούμινας-άνθρακα*, in *Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών*. 1993, Ε.Μ.Π.: Αθήνα. p. 307.
48. Pivinskii, Y., P. Dyakin, S. Vikhman and P. Dyakin, Press-Molding of High-Alumina Ceramic Castables. 1. Compaction and Properties of Matrix Systems Based on Mixed HCBS of Composition: Bauxite, Quartz Glass, and Commercial Alumina. *Refractories and Industrial Ceramics*. 46 (2005) 220-224.
49. Pivinskii, Y., P. Dyakin, S. Vikhman and P. Dyakin, Pressure-molded high-alumina ceramic castables. 2. Compaction and properties of materials based on plasticized bauxite HCBS, reactive alumina, and their binary mixtures. *Refractories and Industrial Ceramics*. 46 (2005) 396-402.
50. Edoga, M.O. and A.S. Kovo, Development and characterization of phenol-formaldehyde molding powder. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technology*. (2006) 41-48.

51. Cardoso, F.A., M.M. Innocentini, M.F.S. Miranda, F.A.O. Valenzuela and V.C. Pandolfelli, Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society*. 24 (2004) 797-802.
52. Pontikes, Y., C. Rathossi, P. Nikolopoulos, G.N. Angelopoulos, D.D. Jayaseelan, and W.E. Lee, Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue. *Ceramics International*. 35 (2009) 401-407.
53. Vieira, C.M.F. and S.N. Monteiro, Effect of grog addition on the properties and microstructure of a red ceramic body for brick production. *Construction and Building Materials*. 21 (2007) 1754-1759.
54. Degtyareva, É.V., T.M. Sandutsa and N.V. Pisareva, Influence of the type of alumina and additives on the properties of corundum heat-insulating refractory. *Refractories and Industrial Ceramics*. 28 (1987) 475-478.
55. Suk-Joong, L.K., *Sintering*. Elsevier, Oxford, 2005, p. 265.
56. Yang, Q., T. Senda, N. Kotani and A. Hirose, Sliding wear behavior and tribofilm formation of ceramics at high temperatures. *Surface and Coatings Technology*. 184 (2004) 270-277.
57. Valyano, G., D. Ivanov, A. Krylov and N. Mindlina, Mechanical properties and recrystallization of alumina ceramics reinforced by silicon carbide whisker. *Refractories and Industrial Ceramics*. 36 (1995) 135-138.
58. S.C. Carniglia, G.L.B., *Handbook of industrial refractories technology*. Noyes Publishing, U.S.A., 1992, p. 615.
59. Glass, S.J. and D.J. Green, Permeability and infiltration of partially sintered ceramics. *Journal of the American Ceramic Society ; VOL. 82 ; ISSUE: 10 ; PBD: Oct 1999*. (1999) page 2745-2752.
60. Latella, B.A. and B.H. O'Connor, Effect of Porosity on the Erosive Wear of Liquid-Phase-Sintered Alumina Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 82 (1999) 2145-2149.
61. James G. Hemrick, W.L. Headrick and K.-M. Peters, Development and Application of Refractory Materials for Molten Aluminum Applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 5 (2008) 265-277.
62. Startsev, V.A., G.V. Voronov, L.I. Kaplun, V.A. Panevkin and E.A. Vasin, Open-hearth furnace steel melting bath refractory servicing. *Refractories and Industrial Ceramics*. 51 (2010) 142-145.
63. Gruber, D., K. Andreev and H. Harmuth, FEM simulation of the thermomechanical behaviour of the refractory lining of a blast furnace. *Journal of Materials Processing Technology*. 155-156 (2004) 1539-1543.
64. Freidenberg, A.S., A.D. Popov, V.Y. Grinberg, N.I. Abramova and V.A. Perepelitsyi, Refractory materials with organic binders. *Refractories and Industrial Ceramics*. 24 (1983) 345-348.
65. Selyanin, P.A., I.P. Tsibin, V.V. Strekotin, I.P. Kravchenko, S.S. Eritsyayn, and E.V. Zhanov, Overhauling a tunnel furnace for firing chamotte products. *Refractories and Industrial Ceramics*. 20 (1979) 690-694.
66. Valetton, I., *Bauxites: Development in soil science 1*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1972, p.

67. Perepelitsyn, V.A., I.V. Kormina and P.A. Karpets, Material Composition and Properties of Refractory Bauxites. *Refractories and Industrial Ceramics*. 46 (2005) 352-359.
68. Cardarelli, F., *Materials handbook*, 2nd ed., Springer, N.Y., 2000, p. 1364.
69. Li, L.Y. and G.K. Rutherford, Effect of bauxite properties on the settling of red mud. *International Journal of Mineral Processing*. 48 (1996) 169-182.
70. Boch, P. and J.C. Niepce, *Ceramic materials: processes, properties and applications*. ISTE Ltd, London, U.K., 2007, p. 573.
71. Jain, P.L., *Principles of Foundry Technology*, 8 ed., Tata McGraw-Hill, New Delhi, 2008, p. 378.
72. Capoglu, A. and P.F. Messer, Design and development of a chamotte for use in a low-clay translucent whiteware. *Journal of the European Ceramic Society*. 24 (2004) 2067-2072.
73. Yang, H.-C., J.-S. Yun, M.-J. Kang, Y. Kang and J.-H. Kim, Effectiveness and mechanisms of high-temperature lead capture by various Aluminum-Silicate minerals. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 19 (2002) 1037-1042.
74. Lee, S., T. Shupe, L. Groom and C. Hse, Wetting Behaviors of Phenol- and Urea-Formaldehyde Resins as Compatibilizers. *Wood and Fiber Science*. 39 (2007) 482-492.
75. Iliev, I., H. Yordanova, P. Petrenko and P. Novakov, REACTION OF PHENOL-FORMALDEHYDE NOVOLAC RESIN AND HEXAMETHYLENETETRAMINE IN OH-CONTAINING SOLVENTS AS MEDIUM. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 41 (2006) 19-34.
76. Timothy R. Dargaville, P.J.D. Bruyn, A.S.C. Lim, M.G. Looney, A.C. Potter, D.H. Solomon, and X. Zhang, Chemistry of novolac resins. II. Reaction of model phenols with hexamethylenetetramine. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 35 (1997) 1389-1398.
77. Rothon, R.N., *Particulate-Filled Polymer Composites*, 2nd ed., Rapra Technology Limited, UK, 2003, p. 544.
78. Hetper, J. and M. Sobera, Thermal degradation of novolac resins by pyrolysis-gas chromatography with a movable reaction zone. *Journal of Chromatography A*. 833 (1999) 277-281.
79. Perepelitsyn, V.A. and V.G. Sivash, Theoretically Predicted Relative Wear Resistance in Oxide-Carbon Refractories. *Refractories and Industrial Ceramics*. 44 (2003) 165-168.
80. Hashemi, B., Z.A. Nemati and M.A. Faghihi-Sani, Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory bricks. *Ceramics International*. 32 (2006) 313-319.
81. Botelho, E.C., N. Scherbakoff and M.C. Rezende, Rheological analysis of the phenolic and furfuryl resins used in the carbon materials processing. *Materials Research*. 3 (2000) 19-23.
82. SOMTON, K., P. SANGUANWIT, K. SUJIROTE and R. McCUISTON, Effect of Average Particle Size on the Porosity and Apparent Density of Alumina Sand Blasting Nozzles. *Journal of Metals, Materials and Minerals* 20 (2010) 1-3.
83. Walker, H., *Handbook of refractories practice*. Harison Walker Refractories company, Pennsylvania, 2005, p. 331.
84. Perepelitsyn, V.A., I.V. Kormina, L.A. Karpets and A.S. Zubov, Thermal Stability of Fused Corundum. *Refractories and Industrial Ceramics*. 45 (2004) 131-134.

85. Sarydikmen, H. and N. Kushkonmaz, Microstructure and Phase Analysis of Ethyl Silicate-Bonded Alumina-Zircon Refractories. *Refractories and Industrial Ceramics*. 46 (2005) 212-216.
86. Boccaccini, D.N., C. Leonelli, M.R. Rivasi, M. Romagnoli and A.R. Boccaccini, Microstructural investigations in cordierite-mullite refractories. *Ceramics International*. 31 (2005) 417-432.
87. Feret, F.R. and D. Roy, Determination of quartz in bauxite by a combined X-ray diffraction and X-ray fluorescence method. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 57 (2002) 551-559.
88. Sizov, V. and L. Karpets, Wear-resistant cement-free refractory mixes. *Refractories and Industrial Ceramics*. 47 (2006) 1-3.
89. D. Cölle, M.J., H. Gross, A. Belyanin, Cement-free spinel-based refractory materials. *Refractories and Industrial Ceramics*. 46 (2005) 256-259.
90. Kabakova, I.I., N.V. Pisareva, É.V. Degtyareva, Y.Z. Shapiro, I.V. Grigor'ev, and A.P. Dubrovin, High-density corundum refractories of high thermal strength for high-frequency induction channel furnaces. *Refractories and Industrial Ceramics*. 15 (1974) 614-617.
91. Kabakova, I.I., É.V. Degtyareva, I.V. Grigorev, M.A. Rabinovich, A.P. Dubrovin, and A.V. Fomchenkov, Corundum refractories from commercial grade alumina. *Refractories and Industrial Ceramics*. 15 (1974) 665-667.
92. Degtyareva, E.V., I.L. Boyarina, I.I. Kabakova, P.P. Krivoruchko, L.V. Miroshnik, N.L.P. yanykh, N.P. Ya, and N.G. Krupkina, Investigating various types of alumina for the production of corundum refractories. *Refractories and Industrial Ceramics*. V25 (1984) 673-679.
93. Kainarskii, I.S., More efficient utilization of alumina in refractories production. *Refractories and Industrial Ceramics*. 19 (1978) 503-508.
94. Aleksandrova, T.A. and I.Y. Prokhorova, Effect of the viscosity of the resin on the properties of resin — Dolomite — Magnesite refractories. *Refractories and Industrial Ceramics*. 9 (1968) 233-238.
95. Bonsall, S.B. and P.A. Clearfield, *Refractory compositions with binder*. 1982, Eltra Corporation (Morris Township, Morris County, NJ): United States.
96. Balkevich, V.L. and V.A. Dovbysh, The molding pressure as a factor in the high-temperature deformation properties of corundum refractories. *Refractories and Industrial Ceramics*. 16 (1975) 777-779.
97. Diaz , L.A., R. Torrecillas, F. Simonin and G. Fantozzi, Room temperature mechanical properties of high alumina refractory castables with spinel, periclase and dolomite additions. *Journal of the European Ceramic Society*. 28 (2008) 2853-2858.
98. Kathrina, T. and R. Rawlings, Non-destructive evaluation of porous MgO ceramics using acoustic techniques. *Journal of Materials Science*. 32 (1997) 3951-3959.
99. I. Peretz, R.C.B., Linear Thermal Expansion Coefficients of Mullite-Matrix Aluminosilicate Refractory Bodies. *Journal of the American Ceramic Society*. 66 (1983) 823-829.
100. Magdalini K. Krokida, N.P. Zogzas and Z.B. Maroulis, Modelling shrinkage and porosity during vacuum dehydration. *International Journal of Food Science and Technology*. 32 (1997) 445-458.

101. Motulsky, H. and A. Christopoulos, *Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression* 4ed2003, p.
102. Hawkes, P.W. and J.C.H. Spence, *Science of Microscopy*. Springer, USA, 2007, p. 1332.
103. Passmore, E.M., R.M. Spriggs and T. Vasilos, Strength-Grain Size-Porosity Relations in Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*. 48 (1965) 1-7.
104. Pivinskii, Y., P. Dyakin and P. Dyakin, Pressure-molded high-alumina ceramic castables. 3. Effect of processing additives on pressure-induced compaction and properties of bauxite-quartz glass matrix systems. *Refractories and Industrial Ceramics*. 47 (2006) 132-138.
105. Cardoso, F.A., M.D.M. Innocentini, M.M. Akiyoshi and V.C. Pandolfelli, Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society*. 24 (2004) 2073-2078.
106. Ma, W. and P.W. Brown, Mechanisms of Reaction of Hydratable Aluminas. *Journal of the American Ceramic Society*. 82 (1999) 453-456.
107. Nasr, I., F.M. Abdel-Kader and H.K. Embabi, Properties of some high alumina refractories obtained from different alumina sources. *Ceramics International*. 7 (1981) 60-64.
108. Lin, X., S. Matsuya, M. Nakagawa, Y. Terada and K. Ishikawa, Effect of molding pressure on fabrication of low-crystalline calcite block. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 19 (2008) 479-484.
109. Buchanan, S.J., H.B. So, P.M. Kopittke and N.W. Menzies, Influence of texture in bauxite residues on void ratio, water holding characteristics, and penetration resistance. *Geoderma*. 158 (2010) 421-426.
110. Garci Juenger, M.C. and H.M. Jennings, Examining the relationship between the microstructure of calcium silicate hydrate and drying shrinkage of cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 32 (2002) 289-296.
111. Ouedraogo, E., M. Roosefid, N. Prompt and C. Deteuf, Refractory concretes uniaxial compression behaviour under high temperature testing conditions. *Journal of the European Ceramic Society*. 31 (2011) 2763-2774.
112. J. Rösler, H.H., M. Bäker, *Mechanical behavior of Engineering Materials: Metals, Ceramics, Polymers and Composites*. Springer, U.K., 2007, p. 534.
113. Caruta, B.M., *Ceramics and composite materials*. Nova Science Publishers, Inc., New York, 2006, p.
114. Krokida, M.K., V. Oreopoulou, Z.B. Maroulis and D. Marinos-Kouris, Effect of pre-treatment on viscoelastic behaviour of potato strips. *Journal of Food Engineering*. 50 (2001) 11-17.
115. Krokida, M.K., V.T. Karathanos and Z.B. Maroulis, Compression analysis of dehydrated agricultural products. *Drying technology*. 18 (2000) 395-408.
116. Krokida, M.K. and Z.B. Maroulis, Effect of drying method on shrinkage and porosity. *Drying Technology*. 15 (1997) 2441-2458.
117. McConville, F.X., Engineering Practice: Functions for Easier Curve Fitting. *Chemical Engineering*. 115 (2008) 48-51.
118. Tomasz Sadowski, S.S., Modeling of Porous Ceramics Response to Compressive Loading. *Journal of the American Ceramic Society*. 86 (2003) 2218-2221.

119. Chaim, R. and M. Hefetz, Effect of grain size on elastic modulus and hardness of nanocrystalline ZrO_2 -3 wt% Y_2O_3 ceramic. *Journal of Materials Science*. 39 (2004) 3057-3061.
120. Lim, H.B., W.S. Cho and C.Y. Kim, Effect of particle size distribution of alumina on strength of glass-infiltrated alumina. *Ceramics International*. 38 (2012) 3069-3074.
121. Blond, E., N. Schmitt, F. Hild, P. Blumenfeld and J. Poirier, Modelling of high temperature asymmetric creep behavior of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 25 (2005) 1819-1827.
122. Davidge, R.W. and F.L. Riley, Grain-size dependence of the wear of alumina. *Wear*. 186-187 (1995) 45-49.
123. Latella, B.A. and T. Liu, High-Temperature Young's Modulus of Alumina During Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*. 88 (2005) 773-776.
124. Caballero, A., J. Requena and S. de Aza, Refractory bauxites. How processing can improve high temperature mechanical properties. *Ceramics International*. 12 (1986) 155-160.
125. Katsavou, I.D., M. Krokida and I. Ziomas, Investigation of the dependence of structural and mechanical properties of cement-bonded bauxite refractories on their process conditions. *International Journal of Materials Research*. 102 (2011) 1303-1311.
126. Sands, C.M., R.J. Henderson and H.W. Chandler, A three dimensional computational model of the mechanical response of a dual-phase ceramic. *Computational Materials Science*. 39 (2007) 862-870.
127. Kainarskii, I.S., I.G. Orlova, M.G. Ya, L.A. Dergaputskaya, D.S. Yu, D.I. Pankratov, and G.A. Slapichin, An abrasion-resisting ceramic for high-wear components in the equipment of refractories plants. *Refractories and Industrial Ceramics*. 19 (1978) 80-83.
128. Koksharov, V.D., T.A. Vyaznikova, V.A. Bron and V.V. Alekseev, Abrasion resistance of aluminosilicate refractories for rotary kilns. *Refractories and Industrial Ceramics*. 19 (1978) 309-313.
129. Deryabin, V.A., A.A. Malyutin, N.P. Yakhontov and M.M. Valiev, Analysis and application of the criteria of wearability of refractory materials. *Refractories and Industrial Ceramics*. 34 (1993) 65-69.
130. Logvinkov, S.M., G.D. Semchenko, D.A. Kobyzeva, L.P. Kolesnichenko and L.V. Rudenko, Thermogravimetric Studies of Solid-Phase Reactions in the System $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ and Their Analysis in Terms of Graph Theory. *Refractories and Industrial Ceramics*. 42 (2001) 93-97.
131. Uyarel, A.Y. and I. Pektas, A thermal analysis investigation of new insulator compositions based on EPDM and phenolic resin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 46 (1996) 163-176.
132. Ramana, Y.V. and R.C. Patnaik. *Application of thermogravimetric analysis for estimation of tri-hydrate alumina in Central Indian bauxites - An alternative for classical techniques*. in *TMS Light Metals*. 2011.
133. D. Skoog, F.J.H., T. A. Nieman, *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*, E. Κωσταράκη, Editor. 2002, Εκδ. Κωσταράκη.
134. Laskou, M., G. Margomenou-Leonidopoulou and V. Balek, Thermal characterization of bauxite samples. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 84 (2006) 141-146.

135. Klopogge, J.T., H.D. Ruan and R.L. Frost, Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore. *Journal of Materials Science*. 37 (2002) 1121-1129.
136. Sawków, J. and W. Nocuń-Wczelik, Calorimetric studies of refractory corundum. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 74 (2003) 451-458.
137. Mothé, C. and M. Ambrósio, Processes occurring during the sintering of porous ceramic materials by TG/DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 87 (2007) 819-822.
138. Marenovic, S., M. Dimitrijevic, T.V. Husovic and B. Matovic, Thermal shock damage characterization of refractory composites. *Ceramics International*. 34 (2008) 1925-1929.
139. Low, I.M., *Ceramic matrix composites. Microstructure, properties and applications*. Woodhead Publishing, U.K., 2006, p. 596.
140. Koksai, F., O. Gencel, W. Brostow and H.E. Hagg Lobland, Effect of high temperature on mechanical and physical properties of lightweight cement based refractory including expanded vermiculite. *Materials Research Innovations*. 16 (2012) 7-13.
141. Zhao, H. and R.K.Y. Li, Effect of water absorption on the mechanical and dielectric properties of nano-alumina filled epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 39 (2008) 602-611.
142. de Almeida, L.L.P., L.C.S. Tatagiba, C.M. Vieira, J. Ramalho and R.P. da Rocha Paranhos, Study of formulations and the manufacturing variables of a ceramic weld backing. *Welding International*. 25 (2011) 817-824.
143. Karoglou, M., A. Moropoulou, Z.B. Maroulis and M.K. Krokida, Drying kinetics of some building materials. *Drying Technology*. 23 (2005) 305-315.
144. Hatipoglu, M., C. Helvacı, S.C. Chamberlain and H. Babalik, Mineralogical characteristics of unusual "Anatolian" diaspore (zultanite) crystals from the Ilbirdagi diasporite deposit, Turkey. *Journal of African Earth Sciences*. 57 (2010) 525-541.
145. Sham, P.I., S.A. Nagorny, E.A. Kirsanova and A.P. Nagorny, Theory of heat treatment of resin-bonded refractories. *Refractories and Industrial Ceramics*. 33 (1992) 397-401.
146. Mercury, J.M.R., P. Pena, A.H. de Aza, D. Sheptyakov and X. Turrillas, On the Decomposition of Synthetic Gibbsite Studied by Neutron Thermodiffraction. *Journal of the American Ceramic Society*. 89 (2006) 3728-3733.
147. Mercury, J.M.R., A.A. Cabral, A.E.M. Paiva, R.S. Angelica, R.F. Neves, and T. Scheller, Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 104 (2011) 635-643.
148. Saburo Tonogai, K.H.H.K., Influence of moisture content on curing behavior of two-step phenolic molding compounds. *Polymer Engineering & Science*. 20 (1980) 1132-1137.
149. Kendall, E.W. and B.R. Trethewey Jr. *Thermal analysis of the polymerization of phenol formaldehyde resins*. in *2004 TAPPI Decorative and Industrial Laminates Symposium*. 2004.
150. Kim, S., H.J. Kim, H.S. Kim, Y.K. Lee and H.S. Yang, Thermal analysis study of viscoelastic properties and activation energy of melamine-modified urea-formaldehyde resins. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 20 (2006) 803-816.
151. Papadopoulou, E. and K. Chrissafis, Thermal study of phenol-formaldehyde resin modified with cashew nut shell liquid. *Thermochimica Acta*. 512 (2011) 105-109.
152. Zhu, B., B. Fang and X. Li, Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite. *Ceramics International*. 36 (2010) 2493-2498.

153. Altun, I.A., Effect of temperature on the mechanical properties of self-flowing low cement refractory concrete. *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 1233-1237.
154. Kormshchikova, Z., B. Goldin, Y. Ryabkov and V. Filippov, Formation of microstructure in bauxite ceramics. *Refractories and Industrial Ceramics*. 41 (2000) 75-79.
155. Zhi, W., Q. Qiang, W. Zhanjun and S. Guodong, The thermal shock resistance of the ZrB₂-SiC-ZrC ceramic. *Materials and Design*. 32 (2011) 3499-3503.
156. Lotov, V.A., Correlation between changes in linear dimensions and volumetric phase composition of ceramics in sintering. *Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)*. 62 (2005) 21-24.
157. G. Buchel, X.Liu, A.Buhr and J. Dutton, Review of Tabular alumina as high performance refractory material. *IC Refractories Manual*. (2007) 6-12.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Διεθνή περιοδικά

2009: I. D. Katsavou, M. K. Krokida, I. C. Ziomas, "**Effect of production conditions on mechanical properties of bauxite refractory materials**", *Ceramics – Silikaty*, 53(4): p. 287-296.

2011: I. D. Katsavou, M. K. Krokida, I. C. Ziomas, "**Effect of production conditions on structural properties of refractory materials**", *Materials Research Innovations*, 15(1): p. 47-52.

2011: I. D. Katsavou, M. K. Krokida, I. C. Ziomas, "**Investigation of the dependence of structural and mechanical properties of cement-bonded bauxite refractories on their process conditions**", *International Journal of Materials Research*, 102 (10), pp. 1303-1311.

2012: I. D. Katsavou, M. K. Krokida, I. C. Ziomas, "**Determination of mechanical properties and thermal treatment behavior of alumina-based refractories**", *Ceramics International*, Article in Press.

Εθνικά και Διεθνή Συνέδρια

26-29/5/2011: **8ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής**, "Μελέτη των δομικών ιδιοτήτων πυρίμαχων υλικών συναρτήσει των συνθηκών παραγωγής τους", Θεσσαλονίκη, Εκθεσιακό κέντρο HELEXPO.

7-10/6/2010: **14th European Conference on Composite Materials**, "Structural and mechanical properties of cement-bonded bauxite refractories in correlation with their production conditions and materials' characteristics", Budapest University of Technology and Economics, Βουδαπέστη, Ουγγαρία.

22-23/10/2009: **5ο Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών**, "Συσχέτιση των δομικών ιδιοτήτων πυρίμαχων υλικών με τις συνθήκες παραγωγής τους", Αθήνα, Ε.Μ.Π..

3-5/6/2009: **7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής**, "Μηχανικές ιδιότητες πυρίμαχων υλικών", Πάτρα, Συνεδριακό κέντρο Πανεπιστημίου Πατρών.

31/5-2/6/2007: **6ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής**, "Επίδραση των συνθηκών παραγωγής στις τελικές ιδιότητες πυρίμαχων υλικών", Νέα Ερυθραία, Αθήνα, Συνεδριακό κέντρο ΑΤΕ.