



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

Ανάπτυξη καταλυτών με τη μέθοδο της
αυτοπροωθούμενης σύνθεσης υψηλών
θερμοκρασιών (SHS)

Διπλωματική εργασία
Παγώνης Νικόλαος

Επιβλέπων καθηγητής
Πολυμένης Στυλιανός
Επίκουρος Καθηγητής



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

Ανάπτυξη καταλυτών με τη μέθοδο της
αυτοπροωθούμενης σύνθεσης υψηλών
θερμοκρασιών (SHS)

Διπλωματική εργασία
Παγώνης Νικόλαος

Επιβλέπων καθηγητής
Πολυμένης Στυλιανός
Επίκουρος Καθηγητής

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στην παρούσα εργασία ασχοληθήκαμε με την μέθοδο αυτοπροωθούμενης σύνθεσης υψηλών θερμοκρασιών (Self-propagating High-temperature Synthesis) και μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των συστημάτων Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ και Al-Ni-Mo με στόχο την πιθανή τους χρήση ως καταλύτες υδρογόνωσης.

Η εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας έγινε στο Εργαστήριο Προηγμένων Κεραμικών του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος σε συνεργασία με τον τομέα Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Στυλιανό Πολυμένη, Επίκουρο Καθηγητή του ΕΜΠ για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας και την συνεχή παρακολούθηση κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη Δρ. Γκαλίνα Ξανθοπούλου για την αμέριστη βοήθεια που μου παρείχε, τις πολύτιμες συμβουλές της και την επίβλεψή της κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ερευνητή Β' Βαθμίδας κ. Γεώργιο Βεκίνη, υπεύθυνο του εργαστηρίου, για τη φιλοξενία, επίβλεψη και συνεχή βοήθειά του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Δήμητρα Δημοτικάλη, Καθηγήτρια ΕΜΠ και τον κ. Λουκά Ζουμπουλάκη, Επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ, οι οποίοι δέχτηκαν να μελετήσουν τη διπλωματική αυτή εργασία και να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία παρουσιάζει μελέτη κατασκευής νέων υλικών με τη μέθοδο της αυτοπροωθούμενης σύνθεσης υψηλών θερμοκρασιών (SHS) για πιθανή χρήση τους στη διεργασία καταλυτικής υδρογόνωσης. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα συστήματα Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ και Al-Ni-Mo και η έρευνα επικεντρώθηκε στα χαρακτηριστικά εκείνα, τα οποία σχετίζονται με πιθανή καταλυτική δραστηριότητα έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η σύγκριση των συγκεκριμένων ουσιών με τους εμπορικούς καταλύτες, που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές υδρογόνωσης. Σε προηγούμενες μελέτες, καταλύτες που παράχθηκαν με τη μέθοδο SHS έχουν εμφανίσει υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με βιομηχανικούς καταλύτες με την ίδια σύσταση.

Συνολικά παρασκευάστηκαν πάνω από 30 δείγματα σε κυλινδρική μορφή, διαφορετικής σύστασης και κάτω από διαφορετικές συνθήκες παρασκευής. Μελετήθηκαν τουλάχιστον είκοσι συστάσεις ως προς τη θλιπτική τους αντοχή, τη μικροδομή και τη μορφολογία τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), την κρυσταλλική τους δομή με περίθλαση ακτινών X (XRD), το πορώδες τους και την ειδική τους επιφάνεια πριν και μετά από χημική προσβολή.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δείχνουν ότι με την απλή, χαμηλού κόστους και γρήγορη μέθοδο SHS μπορούν να παρασκευαστούν υλικά για καταλύτες με πολλά υποσχόμενα χαρακτηριστικά για χρήση σε βιομηχανικές εφαρμογές. Προτείνεται η συνέχιση της παρούσας εργασίας στη μελέτη των παρασκευασμένων καταλυτών στη Χημική Κινητική της υδρογόνωσης υδρογονανθράκων.

ABSTRACT

This diploma dissertation presents a study of producing materials with potential catalytic activity for hydrogenation processes using the Self-propagating High-temperature Synthesis method (SHS). The research was focused on the Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ and Al-Ni-Mo systems and particularly on their characteristics relevant to catalytic effectiveness, so that the prepared substances can be compared to the ones used in industrial catalysis. Previous work has shown that similar catalytic materials produced using the SHS method have higher catalytic activity compared to industrial catalysts of the same composition.

In total more than 30 specimens were produced, each with different chemical composition and under different preparation conditions. Twenty compositions were studied in detail as to their compressive strength, their microstructure and morphology by scanning electron microscopy (SEM), their crystalline structure by X-ray diffraction (XRD), their specific surface area, pore size and density by mercury and nitrogen porosimetry before and after leaching.

The results demonstrate that by using the simple, low-cost and fast SHS method we can produce materials with very promising characteristics for use in industrial catalytic applications.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
1.1 Η μέθοδος σύνθεσης υλικών SHS	7
1.1.1 Ιστορική αναδρομή	7
1.1.2 Βασικές έννοιες	8
1.1.3 Είδη αντιδρώντων	10
1.1.4 Καύση	13
1.1.5 Μέθοδοι παραγωγής με τη χρήση SHS	18
1.1.6 Προϊόντα SHS	19
1.1.7 Εφαρμογές SHS	20
1.2 Κατάλυση	21
1.2.1 Βασικές έννοιες	21
1.2.2 Καταλύτες υδρογόνωσης	25
1.2.3 Καταλύτες SHS	32
1.3 Σκοπός της εργασίας	36
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	37
2.1 Παρασκευή των καταλυτών	37
2.1.1 Πρώτες ύλες	38
2.1.2 Ανάμειξη και λειοτριβήση των αντιδραστηρίων	39
2.1.3 Συμπύεση και μορφοποίηση των δοκιμίων	39
2.1.4 Έναρξη της αντίδρασης	39
2.1.5 Καύση	40
2.1.6 Διαμόρφωση τελικών δειγμάτων	40
2.1.7 Ξήρανση	40
2.1.8 Συστάσεις των δειγμάτων που διερευνήθηκαν	41
2.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των δειγμάτων	44
2.2.1 Δοκιμή αντοχής σε θλίψη	44
2.2.2 Ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD)	46
2.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	50
2.2.4 Ποροσιμετρία υδραργύρου	53
2.2.5 Χημική προσβολή (leaching)	58
2.2.6 Ποροσιμετρία αζώτου	59
2.3 Συσκευές και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν	62
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	63
3.1 Σειρά Α	63
3.1.1 Σύσταση (XRD)	63
3.1.2 Δομή (SEM)	66
3.1.3 Αντοχή σε θλίψη	67

3.1.4 Ειδική επιφάνεια	68
3.2 Σειρά B1	69
3.2.1 Σύσταση (XRD)	69
3.2.2 Δομή (SEM)	71
3.2.3 Αντοχή σε θλίψη	73
3.2.4 Ειδική επιφάνεια	73
3.3 Σειρά B2	73
3.3.1 Σύσταση (XRD)	74
3.3.2 Δομή (SEM)	76
3.3.3 Αντοχή σε θλίψη	77
3.3.4 Ειδική επιφάνεια	77
3.4 Σειρά B3	77
3.4.1 Σύσταση (XRD)	78
3.4.2 Δομή (SEM)	80
3.4.3 Αντοχή σε θλίψη	81
3.4.4 Ειδική επιφάνεια	82
3.5 Σειρά B4	82
3.5.1 Σύσταση (XRD)	82
3.5.2 Δομή (SEM)	84
3.5.3 Αντοχή σε θλίψη	85
3.5.4 Ειδική επιφάνεια	86
3.6 Σειρά B5	86
3.6.1 Σύσταση (XRD)	86
3.6.2 Αντοχή σε θλίψη	88
3.6.3 Ειδική επιφάνεια	88
3.7 Χημική προσβολή (leeching)	89
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	90
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	92

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Η μέθοδος σύνθεσης υλικών SHS

Η αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών (SHS) είναι μία μέθοδος παραγωγής προηγμένων υλικών βασισμένη σε εξώθερμες αντιδράσεις μεταξύ στερεών ενώσεων και η οποία βασίζεται στις θεωρητικές μελέτες της μακροκινητικής ανάπτυξης της μικροδομής, δηλαδή, τη μεταφορά θερμότητας και μάζας κατά τη ανάπτυξη, εξέλιξη και μετατροπή των δομών και την αναλογία μεταξύ των ταχυτήτων (κανονικής και αντίστροφης) των διαφόρων αντιδράσεων.

1.1.1 Ιστορική αναδρομή

Το 1967, σε αναζήτηση νέων μοντέλων καύσης, οι A.G. Merzhanov, V.M. Shkuro και I.P. Borovinskaya ανακάλυψαν το φαινόμενο που αργότερα ονομάστηκε «στερεή φλόγα». [1] Η ανακάλυψη αυτή αποτέλεσε το προοίμιο για την ανακάλυψη της μεθόδου της σύνθεσης με αυτοπροωθούμενη καύση υψηλών θερμοκρασιών (Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS). Η ανακάλυψη έγινε σε κέντρο ερευνών της Ακαδημίας Επιστημών στην πρώην Σοβιετική Ένωση (Research Center of the USSR Academy of Sciences in Chernogolovka). Αυτό που κίνησε το ενδιαφέρον στην πρώτη εκείνη δοκιμή ήταν το γεγονός ότι η καύση προχωρούσε υπό μορφή κύματος σχετικά ελεγχόμενα, ενώ τα αντιδρώντα και τα προϊόντα βρίσκονταν σε στερεή κατάσταση. Με περαιτέρω έρευνα σε συνθήκες στερεής φλόγας, με τα ίδια υλικά αλλά και με μη μεταλλικές προσμίξεις όπως άνθρακας, βόριο και πυρίτιο εξελίχθηκε η SHS. [2]

Στις αρχές της δεκαετίας του 80 η SHS αποτελούσε κρατικό μυστικό και χρησιμοποιείτο για την παραγωγή πυρίμαχων μιγμάτων καρβιδίων, βοριδίων κλπ. Έπειτα το μονοπώλιο αυτό σταμάτησε, κυρίως λόγω μιας εν διαφέρουσας εργασίας του J.Crider (Self-propagating High-temperature Synthesis – A Soviet method of Producing Ceramic Materials). [3] Τα πρώτα άρθρα επάνω στη νέα μέθοδο τράβηξαν άμεσα το ενδιαφέρον των ερευνητών σε Ιαπωνία, Η.Π.Α (ακόμα και το πρόγραμμα DARPA του αμερικάνικου στρατού ασχολήθηκε με τη νέα μέθοδο), Κορέα, Πολωνία, Κίνα και Ινδία. [4]

Σήμερα με την SHS ασχολούνται πάνω από χίλιοι ερευνητές ανά τον κόσμο κι έτσι, εκτός από βορίδια, καρβίδια και ενώσεις πυριτίου μπορούν να παραχθούν με τη

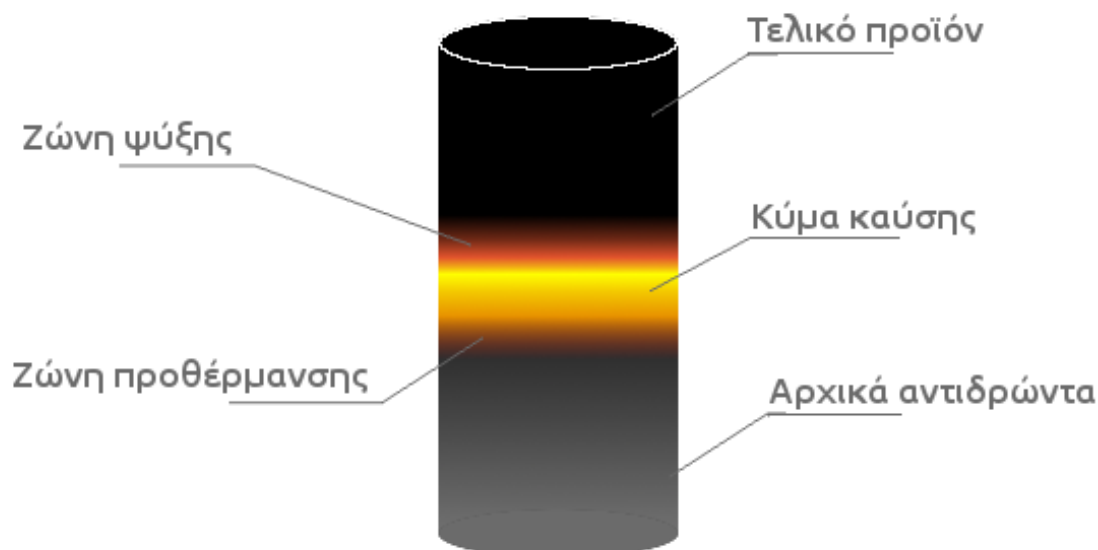
μέθοδο αυτή διαφόρων ειδών προϊόντα όπως πολυμερή, ημιμεταλλικές ενώσεις, υδρίδια, φωσφίδια, σύνθετα οξειδία, νιτρίδια και οργανικές ενώσεις κ.α. Βέβαια, θα ήταν παράλειψη να μην αναφερθούμε στα επιστημονικά επιτεύγματα που επέφερε η μελέτη της μεθόδου, όπως οι πρωτότυπες πειραματικές τεχνικές, η διερεύνηση της καύσης συστημάτων στερεού-στερεού, στερεού-αερίου, στερεού-στερεού-αερίου, τις βασικές αρχές της θεωρίας για την ασταθή και σταθερή καύση μεταξύ στερεών, την μεθοδολογία της μακροκινητικής μελέτης της εξέλιξης της δομής, τη θερμοδυναμική βελτιστοποίηση των συνθηκών για SHS και φυσικά νέα προϊόντα με ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες, τα κυριότερα των οποίων είναι οι καταλύτες. [5]

Η SHS πλέον έχει φτάσει σε ένα ικανοποιητικό στάδιο βελτίωσης, αφού οι διεργασίες της έχουν μοντελοποιηθεί και βελτιστοποιηθεί σημαντικά. Έτσι έχει παραχθεί στο εργαστήριο ένας μεγάλος αριθμός νανοφασικών και σύνθετων κόνεων, ενώ παράλληλα, έχει επιτευχθεί έλεγχος των δομών και των επιθυμητών φάσεων κατά τη SHS. Οι τελευταίες μελέτες με τη μέθοδο SHS αναφέρονται στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών με υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα, σε νανοδομικές ενώσεις με υψηλή δραστικότητα, σε επιφανειακές επιστρώσεις κ.α. Επίσης γίνεται πολύ εκτεταμένη προσπάθεια ανάπτυξης μεθόδων εφαρμογής SHS για επίστρωση κυλίνδρων, σωλήνων και άλλων προϊόντων με προστατευτικά υλικά. [5]

1.1.2 Βασικές έννοιες

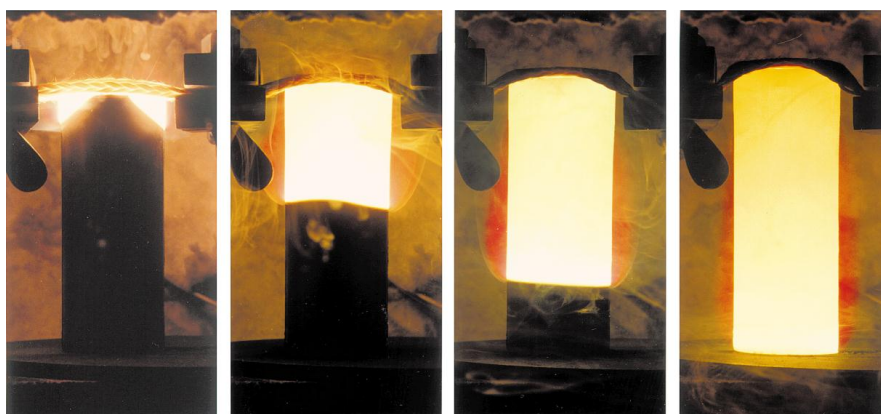
Η μέθοδος SHS βασίζεται σε συστήματα που έχουν την ικανότητα να αντιδρούν εξώθερμα, εκμεταλλευόμενα τη θερμότητα που απελευθερώνεται. Έτσι δημιουργείται ένα αυτοπροωθούμενο κύμα καύσης, το οποίο αυτοσυντηρείται καθώς προθερμαίνει τα αντιδρώντα και αυτά συνεχίζουν την εξώθερμη καύση τους (Σχήμα 1.1). [6]

Η έναυση της αντίδρασης γίνεται είτε χημικά είτε με ηλεκτρικό στοιχείο. Το δείγμα μπορεί να βρίσκεται είτε σε θερμοκρασία δωματίου είτε να έχει προθερμανθεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες – σπάνια πάνω από 1000°C. Με τον τρόπο που προωθείται το κύμα καύσης από το ένα άκρο του υλικού προς το άλλο, προθερμαίνοντας τα αντιδρώντα και ταυτόχρονα ψύχοντας ταχέως τα προϊόντα από τα οποία έχει περάσει, προάγονται διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες κι έτσι επιτυγχάνεται η δημιουργία υλικών με αξιοσημείωτες φυσικοχημικές ιδιότητες, που δεν επιτυγχάνονται εύκολα με παραδοσιακές τεχνολογίες ή και καθόλου. [7]



Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας SHS. Η έναυση του κύματος καύσης στην επάνω επιφάνεια γίνεται είτε με χημικό τρόπο είτε με ηλεκτρικό σπινθήρα.

Αυτό επιτυγχάνεται με την αξιοποίηση της θερμότητας που απελευθερώνεται από τις εξώθερμες χημικές αντιδράσεις για την επίτευξη πολύ υψηλών θερμοκρασιών σε πολύ μικρό χρόνο, ώστε να μπορεί να περιοριστεί αρκετά, αν όχι να μηδενιστεί, η εξωτερική προσφορά ενέργειας. Οφείλουμε να αναφέρουμε ότι μεταβάλλοντας το ρυθμό μεταφοράς της θερμότητας ελέγχεται η ταχύτητα, ο βαθμός μετατροπής και η θερμοκρασία, ώστε να επιτευχθεί η παραγωγή προϊόντων με συγκεκριμένη, επιθυμητή, σύνθεση και δομή. Η τελική ατομική δομή καθώς και η μικροδομή του υλικού εξαρτάται, και πολλές φορές ρυθμίζεται, από τις συνθήκες ψύξης του προϊόντος (θερμοκρασία περιβάλλοντος, ειδικές ατμόσφαιρες κ.α). Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζονται φωτογραφίες ενός δείγματος στο στάδιο της έναυσης και της ολοκλήρωσης της διαδικασίας SHS.



Σχήμα 1.2: Φωτογραφίες ενός δείγματος στο στάδιο της έναυσης SHS (αριστερά) και της ολοκλήρωσης (δεξιά).

1.1.3 Είδη αντιδρώντων

1.1.3.1 Τα πιο κοινώς χρησιμοποιούμενα αντιδρώντα

Κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά αντιδραστήρια για την παραγωγή προϊόντων μέσω της μεθόδου SHS. Τα πιο κοινά αντιδρώντα που χρησιμοποιούνται στην SHS είναι τα εξής:

- Μέταλλα: Al, Mg, Ti, Nb, Mo, Ni, Fe, Cu, Cr, Mn, Zn, Pb κ.α.
- Αμέταλλα - ημιμέταλλα: Si, B, C
- Κεραμικά (οξειδία, βορίδια, νιτρίδια κ.α.): B₂O₃, Cr₂O₃, MoO₃, Fe₂O₃, NiO, TiO₂, Al₂O₃, MgO, Cr₂O₃, CrO₃, CuO, Cu₂O, PbO, κ.α.
- Αέρια: H₂, N₂, O₂ κ.α.
- Άλατα: MgSO₄, CuSO₄, κ.α.
- Μεταλλεύματα: σπινέλιος, χρωμίτης, κ.α.

Από τα παραπάνω αντιδραστήρια, κάποια αντιδρούν σε υψηλές θερμοκρασίες (ενδεχομένως ως οξειδωτές, ή ως αναγωγείς) και κάποια είναι αδρανή και τα χρησιμοποιούμε ως μέσα αραιώσης ή έρμα (ballast). Το έρμα είναι ένα υλικό που δεν παίρνει μέρος στην αντίδραση, ένα είδος «θερμικού σταθεροποιητή» που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της αντίδρασης με μερική απορρόφηση της θερμότητας που εκλύεται. Σε διαδικασίες SHS, η χρήση έρματος είναι συνήθως αναγκαία ώστε οι αντιδράσεις SHS να μην φτάσουν σε ανεξέλεγκτη κατάσταση με γενικευμένη τήξη σε όλο το δείγμα πριν ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις. [8]

1.1.3.2 Κριτήρια επιλογής αντιδρώντων

Η επιλογή των αντιδρώντων σωμάτων γίνεται με βάση τα εξής κριτήρια:

1. Το πρώτο κριτήριο αφορά στην θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος. Κατά την θερμοδυναμική ανάλυση ενός συστήματος μελετάται η αδιαβατική θερμοκρασία (T_{ad}) της καύσης, δηλαδή η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία είναι δυνατόν να φτάσουν τα αντιδρώντα σώματα σε αδιαβατικές συνθήκες καθώς και η αποτελεσματικότητα της καύσης όσον αφορά στη σύνθεση των επιθυμητών προϊόντων, στη θερμοκρασία αυτή. Η αδιαβατική θερμοκρασία, όταν τα προϊόντα είναι στερεά και δεν λαμβάνουν χώρα μετασχηματισμοί φάσεων, εξαρτάται άμεσα από την αρχική θερμοκρασία (T₀) των αντιδρώντων υλικών και δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta H_{f,298} = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p \cdot dT$$

Όπου: $\Delta H_{f,298}$ = η ενθαλπία σχηματισμού της αντίδρασης, C_p = η θερμοχωρητικότητα των προϊόντων, T_{ad} = αδιαβατική θερμοκρασία, T_o = αρχική θερμοκρασία.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπου σε αδιαβατικές θερμοκρασίες έχουμε τήξη των προϊόντων και μετασχηματισμό φάσεων η εξίσωση (1) μετασχηματίζεται σε :

$$\Delta H_{f,298} = \int_{T_o}^{T_{ad}} C_p(a) \cdot dT + \Delta H_t + \int_{T_i}^{T_m} C_p(\beta) \cdot dT + \nu \cdot \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} C_p(liq) \cdot dT$$

Όπου: α και β οι δύο φάσεις των στερεών προϊόντων, $\Delta H_{f,298}$ = η ενθαλπία σχηματισμού της αντίδρασης, ΔH_t = η ενθαλπία τήξης της β φάσης, C_p = η θερμοχωρητικότητα των προϊόντων, $C_p(liq)$ = η θερμοχωρητικότητα των υγρών προϊόντων, T_m = η θερμοκρασία τήξης της φάσης, T_{ad} = η αδιαβατική θερμοκρασία, T_o = η αρχική θερμοκρασία (προθέρμανσης), ν = το ποσοστό του στερεού β που έχει τηχθεί.

Εμπειρικά, έχει παρατηρηθεί ότι πρέπει η αδιαβατική θερμοκρασία να είναι συνήθως μεγαλύτερη των 1800 K, ώστε το σύστημα να μπορεί να αυτοσυντηρείται. Χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν υπάρχουν εξώθερμες αντιδράσεις οι οποίες μπορούν να αυτοσυντηρηθούν και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τέτοιες εξαιρέσεις, για παράδειγμα, αποτελούν οι συνθέσεις των ενώσεων Nb_3Si_3 , Al_2O_3 , TiC κ.α. από τα στοιχεία τους. Στις περιπτώσεις όπου οι αντιδράσεις είναι υπερβολικά εξώθερμες και το σύστημα τήκεται πριν παραχθεί η επιθυμητή ένωση, υπάρχει η δυνατότητα της μείωσης της αδιαβατικής θερμοκρασίας με χρήση μίας αδρανούς φάσης (έρματος) στο αρχικό μίγμα, το έρμα είναι κάποια από τις φάσεις των προϊόντων της αντίδρασης που μελετάται, όπως προαναφέρθηκε. Για παράδειγμα, η σύνθεση TiC με τη μέθοδο SHS από τα στοιχεία Ti και C , είναι εξαιρετικά εξώθερμη και επιτυγχάνεται σε μερικά δευτερόλεπτα. Έτσι, χρειάζεται οπωσδήποτε η προσθήκη TiC μαζί με τα στοιχεία Ti και C για να αποφευχθεί η τήξη των πριν προλάβει να ολοκληρωθεί η αντίδραση $Ti + C$ (TiC).

2. Δεύτερο κριτήριο πραγματοποίησης ή όχι της αντίδρασης σε συνθήκες ελεγχόμενης καύσης SHS αποτελεί ο ρυθμός απελευθέρωσης της θερμότητας. Δηλαδή οι μακροκινητικοί υπολογισμοί. Θα πρέπει η θερμότητα που απελευθερώνεται κατά την αντίδραση να καλύπτει κατά πολύ τον ρυθμό απώλειας θερμότητας. Αλλιώς η αντίδραση δεν μπορεί να αυτοσυντηρηθεί και σταματά.

3. Τρίτο κριτήριο αποτελεί η οικονομική και τεχνική απόδοση του συστήματος. Το κριτήριο αυτό βασίζεται στην εμπειρία και την κρίση του εκάστοτε ερευνητή και εξαρτάται από τα συγκριτικά πλεονεκτήματα που ενδεχομένως να προσφέρει η μέθοδος SHS σε σχέση με πιο παραδοσιακές μεθόδους παραγωγής υλικών, π.χ. κλίβανο σε υψηλές θερμοκρασίες για πολλές ώρες. [5]

1.1.3.3 Μορφή αντιδραστηρίων

Τα αρχικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι σε μορφή λεπτών υγρών ή αερίων φιλμ (της τάξης του nano) ή μικρόκοκκων κόκκων. Συνήθως χρησιμοποιούμε:

- I. συστήματα αερίων – κόκκων (ταμπλέτες)
- II. μίγματα λεπτόκοκκων κονίων (σε ταμπλέτες ή σφαίρες)
- III. συστήματα κόκκων – υγρού
- IV. συστήματα σε στρώματα υλικών
- V. συστήματα αερίου - αερίου (προαναμεμειγμένα ή μη)
- VI. αέριες διασπορές

Περισσότερο χρησιμοποιούνται τα αντιδραστήρια I και II.

Τα αρχικά αντιδρώντα σώματα πρέπει να είναι σε μορφή που να διευκολύνει την διαδικασία. Έτσι, πριν την εφαρμογή της μεθόδου, υπόκεινται σε διαδικασίες όπως έψηση σε κλίβανο υπό κενό, υπό ατμόσφαιρα αδρανούς ή αντιδρώντος αερίου ή σε ανοικτή ατμόσφαιρα. [8]

1.1.3.4 Επεξεργασία των αντιδρώντων

Η πάκτωση (compaction: μορφοποίηση κόκκων με συμπίεση σε καλούπι ώστε το δείγμα να λάβει την τελική του μορφή) είναι πολύ σημαντική αφού διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο αρχικό μέγεθος των πόρων, τη θερμική αγωγιμότητα των αντιδρώντων, τη σύνθεση και τη δομή των προϊόντων. Για αυτό, για το χαρακτηρισμό της συμπίεσης των σωματιδίων των σωματιδίων χρησιμοποιούμε κάποιο μοντέλο σωματιδίου ως πρότυπο όπως η σφαίρα. Αυτή η κατάσταση των σωματιδίων είναι αρκετά δύσκολη καθώς τα μεγέθη ποικίλουν. Οι ομοιόμορφες σφαίρες μπορούν συμπιεζόμενες να λάβουν διάφορες διατάξεις, όπως την κυβική πάκτωση (πυκνότητα έως και 74%), την τετραεδρική πάκτωση ή την πυραμιδική. Στην πράξη, η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 56% με 67%. Γενικότερα η συμπίεση είναι πιο «επιτυχημένη» όσο τα σωματίδια είναι μικρότερα. Η πάκτωση του δείγματος επηρεάζεται επίσης από την τραχύτητα και γενικά το σχήμα των σωματιδίων. Χάρη στη χρήση των λιπαντικών μπορεί να μειωθεί η διασωματιδιακή τριβή αν και πολλές φορές υπάρχει ο κίνδυνος δημιουργίας συσσωματωμάτων.

Ατέλειες δομής στο τελικό προϊόν μπορούν να προκύψουν από διάφορες προσμίξεις των αντιδρώντων όπως ακαθαρσίες, υγρασία ροφημένα ή εγκλωβισμένα αέρια κ.α. Αυτά έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ατελειών στα περατωτικά όρια, κι έτσι τα δείγματά εμφανίζουν ρωγμές, κανάλια. Αν το φαινόμενο των ρηγματώσεων λάβει χώρα σε μεγάλη κλίμακα ενδέχεται να προκαλέσει καταστροφή του δείγματος. Συγκεκριμένα όταν το δείγμα είναι πολύ πυκνό και δε υπάρχει δυνατότητα διαφυγής των αερίων το δείγμα μπορεί να εκραγεί και επομένως να καταστραφεί.

Μια άλλη τεχνική που εφαρμόζεται συχνά είναι η εφαρμογή πίεσης κατά την SHS, χάρη στην οποία μπορεί να αυξηθεί η αντοχή του δείγματος και η πυκνότητα του με την μείωση του πορώδους. Σε συστήματα στερεού - αερίου με αύξηση της πυκνότητας στα αρχικά μείγματα, το αντιδρών αέριο σταματά να έχει πρόσβαση αφού η μάζα των μεταλλικών συστατικών αυξάνεται ανά μονάδα όγκου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την προώθηση της αντίδρασης. Γενικά η πυκνότητα των αντιδρώντων επηρεάζει το τελικό προϊόν σε παράγοντες όπως ο αριθμός των φάσεων, τη μορφή των περατωτικών ορίων κι έτσι το πορώδες, κ.α. [9]

1.1.4 Καύση

Τα συνηθέστερα είδη καύσης στην SHS είναι τα εξής:

- α. Καύση απουσία αερίων (όταν πρόκειται για συστήματα κόνεων με πολύ μικρή παραγωγή αερίων)
- β. Πολυφασική καύση (καύση με τη δημιουργία πολλών φάσεων)
- γ. Καύση που υποβοηθείται από εισχώρηση του μετάλλου σε ελεύθερους πόρους (σε συστήματα αερίου-στερεού, παρουσία αντιδρώντος αερίου)

Η καύση ξεκινά από την επιφάνεια του πάνω μέρους του δείγματος με ροή θερμότητας με τους εξής τρόπους:

- a. Τη χρήση καλωδίων (συνήθως από βολφράμιο (W))
- b. Μια ηλεκτρική σπίθα
- c. Μια δέσμη φωτός (laser) υψηλής ενέργειας

Εφόσον τελειώσει ο χρόνος προθέρμανσης, η αντίδραση αυτοπροωθείται ως κύμα καύσης πλέον. Η αντίδραση παράγει ένα ποσό θερμότητας ικανό να θερμάνει το υλικό που βρίσκεται μπροστά από το κύμα καύσης, ενώ το υλικό που έχει διαπεραστεί από το κύμα ψύχεται με μεγάλους ρυθμούς καύσης. Ορισμένες φορές, όταν η αντίδραση «δεν απαιτεί» υψηλά θερμικά ποσά, το υλικό εισάγεται σε κλίβανο και εν συνεχεία, εξελίσσεται ως θερμική έκρηξη. Στις περιπτώσεις αυτές, η έναρξη της αντίδρασης μπορεί να γίνει επίσης και με την τεχνική του «χημικού φούρνου» όπου το μίγμα ασθενούς εξώθερμης ενέργειας, τοποθετείται σε μίγμα TiB_2 το οποίο δίνει την απαραίτητη ενέργεια για να ξεκινήσει η διαδικασία.

Το κύμα καύσης το οποίο προωθεί ουσιαστικά τις χημικές αντιδράσεις υποδιαιρείται στα εξής μέρη:

- A. Ζώνη προθέρμανσης είναι η ζώνη πριν τη φλόγα, η οποία επηρεάζεται από την θερμότητα. Στην περιοχή αυτή είναι δυνατοί οι μετασχηματισμοί φάσεων καθώς και πλευρικές αντιδράσεις.

- B. Ζώνη αντίδρασης: Στη ζώνη αυτή λαμβάνουν χώρα οι κύριες αντιδράσεις. Εάν έχουμε μεγάλη απώλεια θερμότητας στην περιοχή αυτή, ενδέχεται να μην είναι πραγματοποιήσιμη η αντίδραση.
- C. Ζώνη μετάκαυσης
- D. Ζώνη δευτερευόντων διεργασιών (ψύξη και διαμόρφωση της δομής των προϊόντων της χημικής αντίδρασης, π.χ. κρυστάλλωση, επανακρυστάλλωση, μετασχηματισμός φάσεων, κ.α.). [5]

1.1.4.1 Έναυση αντιδράσεως - Τεχνικές

Για την έναυση της καύσης υπάρχουν διάφορες τεχνικές. Η επιλογή γίνεται πάντα με βάση την ασφάλεια, την απόδοση, το βαθμό αναπαραγωγισιμότητας και ελέγχου του συστήματος των αντιδράσεων. Μερικές από τις τεχνικές έναυσης των αντιδράσεων καύσης είναι:

A) Με ροή ακτινοβολίας

Ο τρόπος αυτός έχει το πλεονέκτημα της προτυποποίησης των συνθηκών υπό τις οποίες πραγματοποιείται η ανάφλεξη. Ο προκείμενος τρόπος έναυσης αποτελείται από:

1. την πηγή της ακτινοβολίας,
2. τον ανακλαστήρα ο οποίος συγκλίνει την ακτινοβολία,
3. διάφραγμα για τη ρύθμιση της ποσότητας της ακτινοβολίας
4. παράθυρο χαλαζία (το οποίο μπορεί να απομονώνει την ακτινοβολία)

Η σύσταση του περιβάλλοντος και η ένταση της ακτινοβολίας μπορούν να μεταβάλλονται λόγω της μη αναγκαιότητας επαφής των αντιδρώντων μεταξύ τους.

B) Με κύμα καύσης

Πρόκειται για ανάφλεξη με χρήση αναφλεγόμενων μιγμάτων. Ως μέσα ανάφλεξης χρησιμοποιούνται το βολφράμιο ή κράματα αλουμινίου- χρωμίου. Τα μέσα ανάφλεξης θερμαίνονται με αντίσταση και το αντιδρών μίγμα φλέγεται άμεσα.

Γ) Με χρήση Laser όπου επιτυγχάνονται πυκνές ροές θερμότητας

Δ) Με χρήση θερμών αερίων (Συνήθως για κονίες μετάλλων με θερμά οξειδωτικά αέρια)

Ε) Με ανάφλεξη σπιθήρα.

ΣΤ) Με ανάφλεξη με χρήση χημικού φούρνου, όταν πρόκειται για αντιδρώντα χαμηλής εξωθερμικότητας (π.χ. νιτρίδια, καρβίδια).

Ζ) Με ηλεκτροθερμική έκρηξη. Την πρότεινε ο Steinberg. Με τη μέθοδο αυτή αξιοποιείται το ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται μέσα από τα αντιδρώντα για να φτάσει το σύστημα σε θερμοκρασία ανάφλεξης. Η αντίδραση SHS αρχίζει από το εσωτερικό και εκτείνεται προς της επιφάνεια.

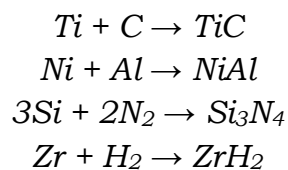
Η) Με θέρμανση όλου του δείγματος με σταθερό ρυθμό, σε περιβάλλον αδρανούς αερίου, υπό σταθερή πίεση, έως ότου αυτό φτάσει σε θερμοκρασία ανάφλεξης. [5]

1.1.4.2 Τύποι αντίδρασης στην SHS

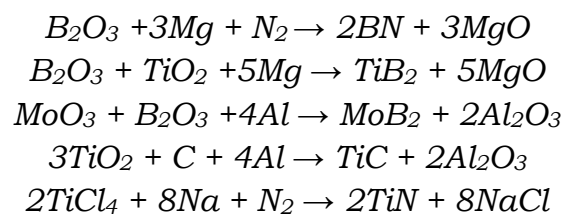
Για την μέθοδο SHS ο τύπος των αρχικών αντιδραστηρίων είναι σχεδόν ασήμαντος. Σημασία έχει το είδος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την καύση και παράμετροι αυτών όπως οι ρυθμοί απελευθέρωσης και απωλειών θερμότητας, η κινητική των μετασχηματισμών φάσεων-δομής κ.α.

Τα πιο σημαντικά παραδείγματα αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη σύνθεση SHS είναι:

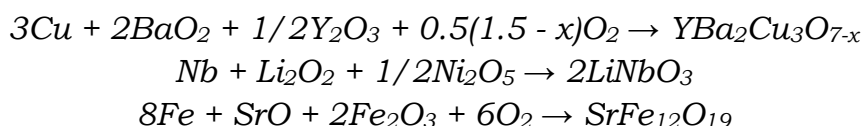
Σύνθεση από τα στοιχεία:



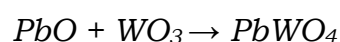
Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις:



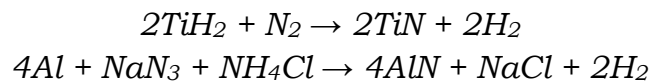
Οξείδωση μετάλλων με σύνθετα οξείδια:



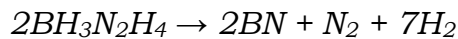
Σύνθεση από μείγματα ενώσεων:



Αντίδραση στοιχείων με άλλες ενώσεις:



Θερμική διάσπαση:



1.1.4.3 Τρόποι μετάδοσης του κύματος καύσης

Το κύμα καύσης μπορεί να μεταδίδεται με σταθερό ρυθμό. Σε περίπτωση όμως διατάραξης αυτής της ισορροπίας, υπάρχουν κάποιοι άλλοι τρόποι διάδοσης. Αυτοί οι τρόποι συνοψίζονται ως εξής:

1. Σπειροειδής κίνηση: Η αντίδραση πραγματοποιείται σε σημεία του υλικού που σχηματίζουν μία σπειροειδή-ελλειψοειδή τροχιά.
2. Επίπεδη αυτοταλάντωση: Είναι ένας παλμικός τρόπος διάδοσης του κύματος καύσης στη διεύθυνση της ταχύτητας του.
3. Χαστική κίνηση: Κατά την χαστική κίνηση δεν έχουμε καθορισμένα θερμικά σημεία, αλλά χαστική κίνηση τους.

Στην μέθοδο SHS, πολύ σημαντικό ρόλο παίζουν τα είδη των αντιδράσεων κατά την καύση του υλικού, γιατί μας ενδιαφέρουν οι απώλειες θερμότητας, η κινητική των μετασχηματισμών των φάσεων, η αλλαγή της δομής, κλπ. Έτσι, τα πιο χαρακτηριστικά είδη αντιδράσεων, αυτού του σταδίου, είναι οι αντιδράσεις σύνθεσης, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, οι αντιδράσεις οξείδωσης μετάλλου με σύνθετα οξείδια, οι αντιδράσεις απλής αντικατάστασης, οι αντιδράσεις θερμικής διάσπασης. [5]

1.1.4.4 Έλεγχος την αντίδρασης καύσης

Ο έλεγχος της αντίδρασης της καύσης, κυρίως όταν ο ρυθμός της διάδοσης του κύματος είναι σταθερός, γίνεται με την επίβλεψη παραμέτρων όπως η πυκνότητα των αντιδραστηρίων, το μέγεθος των κόκκων, οι διαστάσεις του αρχικού υλικού, τα χαρακτηριστικά των πρόσθετων, οι αρχικές θερμοκρασίες του συστήματος, οι πιέσεις, κ.α. Όλα αυτά μπορούν να συνοψιστούν στον έλεγχο δύο μεγεθών που έχουν ουσιαστικά άμεση συνάρτηση τα παραπάνω και από τα οποία εξαρτάται άμεσα οι δομή και οι ιδιότητες των προϊόντων που παράγονται:

ι. Της ταχύτητας του μετώπου της καύσης v : Η ταχύτητα του μετώπου καύσης εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων του κάθε μετάλλου, συγκεκριμένα μειώνεται

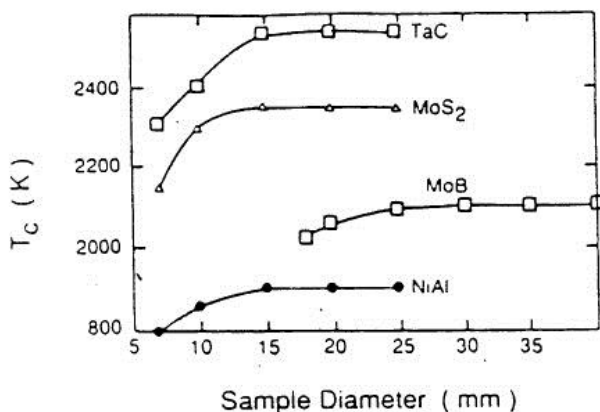
με την αύξηση τους. Ακόμη, εξαρτάται από τη διάμετρο των δειγμάτων, συνήθως αυξάνεται αυξανόμενη της πυκνότητά τους, ενώ είναι σχεδόν ανεξάρτητη της πίεσης του αδρανούς αερίου.

ii. Της μέγιστης θερμοκρασίας της καύσης T_c : Η θερμοκρασία καύσης, εκτός από τη δομή των τελικών προϊόντων επηρεάζει την ταχύτητα του μετώπου καύσης. Από πειράματα δείχθηκε ότι η T_c αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας προθέρμανσης των αντιδρώντων. Αύξηση, μέχρι ενός σημείου, παρουσιάζεται επίσης με την αύξηση της διαμέτρου του δείγματος, αφού ένα ποσό της ενέργειας δίδεται στο δείγμα. Αντίθετα, μείωση μπορεί να επιτευχθεί με την εισαγωγή αδρανούς φάσης στο σύστημα. [8]

1.1.4.5 Θερμοκρασία καύσης

Η θερμοκρασία της καύσης T_c είναι από τις πιο βασικές παραμέτρους στην SHS αφού επηρεάζει τόσο την ταχύτητα του μετώπου καύσης, όσο και τη δομή των προϊόντων που θα παραχθούν. Για να μειωθεί η θερμοκρασία, σε περιπτώσεις υψηλά εξωθερμικών αντιδράσεων καύσης, μπορεί να προστεθεί αδρανές αέριο. Αντίθετα, για την αύξηση της θερμοκρασίας, σε αντιδράσεις καύσης χαμηλού θερμικού περιεχομένου εφαρμόζεται προθέρμανση του δείγματος.

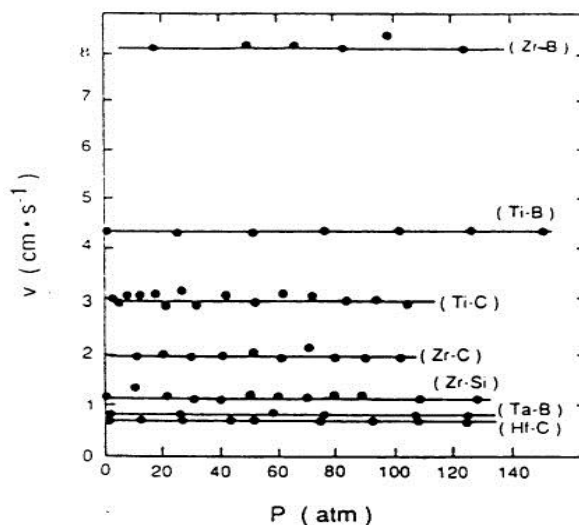
Η θερμοκρασία καύσης εξαρτάται επίσης από την καθαρότητα των αντιδρώντων, το σχήμα, το μέγεθος των κόκκων, την κατανομή των κόκκων καθώς και από τις συνθήκες καύσης. Στο παρακάτω διάγραμμα, του σχήματος 1.3, παρουσιάζεται η επίδραση των διαστάσεων των κόκκων του δείγματος στη θερμοκρασία καύσης. Από το διάγραμμα φαίνεται πως με την αύξηση της διαμέτρου αυξάνεται και η θερμοκρασία καύσης, εν συνεχεία φτάνει ένα μέγιστο και από εκεί και πέρα δεν αυξάνεται περαιτέρω. Αυτό, κατά πάσα πιθανότητα, συμβαίνει διότι, με την αύξηση του μεγέθους των δειγμάτων, μειώνονται οι απώλειες θερμότητας.



Σχήμα 1.3: Επίδραση των διαστάσεων των κόκκων του δείγματος στη θερμοκρασία καύσης.

1.1.4.6 Ταχύτητα καύσης

Όταν η διάδοση του κύματος είναι σταθερή, είναι δυνατό να μετρηθεί η ταχύτητα του κύματος καύσης v είτε με τηλεοπτική, είτε με φωτογραφική καταγραφή. Η ταχύτητα της καύσης εξαρτάται από ό,τι εξαρτάται και η θερμοκρασία της καύσης. Η ταχύτητα της καύσης δεν εξαρτάται από την πίεση αδρανούς αερίου, ενώ όσο αυξάνεται το μέγεθος των κόκκων των μετάλλων, η ταχύτητα καύσης μειώνεται. Έτσι μπορεί κανείς να συμπεράνει πως τα συστήματα SHS είναι ετερογενή. Στο παρακάτω διάγραμμα του σχήματος 1.4, παρουσιάζεται η μεταβολή της ταχύτητας του κύματος καύσης σε σχέση με τη πίεση του αδρανούς αερίου, το μέγεθος των κόκκων, τη διάμετρο και την πυκνότητα των δειγμάτων για διάφορα συστήματα μετάλλου άνθρακα.



Σχήμα 1.4: Μεταβολή της ταχύτητας του κύματος καύσης σε σχέση με τη πίεση του αδρανούς αερίου, το μέγεθος των κόκκων, τη διάμετρο και την πυκνότητα των δειγμάτων για διάφορα συστήματα μετάλλου άνθρακα.

1.1.5 Μέθοδοι παραγωγής με τη χρήση SHS

Ανάλογα με την δομή, την σύνθεση, την πίεση του αερίου περιβάλλοντος, τις εξωτερικές επιδράσεις (θερμοκρασία περιβάλλοντος κ.α.), τον τύπο και την ένταση της καύσης, αλλά και την ακριβή επιθυμητή δομή των τελικών προϊόντων διακρίνουμε τους εξής τεχνολογικούς τύπους της μεθόδου SHS:

1. Εξαναγκαστική συμπίεση: Συμπύεση προϊόντων αυξημένης θερμοκρασίας με πίεση, εξώθηση ή έκρηξη.
2. Τεχνολογία τήξης (σε υψηλές θερμοκρασίες): Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στη χρήση αναγωγικών μέσων π.χ. Al, Ti, αμέταλλων και οξειδίων για την

- καύση μειγμάτων μεταλλικών οξειδίων μεγάλου θερμικού περιεχομένου, όπου επιτυγχάνεται συμπύκνωση του προϊόντος με μερική τήξη των υλικών.
3. Πυροσυσσωμάτωση: Κατά την τεχνολογία αυτή ταμπλέτες πυροσυσσωματώνονται σε θερμικούς θαλάμους ή σε ατμοσφαιρικό αέρα ή σε ειδικά δοχεία σταθερής πίεσης κατά τη διάρκεια.
 4. Τεχνολογία παραγωγής καθαρών κόνεων: Προετοιμασία και καύση μειγμάτων παρουσία κάποιου αδρανούς αερίου ή αντιδρώντων αερίου, με αντλίες ή σε ατμοσφαιρικό αέρα.
 5. Συγκόλληση υλικών με SHS: χρησιμοποιείται για συγκόλληση υλικών που επιθυμούμε να έχουν θερμικές αντοχές και ανθεκτικότητα. Η SHS εκτελείται στο διάκενο των προς συγκόλληση υλικών.
 6. Τεχνολογίες επικάλυψης: Ενίσχυση της αντοχής στη φθορά με την λεπτή επικάλυψη στην επιφάνεια υλικών από την αέρια φάση. [5] [4] [10]

1.1.6 Προϊόντα SHS

Όσον αφορά στη μακροσκοπική δομή, τα προϊόντα στην SHS έχουν τη μορφή αφρών, συσσωματωμάτων, κόνιων, συμπαγούς μάζας, φιλμ, ράβδων, νημάτων, κρυστάλλων, ινών κ.α. Το βάρος των προϊόντων εξαρτάται από τα αντιδρώντα και τον τύπο της διεργασίας. Εάν το αρχικό σύστημα αναμιχθεί το προϊόν έχει ομοιόμορφη δομή. Γενικά, ο τύπος της μεθόδου που ακολουθείται προσδιορίζει τη μορφή των προϊόντων. Σε πολυστρωματικά υλικά η δομή είναι σκόπιμα ανομοιόμορφη.

Όσον αφορά στη μικροσκοπική δομή, τα προϊόντα στην SHS έχουν πολυκρυσταλλική δομή με κόκκους μεγέθους της τάξεως των 1-5 mm. Μπορούν όμως να προκύψουν και φάσεις με διαστάσεις της τάξεως του nano ή και χονδρόκοκκα προϊόντα. Γενικά το μέγεθος των κόκκων καθορίζεται από παράγοντες όπως ο ρυθμός ψύξης, η κινητική της κρυστάλλωσης και της επανακρυστάλλωσης.

Το πορώδες των προϊόντων ποικίλει, αφού μπορούν να προκύψουν προϊόντα με πορώδες από μηδέν (συμπαγή υλικά) έως πορώδες 95% (αφρώδη υλικά) με μέγεθος πόρων 5-250μm.

Γενικά η SHS είναι μία μέθοδος η οποία βρίσκει εφαρμογές σε τομείς της μηχανικής όπως η αεροδιαστημική (π.χ. κεραμικά υλικά), ιατρική (π.χ. εμφυτεύματα), η μεταλλουργία (π.χ. ράβδοι, πυρίμαχα υλικά), βιομηχανία (π.χ. καταλύτες) κ.α.

Προϊόντα της SHS που χρησιμοποιούνται είναι ανόργανα σύνθετα υλικά (όπως κεραμικά, σύνθετα υλικά, κλπ.) λεπτά φιλμ, πολυμερή, οργανικά σύνθετα υλικά, κράματα υψηλών αντοχών, σκόνης για κεραμική επεξεργασία, λιπαντικά υψηλών θερμοκρασιών, κ.α.

Γενικότερα με τη μέθοδο SHS, παράγονται τα εξής είδη προϊόντων:

1. Σύνθετα οργανικά υλικά (μεταλλειολογικά σύνθετα υλικά, κεραμικά κ.α.)
2. Οργανικά μείγματα (πιπεραζίνη, κινυδρόνη, κλπ.)
3. Αναγωγικά στοιχεία (B, Ti, Mo ,κ.α.)
4. Δύστηκτα υλικά χωρίς οξυγόνο.
5. Πολυμερή (με πολυμερισμό μετώπου)

Αξίζει να σημειωθεί πως η ακριβής σύνθεση και φάση των προϊόντων εξαρτάται από την αρχική σύνθεση, τον βαθμό μετατροπής και τις συνθήκες ψύξης των αντιδρώντων. Βέβαια, η μόλυνση τους συστήματος δεν εξαρτάται μόνο από την καθαρότητα των αρχικών αντιδρώντων αλλά και από το βαθμό αυτοκαθαρισμού της, αφού κατά την καύση οι πιητικοί ρυπαντές διαφεύγουν από το σύστημα. [8]

1.1.7 Εφαρμογές SHS

Στην πρώην Σοβιετική Ένωση, η μέθοδος SHS χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή θερμαντήρων υψηλών θερμοκρασιών, κονίων καρβιδίου του τιτανίου και κατάλληλων σιλιβωτικών παστών, νιτριδίων σιδηροκραμάτων, νιτριδίων του πυριτίου και κονίων νιτριδίου του τιτανίου, μονωτικών υψηλών θερμοκρασιών, κ.α. [9]

Η επιστήμη της SHS βρίσκει εφαρμογές στους εξής τομείς της επιστήμης:

- α. Αεροδιαστημική (κεραμικά υλικά)
- β. Ιατρική (εμφυτεύματα)
- γ. Χημική βιομηχανία (καταλύτες, χρωστικές, κ.α.)
- δ. Μεταλλουργία (πυρίμαχα υλικά, ράβδοι, κ.α.)

Ενώ διάφορα προϊόντα της SHS που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι:

- α. Προηγμένα δομικά κεραμικά και λειαντικά
- β. Λεπτά φιλμ επιστρώσεων
- γ. Σκόνες για κεραμική επεξεργασία
- δ. Λειτουργικά διαβαθμισμένα υλικά
- ε. Μείγματα οξειδίων με ειδικές μαγνητικές ή ηλεκτρικές ιδιότητες
- στ. Κράματα με μνήμη
- ζ. Στοιχεία με θερμικές αντοχές

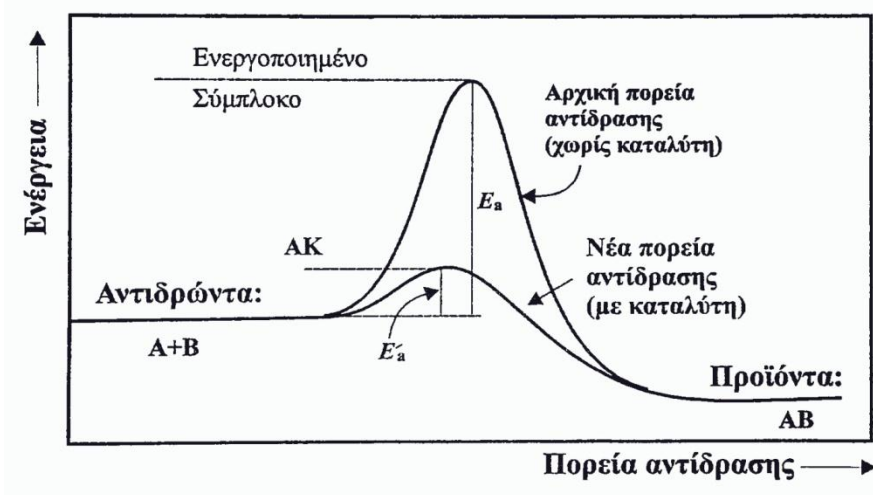
Τα οικονομικά πλεονεκτήματα και η αποτελεσματικότητα της μεθόδου SHS απορρέουν από την αξιοποίηση της παραγόμενης από την αντίδραση θερμότητας αντί της χρήσης ηλεκτρικής ενέργειας, την υψηλή θερμοκρασία και ταχύτητα της καύσης, την απλότητα των απαιτούμενων εγκαταστάσεων, και την υψηλή ποιότητα των προϊόντων. [9]

1.2 Κατάλυση

1.2.1 Βασικές έννοιες

Οι καταλύτες είναι χημικές ουσίες που συμμετέχουν στις χημικές αντιδράσεις αυξάνοντας την ταχύτητα της αντίδρασης παραμένοντας αναλλοίωτοι τόσο στη μάζα όσο και στη σύσταση, μετά το πέρας της αντίδρασης. Όταν ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα (τα αντιδρώντα) βρίσκονται στην ίδια φάση, η κατάλυση ονομάζεται ομογενής, ενώ όταν βρίσκονται σε διαφορετική, η κατάλυση ονομάζεται ετερογενής. [11]

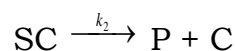
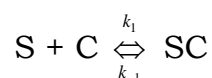
Ο καταλύτης δημιουργεί νέους τρόπους πραγματοποίησης της αντίδρασης με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης, $E_a' < E_a$. Έτσι, περισσότερα μόρια μπορούν να ξεπεράσουν το φράγμα της νέας ενέργειας ενεργοποίησης, ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων μεταξύ των μορίων αυξάνεται, και επομένως το ίδιο και η ταχύτητα (Σχήμα 1.5). [11]



Σχήμα 1.5: Ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

1.2.1.1 Κινητική καταλυτικής αντίδρασης

Ένας απλός μηχανισμός ο οποίος υποδεικνύει τον τρόπο δράσης του καταλύτη είναι ο εξής:



Όπου: S είναι το υποστρώμα ή αντιδρών, P είναι το προϊόν και C ο καταλύτης.

Το σύμπλεγμα υποστρώματος – καταλύτη αναπαρίσταται ως SC και είναι ένα ενδιάμεσο προϊόν σε αυτό τον μηχανισμό. Η διαφοροποιημένη έκφραση ταχύτητας για τον προϊόν είναι:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[SC]$$

Επειδή το SC, είναι ενδιάμεσο προϊόν, μπορεί να διατυπωθεί μία διαφορετική έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης για αυτό το ενδιάμεσο προϊόν εφαρμόζοντας παράλληλα την προσέγγιση steady- state κινητικής:

$$\frac{d[SC]}{dt} = k_1[S][C] - k_{-1}[SC] - k_2[SC] = 0$$

$$[SC] = \frac{k_1[S][C]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[S][C]}{K_m}$$

Όπου K_m , η σύνθετη σταθερά $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$.

Κι έτσι ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος γίνεται :

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[S][C]}{K_m}$$

Από την εξίσωση αυτή καθίσταται φανερό ότι ο ρυθμός σχηματισμού του προϊόντος αναμένεται να αυξηθεί γραμμικά με τις συγκεντρώσεις και του υποστρώματος και του καταλύτη. Αυτή η εξίσωση είναι δύσκολο να αξιολογηθεί αν ισχύει για όλη την έκταση της αντίδρασης διότι είναι δύσκολο να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις αυτές. Με βάση όμως την αρχή διατήρησης της μάζας μπορούν να διατυπωθούν οι εξής σχέσεις:

$$[S]_0 = [S] + [SC] + [P] \Leftrightarrow [S] = [S]_0 - [SC] - [P]$$

$$[C]_0 = [C] + [SC] \Leftrightarrow [C] = [C]_0 - [SC]$$

Οπότε, αντικαθιστώντας τις εξισώσεις αυτές στην $[SC] = \frac{[S][C]}{K_m}$ έχουμε:

$$K_m \cdot [SC] = [S] \cdot [C] = [S] = ([S]_0 - [SC] - [P]) \cdot ([C]_0 - [SC]) \Leftrightarrow$$

$$0 = [C]_0 \cdot ([S]_0 - [P]) - [SC] \cdot ([S]_0 + [C]_0 - [P] + K_m) + [SC]^2$$

Με την υπόθεση ότι η $[SC]$ είναι πολύ μικρή, μπορούμε να παραβλέψουμε τον όρο $[SC]^2$. Επίσης, εφόσον βρισκόμαστε στην αρχή της αντίδρασης, η συγκέντρωση του προϊόντος είναι σχεδόν μηδαμινή και επομένως μπορεί να παραβλεφθεί. Έτσι, η τελευταία σχέση μπορεί να διαμορφωθεί ως εξής:

$$[SC] = \frac{[S]_0[C]_0}{[S]_0 + [C]_0 + K_m}$$

Οπότε και η σχέση ταχύτητας διαμορφώνεται ως εξής:

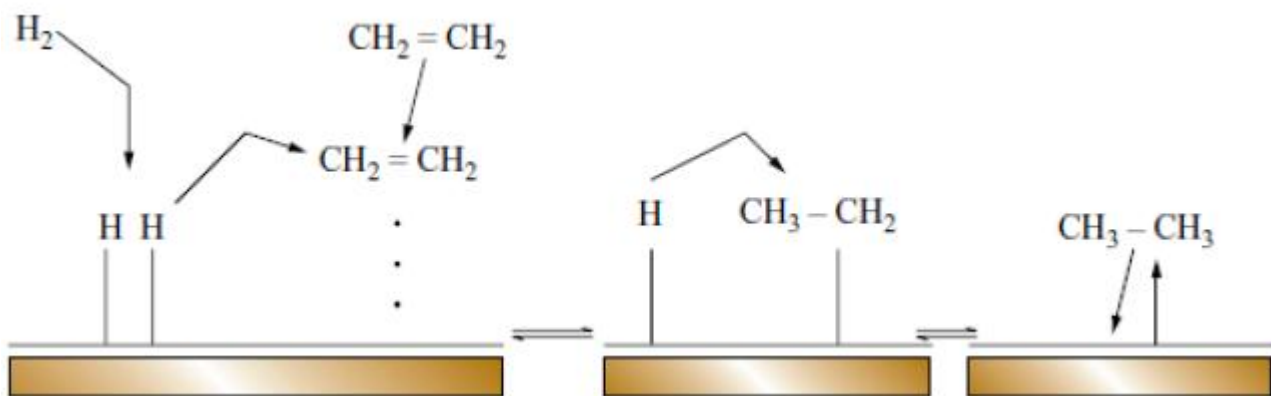
$$R_0 = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[S]_0[C]_0}{[S]_0 + [C]_0 + K_m}$$

1.2.1.2 Ετερογενής κατάλυση

Η ετερογενής κατάλυση είναι εξαιρετικά σημαντική για τη χημική βιομηχανία. Οι περισσότεροι από τους βιομηχανικούς καταλύτες είναι στερεοί και ως επί το πλείστον τα αντιδρώντα είναι αέρια, οπότε το πρώτο στάδιο της ετερογενούς κατάλυσης είναι η προσρόφηση των αντιδρώντων ουσιών επάνω στην στερεή, καταλυτική επιφάνεια. [12] Θεωρούμε ότι τα άτομα που προσροφώνται, δεν υπόκεινται σε αλλαγή των εσωτερικών δεσμών. Υπάρχει μία δυναμική ισορροπία μεταξύ των προσροφημένων και μη σωματιδίων. Πληροφορίες για την προσρόφηση και την εκρόφηση μπορούν να ληφθούν από τη μελέτη της ισορροπίας σε συνάρτηση με την πίεση της αντίδρασης επάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Μια κρίσιμη παράμετρος στην αξιολόγηση της επιφάνειας προσρόφησης είναι ο λόγος:

$$\theta = \frac{\text{ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΑΤΗΛΕΙΜΜΕΝΩΝ ΘΕΣΕΩΝ}}{\text{ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ ΘΕΣΕΩΝ}} = \frac{V_{\text{adsorbed}}}{V_m}$$

Όπου: V_{adsorbed} είναι ο όγκος του προσροφημένου σε συγκεκριμένη πίεση, V_m είναι ο όγκος που μπορεί να προσροφηθεί σε πολύ υψηλή πίεση, αναφερόμενος σε μονοστρωματική επιφάνεια. Η μεταβλητή θ σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία ονομάζεται ισόθερμη προσρόφηση.

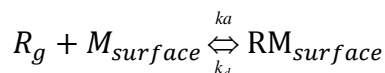


Σχήμα 1.6: Υδρογόνωση: αρχικά γίνεται η προσρόφηση και στη συνέχεια η κατάλυση.

Οι ετερογενείς χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια δύο φάσεων και περιλαμβάνουν τα εξής στάδια:

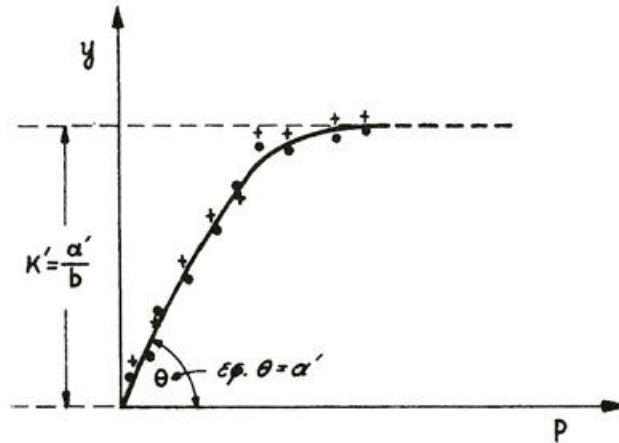
1. Διάχυση των αντιδρώντων μορίων προς την στερεή επιφάνεια.
2. Προσρόφηση των αντιδρώντων μορίων
3. Κυρίως επιφανειακή αντίδραση
4. Εκρόφηση των προϊόντων
5. Διάχυση των προϊόντων από την επιφάνεια προς το αέριο ή το διάλυμα.

Η πιο απλή κινητική που περιγράφει το φαινόμενο αυτό είναι το μοντέλο Langmuir [13] όπου η προσρόφηση περιγράφεται από τον ακόλουθο μηχανισμό:



Στην εξίσωση αυτή R είναι το αντιδραστήριο, M είναι μία ανέπαφη πλευρά του καταλύτη, RM είναι μία επιφάνεια προσροφημένη, k_a είναι ο συνεχής ρυθμός εκρόφησης. Τρεις παραδοχές θεωρούνται:

1. Η προσρόφηση είναι ολοκληρωμένη με την πραγματοποίηση – δημιουργία μιας μονοστρωματικής κάλυψης.
2. Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα γίνεται εξίσου από κάθε σημείο του καταλύτη.
3. Η προσρόφηση και η εκρόφηση είναι δύο ανεξάρτητες διαδικασίες.



Σχήμα 1.7: Γραφική Παράσταση της εξίσωσης Langmuir σε διάγραμμα $y(P)$.

1.2.1.3 Καταλυτικές ιδιότητες κεραμικών

Οι ατομικές ατέλειες βελτιώνουν τις καταλυτικές ιδιότητες πολλών κεραμικών υλικών. Οι καταλυτικές ιδιότητες ενός υλικού για κάποια συγκεκριμένη χημική αντίδραση εξαρτώνται από την ύπαρξη στο πλέγμα (και κυρίως στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών) καταλλήλων “ενεργών κέντρων” (active centers) με τις απαραίτητες ιδιότητες (είδος ιόντων, μέγεθος και ένταση δεσμών μεταξύ των ιόντων κ.α.). Εάν με κάποιο τρόπο η συγκέντρωση δραστικών κέντρων αυξηθεί σε κάποιο καταλυτικό υλικό τότε η καταλυτική του δραστηριότητα αυξάνει. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με ενδογενείς μετατροπές του πλέγματος είτε με αύξηση της ειδικής επιφάνειας (επιφάνεια υλικού ανά μονάδα μάζας, m^2/g) του καταλύτη (αύξηση του πορώδους κτλ.) Η ύπαρξη ατελειών Frenkel και Schottky αλλά και ατέλειες αντικατάστασης ιόντων του πλέγματος με διαφορετικά ιόντα, δημιουργούν πολλά δραστικά κέντρα και έτσι αυξάνουν την αποτελεσματικότητα πολλών καταλυτών. [8]

1.2.2 Καταλύτες υδρογόνωσης

1.2.2.1 Καταλύτες καθαρισμού καυσαερίων

Οι συμβατικοί τριοδικοί καταλύτες, που χρησιμοποιούνται για την μετατροπή των καυσαερίων, κατασκευάζονται συνήθως από κάποιο μικρό ποσοστό (περίπου 0.05-0.1%) ευγενών μετάλλων όπως Pt ή Pd διασκορπισμένων σε υπόστρωμα συνήθως κορδιερίτη (ορυκτό $(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18} \cdot nH_2O$ ή αλούμινα Al_2O_3) [14]. Σαν φορείς και

υποστρώματα χρησιμοποιούνται ακόμα, εκτός της αλούμινας και του κορδιερίτη, υλικά όπως: γραφίτης, SiO₂, TiO₂, CeO₂, Fe₂O₃ κ.α.

Αρχικά, οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την οξείδωση του CO και διαφόρων υδρογονανθράκων αποτελούνταν από Pt ή διάφορα μείγματα Pt με άλλα ευγενή μέταλλα πάνω σε φορέα κεραμικού υλικού (α-αλούμινα ή μουλίτη) με κυψελοειδή μορφή. Το Pd λόγω του ότι δηλητηριαζόταν παρουσία μολύβδου ή θείου (από το καύσιμο) στα καυσαέρια, δε χρησιμοποιείτο συχνά, όσο το Pt, τουλάχιστο μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 90. Παρόλα αυτά, η μείωση στα επίπεδα του μολύβδου στα καύσιμα αύξησε το ενδιαφέρον για τη χρήση του Pd. Άλλα ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα Rh, Au, Ir, Ru, Os κ.α. [8]

Παρόλα αυτά, πολλοί συμβατικοί καταλύτες παρουσιάζουν μειονεκτήματα. Για παράδειγμα, κάποια από αυτά τα μέταλλα σχηματίζουν πιητικά οξείδια όπως RuO₂, Ir₂O₃ και OsO₄ που είναι δηλητήρια, ενώ άλλα, όπως το Rh₂O₃ αντιδρούν με την αλούμινα μειώνοντας του αποτελεσματικότητα.

Σύμφωνα με μελέτες, ο Au δεν είναι κατάλληλος για υψηλές θερμοκρασίες και υψηλές ταχύτητες όγκου αερίων.

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες μελέτες για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω σε καταλύτες ευγενών μετάλλων όπως:

Pt	Pt/A ₂ O ₃ , Pt/CeO ₂ , Pt/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ , Pt/C, Pt/YSZ
Pd	Pd/A ₂ O ₃ , Pd/CeO ₂ /Al ₂ O ₃
Au	Au/MeCO ₃ , Au/α-Fe ₂ O ₃ , O/Au
Ru	Ru/C
Cu	φιλμ Cu σε γραφίτη, Cu/CeO ₂
Μείγματα μετάλλων	Pt-Pd-Rh/κεραμικό υλικό, Pt-Ru/C, Pd-Cu/C, Ni-Pt/Al ₂ O ₃

Συμπερασματικά, η μελέτη των παραπάνω συστημάτων αποδεικνύει ότι η καταλυτική δραστηριότητα για την οξείδωση του CO εξαρτάται από τα εξής: τη φύση των μετάλλων, τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του φορέα (οξειδοαναγωγή, οξύτητα, βασικότητα), την παρουσία υδρογόνου και τις συνθήκες πίεσης κατά την δράση, τη διασπορά και τη ηλεκτρονιακή πυκνότητα των μετάλλων, τις συνθήκες της αντίδρασης (π.χ. η στοιχειομετρία οξυγόνου), τη μέθοδο παρασκευής του φορέα (θερμοκρασίες για καθαρισμό αυτών και είδος διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται), τη παρουσία υπολειμμάτων ιόντων χλωρίου από το στάδιο της παρασκευής των καταλυτών, τη θερμοκρασία, κ.α. [8]

1.2.2.2 Καταλύτες οξείδωσης CO

Οι Ιωαννίδης, Βερύκιος και οι συνεργάτες παρουσίασαν μία μελέτη υδρογόνωσης και οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση καταλυτικών υλικών με

βάση το τιτάνιο και μικροκρυσταλλινών Ροδίου με μερική αντικατάσταση με βολφράμιο.

Το 1993 οι Stegenga – Dekker παρουσίασαν μία εργασία όπου συγκρίναν καταλύτες μεικτών οξειδίων χαλκού χρωμίου με καταλύτες ευγενών μετάλλων για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα και αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου. Επίσης, ασχολήθηκαν με την οξείδωση διαφόρων υδρογονανθράκων που βρίσκονται σε καυσαέρια και βρήκαν ότι τα οξείδια χαλκού χρωμίου έχουν πολύ καλή καταλυτική απόδοση και για τις τρεις αντιδράσεις για καθαρισμό καυσαερίων κινητήρων σε περιπτώσεις όπου το καύσιμο έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Η ακριβής σύσταση και η δομή της ένωσης δεν έγινε γνωστή, αλλά οι καταλύτες εξετάστηκαν επάνω σε υπόστρωμα Al_2O_3 . [15]

Το 1995 οι Dekker, Klopper κ.α. μελέτησαν την οξείδωση του CO σε καταλύτες χαλκού και χρωμίου σε υπόστρωμα Al_2O_3 για να μετρήσουν το ρυθμό αντίδρασης της οξείδωσης του CO. [16]

Το 1996 οι D. I. Kochubey, S. N. Pavlova, B. N. Novgorodov, G. N. Kryukova, και V. A. Sadykon μελέτησαν την επίδραση διαφόρων υποστρωμάτων καταλυτών Pd για την οξείδωση του CO σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε επιφανειακά σωματίδια TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , μεγέθους 15-25 Å, βρέθηκε σημαντική παραμόρφωση του ατομικού πλέγματος, κάτι που υποδεικνύει σημαντική παραμόρφωση του επικαθίμενου Pd με τη δημιουργία σημαντικού ποσοστού δραστικών καταλυτικών κέντρων για CO και προσρόφηση O_2 . [17]

Καταλυτικές μελέτες οξείδωσης CO έδειξαν ότι η καταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται από το είδος του υποστρώματος και το είδος των δεσμών μεταξύ των μορίων. Με εκτεταμένη χρήση, το επιφανειακό Pd φαίνεται να αναδιατάσσεται επάνω στα υποστρώματα και στην περίπτωση ανάμικτης προσρόφησης CO και O_2 . Η αναδιάταξη αυτή μειώνει την επίδραση του υποστρώματος στην καταλυτική δραστηριότητα.

Η καταλυτική δραστηριότητα βρέθηκε ότι εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Σε θερμοκρασία δωματίου η οξείδωση του CO εξαρτάται από τη δομή και λαμβάνει χώρα μέσω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των αδύνατα συνδεδεμένων μορίων του CO και O_2 που βρίσκεται στις ατέλειες (δραστικά κέντρα). Τα αδύνατα συνδεδεμένα μόρια του CO φαίνεται να παρουσιάζονται με την ανακατανομή των δεσμών Pd-Pd η οποία προέρχεται από τη διαδικασία προσρόφησης/εκρόφησης. Από την άλλη πλευρά, η προσρόφηση του O_2 στο υπόστρωμα παρεμποδίζει αυτήν την ανακατανομή με αποτέλεσμα την ενδυνάμωση των δεσμών Pd-CO.

Το 1993 οι Murthy και Ghose ανέφεραν μια μελέτη καταλυτικής οξείδωσης του CO σε καταλύτες σπινελίου του συστήματος Cu-Cr-O με μερική αντικατάσταση του Cu με Mg και του Cr με Al σε όλες τις περιπτώσεις η καταλυτική δραστηριότητα των

μεικτών οξειδίων με αντικατεστημένα ιόντα ήταν η χαμηλότερη της δραστικότητας του σπινελίου CuCrO_4 . Η μείωση της δραστικότητας αποδόθηκε στην αναγωγή μερικών από τα ιόντα του Cu . [18]

1.2.2.3 Καταλυτικά υλικά με βάση Ni-Al

Τα καταλυτικά υλικά που βασίζονται σε νικέλιο και αλουμίνιο είναι κυρίως τύπου Ni-Raney. Ο καταλύτης Ni-Raney είναι στερεός καταλύτης, ο οποίος αποτελείται από λεπτούς κόκκους κράματος νικελίου-αλουμινίου και αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1920 από τον Murray Raney [19, 20], από τον οποίο πήρε και το όνομά του. Αρχικά αναπτύχθηκε ως εναλλακτικός καταλύτης υδρογόνωσης φυτικών ελαίων σε βιομηχανικές διεργασίες, αλλά έκτοτε χρησιμοποιείται ως ετερογενής καταλύτης σε διάφορες οργανικές συνθέσεις και ιδιαίτερα σε αντιδράσεις υδρογόνωσης. [21]

Ο καταλύτης Ni-Raney παράγεται όταν ένα κομμάτι κράματος νικελίου – αλουμινίου επεξεργάζεται με υδροξείδιο του νατρίου. Η διαδικασία αυτή, η οποία στη συγκεκριμένη περίπτωση ονομάζεται ενεργοποίηση του καταλύτη, ενώ η γενική της ονομασία είναι χημική προσβολή (leeching), διαλύει το περισσότερο αλουμίνιο του κράματος, προσδίδοντας έτσι στο υλικό πορώδη σύσταση με μεγάλη ειδική επιφάνεια, κάτι που προσδίδει στο υλικό μεγάλη καταλυτική δραστικότητα. Ένας τυπικός καταλύτης Ni-Raney περιέχει περίπου 85% νικέλιο w/w με αναλογία δύο ατόμων νικελίου για κάθε μόριο αλουμινίου. Το αλουμίνιο που παραμένει βοηθά στη διατήρηση της πορώδους δομής του καταλύτη. [22]

Γενικά οι καταλύτες σύστασης Ni/Al βασίζουν την καταλυτική τους δράση σε μεσομεταλλικές ενώσεις νικελίου και αλουμινίου και συγκεκριμένα στις Ni_3Al , Ni_2Al_3 καθώς και στο σπινέλιο NiAl_2O_4 . Μια άλλη σημαντική παράμετρος των καταλυτών Ni-Raney είναι τα πρόσθετα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν (κατά τη δημιουργία του καταλύτη) έτσι ώστε να έχουμε επιθυμητές ιδιότητες. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα πρόσθετα είναι μολυβδαίνιο, χρώμιο, χαλκός, σίδηρος και κοβάλτιο. Το αποτελεσματικότερο πρόσθετο που έχει μελετηθεί είναι το μολυβδαίνιο (Mo), για το οποίο μελέτες έχουν δείξει ότι σε αρχική σύσταση καταλύτη 58% Al, 39,8% Ni και 2,2% Mo παρουσίασε 3 φορές μεγαλύτερη δραστικότητα σε αντίδραση οξείδωσης CO από ότι η ίδια σύσταση καταλύτη χωρίς το Μολυβδαίνιο. [22]

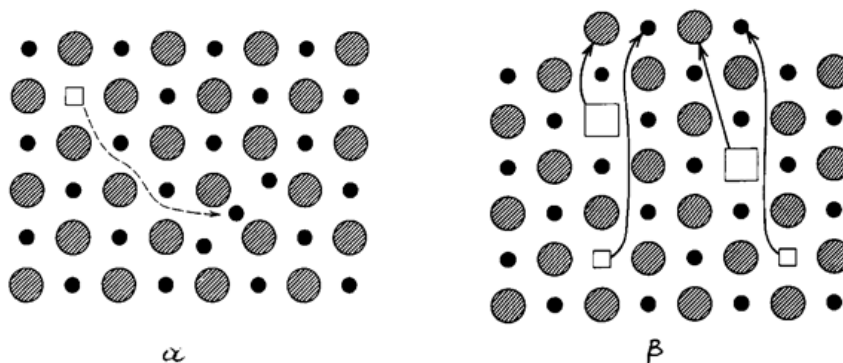
1.2.2.4 Μειονεκτήματα χρησιμοποιούμενων καταλυτών

Στην πραγματικότητα, όλα τα υλικά περιέχουν μεγάλη συγκέντρωση ατελειών και ελαττωμάτων. Οι ατέλειες αυτές μπορεί είναι σημειακές, όπως ατομικά κενά, γραμμικές ατέλειες όπως οι ελικοειδείς και γραμμικές διαταραχές (screw and edge

dislocations) αλλά και τρισδιάστατες ατέλειες πλέγματος όπως είναι η επιφάνεια του υλικού.

Η ύπαρξη σημειακών ατελειών, και κυρίως το είδος των ατελειών και η συγκέντρωσή τους σε κεραμικά υλικά, αλλάζει δραστικά πολλές από τις ιδιότητές τους, όπως την πυκνότητα, τη θερμοκρασία τήξης, την ηλεκτρική και η θερμική αγωγιμότητα, τους συντελεστές διάχυσης και διάφορες οπτικές ιδιότητες. Ο κύριος λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η παραμόρφωση του πλέγματος.

Δύο σημαντικά είδη σημειακών ατελειών που δημιουργούνται με θερμική επεξεργασία των κρυσταλλικών υλικών, σε πολλά ιοντικά κεραμικά υλικά και έχουν σημαντική επίδραση στις ιδιότητες των κεραμικών είναι οι ατέλειες Frenkel και οι ατέλειες Schottky (Σχήμα 1.8). Οι ατέλειες Frenkel δημιουργούνται όταν κάποιο άτομο (είτε ιόν είτε κατιόν) μετατοπίζεται από τη κανονική του θέση σε γειτονικό ενδο-ιοντικό χώρο (interstitial), δημιουργώντας ένα ιοντικό κενό (vacancy) και ένα ενδο-ιοντικό ιόν. Σε ιοντικά κεραμικά, και μόνο, και τα δύο ειδών ιόντα (κατιόντα και ανιόντα) μπορούν να δημιουργήσουν ατέλειες Frenkel. Εάν υπάρξει ταυτόχρονη δημιουργία κενών θέσεων από κατιόντα και ανιόντα, τότε οι ατέλειες που δημιουργούνται ονομάζονται Schottky.



Σχήμα 1.8: Αναπαράσταση της δημιουργίας των ατελειών Frenkel (α) και Schottky (β) στο πλέγμα κεραμικών υλικών.

Η συγκέντρωση ατελειών c σε κάποιο υλικό εξαρτάται εκθετικά από τη θερμοκρασία και, λαμβάνοντας υπόψη τη στατιστική Boltzman για τον καθορισμό των μεταβάσεων των ιόντων, δίνεται από:

$$c = \exp \left[- \frac{\Delta g}{2kT} \right]$$

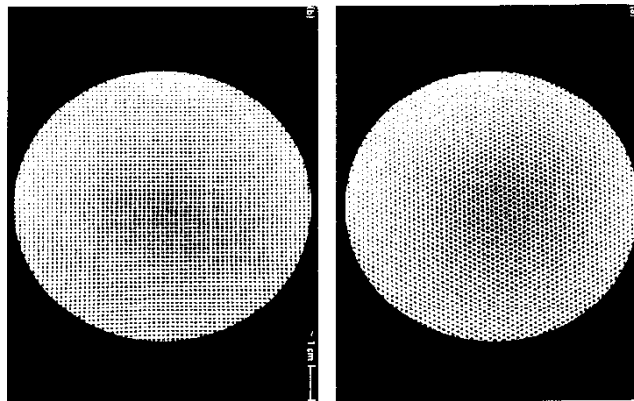
Όπου Δg είναι η ενέργεια δημιουργίας κάποιου ζευγαριού Frenkel και εξαρτάται από την εντροπία του συστήματος S , τη σταθερά Boltzman k , και την (απόλυτη) θερμοκρασία T . Για τα περισσότερα κεραμικά συστήματα, κυμαίνεται μεταξύ περίπου 4 και 10 eV. Από τη σχέση γίνεται φανερό ότι η θερμοκρασία είναι η σημαντικότερη παράμετρος δημιουργίας σημειακών ατελειών.

Ένα από τα πιο σημαντικά αντίκτυπα ύπαρξης σημειακών ατελειών είναι η βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων πολλών κεραμικών υλικών. Σχεδόν όλες οι σημειακές ατέλειες έχουν επίπτωση στις καταλυτικές ιδιότητες. Η κατανόηση και σωστή ανάλυση των επιπτώσεων αυτών είναι εξαιρετικά πολύπλοκη αλλά οι βασικές αρχές είναι ευκατανόητες. Γενικά, αναφέρουμε ότι ένα υλικό είναι καταλυτικό για κάποια χημική αντίδραση (π.χ. την μετατροπή υδρογονανθράκων σε χρήσιμα χημικά αέρια όπως το αιθυλένιο, την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα και διαφόρων υδρογονανθράκων στα καυσαέρια μηχανών εσωτερικής καύσης σε ακίνδυνα αέρια - καταλυτικός μετατροπέας - και πολλές άλλες), εάν αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης χωρίς το ίδιο να παίρνει μέρος στην αντίδραση και να καταναλώνεται.

Το εάν κάποιο υλικό κατέχει καταλυτικές ιδιότητες για κάποια συγκεκριμένη αντίδραση ή όχι εξαρτάται από την ύπαρξη στο πλέγμα (και κυρίως στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών) καταλλήλων “δραστικών κέντρων” (active centers) με τις απαραίτητες ιδιότητες (είδος ιόντων, μέγεθος και ένταση δεσμών μεταξύ των ιόντων κ.α). Εάν με κάποιο τρόπο η συγκέντρωση δραστικών κέντρων αυξηθεί σε κάποιο καταλυτικό υλικό τότε η καταλυτική του δραστηριότητα αυξάνει. Αυτό μπορεί να γίνει είτε με ενδογενείς μετατροπές του πλέγματος είτε με αύξηση της ειδικής επιφάνειας (επιφάνεια υλικού ανά μονάδα μάζας, m^2/g) του καταλύτη (αύξηση του πορώδους κτλ). Η χημική βιομηχανία στηρίζεται σε τεράστιο βαθμό σε καταλυτικές αντιδράσεις και έτσι η επιστήμη και τεχνολογία ανάπτυξης δραστικών καταλυτικών είναι εξαιρετικά σημαντική και ανεπτυγμένη - κυρίως σε επίπεδο βιομηχανικής και εστιασμένης έρευνας. Η ύπαρξη ατελειών Frenkel και Schottky αλλά και ατέλειες αντικατάστασης ιόντων του πλέγματος με διαφορετικά ιόντα, δημιουργούν πολλά δραστικά κέντρα και έτσι αυξάνουν τη δραστηριότητα πολλών καταλυτών. [8]

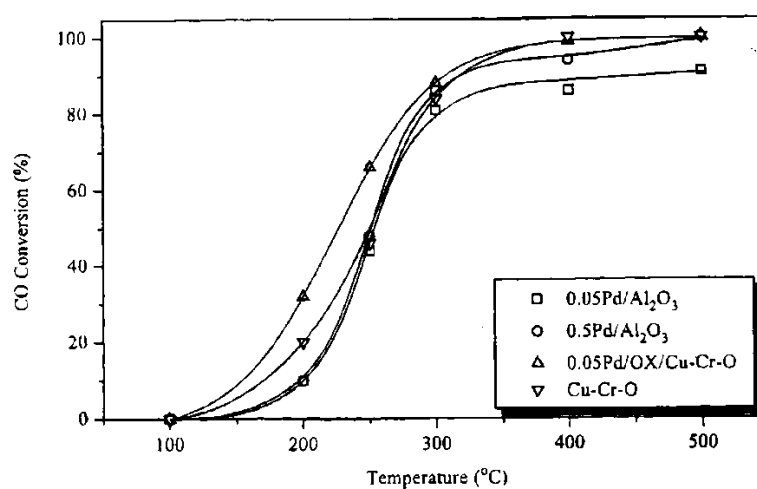
Οι πιο δραστικοί καταλύτες για πολλές διεργασίες είναι τα ευγενή μέταλλα, πλατίνα Pt, παλλάδιο Pd, ρόδιο Rh και χρησιμοποιούνται αθρόα σε πολλές διεργασίες, συνήθως σας μέρος κάποιου συστήματος. Π.χ. οι καταλυτικοί μετατροπείς καυσαερίων (Σχήμα 1.9) αποτελούνται από κεραμικές κυψελίδες (για ελεύθερη ροή καυσαερίων και αύξηση της ειδικής επιφάνειας) με λεπτή επικάλυψη πλατίνας ή παλλαδίου σε μορφή πολύ λεπτών κόνεων (περίπου 0.050-0.1% w/w). Σε αυτήν την εφαρμογή, οι καταλύτες αυτοί μετατρέπουν (οξειδώνουν ή ανάγουν) τα διάφορα επικίνδυνα αέρια που εκλύονται σε ακίνδυνα αέρια. Το μονοξείδιο του άνθρακα CO και διάφοροι υδρογονάνθρακες οξειδώνονται και τα οξείδια του αζώτου ανάγονται - και γι' αυτό ονομάζονται τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς. Για τη αύξηση της δραστηριότητάς τους (και μείωση της θερμοκρασίας στην οποία αρχίζουν να δρουν), προσθέτονται διάφορα άλλα ιόντα στην κυψελίδα σε μορφή ιόντων αντικατάστασης, τα οποία αυξάνουν τη συγκέντρωση δραστικών κέντρων στο πλέγμα. Ας σημειωθεί ότι οι μετατροπείς αυτοί είναι αρκετά ασταθείς και πρέπει να ελέγχονται συχνά. Η δραστηριότητά τους μειώνεται κατακόρυφα εάν έρθουν σε επαφή με διάφορες ακαθαρσίες υγρών καυσίμων, όπως διάφορες θειούχες ενώσεις, και εάν υπερθερμανθούν πάνω από περίπου 700°C. Επίσης συνεχείς δονήσεις μπορούν να

τους καταστρέφουν. Για το λόγο αυτό, και για μείωση του κόστους παραγωγής, γίνονται διάφορες προσπάθειες για τη βελτίωσή τους ή και για την αντικατάστασή τους από άλλα υλικά. [8]



Σχήμα 1.9: Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας που χρησιμοποιείται σε μηχανές εσωτερικής καύσης.

Κεραμικές ενώσεις και οξειδία φαίνεται να προσφέρουν δυνατότητες αντικατάστασης των ευγενών μετάλλων σαν καταλύτες, π.χ. οξειδία χαλκού-χρωμίου σε μορφή σπινελίου, προσφέρουν αρκετά καλή δραστηριότητα, και υψηλή σταθερότητα, για την οξείδωση του CO, χωρίς την ανάγκη χρήσης κυψελίδων ή κοκκώδους επικάλυψης. Τελευταία, σύνθεση των υλικών αυτών έγινε με τη χρήση κύματος καύσης (combustion wave) και πολύ υψηλών ρυθμών θέρμανσης και ψύξης κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Το αποτέλεσμα ήταν να αυξηθεί σημαντικά η συγκέντρωση ατελειών Frenkel και Schottky στο πλέγμα και να αυξηθεί σημαντικά η καταλυτική δραστηριότητα των υλικών για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (Σχήμα 1.10).



Σχήμα 1.10: Οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα σε καταλύτες SHS Cu-Cr-O που παράγονται με τη μέθοδο SHS. Σύγκριση με τριοδικούς συμβατικούς καταλύτες Pd σε κυψελοειδές Al₂O₃.

1.2.3 Καταλύτες SHS

1.2.3.1 Καταλυτικά υλικά SHS

Ο σχεδιασμός και η προηγμένη τεχνολογία και καταλυτών μεγάλης δραστηριότητας είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες για την οικονομία και για την προστασία του περιβάλλοντος.

Η μέθοδος της SHS έχει διαδραματίσει έναν πολύ σπουδαίο ρόλο, αφού χάρη σε αυτή τα τελευταία 15 χρόνια έχει παραχθεί ένας μεγάλος αριθμός καταλυτών για διάφορες διεργασίες. Μία από τις διεργασίες αυτές είναι η οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξείδιο.

Οι πρώτες δημοσιεύσεις που αναφέρονται στην παρασκευή καταλυτών με τη μέθοδο της αυτοπροωθούμενης καύσης εντοπίζονται γύρω στο 1980 και αναφέρονται σε μια σειρά βοριδίων για την μετατροπή των υδρογονανθράκων σε χημικά αέρια. Οι καταλύτες SHS περιλαμβάνουν κεραμικά (νιτρίδια, καρβίδια, βορίδια, οξείδια) μεταλλικά και μονομεταλλικά υλικά. [23]

Οι καταλύτες SHS παρουσιάζουν γενικά υψηλότερες δραστηριότητες από τους συμβατικούς καταλύτες με την ίδια σύσταση, λόγω των ιδιοτήτων της μεθόδου παρασκευής τους, SHS. Συγκεκριμένα, οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες καύσης κατά τη διαδικασία SHS καθώς και η μεγάλη ταχύτητα καύσης και ψύξης μετά την καύση, προδίδουν στα υλικά SHS πολύ υψηλή περιεκτικότητα δομικών ατελειών. Οι δομικές αυτές ατέλειες, στο ατομικό πλέγμα, δρουν ως καταλυτικά κέντρα όπου ολοκληρώνονται οι καταλυτικές αντιδράσεις.

Η μέθοδος SHS, μας επιτρέπει την ευελιξία παραγωγής μεγάλου εύρους τέτοιων καταλυτικών δραστηρίων με ειδικές θερμικές κατεργασίες είτε κατά τη διάρκεια της SHS, είτε μετά την ολοκλήρωσή της, αφού πολλά υλικά SHS μπορούν να παραχθούν σε μετασταθή κατάσταση.

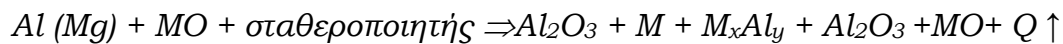
Συγκεκριμένα, οι καταλύτες CuCr_2O_4 , καθώς και NiAl_2O_4 , με μορφή σπινελίου, εάν παραχθούν με τη μέθοδο της SHS, παρουσιάζουν ευρεία κατανομή μεγέθους δομικών ατελειών, σε ατομικό επίπεδο, που αντικαθιστούν καταλυτικά ενεργούς, ειδικά για την ολοκλήρωση της οξείδωσης του μονοξειδίου σε διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και για πολλές άλλες αντιδράσεις. Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι τα υλικά αυτά παρέχουν καταλυτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες, ακόμα και των τριαδικών καταλυτών με βάση το Pd, Pt που χρησιμοποιούνται στα οχήματα. Ο κύριος λόγος είναι η χαμηλότερη ενέργεια που χρειάζεται η καταλυτική μετατροπή σε υλικά SHS. [8]

Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι η μετατροπή του μονοξειδίου σε διοξείδιο του άνθρακα με καταλύτες SHS, γίνεται συντομότερα, σχεδόν αμέσως μετά την έναυση λειτουργίας της μηχανής εσωτερικής καύσης σε οχήματα, μειώνοντας έτσι τις εκπομπές του CO στο περιβάλλον.

Πολλές δημοσιεύσεις από τότε έχουν δημοσιευθεί και αναφέρονται στην κατασκευή καταλυτών με τη μέθοδο της αυτοπροωθούμενης καύσης. [24]

1.2.3.2 Σύνθεση καταλυτών με SHS

Οι έρευνες για την παραγωγή καταλυτικών υλικών με τη χρήση της SHS βασίστηκαν στην αντίδραση:



Όπου M είναι ένα από 27 στοιχεία στις ομάδες 1^η-12^η, του περιοδικού πίνακα όπως: Na, K, Zn, Mg, Ca, Al, B, La, Ce, Sm, Nb, Si, Ti, Zr, Sn, Pb, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Pt και Pd.

Ο σταθεροποιητής χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για τον έλεγχο της αντίδρασης αφού απορροφά την περίσσεια θερμότητας, η οποία εκλύεται κατά την δράση. Ως σταθεροποιητής χρησιμοποιείται συνήθως (και στη διεξαγωγή της προκειμένης διπλωματικής εργασίας στην πρώτη σειρά πειραμάτων) η αλούμινα.

Με την μέθοδο SHS οι καταλύτες που παρασκευάζονται χαρακτηρίζονται από ιδιότητες που τους θέτουν ικανούς να αντικαταστήσουν τους συμβατικούς καταλύτες. Τέτοιες ιδιότητες είναι οι υψηλές αντοχές, θερμικές και μηχανικές, καθώς και η υψηλή δραστηριότητα λόγω του ότι συντέθηκαν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες κι επειδή εμπεριέχουν εκτεταμένες ατέλειες στη δομή τους.

Οι καταλύτες της μεθόδου SHS, σε σχέση με τους συμβατικούς καταλύτες, χαρακτηρίζονται από μικρότερο χρόνο παραγωγής, μεγαλύτερη ποικιλία προϊόντων αφού παράγονται νέοι καταλύτες που βασίζονται σε πολλά στοιχεία του περιοδικού πίνακα, οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες βρίσκονται υπό τον έλεγχο του παρασκευαστή, τα αντιδρώντα και η τεχνολογία που εφαρμόζεται είναι σχετικά απλά ενώ η κατανάλωση ενέργειας είναι μικρότερη σε αντίθεση με τους συμβατικούς καταλύτες όπου απαιτούνται έως και μέρες για την παραγωγή τους, το εύρος προϊόντων είναι περιορισμένο, η μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων είναι αδύνατη η τεχνολογία υψηλή, και η κατανάλωση ενέργειας είναι πολύ υψηλή. [8]

1.2.3.3 Καταλύτες SHS για οξείδωση CO

Το 1997 οι Yu.V. Tyurkin, E.N. Luzhkova, G.N. Pirogova, μελέτησαν οξειδία του τύπου σπινέλιο με βάση το Co, Ni, Cu, Mn, Cr και Al που είχαν παρασκευάσει με τη μέθοδο SHS. Η καταλυτική τους δραστηριότητα μελετήθηκε για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και διαφόρων υδρογονανθράκων και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υψηλότερη δραστηριότητα παρουσιάζεται με καταλύτες του συστήματος Co-Cr-Al. Η καταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται από τον λόγο Cu/Al στα σπινέλια και αυξάνεται με την αύξηση του Cr. Τα δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν σε συνθήκες SHS και είχαν την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε δομικές ατέλειες, είχαν τη μεγαλύτερη δραστηριότητα και σε όλες τις περιπτώσεις υψηλότερη δραστηριότητα από τα ίδια υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν με πυροσυσσωμάτωση μέσω αντίδρασης. Οι ίδιοι ανέφεραν ότι οι καταλύτες αυτοί που είχαν παραχθεί και ως συμπαγείς κυψελοειδείς μονολιθικοί πλίνθοι και χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές, επίσης, παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα για τον καθαρισμό καυσαερίων (ολοκλήρωση καύσης). [25]

Οι Γ. Ξανθοπούλου και Γ. Βεκίνης το 1998, παρουσίασαν καταλύτες με βάση το σύστημα Cu-Cr-O σε δομή σπινελίου για την οξείδωση του CO. Οι καταλύτες είχαν παρασκευαστεί με τη μέθοδο SHS και είχαν βρεθεί να καταφέρνουν εφάμιλλα, αν όχι καλύτερα, αποτελέσματα με τους καλύτερους καταλύτες με βάση το Pd. Το πιο σημαντικό εύρημα ήταν ότι αυτά τα καταλυτικά υλικά είναι εξαιρετικά δραστικά από μόνα τους, χωρίς τη χρήση ευγενών μετάλλων και σε μορφή κόκκων μεγέθους 1-3mm και με ειδική επιφάνεια που είναι μόλις 1 m²/g. [7]

Το 2000 οι J. Mazurkiewicz, J. Jarosinski και R. Lapucha παρουσίασαν μία μελέτη βιομηχανικής έρευνας όπου μέτρησαν τη μείωση της περιεκτικότητας σε διοξείδιο του άνθρακα των καυσαερίων μίας μονοκύλινδρης μηχανής εσωτερικής καύσης με καταλυτική οξείδωση σε καταλύτη CuCrO₂ και βρέθηκε ότι η χρήση CuCrO₂ σαν καταλύτης καυσαερίων είναι τουλάχιστον ισοδύναμο με τον βιομηχανικό καταλύτη με βάση την πλατίνα που χρησιμοποιείται συνήθως για τον καθαρισμό καυσαερίων. [24]

Το 2009 ο Α. Γεωργίου παρουσίασε μία εργασία, σύμφωνα με την οποία μέσω της μεθόδου SHS μπορούν να παραχθούν αλουμινίδια του νικελίου, τα οποία χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία με την ονομασία Ni-Raney. Πάνω σε αυτή την εργασία βασίζεται και η παρούσα διπλωματική.

1.2.3.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα καταλυτών SHS

Οι καταλύτες SHS έχουν μερικά πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες:

- Επειδή δεν βασίζονται σε επιστρώσεις επάνω σε κάποιο υπόστρωμα, όπως π.χ. Pd σε κεραμικό κυψελικής μορφής, έχουν πολύ μεγαλύτερη μηχανική αντοχή. Σε περιπτώσεις οχημάτων, αυτό τους δίνει μεγαλύτερη αντοχή και διάρκεια
- Είναι γνωστό ότι οι τριοδικοί καταλύτες Pd-κεραμικού μπορούν να απενεργοποιηθούν από την επαφή με άκαφτο καύσιμο, κάτι που δεν ισχύει για καταλύτες SHS.
- Λόγω του πολύ μικρότερου κόστους παραγωγής, οι καταλύτες SHS είναι πολύ φθηνότεροι από τους συμβατικούς καταλύτες.
- Η μικροδομή του καταλύτη συχνά περιέχει μεγάλα ποσοστά πορώδους, κάτι που είναι πολύ σημαντικό για τα καταλυτικά υλικά, καθώς αυξάνει την ειδική επιφάνεια που γίνονται οι καταλυτικές δράσεις.
- Οι ατέλειες τις οποίες δημιουργεί ο υψηλός ρυθμός καύσης που παρέχει το κύμα καύσης της μεθόδου SHS είναι καταλυτικές για τη χρήση του προϊόντος SHS ως καταλύτη.

Από την άλλη μεριά, οι καταλύτες SHS παρέχουν πολύ περιορισμένο έλεγχο της διεργασίας παραγωγής τους. Αυτό συμβαίνει καθώς οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών γίνονται πολύ γρήγορα και η υψηλή θερμοκρασία λόγω του κύματος καύσης κρατάει για πολύ μικρό χρονικό διάστημα.

1.3 Σκοπός της εργασίας

Με βάση όσα αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος γίνεται φανερό ότι η μέθοδος SHS παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα για δημιουργία καταλυτικών υλικών, από τις ατέλειες της δομής των παραγόμενων υλικών που οδηγεί σε πολλά ενεργά κέντρα, μέχρι την οικονομικότητα της μεθόδου, η οποία χρησιμοποιεί συμβατικά μηχανήματα και ελάχιστη ενέργεια.

Κατά συνέπεια, σκοπός της εργασίας αυτής είναι η παρασκευή, με τη μέθοδο της αυτοπροωθούμενης σύνθεσης υψηλών θερμοκρασιών, υλικών για χρήση ως καταλύτες με βάση το Ni και το Al και με πρόσθετο Mo και στη συνέχεια ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους προκειμένου να διαπιστωθεί αν τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες σε βιομηχανικές εφαρμογές υδρογόνωσης, αλλά και σε εμπορικό επίπεδο.

Συγκεκριμένα έγινε μελέτη δύο συστημάτων, των Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ και Al-Ni-Mo και η έρευνα επικεντρώθηκε στην επίδραση της αρχικής σύστασης του κάθε συστήματος στη δομή και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των προϊόντων.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κατά τη διπλωματική αυτή εργασία μελετήθηκαν τα συστήματα Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ και Al-Ni-Mo. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

1. Παρασκευή των καταλυτών με τη μέθοδο SHS για διαφορετικές τιμές αρχικής σύστασης αντιδρώντων
2. Μελέτη της αντοχής σε θλίψη των προϊόντων
3. Μελέτη της χημικής σύστασης των προϊόντων με τη μέθοδο περίθλασης ακτινών X (XRD)
4. Μελέτη της δομής και της μορφολογίας των προϊόντων με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)
5. Μελέτη της μικροδομής των προϊόντων με ποροσιμετρία υδραργύρου
6. Χημική προσβολή (leaching)
7. Μελέτη της μικροδομής των προϊόντων μετά τη χημική προσβολή με ποροσιμετρία αζώτου

2.1 Παρασκευή των καταλυτών

Η παρασκευή των καταλυτών έγινε με τη μέθοδο της αυτοπροωθούμενης σύνθεσης υψηλών θερμοκρασιών (SHS). Τα στάδια της παρασκευής ήταν τα εξής:

- α. Ζύγιση των απαιτούμενων ποσοτήτων των αντιδραστηρίων
- β. Ανάμειξη και λειοτρίβιση των αντιδραστηρίων
- γ. Συμπύεση του μείγματος για παρασκευή κυλινδρικών δοκιμίων
- δ. Έναρξη της αντίδρασης
- ε. Καύση
- στ. Διαμόρφωση τελικών δειγμάτων

2.1.1 Πρώτες ύλες

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα: Al, Al₂O₃, Ni, NiO, Mo και MoO₃. Τα χαρακτηριστικά του Al και του Al₂O₃ και οι λεπτομέρειες των αντιδραστηρίων αυτών φαίνονται στον πίνακα 2.1. Τα χαρακτηριστικά των υπόλοιπων αντιδραστηρίων δεν είναι διαθέσιμα, καθώς περιγράφονταν από την εταιρία ως βιομηχανικές σκόνες ειδικών προδιαγραφών.

Αντιδραστήριο	Al	Al ₂ O ₃	
Εταιρία	ALPOCO	RIEDEL DE HAEN AG	
Ατομικό/μοριακό βάρος	26,98	101,96	
Κοκκομετρία	100/D	-	
Καθαρότητα	99,70%	99,21%	
Προσμίξεις	-	Na ₂ O	0,3%
		Fe	0,03%
		Pb	0,005%
		Cl	0,005%
		SiO ₂	0,05%
		SO ₄	0,1%

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά των αντιδραστηρίων Al, Al₂O₃

Η ζύγιση των αντιδραστηρίων έγινε σε ζυγό ακριβείας δύο δεκαδικών ψηφίων (Mettler) και τα αντιδραστήρια ζυγίζονταν σε τέτοιες ποσότητες ώστε το συνολικό βάρος κάθε δείγματος να είναι 5gr.

2.1.2 Ανάμειξη και λειοτριβίση των αντιδραστηρίων

Μετά τη ζύγισή τους, τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε κατάλληλο ιγδίο όπου αναμείχθηκαν και λειοτριβήθηκαν ώστε να προκύψει ένα πλήρως ομογενοποιημένο μείγμα, έτσι ώστε να γίνει ομοιόμορφα η αντίδραση σε όλο τον όγκο του δείγματος και να μην υπάρχουν ανωμαλίες μετά το πέρας της στο τελικό προϊόν.

2.1.3 Συμπίεση και μορφοποίηση των δοκιμίων

Μετά την ομογενοποίησή του, κάθε μείγμα εισήχθη με χρήση σπαθίδος σε μεταλλική μήτρα κυλινδρικού σχήματος και συμπιέστηκε με χρήση κατάλληλης πρέσας (Powerteam No C256C). Η διάμετρος των μεταλλικών μητρών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1cm. Η συμπίεση ήταν ψυχρή και μονοαξονική και με πίεση 2bar. Κατά τη διάρκεια της συμπίεσης, όταν η πίεση έφτανε τα 2bar, η μήτρα δονούταν, έτσι ώστε να είναι ομοιόμορφη η συμπίεση, μέχρι η πίεση να μην πέφτει κατά τη δόνηση. Αν μετά το πέρας της συμπίεσης το κυλινδρικό δοκίμιο δε διατηρούσε τη μορφή του επανασυμπιεζόταν, σε μεγαλύτερη πίεση αυτή τη φορά.

2.1.4 Έναρξη της αντίδρασης

Η έναρξη της αντίδρασης έγινε με τη μέθοδο του αυτοπροωθούμενου κύματος καύσης. Το δείγμα, υπό μορφή κυλίνδρου και υποστηριζόμενο πάνω σε πυρίμαχο υλικό επικαλυμμένο με Al_2O_3 ώστε να αποφευχθεί η περίπτωση της συγκόλλησης του δείγματος με τη βάση, εισήχθη με τη χρήση λαβίδας σε φούρνο (της εταιρίας K. Μπόνης, τύπου A30, Εικόνα 2.1). Τα δείγματα της σειράς Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ τοποθετήθηκαν στο φούρνο σε θερμοκρασίες 900°C και 950°C και τα δείγματα της σειράς Al-Ni-Mo σε θερμοκρασία φούρνου 700°C. Η θερμοκρασία διαδραμάτιζε σημαντικό ρόλο καθώς χαμηλότερη θερμοκρασία θα οδηγούσε σε μη έναρξη της αντίδρασης SHS, καθώς δε θα πρόσφερε την απαραίτητη ενέργεια στο δείγμα, ενώ υψηλότερη θερμοκρασία θα οδηγούσε σε έκρηξη ή τήξη του δείγματος γιατί θα πρόσφερε περισσότερη ενέργεια από αυτή που θα χρειαζόταν.



Εικόνα 2.1: Φούρνος της εταιρίας Μπόνης τύπου A30

Τα δείγματα, αμέσως μετά την τοποθέτησή τους εντός του κλιβάνου θερμαίνονταν για 1 λεπτό στην περίπτωση που η αντίδραση ξεκινούσε χωρίς τη βοήθεια εξωτερικής πηγής θερμότητας. Μετά το πρώτο λεπτό, και αφού δεν είχε ξεκινήσει η αντίδραση, τοποθετούνταν επάνω στο δοκίμιο μικρή ποσότητα σκόνης μαγνησίου, η οποία αναφλεγόταν στιγμιαία και έπαιζε το ρόλο της εξωτερικής πηγής θερμότητας.

2.1.5 Καύση

Η διαδικασία της καύσης παρατηρήθηκε διαμέσου οπής στο κέντρο της πόρτας του φούρνου, καθώς και από το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης έβγαινε καπνός από οπή εν είδη εξαερισμού στο πάνω μέρος του κλιβάνου. Σε μερικά δείγματα η καύση έγινε κανονικά υπό μορφή κύματος SHS, σε άλλα έγινε ταυτόχρονη καύση σε όλο τον όγκο του δείγματος, σε άλλα προκλήθηκε έκρηξη λόγω του υψηλού θερμικού περιεχομένου, ενώ κάποια άλλα δεν αντέδρασαν καθόλου.

2.1.6 Διαμόρφωση τελικών δειγμάτων

Μετά την καύση τα δείγματα αφέθηκαν να ψυχθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την ψύξη τους, καθαρίστηκαν από το Al_2O_3 που τα περιέβαλλε (το είχαμε βάλει στην πυρίμαχη βάση για να μην κολλήσουν πάνω της κατά την καύση) με χρήση νυστεριού και πινέλου. Στη συνέχεια λειάνθηκαν οι βάσεις και οι κορυφές τους έτσι ώστε να είναι παράλληλες και το δοκίμιο να έχει τη μορφή κυλίνδρου και πάλι μετά την καύση.

2.1.7 Ξήρανση

Μετά τη λείανσή τους, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήριο, όπου πραγματοποιήθηκε η διαδικασία ξήρανσης. Η θερμοκρασία του ξηραντηρίου ήταν $100^{\circ}C$ έτσι ώστε να επιτευχθεί ολική απομάκρυνση του νερού από τους πόρους του υλικού και τα δείγματα παρέμειναν στο ξηραντήριο για μία ημέρα έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ομοιόμορφη ξήρανση.

Στη συνέχεια, με παχύμετρο ακρίβειας 2 δεκαδικών ψηφίων, μετρήθηκαν οι διαστάσεις των δειγμάτων. Επίσης μετρήθηκε το βάρος τους σε ζυγό ακρίβειας 2 δεκαδικών ψηφίων, αφού πρώτα αφέθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να εξισοροποιηθεί η θερμοκρασία τους με αυτή του περιβάλλοντος.

2.1.8 Συστάσεις των δειγμάτων που διερευνήθηκαν

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν περιείχαν μείγμα των πρώτων υλών. Παρασκευάστηκαν δύο σειρές δειγμάτων. Η πρώτη σειρά περιείχε σκόνη αλουμινίου (Al), οξείδιο του νικελίου (NiO), οξείδιο του μολυβδαινίου (MoO₃) και οξείδιο του αλουμινίου (Al₂O₃). Η δεύτερη σειρά περιείχε σκόνη αλουμινίου (Al), σκόνη νικελίου (Ni) και σκόνη μολυβδαινίου (Mo). Παρασκευάστηκαν δείγματα διαφόρων συστάσεων και σε διάφορες θερμοκρασίες, οι οποίες φαίνονται στους Πίνακες 2.2 και 2.3.

Σύστημα Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃						
A/A δείγματος	Σύσταση (%)				D (cm)	T (°C)
	Al	NiO	MoO₃	Al₂O₃		
SHS-N01	16	10	20	54	2	900
SHS-N02	28	10	20	42	1	900
SHS-N03	45	10	20	25	1	900
SHS-N04	60	10	20	10	1	900
SHS-N05	60	20	0	20	2	900
SHS-N06	60	19	1	20	2	900
SHS-N07	60	15	5	20	2	900
SHS-N08	60	10	10	20	2	900
SHS-N09	50	10	20	20	1	900
SHS-N05B	60	20	0	20	1	900

SHS-N07B	60	15	5	20	1	900
SHS-N08B	60	10	10	20	1	900
SHS-N05C	60	20	0	20	1	950
SHS-N06C	60	19	1	20	1	950
SHS-N07C	60	15	5	20	1	950
SHS-N08C	60	10	10	20	1	950

Πίνακας 2.2: Συστάσεις των δειγμάτων του συστήματος Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ που διερευνήθηκαν

Σύστημα Al-Ni-Mo					
A/A δειγματος	Σύσταση (%)			D (cm)	T (°C)
	Al	Ni	Mo		
SHS-N11	22,5	77,5	0,0	1	700
SHS-N12	22,5	75,5	2,0	1	700
SHS-N13	22,5	72,5	5,0	1	700
SHS-N14	22,5	67,5	10,0	1	700
SHS-N15	31,4	68,6	0,0	1	700
SHS-N16	31,4	66,6	2,0	1	700

SHS-N17	31,4	63,6	5,0	1	700
SHS-N18	31,4	58,6	10,0	1	700
SHS-N19	60,0	40,0	0,0	1	700
SHS-N20	60,0	38,0	2,0	1	700
SHS-N21	60,0	35,0	5,0	1	700
SHS-N22	60,0	30,0	10,0	1	700
SHS-N23	40,7	59,3	0,0	1	700
SHS-N24	40,7	57,3	2,0	1	700
SHS-N25	40,7	54,3	5,0	1	700
SHS-N26	40,7	49,3	10,0	1	700

Πίνακας 2.3: Συστάσεις των δειγμάτων του συστήματος Al-Ni-Mo που διερευνήθηκαν

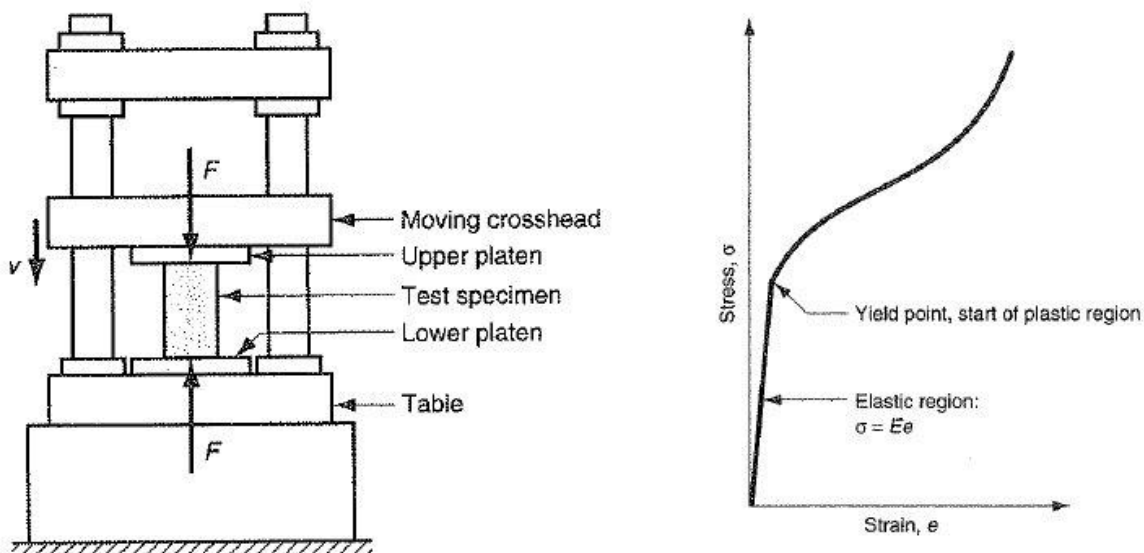
2.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των δειγμάτων

2.2.1 Δοκιμή αντοχής σε θλίψη

2.2.1.1 Αρχή λειτουργίας του οργάνου

Η αντοχή σε θλίψη είναι το χαρακτηριστικό εκείνο ενός υλικού που του επιτρέπει να αντέχει άμεση αξονική δύναμη πίεσης. Όταν ένα υλικό φτάσει στο όριο της θλιπτικής του αντοχής, τότε συνθλίβεται. Σε μικροσκοπικό επίπεδο, οι κόκκοι αναγκάζονται κατά τη συμπίεση να πλησιάσουν ο ένας τον άλλον. Λόγω της δυσκολίας συμπίεσης και της ελαστικότητας των υλικών, δημιουργούνται τάσεις σε ολόκληρο το υλικό που αντιστέκονται στη συμπίεση. [26]

Η αντοχή σε θλίψη μετριέται συνήθως πειραματικά με δοκιμές θλίψης δοκιμίου κυλινδρικής μορφής, το οποίο τοποθετείται ανάμεσα σε δύο πλάκες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1(αριστερά). Κατά τη δοκιμή, το δοκίμιο μικραίνει και διαπλατύνεται, οδηγώντας σε «βαρελοποίηση» του δοκιμίου. Για όλκιμα υλικά, το όργανο κατά τη διάρκεια της δοκιμής σχηματίζει την καμπύλη αντοχής σε θλίψη, η οποία είναι παρόμοια με αυτή του Σχήματος 2.1(δεξιά). [27]



Σχήμα 2.1: (αριστερά) Δοκιμή της αντοχής σε θλίψη ενός δοκιμίου (δεξιά) Τυπική καμπύλη αντοχής σε θλίψη

Παρατηρούμε ότι στο διάγραμμα αυτό υπάρχει μία γραμμική περιοχή όπου το υλικό υπακούει στο νόμο του Hooke, και στην περιοχή αυτή έχουμε:

$$\sigma = E \cdot e$$

όπου το E αντιστοιχεί στο μέτρο του Young για συμπίεση. Η γραμμική περιοχή τελειώνει στο σημείο κάμψης και μετά από αυτό το υλικό υπόκειται πλαστική παραμόρφωση, και δε θα επιστρέψει στην αρχική του μορφή μετά το πέρας της δοκιμής. [27]

Η αξονική τάση δίνεται από την παρακάτω εξίσωση, όπου F είναι το επιβαλλόμενο φορτίο μετρημένο σε N και A_0 η επιφάνεια μετρημένη σε m^2 . [27]

$$\sigma_e = \frac{F}{A_0}$$

Ο ορισμός της μηχανικής τάσης είναι ο ακόλουθος, όπου έχουμε h_0 [mm] το αρχικό ύψος του δοκιμίου και h [mm] το ύψος του δοκιμίου σε κάποια στιγμή κατά τη διάρκεια της θλιπτικής αντοχής. Λόγω του ότι το ύψος του δοκιμίου ελαττώνεται κατά τη δοκιμή, η μηχανική τάση e θα έχει αρνητική τιμή. Το αρνητικό πρόσημο συνήθως αγνοείται όταν εκφράζεται θλιπτική αντοχή. [27]

$$e = \frac{h - h_0}{h_0}$$

2.2.1.2 Προετοιμασία δείγματος

Κάθε δείγμα επεξεργαζόταν σε τροχό κοπής και στη συνέχεια λειανόταν σε υδραυλικό τριβείο/λειαντήρα μέχρις ότου αφού μετρώντας με το παχύμετρο τις άκρες τις κυκλικής επιφάνειας του κυλινδρικού δείγματος να μην υπάρχει διαφορά, δηλαδή οι επιφάνειες να είναι τελείως παράλληλες. Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετούταν στο δειγματοφορέα του οργάνου Instron 1026 (Εικόνα 2.2) που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές αντοχής σε θλίψη.



Εικόνα 2.2: Το όργανο μέτρησης θλιπτικής αντοχής Instron 1026

Αμέσως μετά, αφού συμπληρώνονταν όλες οι απαραίτητες πληροφορίες σχετικά με το δείγμα και αφού ρυθμιζόταν κατάλληλα το όργανο, ξεκινούσε η δοκιμή αντοχής σε θλίψη. Το πέρας της δοκιμής σηματοδοτούσε η θραύση του δείγματος. Μετά από κάθε θλιπτική δοκιμή, τα αποτελέσματα αποθηκεύονταν σε αρχείο του υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος στο όργανο. Βάσει των αποτελεσμάτων αυτών μελετήθηκε και συγκρίθηκε η αντοχή σε θλίψη δειγμάτων διαφορετικής σύνθεσης και στοιχειομετρικής αναλογίας.

2.2.2 Ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD)

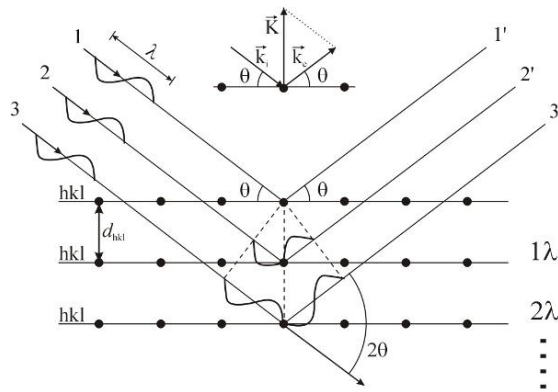
2.2.2.1 Αρχή λειτουργίας του οργάνου

Η ανάλυση με περίθλαση ακτινών X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη (3D) διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό. [28] Από την αξιοποίηση του φαινομένου της περίθλασης είναι δυνατή η ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής και των αποστάσεων των ατομικών επιπέδων των στερεών. [26]

Με την XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας πχ. Η διαπίστωση ότι ένα υλικό αποτελείται από άνθρακα δεν είναι ικανή για να συμπεράνει κάποιος ότι πρόκειται για γραφίτη ή διαμάντι ή ένα μείγμα τους. Η κρυσταλλική διάταξη των ατόμων του άνθρακα, που προκύπτει από μετρήσεις XRD, προσδιορίζει τις ιδιότητες του υλικού. [28]

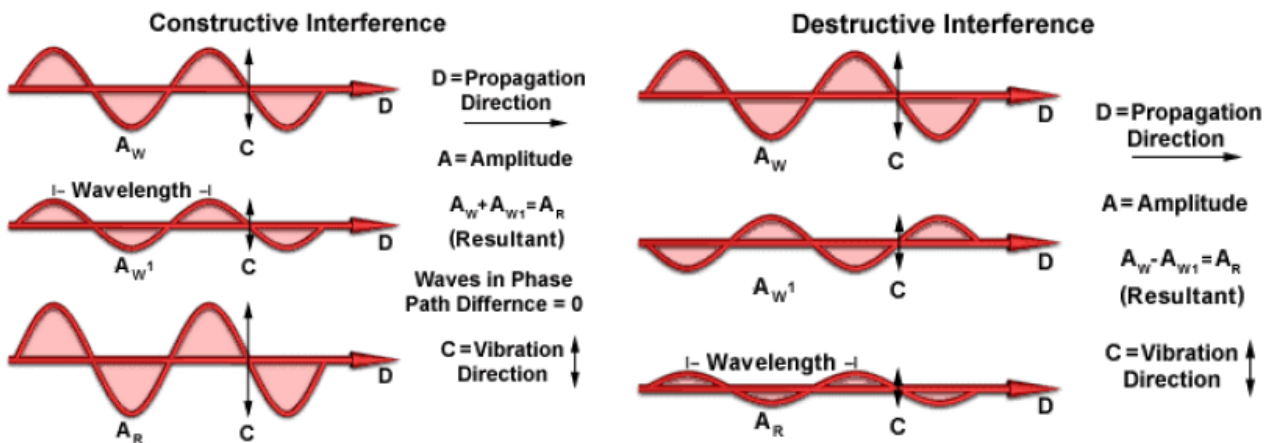
Η ανάλυση με περίθλαση ακτινών X χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς για τη διαπίστωση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, όπως και για τη μετατροπή τους σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, για τη διευκρίνηση της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, πχ. στεροειδών, βιταμινών, αντιβιοτικών, για τη μελέτη της κατανομής βάθους υμενίων και γενικά για το σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών. [28]

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας και έχουν μικρά μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,1 - 10 Å, συγκρίσιμα με τις αποστάσεις των ατόμων στα στερεά. [29] Όταν μία δέσμη ακτινών X διεισδύσει στα στερεά θα σκεδαστεί από τα ηλεκτρόνια των ατόμων και των ιόντων που θα βρεθούν στην πορεία της όπως φαίνεται στο σχήμα. Όταν ένα κύμα συναντήσει μια σειρά από διατεταγμένα εμπόδια, περιθλάται με την προϋπόθεση ότι τα εμπόδια σκεδάζουν το κύμα και οι αποστάσεις μεταξύ τους είναι συγκρίσιμες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Η περίθλαση είναι το αποτέλεσμα μιας σχέσης μεταξύ των φάσεων δύο ή περισσότερων κυμάτων, τα οποία έχουν σκεδαστεί από τα εμπόδια. [26]



Σχήμα 2.2: Περίθλαση ακτινών X σε ατομικό επίπεδο

Η σχέση των φάσεων μεταξύ των κυμάτων είναι σημαντική και εξαρτάται από τη διαφορά στα μήκη της διαδρομής. Μια ακραία περίπτωση είναι η διαφορά των μηκών της διαδρομής να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Τα σκεδαζόμενα κύματα που προκύπτουν από την παρεμβολή των εμποδίων εξακολουθούν να είναι σε συμφωνία φάσης, με αποτέλεσμα να ενισχύονται αμοιβαία, μέσω ενισχυτικής συμβολής. (Σχήμα 2.3α) Αυτή είναι μία ακραία περίπτωση του φαινομένου της περίθλασης, όπου η περιθλώμενη ακτίνα αποτελείται από μεγάλο αριθμό περιθλώμενων κυμάτων, τα οποία αμοιβαία ενισχύονται. Άλλη ακραία περίπτωση είναι όταν η διαφορά των μηκών διαδρομής είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μισού του μήκους κύματος, τότε τα κύματα είναι σε αντίθετη φάση και αλληλοαναιρούνται. (Σχήμα 2.3β) Εκτός από τις δύο αυτές ακραίες περιπτώσεις, για ενδιάμεσες σχέσεις φάσεων υπάρχει μερική ενίσχυση. [26]



Σχήμα 2.3: (αριστερά) Συμφωνία φάσης – ενισχυτική συμβολή,

(δεξιά) Ασυμφωνία φάσης - αλληλοαναιρέση

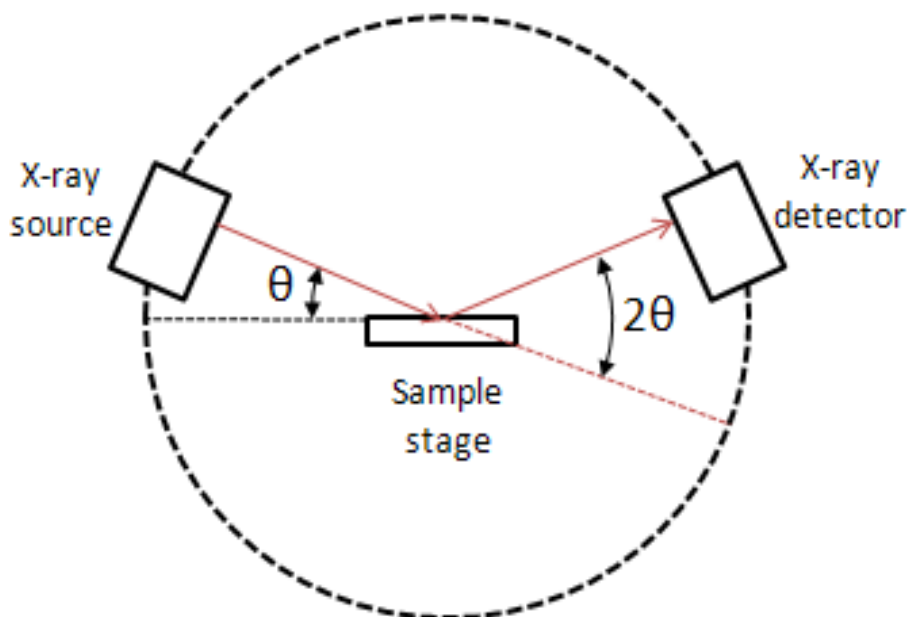
Η μέθοδος XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης (ανακαλύφθηκε το 1912 από τον von Laue) μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων,

μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με το νόμο του Bragg (1912). [28] Ο ακέραιος n ονομάζεται τάξη ανάκλασης και μπορεί να είναι οποιοσδήποτε ακέραιος, αρκεί το ημίτονό του να είναι μικρότερο της μονάδας.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της περιθλώμενης ακτινοβολίας γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης. [28] Η περίθλαση ακτίνων X επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού των μοναδιαίων κρυστάλλων, τον προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας και της γεωμετρίας της και την τοποθέτηση των ατόμων εντός της, καθώς και εξακρίβωση του μεγέθους των κρυστάλλων. [26]

2.2.2.2 Διάταξη οργάνου



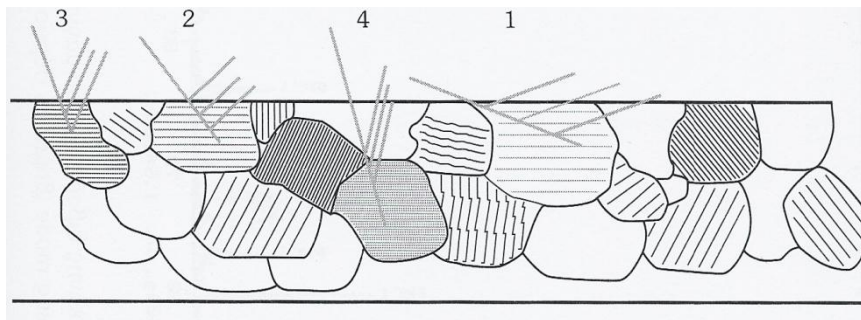
Σχήμα 2.4: Απεικόνιση των βασικών τμημάτων περιθλασόμετρου ακτίνων X

Το περιθλασόμετρο αποτελείται από την πηγή ακτίνων X, τον ανιχνευτή, τον φορέα του δείγματος, και τον μονοχρωμάτορα (Σχήμα 2.4). Η πηγή ακτίνων X χρησιμοποιεί καθοδική λυχνία με κάθοδο από Cu, Co, Fe, Cr, κλπ. Η άνοδος συνήθως είναι νήμα από βολφράμιο (W). Προκειμένου η ακτινοβολία να είναι αυστηρά μονοχρωματική, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος. Ο ανιχνευτής, ο οποίος είναι τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης ακτινοβολίας, είναι μετρητής σπινθήρων

και συνίσταται από ένα κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με θάλλιο. Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μία περιοχή και η σχέση των γωνιακών ταχυτήτων είναι 1:2, δηλαδή όταν το δείγμα βρίσκεται στη θέση θ , ο ανιχνευτής βρίσκεται στη θέση 2θ . Το εκπεμπόμενο από τον ανιχνευτή και φωτοπολλαπλασιαστή σήμα καταγράφεται με επιλεγμένο τρόπο καταγραφής. Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή και τα μετρούμενα φάσματα αναλύονται, λαμβάνοντας υπόψη και τις βάσεις δεδομένων που έχουν συγκροτηθεί. [26]

2.2.2.3 Προετοιμασία δειγμάτων

Κατά την προετοιμασία των δειγμάτων πρέπει να λαμβάνονται υπόψη διάφοροι παράγοντες, όπως η κοκκομετρία του υλικού, το πάχος του δείγματος, ο αυτοπροσανατολισμός των κρυστάλλων και το κατά πόσο η επιφάνειά του είναι επίπεδη.



Σχήμα 2.5: Περίθλαση ακτινών X σε μικροκρυσταλλίτες

Η πρώτη σειρά δειγμάτων λειοτριβήθηκε σε ιγδίο μέχρις ότου τα δείγματα να μετατραπούν σε λεπτή ομοιογενή σκόνη (κοκκομετρία κάτω από $25\mu\text{m}$) έτσι ώστε όταν η δέσμη ακτινών X διέλθει μέσω του δείγματος, ένας σημαντικός αριθμός των κρυσταλλιτών να είναι προσανατολισμένος και να ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg (Σχήμα 2.5). [28] Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μέρος των δειγμάτων που είχαν χρησιμοποιηθεί στις μετρήσεις αντοχής θλίψης.

Η δεύτερη σειρά δειγμάτων, της οποίας τα δείγματα ήταν μεταλλικής φύσης και δεν κατέστη δυνατό να γίνουν μετρήσεις αντοχής θλίψης λόγω της σκληρότητάς τους, αλλά ούτε κατέστη δυνατό τα δείγματα να λειοτριβηθούν σε μηχανικό μύλο, κόπηκαν σε τροχό σε φλοίδες πάχους λίγων χιλιοστών ώστε να καταστεί δυνατή η αναγνώρισή τους με τη μέθοδο XRD. Ειδικά σε ένα δείγμα που παρατηρήθηκε ιδιαίτερο σχήμα μετά τη μέθοδο SHS, κοπήκανε στον τροχό περισσότερες από μία φλοίδες για να παρατηρηθεί τυχόν αλλαγή της σύστασης σε σχέση με τη μορφολογία του. Στη συνέχεια, τα δείγματα αυτά λειάνθηκαν από την πλευρά που θα μετρούνταν στο XRD.

Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικό δειγματοφορέα (διαφορετικός για τα δείγματα σε σκόνη και διαφορετικός για τα στερεά δείγματα) λαμβάνοντας υπόψη

το πάχος και να είναι η επιφάνεια επίπεδη, καθώς πιθανές αποκλίσεις από αυτούς του παράγοντες οδηγούν σε πλάτεμα και μετατόπιση των κορυφών στο φάσμα της ένωσης. [28]

Έπειτα έγινε εισαγωγή του ειδικού δειγματοφορέα στο γωνιόμετρο και ρυθμίστηκαν οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου έτσι ώστε να δώσει μετρήσεις με ρυθμό 0,03°/3sec για τιμές 2θ από 5 έως 100°, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda=1,54056$ nm (πηγή Cu). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Siemens D 500.

Η παραγωγή και επεξεργασία των φασμάτων έγινε με χρήση H/Y, ενώ η αξιολόγηση και ταυτοποίησή τους έγιναν μέσω της βάσης δεδομένων του ICCD (International Center for Diffraction Data).

2.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

2.2.3.1 Αρχή της μεθόδου

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope). [30]

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια, καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων

επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. [30]

Για μη αγώγιμα δείγματα, όπως τα κεραμικά, έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές τεχνικές για τη λήψη απεικονίσεων SEM, καθότι παρατηρείται συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα. Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγώγιμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης. Η τεχνική που χρησιμοποιείται για να καταστεί εφικτή η αγωγιμότητα του δείγματος είναι η επικάλυψη του δείγματος με λεπτό μεταλλικό φιλμ, με επιμετάλλωση ή εξάχνωση μετάλλου υπό κενό.

Όταν η ακτίνα ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα, μπορούμε να έχουμε δύο διαφορετικά είδη σκέδασης, την ελαστική σκέδαση και τη μη ελαστική.

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν 50 ~ 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered electrons, BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα. [30]

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. (Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή). Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. [30]

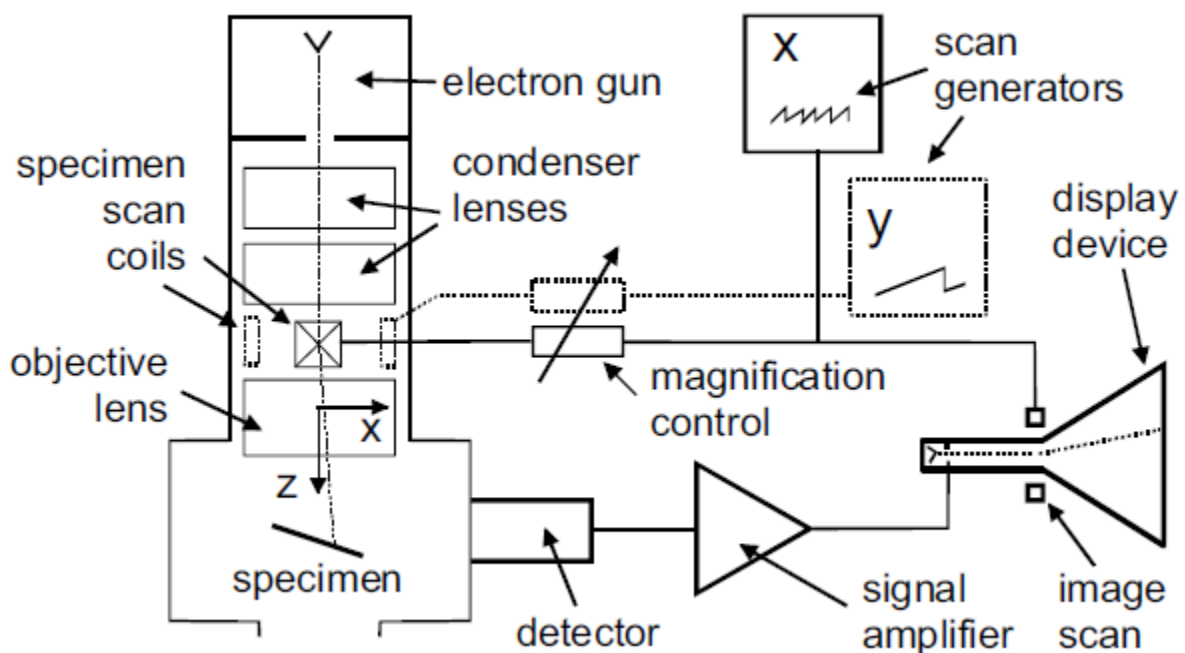
Το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεισδυσης, παρέχοντας έτσι πληροφορίες για τη μορφολογία και την τοπογραφία των επιφανειών των δειγμάτων, οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση της συμπεριφοράς τους. Επομένως, η χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης είναι το πρώτο βήμα για τη μελέτη των ιδιοτήτων της επιφάνειας ενός στερεού.

2.2.3.2 Διάταξη οργάνου

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- 1) Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- 3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.



Σχήμα 2.6: Απεικόνιση των βασικών τμημάτων του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

2.2.3.3 Προετοιμασία των δειγμάτων

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία των δειγμάτων ήταν διαφορετική για τις δύο σειρές που παράχθηκαν.

Για τη σειρά Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ ελήφθησαν τμήματα που είχαν χρησιμοποιηθεί στις μετρήσεις αντοχής σε θλίψη, έτσι ώστε οι προς εξέταση επιφάνειες να είναι αγνές, χωρίς την παρουσία εξωτερικών μολυντών. Στη συνέχεια, τα τμήματα αυτά, αφού τοποθετήθηκαν σε ειδικούς δειγματοφορείς με ειδική αγώγιμη κόλλα, μεταφέρθηκαν στη συσκευή επικάλυψης Polaron E5100 Sputter Coater, όπου επικαλύφθηκαν με λεπτό χρώμα χρυσού της τάξης των nm, σε κατάσταση υποπίεσης. Η επικάλυψη έγινε ώστε να καταστούν τα δείγματα αγωγιμα και έτσι να αποφευχθούν φαινόμενα συσσώρευσης ηλεκτρικού φορτίου και θερμικής αποσύνθεσης στην επιφάνειά τους, κάτι που θα οδηγούσε σε προβλήματα στην απεικόνιση της δομής τους.

Για τη σειρά Al-Ni-Mo, η οποία από την αρχή φαινόταν πιο πολύ μεταλλική απ' ότι κεραμική δεν ακολουθήθηκε η διαδικασία της επικάλυψης με χρυσό, καθώς εκτιμήθηκε ότι ήταν αρκετά αγωγιμα από μόνα τους ώστε να μην υπάρχουν προβλήματα στην απεικόνιση της δομής τους. Αυτό παρατηρήθηκε ότι ήταν αληθές καθώς η μέθοδος έδωσε αποτελέσματα σωστά χωρίς πολύ φωτεινές ή πολύ σκοτεινές περιοχές.

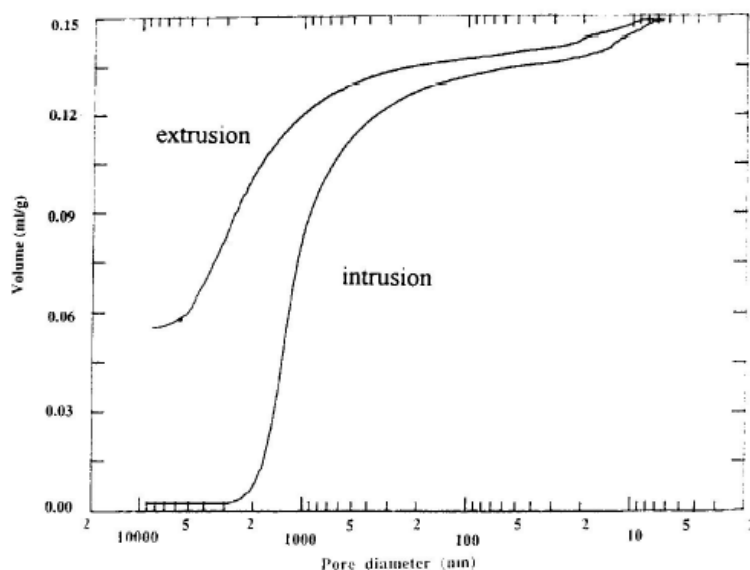
Στη συνέχεια, και οι δύο σειρές τοποθετήθηκαν στο SEM Quanta Inspect και ελήφθησαν οι απεικονίσεις τους για διάφορες μεγεθύνσεις έτσι ώστε να γίνει αποτίμηση της μορφολογίας και της κρυσταλλικής δομής τους.

2.2.4 Ποροσιμετρία υδραργύρου

2.2.4.1 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου

Η ποροσιμετρία υδραργύρου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεθόδους εκτίμησης και ανάλυσης της μικροδομής των πορώδων υλικών και προσδιορισμού του πορώδους τους. Συνίσταται στην εφαρμογή μιας πειραματικής τεχνικής και σε μια μέθοδο ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων. Η πειραματική τεχνική βασίζεται στη βαθμιαία εισδυσση υδραργύρου (μη διαβρέχων υγρό) σε ένα πορώδες υλικό εκκενωμένο από αέρα, με αύξηση της εσωτερικής πίεσης και στην απομάκρυνση του υδραργύρου καθώς η πίεση ελαττώνεται. Συγκεκριμένα, επειδή ο υδράργυρος αποτελεί μη διαβρέχων υγρό για το σύνολο σχεδόν των υλικών, απαιτεί την επιβολή πίεσης για να εισδύσει στους πόρους ενός εκκενωμένου από αέρα πορώδους υλικού. Καθώς η εξωτερική πίεση αυξάνεται, ο υδράργυρος προοδευτικά

εισβάλλει και στους μικρότερους πόρους, με την προϋπόθεση ότι όταν επιβληθεί μια αρκετά μεγάλη πίεση, το πορώδες δείγμα θα κορεστεί με υδράργυρο. Καθώς η διαβρέχουσα φάση είναι αέρας πολύ χαμηλής πίεσης (κενό) με ατμούς υδραργύρου, δεν παρουσιάζεται καμία αντίσταση στην είσδυση υδραργύρου. Στη συνέχεια, καθώς η εξωτερικά εφαρμοζόμενη πίεση ελαττώνεται, ο υδράργυρος απομακρύνεται προοδευτικά, μέχρις ότου σε μια χαμηλή πίεση διακοπεί η συνέχεια του υδραργύρου και ένα ποσοστό του μείνει παγιδευμένο μέσα στην πορώδη δομή. Στη συνέχεια μπορεί να ακολουθήσει ξανά αύξηση της πίεσης και επανείσδυση του υδραργύρου στους πόρους που είχαν αδειάσει πριν (ενεργό πορώδες). Τυπικές καμπύλες είσδυσης – απομάκρυνσης υδραργύρου φαίνονται στο σχήμα 2.7. [31]

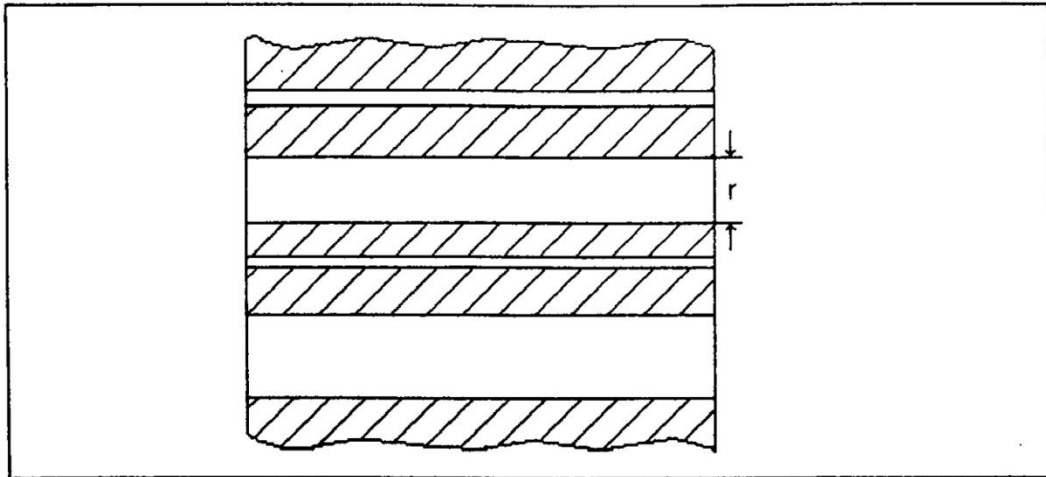


Σχήμα 2.7: Τυπικές καμπύλες είσδυσης (*intrusion*) και απομάκρυνσης (*extrusion*) υδραργύρου

Τα βιομηχανικά ποροσίμετρα υδραργύρου παρέχουν τη δυνατότητα είτε βηματικής (*step*) είτε συνεχούς (*scan*) μεταβολής της πίεσης. Στη βηματική ποροσιμετρία, η πίεση μεταβάλλεται με ένα όχι αναγκαία σταθερό βήμα και το σύστημα αφήνεται για αρκετό χρονικό διάστημα για να έρθει σε κατάσταση τριχοειδούς ισορροπίας, έτσι ώστε να μην παρατηρούνται μεταβολές του όγκου. Στη συνεχή ποροσιμετρία η πίεση μεταβάλλεται συνεχώς με ένα σταθερό ρυθμό και μετρήσεις της πίεσης κορεσμού λαμβάνονται ταυτόχρονα, ενώ συνεχίζεται η διαδικασία. Σ' αυτήν την περίπτωση, είναι πιθανό η μορφή των καμπυλών είσδυσης – απομάκρυνσης του υδραργύρου (τριχοειδείς καμπύλες) να επηρεάζεται από δυναμικά φαινόμενα, που σχετίζονται με τη χρονική εξέλιξη της κίνησης των διεπιφανειών, καθώς και από φαινόμενα θερμικής διαστολής του υδραργύρου. [31]

Αναφορικά με τη μέθοδο ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων, από τις καμπύλες είσδυσης – απομάκρυνσης υδραργύρου παρέχονται πληροφορίες σχετικά με την πορώδη δομή του υλικού. Αναπόφευκτα, κάθε θεωρητική μέθοδος που σα στόχο έχει την απόκτηση της κατανομής των πόρων ως προς το μέγεθός τους, με βάση τις

καμπύλες αυτές, στηρίζεται σε υποθέσεις που αφορούν τα σχήματα των πόρων και τον τρόπο αλληλοσύνδεσής τους. Η συμβατική μέθοδος ανάλυσης βασίζεται στο κυλινδρικό μοντέλο (σχήμα 2.8) και χρησιμοποιείται ευρύτατα ακόμα και σήμερα, παρά το γεγονός ότι τα αποτελέσματα γενικά δεν είναι αξιόπιστα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο προσεγγιστικά ή συγκριτικά. [31]

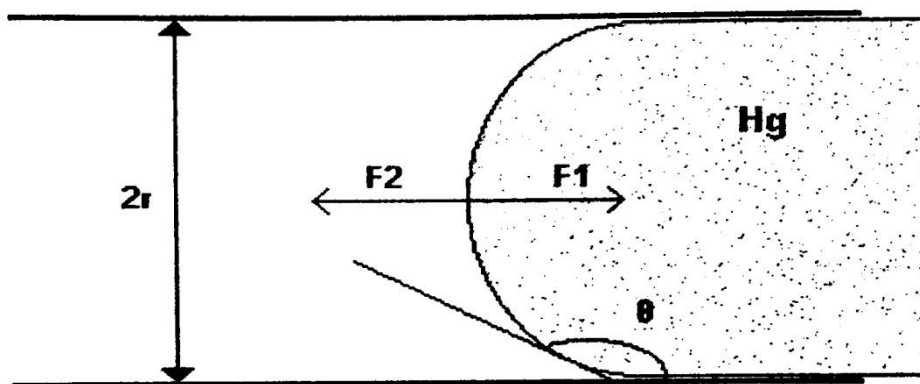


Σχήμα 2.8: Μοντέλο δέσμης παράλληλων κυλινδρικών πόρων, που χρησιμοποιείται για την ανάλυση δεδομένων ποροσιμότητας.

Με βάση το κυλινδρικό μοντέλο γίνεται η θεώρηση ότι οι πόροι αποτελούν μια δέσμη κυλινδρικών τριχοειδών σωλήνων διαφορετικής διαμέτρου και ίσου μήκους που δεν τέμνονται μεταξύ τους. Τότε για κάθε τριχοειδή σωλήνα (Σχήμα 2.9), η δύναμη που ασκείται στον υδραργύρο είναι:

$$F_1 = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \cdot \cos\theta$$

Όπου r είναι η ακτίνα του τριχοειδή σωλήνα, γ είναι η επιφανειακή τάση του υδραργύρου (480 dyn/cm) και θ η γωνία επαφής του υδραργύρου με τα τοιχώματα του σωλήνα.



Σχήμα 2.9: Μηνίσκος υδραργύρου καθώς εισέρχεται σε τριχοειδή σωλήνα με τις δυνάμεις που εμπεριέχονται στον τύπο Washburn.

Για να εισέλθει ο υδράργυρος στο σωλήνα πρέπει να εφαρμοστεί εξωτερική πίεση ίση με:

$$F_2 = \pi \cdot r^2 \cdot P$$

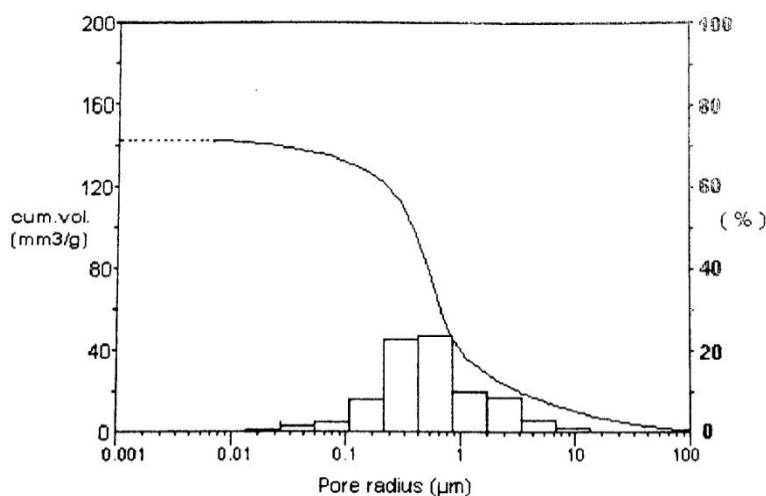
Όπου P είναι η εξωτερική πίεση.

Όταν η εξωτερική δύναμη F_2 υπερβεί την τριχοειδή δύναμη F_1 , ο τριχοειδής σωλήνας γεμίζει με υδράργυρο, ενώ στην ισορροπία έχουμε $F_1=F_2$, απ' όπου προκύπτει:

$$P = -(2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta) / r$$

Η εξίσωση αυτή αποτελεί την εξίσωση Washburn και συσχετίζει την ακτίνα του τριχοειδούς σωλήνα με την εξωτερική πίεση που πρέπει να ασκηθεί, προκειμένου ο υδράργυρος να εισέλθει στον τριχοειδή σωλήνα.

Η κατανομή των πόρων ως προς το μέγεθος των ακτίνων τους μπορεί να παραχθεί από την καμπύλη είσοδου ορίζοντας τον όγκο $dV(r)$ σε πόρους με ακτίνες μεταξύ r και $r+dr$. Έτσι με απλή διαφορίση της καμπύλης είσοδου λαμβάνεται μια ογκομετρική κατανομή των πόρων ως προς τις ακτίνες τους (Σχήμα 2.8) [31]

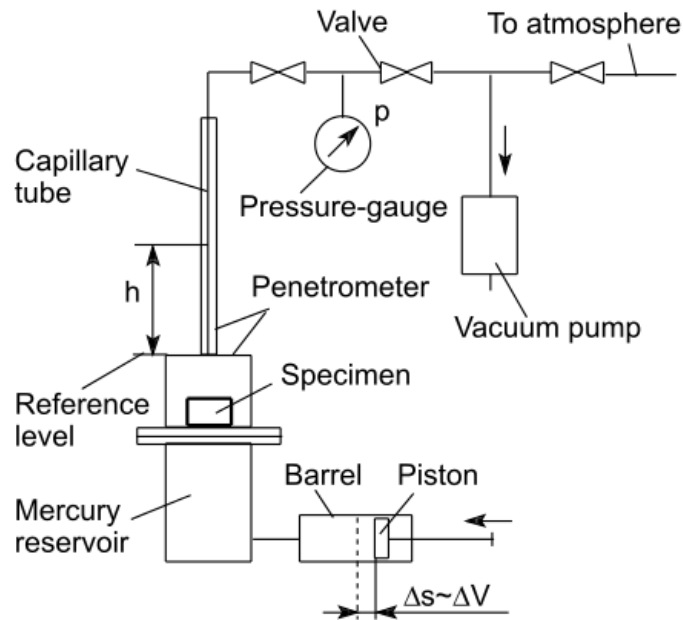


Σχήμα 2.8: Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων που προκύπτει από την καμπύλη είσοδου με τη χρήση του μοντέλου Washburn.

2.2.4.2 Διάταξη οργάνου

Η πειραματική τεχνική απαιτεί ένα μέσο για την επιβολή της πίεσης και ένα μέσο για τον προσδιορισμό του όγκου του υδραργύρου, που έχει εισοδύσει στους πόρους του δείγματος σε δεδομένη πίεση. Το μέσο μεταβίβασης της πίεσης, συνήθως είναι υγρό για λόγους ασφαλείας, ενώ όλα τα αέρια αφαιρούνται από το σύστημα πριν το πείραμα μέσω μιας αντλίας κενού, που συνδέεται με μετρητή πίεσης για τον έλεγχο του επιπέδου του κενού. Ένας υποδοχέας δείγματος (dilatometer), δεξαμενή για την

αποθήκευση του υδραργύρου και του ρευστού μεταβίβασης της πίεσης, μετρητές πίεσης, βαλβίδες και σωληνώσεις σύνδεσης, αποτελούν τα βασικά τμήματα ενός ποροσίμετρου υδραργύρου. Ο υποδοχέας του δείγματος ενσωματώνει κι ένα σύστημα για τη μέτρηση του όγκου του υδραργύρου, που εισδύει στο δείγμα, όπου μεταβολές χωρητικότητας πυκνωτή μετατρέπονται σε μεταβολές όγκου. [31]



Σχήμα 2.9: Διάταξη ποροσίμετρου υδραργύρου

2.2.4.3 Προετοιμασία δειγμάτων

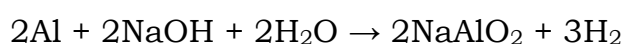
Τα δείγματα, κατάλληλη ποσότητα αυτών έτσι ώστε να χωράνε στο δειγματοφορέα του ποροσίμετρου υδραργύρου, αφού ξηράνθηκαν στους 100°C, εισάγονταν σε κατάλληλο υποδοχέα (διλατόμετρο) και τοποθετούνταν στο Macropress Unit 120. Μέσω αντλίας κενού αφαιρούνταν ο αέρας από το δείγμα. Στη συνέχεια, και υπό κενό, ο υποδοχέας γέμιζε με υδράργυρο μέχρι τη χαραγή που υπάρχει για το σκοπό αυτό.

Ακολουθούσε σταδιακή αύξηση της πίεσης από 0 μέχρι 100KPa, οπότε ο υδράργυρος διεισδύσε στους μεγάλους πόρους του δείγματος και μετριόταν ο όγκος του. Μετά το πέρας της διαδικασίας, ο υποδοχέας μαζί με το δείγμα και τον υδράργυρο ζυγίζονταν. Η πειραματική διαδικασία συνεχιζόταν στο δεύτερο τμήμα του ποροσίμετρου (Porosimeter 2000 series) όπου ο υδράργυρος διεισδύσε στους “μικρούς” πόρους. Η αύξηση της πίεσης γινόταν μέχρι την τιμή των 2000bar. Μετά το στάδιο της εισδυσσης του υδραργύρου πραγματοποιούνταν απομάκρυνση του υδραργύρου από τους πόρους του δείγματος με μείωση της πίεσης. Και για τα δύο προηγούμενα στάδια γινόταν ταυτόχρονη καταγραφή των πειραματικών δεδομένων.

2.2.5 Χημική προσβολή (leaching)

2.2.5.1 Αρχή της μεθόδου

Η πορώδης δομή του καταλύτη προκύπτει από την επιλεκτική απομάκρυνση του αλουμινίου από τα σωματίδια του κράματος, χρησιμοποιώντας πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH). Η διαδικασία αυτή ονομάζεται χημική προσβολή (leaching ή skeleton leaching) και χρησιμοποιείται ευρέως τόσο στην έρευνα όσο και στη βιομηχανία. [32] Η απλοποιημένη αντίδραση χημικής προσβολής δίνεται από τη χημική εξίσωση:



Ο σχηματισμός του NaAlO_2 απαιτεί διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης σε NaOH (20-40% w/w) έτσι ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, το οποίο προκαλεί φράξιμο των πόρων που δημιουργούνται κατά τη χημική προσβολή και έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αποδοτικότητας και της δραστηριότητας του παραγόμενου καταλύτη. [32]

Η θερμοκρασία που χρησιμοποιείται κατά τη χημική προσβολή του κράματος έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες της επιφάνειας του καταλύτη. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται συνήθως στην παραγωγή καταλυτών που περιέχουν νικέλιο είναι από 70°C μέχρι 100°C. Η επιφάνεια του καταλύτη τείνει να μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας της χημικής προσβολής. Αυτό οφείλεται σε δομικές ανακατατάξεις μέσα στο κράμα που μπορούν να θεωρηθούν ανάλογες της συμπύκνωσης, όπου οι σύνδεσμοι του κράματος ενώνονται μεταξύ τους σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την απώλεια πορώδους δομής. [32]

Πριν την αποθήκευση ο καταλύτης πρέπει να ξεπλυθεί με απιονισμένο νερό έτσι ώστε να απομακρυνθεί το εναπομείναν υδροξείδιο του νατρίου. [32]

2.2.5.2 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά δημιουργήθηκε πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου και στη συνέχεια τα δείγματα προστέθηκαν μέσα σε ποτήρια ζέσεως που περιείχαν το διάλυμα σταδιακά, καθώς η αντίδραση που γίνεται είναι εξώθερμη και στην αρχή της γίνεται πολύ γρήγορα. Τα ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν πάνω σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα σε θερμοκρασία 80°C. Ακολουθούσε έντονη αντίδραση και αφρισμός, λόγω της παραγωγής υδρογόνου, και για το λόγο αυτό η αντίδραση έγινε σε απαγωγό έτσι ώστε το υδρογόνο να απομακρύνεται. Τα δείγματα αφέθηκαν να αντιδράσουν για 2 ώρες το καθένα με μέτρηση βάρους πριν τη διαδικασία και μετά.

Στη συνέχεια τα δείγματα διηθούνταν και ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό έτσι ώστε να απομακρυνθεί το εναπομείναν υδροξείδιο του νατρίου. Η απομάκρυνση του NaOH ελεγχόταν με χρήση πεκάμετρου και έφτανε στο τέλος της όταν το pH γινόταν 7. Μετά το πέρας της διαδικασίας, τα δείγματα υποβάλλονταν σε ξήρανση στους 100°C για την απομάκρυνση της υγρασίας.

2.2.6 Ποροσιμετρία αζώτου

2.2.6.1 Αρχή της μεθόδου

Η ποροσιμετρία αζώτου είναι μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας κάποιου πορώδους υλικού. Η μέθοδος βασίζεται στην αρχή της φυσικής ρόφησης. Σαν ρόφηση χαρακτηρίζεται η συγκράτηση μιας ουσίας στη συνοριακή επιφάνεια μιας άλλης φάσης με ενέργεια σύνδεσης μεγαλύτερη από αυτή της θερμότητας συμπύκνωσης. Οι διεργασίες ρόφησης διακρίνονται σε δύο διαφορετικά είδη, τη φυσική ρόφηση και τη χημική ρόφηση. [33]

Στη φυσική ρόφηση, εάν ένα αέριο είναι σε επαφή με έναν προσροφητή, τα μόρια του προσροφούμενου αερίου διανέμονται στη διεπιφάνεια στερεού – αερίου. Τα άτομα στην επιφάνεια του στερεού δεν ανταλλάσσουν όλα τα ηλεκτρόνια σθένους μεταξύ τους, όπως συμβαίνει στο εσωτερικό του στερεού. Αυτά τα “ελεύθερα” ηλεκτρόνια δημιουργούν φορτία που έλκουν τα μόρια του αερίου προς την επιφάνεια του στερεού, σχηματίζοντας ασθενείς δεσμούς διπόλου (Van der Waals). Το φαινόμενο ενισχύεται όταν η δομή του στερεού είναι πλούσια σε διάκενα και πόρους, δίνοντας μεγάλες εκτάσεις ανομοιογενούς επιφάνειας. Η φυσική ρόφηση, σε αντίθεση με τη χημική, δεν περιορίζεται σε μονομοριακά στρώματα προσροφούμενων αερίων, αλλά επεκτείνεται σε πολυμοριακά στρώματα, καθώς οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ προσροφητή και προσροφούμενου είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων ενός υγρού. [33]

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας με άζωτο στηρίζεται στη θεωρία B.E.T. Η θεωρία των Brunauer, Emmet και Teller, που προτάθηκε το 1938, παρέχει ένα μοντέλο μελέτης της πολυμοριακής ρόφησης και μια διαδικασία εντοπισμού του σημείου σχηματισμού μονομοριακού στρώματος. Η θεωρία B.E.T. αποτελεί τη βάση μιας εκ των πιο διαδεδομένων μεθόδων προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας ενός στερεού. [33]

Οι Emmet και Brunauer υποστήριξαν ότι εάν το αέριο προσροφηθεί σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, για παράδειγμα στη θερμοκρασία συμπύκνωσής του, μπορεί

σε σχετικά υψηλές πιέσεις να συμβεί πολυμοριακή ρόφησή του, είτε τριχοειδής συμπύκνωση. Είναι όμως πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί πότε η ρόφηση ολοκληρώνεται στο πρώτο στρώμα και πότε άλλα στρώματα σχηματίζονται πάνω σε αυτό. Για αυτό και σχεδόν πάντα τη φυσική ρόφηση την χαρακτηρίζουμε ως πολυμοριακή. [33]

Για να προσδιορίσουμε την επιφάνεια του προσροφητή, είναι απαραίτητο να καθορίσουμε τον όγκο του πρώτου, μονομοριακού στρώματος ρόφησης και τη μοριακή επιφάνεια του προσροφούμενου αερίου. Ο όγκος του πρώτου, μονομοριακού στρώματος ρόφησης μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση B.E.T:

$$\frac{P}{V_0 \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Όπου P είναι η πίεση ισορροπίας που αποκαθίσταται μετά από κάθε εισαγωγή αζώτου, P₀ η πίεση κορεσμού του προσροφούμενου αερίου στη θερμοκρασία που βρίσκεται το δείγμα, V_a ο προσροφούμενος όγκος στην πίεση ισορροπίας P, V_m ο προσροφούμενος όγκος του μονομοριακού στρώματος, και C μια σταθερά που συνδέει τη θερμότητα συμπύκνωσης του αερίου με τη θερμότητα ρόφησης του.

Για ένα δεδομένο σύστημα, τα V_m και C είναι σταθερά, οπότε η εξίσωση B.E.T μπορεί να εκφραστεί με τον ακόλουθο τρόπο:

$$\frac{P}{V_0 \cdot (P_0 - P)} = m \cdot \frac{P}{P_0} + b$$

Όπου $m = \frac{C-1}{V_m \cdot C}$ και $b = \frac{1}{V_m \cdot C}$

Και έτσι, η εξίσωση B.E.T γίνεται γραμμική της μορφής $y = m \cdot x + b$ όπου m είναι ο συντελεστής διεύθυνσης της ευθείας και b η αποτέμνουσα της ευθείας. [33]

Αν τώρα παραστήσουμε σε ένα διάγραμμα ένα σύνολο σημείων y, που αντιστοιχεί στην ποσότητα $P/V_a(P_0-P)$ και x που αντιστοιχεί στην ποσότητα P/P_0 , από την κλίση και την αποτέμνουσα της ευθείας που προκύπτει με τη γραμμική προσαρμογή των σημείων, υπολογίζουμε τις σταθερές m και b, και κατόπιν τα C και V_m. Από την εύρεση της τιμής του V_m μπορεί να υπολογιστεί η τιμή της ειδικής επιφάνειας S_{BET} του στερεού. Η διαδικασία είναι απλή, προϋποθέτει όμως τη γνώση μιας παραμέτρου, η οποία έχει πολύπλοκο και πολύπλευρο προσδιορισμό. Πρόκειται για τη μέση επιφάνεια σ, που καταλαμβάνει ένα μόριο προσροφημένου αερίου στο ολοκληρωμένο μοριακό στρώμα. [33]

Η σχέση μεταξύ S_{BET} και σ έχει τη μορφή:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22414} \cdot N_0 \cdot \sigma$$

Οι Emmet και Brunauer υπέθεσαν ότι το επίθεμα των προσροφούμενων μορίων στο

ολοκληρωμένο στρώμα είναι το ίδιο όπως στο χώρο της συμπυκνωμένης φάσης. Αυτή η υπόθεση για το άζωτο στους 77K μας δίνει $\sigma_{N_2}=0,162\text{mm}^2$, τιμή που είναι ευρύτερα αποδεκτή. [33]

2.2.6.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα ζυγίζονται με ακρίβεια και τοποθετούνται στα φιαλίδια (μπουρέτα) προς μέτρηση. Οι συνήθεις ποσότητες δείγματος κυμαίνονται από 0,2g για υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια, μέχρι 2g για υλικά με μικρή ειδική επιφάνεια. Στη συνέχεια, η μπουρέτα συνδέεται με αντλία κενού και μπαίνει στο φούρνο (και οι δύο αυτές λειτουργίες γίνονται αυτόματα από το όργανο) από 3 έως 24 ώρες. Έτσι δημιουργείται στο δείγμα κενό κάτω των 10^{-2}Pa ενώ ταυτόχρονα θερμαίνεται από 100°C μέχρι και 350°C . Το κενό και η θέρμανση συντελούν στην απομάκρυνση όλων των πτητικών ουσιών, κυρίως της υγρασίας, και στην ενεργοποίηση των ροφητικών τάσεων του δείγματος. [33]

Αφού το δείγμα έχει προετοιμαστεί κατάλληλα, η μπουρέτα εισέρχεται στο κελί της μέτρησης, Εκεί βυθίζεται σε υγρό άζωτο ώστε η θερμοκρασία της ρόφησης να παραμείνει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Στη συνέχεια το όργανο εισάγει καθορισμένο όγκο αζώτου μέσα στη μπουρέτα. Όταν σταθεροποιείται η πίεση P στο χώρο αυτό, το όργανο δέχεται τις πρώτες τιμές P και V_m και τα εισάγει στην εξίσωση B.E.T, προχωρώντας στην εισαγωγή δεύτερου καθορισμένου όγκου. Η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι την άνοδο της πίεσης στην πίεση κορεσμού του αερίου. [33]

2.3 Συσκευές και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν

Οι συσκευές και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι τα εξής:

- Ζυγός ακριβείας 2 δεκαδικών ψηφίων (Mettler Toledo PB3002)
- Υδραυλική πρέσα (Powerteam 25tn)
- Μικρόμετρο ακριβείας $\pm 0,01\text{mm}$ (Mitutoyo)
- Φούρνος υψηλών θερμοκρασιών (Κ. Μπόνης A30)
- Ξηραντήριο (Heraeus instruments T6060)
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Quanta Inspect SEM)
- Συσκευή επιχρύσωσης (Polaron E5100 Sputter Coater)
- Κεραμικός παλμικός σφαιρόμυλος (SPEX 8000)
- Αναλυτής περιθλάσης ακτίνων X (Siemens D500 XRD)
- Ηλεκτρονικός υπολογιστής
- Πρέσα μέτρησης αντοχής στη θλίψη (Instron 1026)
- Ποροσίμετρο υδραργύρου (Fison Instruments Macropress Unit 120 / Porosimeter 2000)
- Τροχός κοπής (Struers Accutom-2)
- Καλούπι τύπου μήτρας από μέταλλο
- Μαγνητικός αναδευτήρας (Stuard scientific)
- Υδραυλικό τριβείο/λειαντήρας (LECO VP-160 8" Variable Speed Grinder/Polisher 600 RPM)
- Ιγδίο
- Σπαθίδα
- Λαβίδα
- Ποτήρια ζέσεως
- Χωνί διήθησης

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική διερευνήθηκαν 6 σειρές δειγμάτων. Στη σειρά A διερευνήθηκε το σύστημα Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ και στις σειρές B1 μέχρι B5 το σύστημα Al-Ni-Mo. Σε κάθε σειρά παρουσιάζονται τα εξής αποτελέσματα: σύσταση (XRD), δομή (SEM), αντοχή σε θλίψη και ειδική επιφάνεια. Πέρα από τις συγκεκριμένες αυτές σειρές μελετήθηκε ξεχωριστά η χημική προσβολή στην παράγραφο 3.7.

3.1 Σειρά A

Οι συστάσεις που διερευνήθηκαν στη σειρά A του συστήματος Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Στη σειρά αυτή δειγμάτων κρατήθηκε σταθερή η σύσταση Al και Al₂O₃ % κατά βάρος κατά τη σύνθεση των αντιδρώντων και αυξανόταν το ποσοστό MoO₃ ενώ αντίστοιχα μειωνόταν το ποσοστό NiO. Η θερμοκρασία προθέρμανσης ήταν 950°C και η διάμετρος των δειγμάτων 1cm, παράμετροι και οι δύο στις οποίες καταλήξαμε μετά από προσπάθειες σε άλλες θερμοκρασίες και διαμέτρους δειγμάτων.

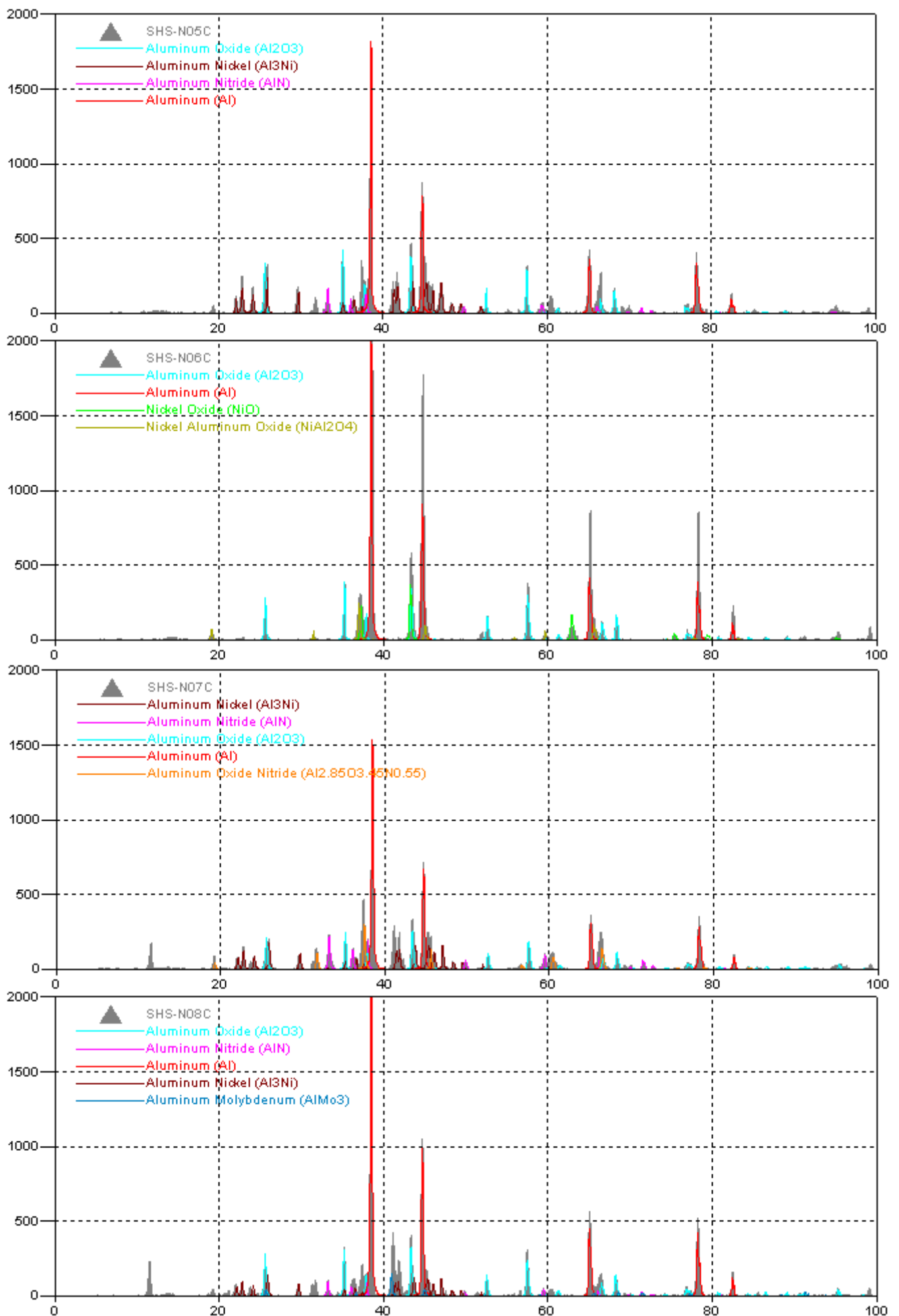
α/α δείγματος	% Al	%NiO	%MoO ₃	%Al ₂ O ₃
SHS-N05C	60	20	0	20
SHS-N06C	60	19	1	20
SHS-N07C	60	15	5	20
SHS-N08C	60	10	10	20

Πίνακας 3.1: Οι συστάσεις που διερευνήθηκαν στο σύστημα Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃.

Για το σύστημα Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ παρατηρείται ότι πραγματοποιείται καύση SHS με προθέρμανση στους 950°C. Έγιναν πολλές προσπάθειες ώστε να βρεθούν τουλάχιστον τέσσερις συστάσεις στις οποίες τα οποία να αντιδράσουν με αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών. Σε διαφορετικές συστάσεις και θερμοκρασίες τα δείγματα εκρήγνυνται, τήκονται ή αντιδρά ένα μονάχα μέρος τους ή και καθόλου. Αυτό οφείλεται στο ότι για την κάθε χρησιμοποιούμενη σύσταση, η εφαρμοζόμενη θερμοκρασία του φούρνου είναι είτε πολύ υψηλή, προσδίδοντας έτσι μεγάλο ποσό ενέργειας στο δείγμα, και αυτό αντιδρά πολύ έντονα ή εκρηκτικά, είτε πολύ χαμηλή, μη προσδίδοντας κατ' αυτόν τον τρόπο αρκετή ενέργεια στο δείγμα έτσι ώστε να αντιδράσει, με αποτέλεσμα να αντιδρά μέρος του ή και καθόλου.

3.1.1 Σύσταση (XRD)

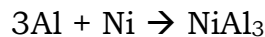
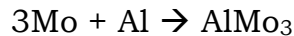
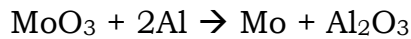
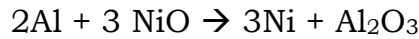
Για να διαπιστωθεί η σύσταση των τελικών προϊόντων, υποβλήθηκαν σε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι αναλύσεις XRD των δειγμάτων του συστήματος Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ (Σχήμα 3.1). Οι αναλύσεις έχουν μπει με τη σειρά όπως έχει αναφερθεί πιο πριν, ξεκινώντας από 0% MoO₃ στην αρχική σύσταση του δείγματος και φτάνοντας στο 10%.



Σχήμα 3.1: Διαγράμματα XRD της σειράς A με αρχικό MoO₃ 0, 1, 5, 10% αντίστοιχα.

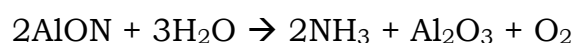
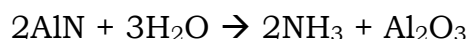
Έγινε προσπάθεια να κρατηθεί σταθερό το χρώμα για την κάθε ένωση έτσι ώστε να είναι εύκολα παρατηρήσιμες οι διαφορές. Σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε πολύ αλουμίνιο και οξείδιο του αλουμινίου που δεν αντέδρασαν.

Κατά την καύση του συστήματος Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃, και ανάλογα με τις συνθήκες, είναι πιθανό να λάβουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:

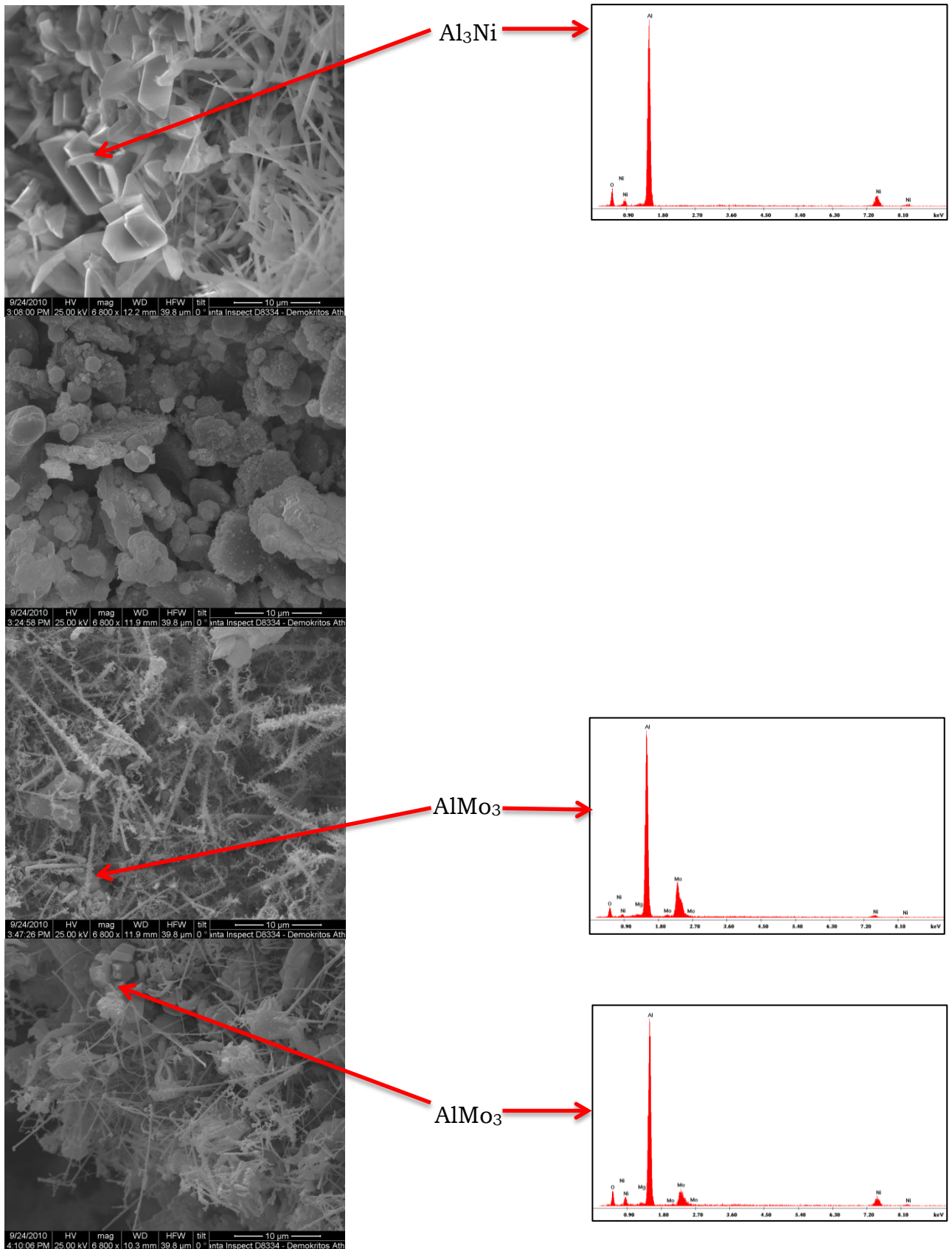


Όσον αφορά τις μεσομεταλλικές ενώσεις, στα δείγματα SHS-N05C και SHS-N07C είχαμε παρουσία μικρής ποσότητας Al₃Ni, συγκρινόμενη πάντα με την πολύ μεγάλη ποσότητα αλουμινίου που δεν αντέδρασε. Επίσης, στο δείγμα SHS-N06C ήταν το μοναδικό στο οποίο παρατηρήθηκε ύπαρξη σπινελίου (NiAl₂O₄) και εναπομείναντος NiO σε αναλογία περίπου 1:1. Παρουσία οποιασδήποτε ένωσης του μολυβδαινίου παρατηρείται μόνο στο δείγμα με αρχικό ποσοστό μολυβδαινίου 10% w/w. Η ευαισθησία της μεθόδου XRD είναι 5% και γι' αυτό παρατηρούμε ότι το AlMo₃ αρχίζει να φαίνεται όταν βάζουμε 5% MoO₃ στην αρχική σύσταση. Στο συγκεκριμένο δείγμα παρατηρούνται ίχνη Al₃Ni και AlMo₃, κάτι που ίσως να οφείλεται στο ότι στην αρχική σύσταση του δείγματος βάλουμε μικρό ποσοστό από τα αντίστοιχα οξείδια. Η παρουσία όλων αυτών των ενώσεων εξηγείται βάσει των πιθανών αντιδράσεων που αναφέραμε παραπάνω.

Στο δείγμα SHS-N07C (60% Al, 15% NiO, 5% MoO₃, 20% Al₂O₃), καθώς και σε προηγούμενο δείγμα της ίδιας σύστασης σε χαμηλότερη θερμοκρασία παρατηρήθηκε έντονη μυρωδιά αμμωνίας. Αυτό εξηγείται από την παρατήρηση στο δείγμα αυτό ενώσεων AlN και AlON, οι οποίες μπορούν να δημιουργηθούν από προσρόφηση αζώτου κατά την καύση. Η ένωση AlN παρατηρείται και σε άλλα δείγματα της σειράς A, αλλά στο SHS-N07C παρατηρείται περισσότερο από κάθε άλλο δείγμα. Η μυρωδιά αμμωνίας που παρατηρείται εξηγείται διότι λόγω των ενώσεων αυτών πραγματοποιούνται αντιδράσεις οι οποίες εκλύουν αμμωνία. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι εξής:

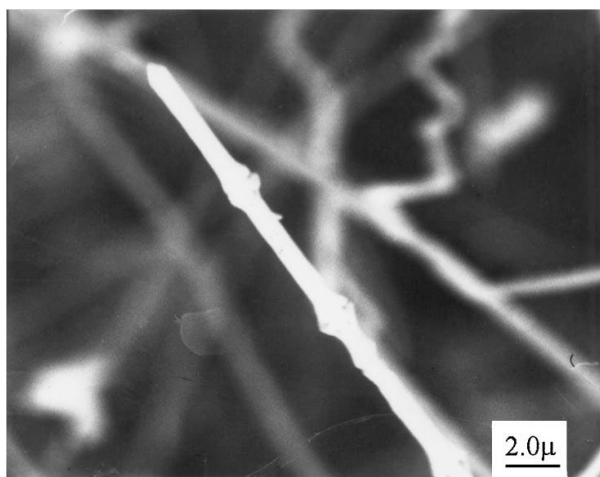


3.1.2 Δομή (SEM)



Σχήμα 3.2: Διαγράμματα SEM της σειράς A με αρχικό MoO_3 0, 1, 5, 10% αντίστοιχα.

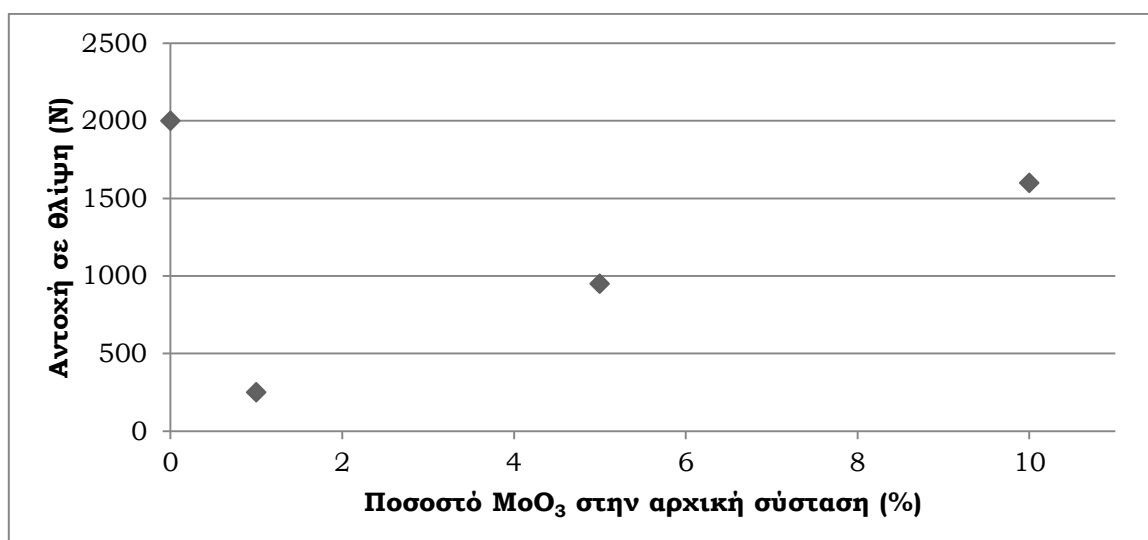
Η επίδραση της διαφορετικής σύστασης των αρχικών δειγμάτων μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Οι παραπάνω εικόνες (Σχήμα 3.2) είναι πάλι με τη σειρά των δειγμάτων (από 0 μέχρι 10% MoO_3 στην αρχική σύσταση). Συγκεκριμένα στα δείγματα SHS-N05C, SHS-N07C και SHS-N08C κατά σειρά παρατηρούμε ότι το AlN που βρήκαμε στο XRD σχηματίζει “ AlN whiskers ” (Σχήμα 3.3). [34]



Σχήμα 3.3: AlN whiskers από τη βιβλιογραφία.

3.1.3 Αντοχή σε θλίψη

Η αντοχή σε θλίψη των δειγμάτων του συστήματος $\text{Al-NiO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4 συσχετισμένη με το ποσοστό % w/w MoO_3 κατά τη σύνθεση του δοκιμίου.

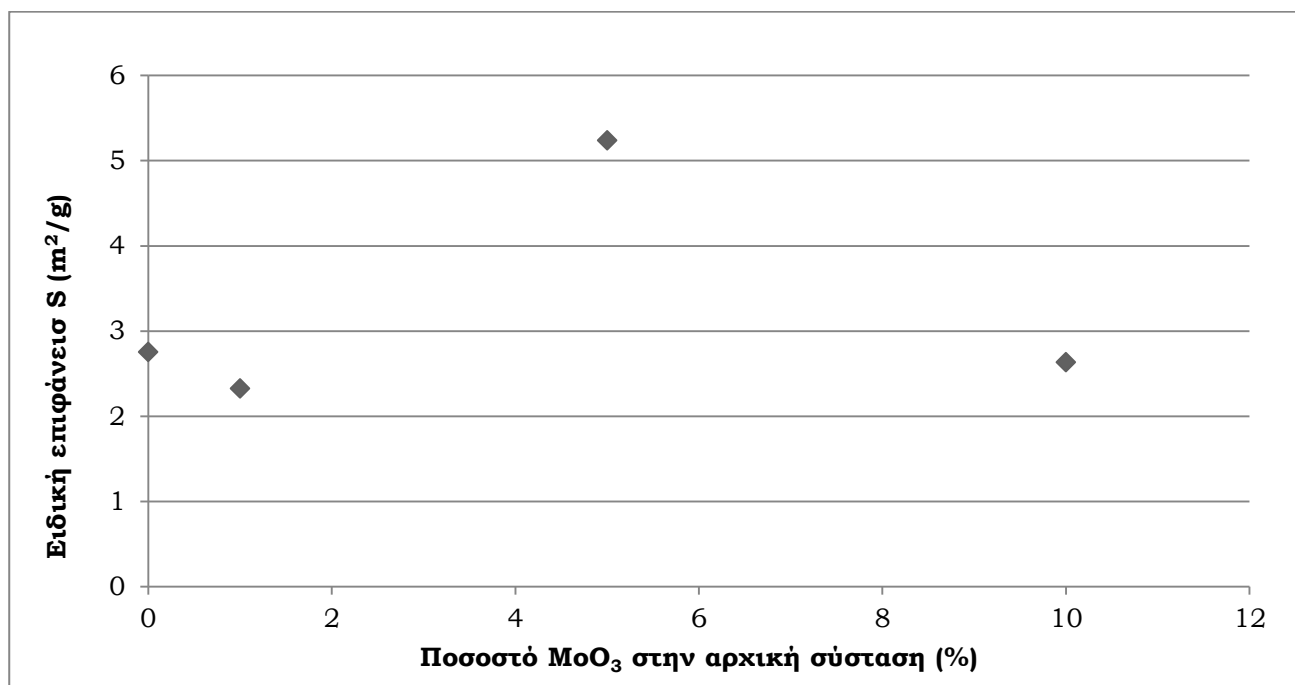


Σχήμα 3.4: Εξάρτηση της αντοχής σε θλίψη της σειράς A από το αρχικό ποσοστό MoO_3 στο δείγμα.

Παρατηρούμε ότι ενώ χωρίς καθόλου μολυβδαινίο στο δείγμα έχουμε μεγάλη αντοχή σε θλίψη, μόλις προσθέσουμε ελάχιστη ποσότητα μολυβδαινίου (1%), η αντοχή σε θλίψη του συστήματος ελαχιστοποιείται. Αυτό εξηγείται από τη μη ύπαρξη μεσομεταλλικών ενώσεων στο συγκεκριμένο δείγμα, κάτι το οποίο συνεπάγεται μικρότερη αντοχή σε θλίψη. Στη συνέχεια, με αύξηση του μολυβδαινίου στην αρχική σύσταση παρατηρούμε μια σχεδόν γραμμική αντίστοιχη μεταβολή της αντοχής του συστήματος σε θλίψη.

3.1.4 Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων του συστήματος Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ μετρήθηκε με ποροσιμετρία υδραργύρου και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5 συσχετισμένη με το ποσοστό % w/w MoO₃ κατά τη σύνθεση του δοκιμίου.



Σχήμα 3.5: Εξάρτηση της ειδικής επιφάνειας S από το αρχικό ποσοστό MoO₃ στο δείγμα.

Παρατηρούμε στο διάγραμμα αυτό ότι η ειδική επιφάνεια της σειράς A του συστήματος Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃ παραμένει περίπου σταθερή για όλα τα δείγματα εκτός από αυτό με 5% w/w MoO₃ στην αρχική σύσταση. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη AlO και AlON στο συγκεκριμένο δείγμα, καθώς αυτά αντιδρούν με την υγρασία και εκλύουν NH₃ σύμφωνα με τις αντιδράσεις που παρουσιάζονται στην παράγραφο 3.1.1, δημιουργώντας έτσι μεγαλύτερο πορώδες και ειδική επιφάνεια.

3.2 Σειρά B1

Οι συστάσεις που διερευνήθηκαν στη σειρά B1 του συστήματος Al-Ni-Mo παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2. Στη σειρά αυτή δειγμάτων κρατήθηκε σταθερή η σύσταση Al % κατά βάρος κατά τη σύνθεση των αντιδρώντων και αυξανόταν το ποσοστό Mo ενώ αντίστοιχα μειωνόταν το ποσοστό Ni. Η θερμοκρασία καύσης ήταν 700°C και η διάμετρος των δειγμάτων 1cm, παράμετροι και οι δύο στις οποίες καταλήξαμε μετά από προσπάθειες σε άλλες θερμοκρασίες και διαμέτρους δειγμάτων.

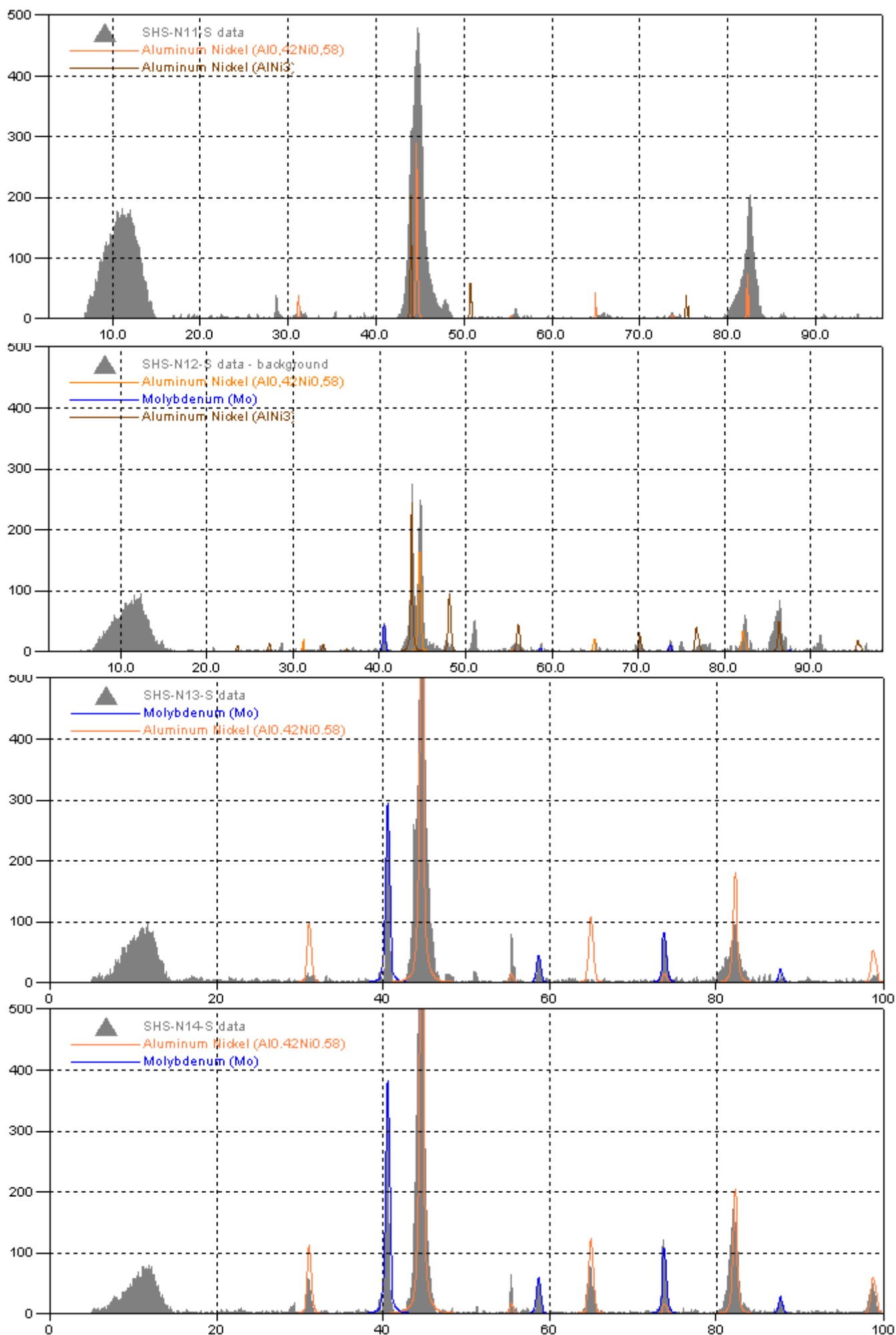
α/α δείγματος	% Al	%Ni	%Mo
SHS-N11	22,5	77,5	0
SHS-N12	22,5	75,5	2
SHS-N13	22,5	72,5	5
SHS-N14	22,5	67,5	10

Πίνακας 3.2: Οι συστάσεις που διερευνήθηκαν στη σειρά B1.

Για το σύστημα Al-Ni-Mo παρατηρείται ότι πραγματοποιείται καύση SHS στους 700°C. Σε διαφορετικές συστάσεις και θερμοκρασίες τα δείγματα εκρήγνυνται, τήκονται ή αντιδρά ένα μονάχα μέρος τους ή και καθόλου. Αυτό οφείλεται στο ότι για την κάθε χρησιμοποιούμενη σύσταση, η εφαρμοζόμενη θερμοκρασία του φούρνου είναι είτε πολύ υψηλή, προσδίδοντας έτσι μεγάλο ποσό ενέργειας στο δείγμα, και αυτό αντιδρά πολύ έντονα ή εκρηκτικά, είτε πολύ χαμηλή, μη προσδίδοντας κατ' αυτόν τον τρόπο αρκετή ενέργεια στο δείγμα έτσι ώστε να αντιδράσει, με αποτέλεσμα να αντιδρά μέρος του ή και καθόλου.

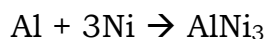
3.2.1 Σύσταση (XRD)

Για να διαπιστωθεί η σύσταση των τελικών προϊόντων, υποβλήθηκαν σε ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD). Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 3.6) παρουσιάζονται οι αναλύσεις XRD των δειγμάτων της σειράς B1 του συστήματος Al-Ni-Mo. Οι αναλύσεις έχουν μπει με τη σειρά όπως έχει αναφερθεί πιο πριν, έτσι ώστε να φαίνεται όσο το δυνατό περισσότερη πληροφορία. Στα διαγράμματα έχει κρατηθεί σταθερό το χρώμα για την κάθε ένωση έτσι ώστε να είναι εύκολα παρατηρήσιμες οι διαφορές.



Σχήμα 3.6: Διαγράμματα XRD της σειράς B1 με αρχικό Mo 0, 2, 5, 10% αντίστοιχα.

Κατά την καύση της σειράς B1 του συστήματος Al-Ni-Mo, έγινε η εξής αντίδραση:



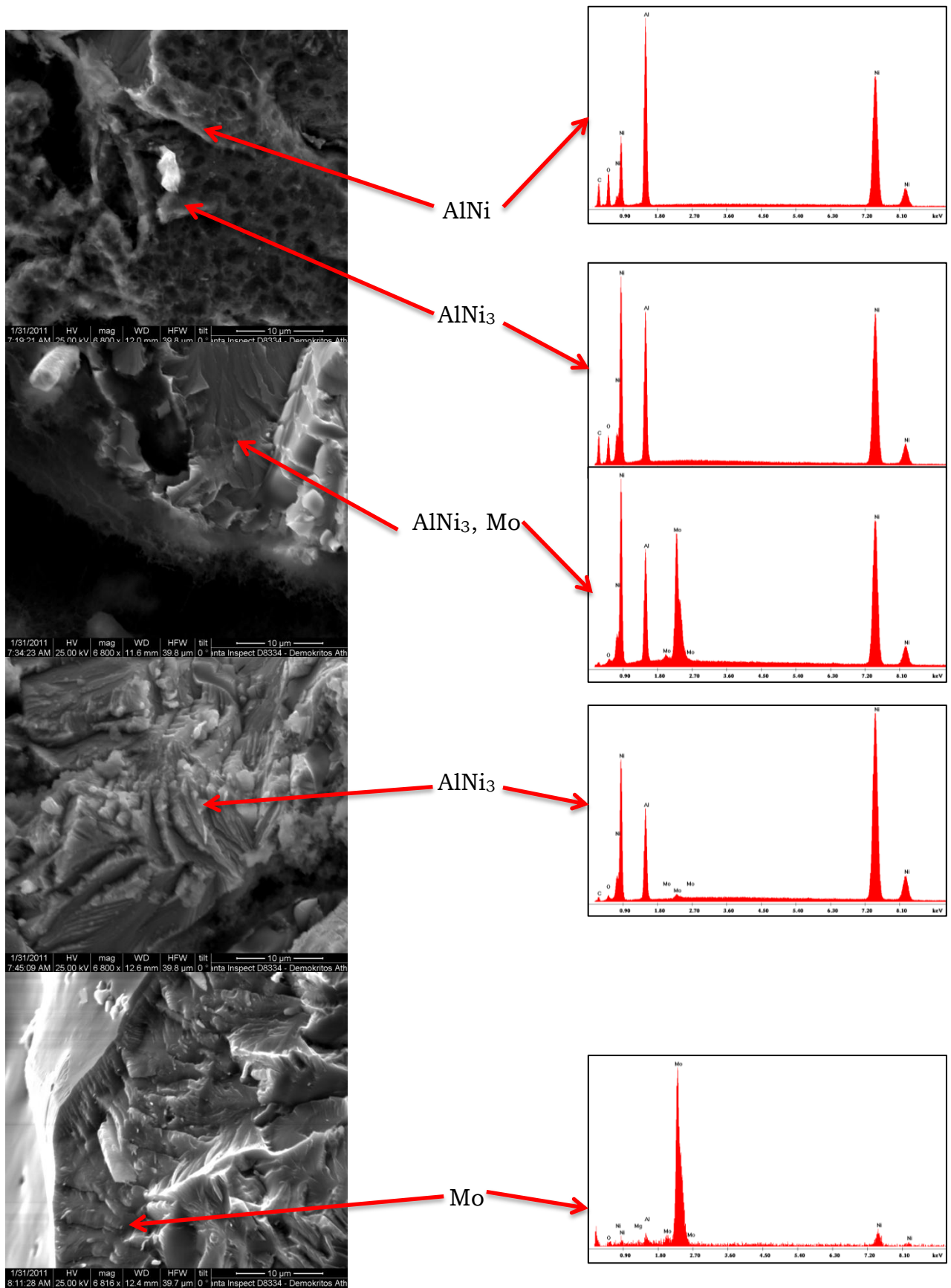
Δεν παρουσιάζεται κάποια αντίδραση για τη δημιουργία $\text{Al}_{0,42}\text{Ni}_{0,58}$, διότι είναι ενδιάμεσο παράγωγο της διαδικασίας και δημιουργείται λόγω της ταχείας καύσης και ψύξης της μεθόδου SHS.

Στα δείγματα παρατηρούμε την αλλαγή της σύστασης των προϊόντων σε σχέση με τις αλλαγές σύστασης των αντιδρώντων. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι στα δύο πρώτα διαγράμματα (αυτά με το μεγαλύτερο ποσοστό % κατά βάρος Ni στην αρχική σύσταση των δειγμάτων) δημιουργείται AlNi_3 . Σε όλα τα δείγματα παρατηρούμε τη δημιουργία της ένωσης $\text{Al}_{0,42}\text{Ni}_{0,58}$, το οποίο είναι λιγότερο στα δείγματα που εμφανίζεται AlNi_3 καθώς ποσοστό του αλουμινίου έχει αντιδράσει με το νικέλιο προς τη δημιουργία AlNi_3 . Καθώς μειώνεται το Ni στην αρχική σύσταση παρατηρούμε μείωση του AlNi_3 και αύξηση του $\text{Al}_{0,42}\text{Ni}_{0,58}$, λόγω του ότι το AlNi_3 χρειάζεται περισσότερο νικέλιο, το οποίο πλέον δεν υπάρχει. Το μολυβδαίνιο δεν αντέδρασε με τα υπόλοιπα συστατικά και αυτό φαίνεται στα διαγράμματα XRD αυξανόμενο καθώς αυξανόταν το μολυβδαίνιο στην αρχική σύσταση.

3.2.2 Δομή (SEM)

Η επίδραση της διαφορετικής σύστασης των αρχικών δειγμάτων μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Οι παρακάτω εικόνες είναι πάλι με τη σειρά των δειγμάτων (από 0 μέχρι 10% Mo στην αρχική σύσταση) (Σχήμα 3.7).

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα φαίνονται λιωμένα, το οποίο οδηγεί σε στερεά διαλύματα ενώσεων που δεν έχουν αντιδράσει μεταξύ τους, όπως στο δείγμα με 2% αρχικό μολυβδαίνιο (δεύτερο κατά σειρά). Επίσης στο τρίτο δείγμα παρατηρούμε στην ανάλυση EDAX ότι υπάρχει AlNi_3 στο συγκεκριμένο δείγμα, όμως το XRD του δείγματος αυτού δεν περιλαμβάνει την ένωση αυτή. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι το όριο ανίχνευσης του XRD είναι 5% και πιθανότατα στο συγκεκριμένο δείγμα έχουμε την ένωση αυτή σε ίχνη.



Σχήμα 3.7: Διαγράμματα SEM της σειράς B1 με αρχικό Mo 0, 2, 5, 10% αντίστοιχα.

3.2.3 Αντοχή σε θλίψη

Η αντοχή σε θλίψη των δειγμάτων της σειράς B1 του συστήματος Al-Ni-Mo δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί καθώς ήταν μεγαλύτερη από το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος και συγκεκριμένα μεγαλύτερη από 5000 N. Αυτό συμβαίνει διότι λόγω της χρήσης της μεθόδου SHS και επίσης λόγω του ότι η θερμοκρασία καύσης είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία τήξης, τα προϊόντα της αντίδρασης είναι λιωμένα, το οποίο συνεπάγεται ότι η ειδική επιφάνεια είναι πάρα πολύ μικρή και ταυτόχρονη η αντοχή σε θλίψη πολύ μεγάλη.

3.2.4 Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων της σειράς B1 του συστήματος Al-Ni-Mo δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί καθώς ήταν μικρότερη από το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος και συγκεκριμένα μικρότερη από 0,900 m²/g, για τους ίδιους λόγους που η αντοχή σε θλίψη είναι πολύ μεγάλη.

3.3 Σειρά B2

Οι συστάσεις που διερευνήθηκαν στη σειρά B2 του συστήματος Al-Ni-Mo παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3. Στη σειρά αυτή δειγμάτων κρατήθηκε σταθερή η σύσταση Al % κατά βάρος κατά τη σύνθεση των αντιδρώντων και αυξανόταν το ποσοστό Mo ενώ αντίστοιχα μειωνόταν το ποσοστό Ni. Η θερμοκρασία καύσης ήταν 700°C και η διάμετρος των δειγμάτων 1cm, παράμετροι και οι δύο στις οποίες καταλήξαμε μετά από προσπάθειες σε άλλες θερμοκρασίες και διαμέτρους δειγμάτων.

α/α δείγματος	% Al	%Ni	%Mo
SHS-N15	31,4	68,6	0
SHS-N16	31,4	66,6	2
SHS-N17	31,4	63,6	5
SHS-N18	31,4	58,6	10

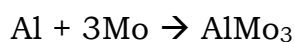
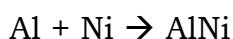
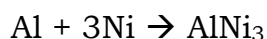
Πίνακας 3.3: Οι συστάσεις που διερευνήθηκαν στη σειρά B2.

Για το σύστημα Al-Ni-Mo παρατηρείται ότι πραγματοποιείται καύση SHS στους 700°C. Σε διαφορετικές συστάσεις και θερμοκρασίες τα δείγματα εκρήγνυνται, τήκονται ή αντιδρά ένα μονάχα μέρος τους ή και καθόλου. Αυτό οφείλεται στο ότι για την κάθε χρησιμοποιούμενη σύσταση, η εφαρμοζόμενη θερμοκρασία του φούρνου είναι είτε πολύ υψηλή, προσδίδοντας έτσι μεγάλο ποσό ενέργειας στο δείγμα, και αυτό αντιδρά πολύ έντονα ή εκρηκτικά, είτε πολύ χαμηλή, μη προσδίδοντας κατ' αυτόν τον τρόπο αρκετή ενέργεια στο δείγμα έτσι ώστε να αντιδράσει, με αποτέλεσμα να αντιδρά μέρος του ή και καθόλου.

3.3.1 Σύσταση (XRD)

Για να διαπιστωθεί η σύσταση των τελικών προϊόντων, υποβλήθηκαν σε ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD). Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι αναλύσεις XRD των δειγμάτων της σειράς B2 του συστήματος Al-Ni-Mo (Σχήμα 3.8). Οι αναλύσεις έχουν μπει με τη σειρά όπως έχει αναφερθεί πιο πριν. Στα διαγράμματα έχει κρατηθεί σταθερό το χρώμα για την κάθε ένωση έτσι ώστε να είναι εύκολα παρατηρήσιμες οι διαφορές.

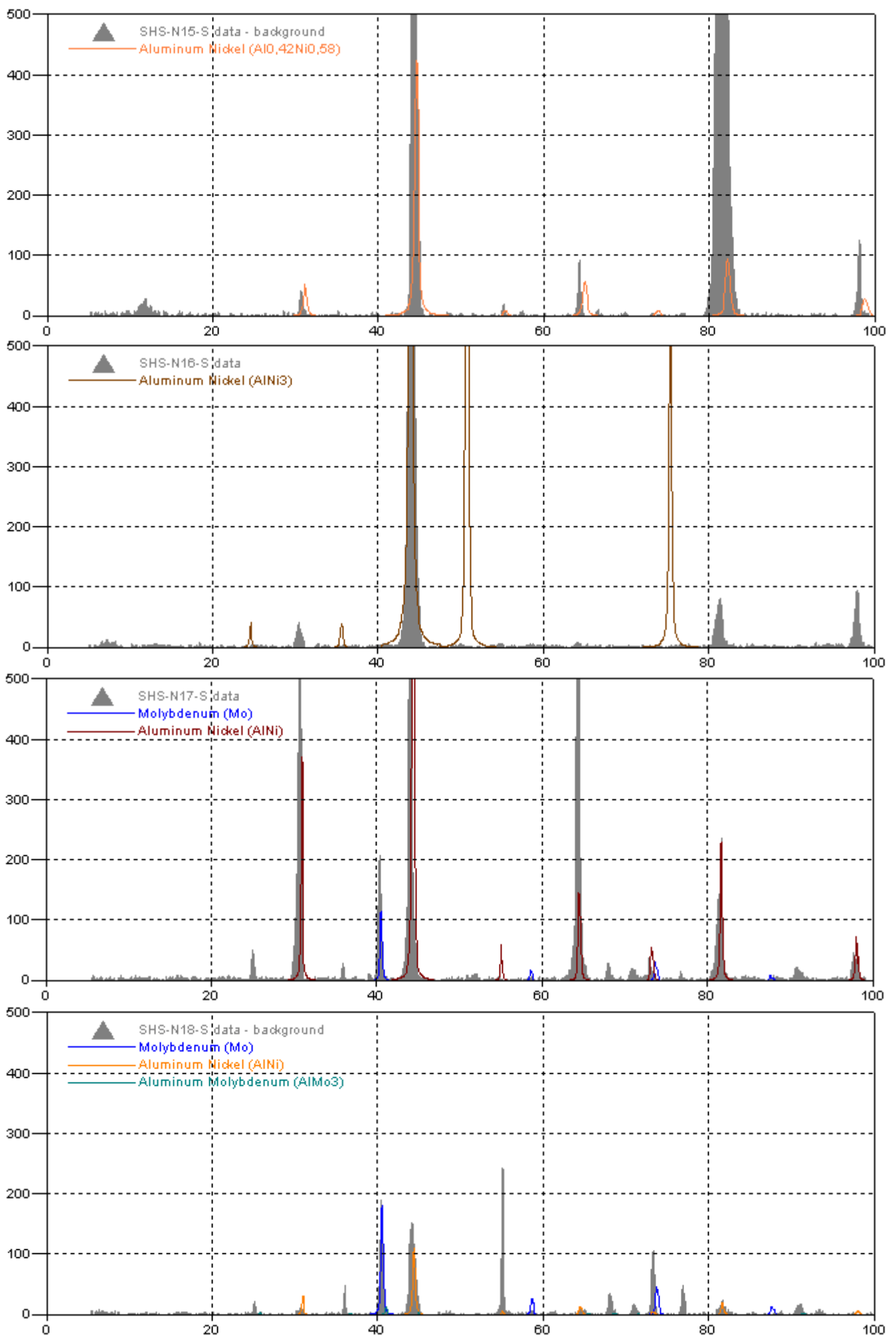
Κατά την καύση της σειράς B2 του συστήματος Al-Ni-Mo, γίνανε οι εξής αντιδράσεις:



Δεν παρουσιάζεται κάποια αντίδραση για τη δημιουργία $\text{Al}_{0,42}\text{Ni}_{0,58}$, διότι είναι ενδιάμεσο παράγωγο της διαδικασίας και δημιουργείται λόγω της ταχείας καύσης και ψύξης της μεθόδου SHS.

Στα διαγράμματα αυτά παρατηρούμε ότι το μολυβδαίνιο δεν αντιδρά με το αλουμίνιο ή το νικέλιο, εκτός από το δείγμα στο οποίο έχουμε 10% Mo στην αρχική σύσταση, όπου και παρατηρούμε ίχνη AlMo_3 . Το αλουμίνιο αντιδρά πλήρως με το νικέλιο, χωρίς εναπομείναντα Al και Mo στο προϊόν, δημιουργώντας ενώσεις στοιχειομετρικά ανάλογες με τις αρχικές συστάσεις των δειγμάτων, ξεκινώντας από $\text{Al}_{0,42}\text{Ni}_{0,58}$, συνεχίζοντας με AlNi_3 και καταλήγοντας σε AlNi .

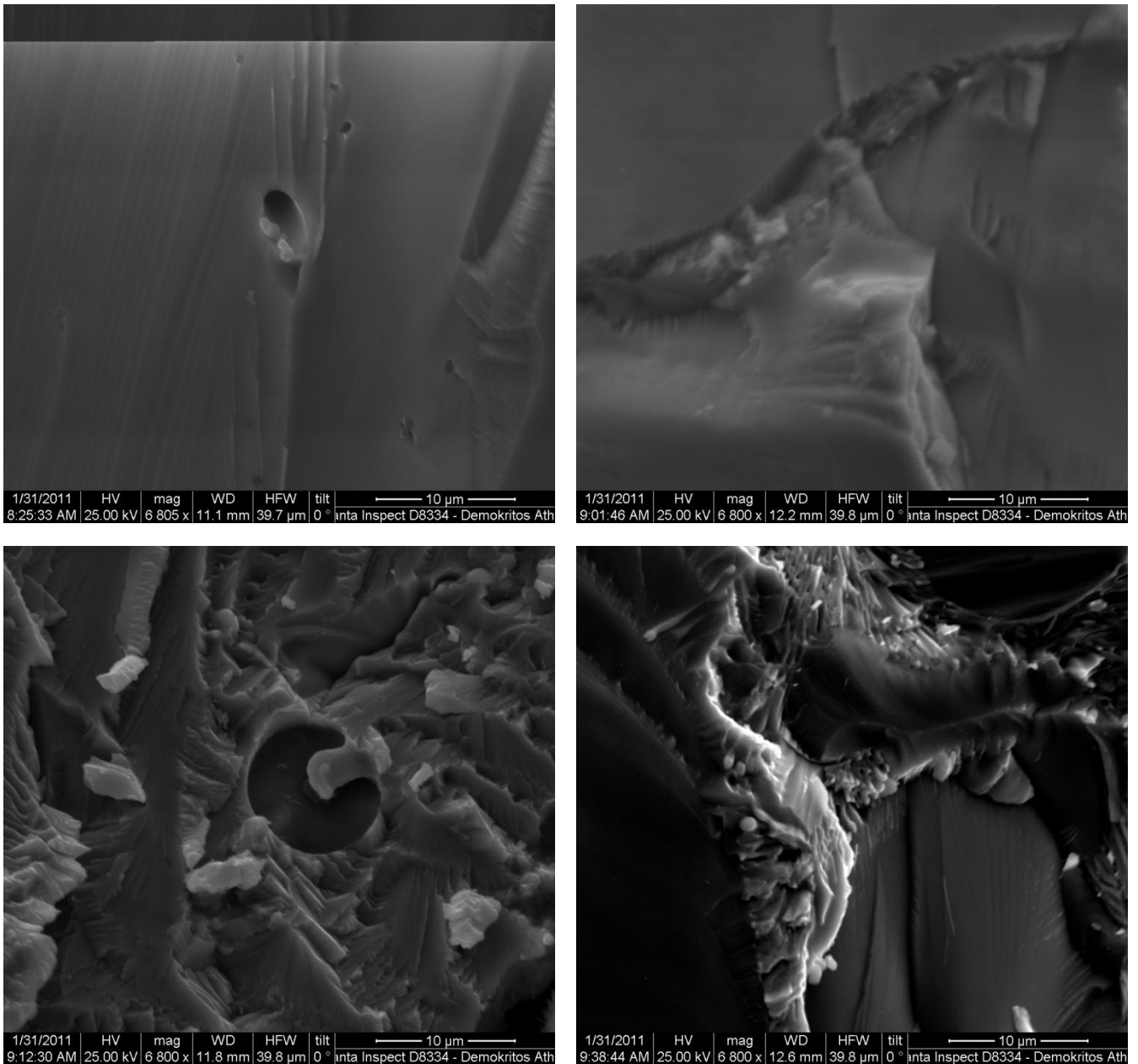
Επίσης, παρατηρούμε κορυφές οι οποίες δεν υπάρχουν στα δείγματα, κάτι που οφείλεται στο ότι όταν οι θερμοκρασίες καύσης και τήξης είναι πολύ χαμηλές δε δημιουργείται κρυσταλλική δομή και έχουμε ατέλειες, οπότε το XRD δε μπορεί να αναγνωρίσει όλες τις κορυφές.



Σχήμα 3.8: Διαγράμματα XRD της σειράς B2 με αρχικό Mo 0, 2, 5, 10% αντίστοιχα.

3.3.2 Δομή (SEM)

Η επίδραση της διαφορετικής σύστασης των αρχικών δειγμάτων μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) (Σχήμα 3.9). Οι παραπάνω εικόνες είναι πάλι με τη σειρά των δειγμάτων (από 0 μέχρι 10% Mo στην αρχική σύσταση).



Σχήμα 3.9: Διαγράμματα SEM της σειράς B2 με αρχικό Mo 0, 2, 5, 10% αντίστοιχα.

3.3.3 Αντοχή σε θλίψη

Η αντοχή σε θλίψη των δειγμάτων της σειράς B2 του συστήματος Al-Ni-Mo δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί καθώς ήταν μεγαλύτερη από το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος και συγκεκριμένα μεγαλύτερη από 5000 N. Αυτό συμβαίνει διότι λόγω της χρήσης της μεθόδου SHS και επίσης λόγω του ότι η θερμοκρασία καύσης είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία τήξης, τα προϊόντα της αντίδρασης είναι λιωμένα, το οποίο συνεπάγεται ότι η ειδική επιφάνεια είναι πάρα πολύ μικρή και ταυτόχρονη η αντοχή σε θλίψη πολύ μεγάλη.

3.3.4 Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων της σειράς B2 του συστήματος Al-Ni-Mo δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί καθώς ήταν μικρότερη από το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος και συγκεκριμένα μικρότερη από 0,900 m²/g, για τους ίδιους λόγους που η αντοχή σε θλίψη είναι πολύ μεγάλη.

3.4 Σειρά B3

Οι συστάσεις που διερευνήθηκαν στη σειρά B3 του συστήματος Al-Ni-Mo παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. Στη σειρά αυτή δειγμάτων κρατήθηκε σταθερή η σύσταση Al % κατά βάρος κατά τη σύνθεση των αντιδρώντων και αυξανόταν το ποσοστό Mo ενώ αντίστοιχα μειωνόταν το ποσοστό Ni. Η θερμοκρασία καύσης ήταν 700°C και η διάμετρος των δειγμάτων 1cm, παράμετροι και οι δύο στις οποίες καταλήξαμε μετά από προσπάθειες σε άλλες θερμοκρασίες και διαμέτρους δειγμάτων.

α/α δείγματος	% Al	%Ni	%Mo
SHS-N19	60	40	0
SHS-N20	60	38	2
SHS-N21	60	35	5
SHS-N22	60	30	10

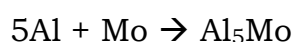
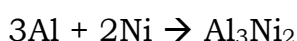
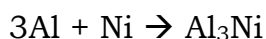
Πίνακας 3.4: Οι συστάσεις που διερευνήθηκαν στη σειρά B3.

Για το σύστημα Al-Ni-Mo παρατηρείται ότι πραγματοποιείται καύση SHS στους 700°C. Σε διαφορετικές συστάσεις και θερμοκρασίες τα δείγματα εκρήγνυνται, τήκονται ή αντιδρά ένα μονάχα μέρος τους ή και καθόλου. Αυτό οφείλεται στο ότι για την κάθε χρησιμοποιούμενη σύσταση, η εφαρμοζόμενη θερμοκρασία του φούρνου είναι είτε πολύ υψηλή, προσδίδοντας έτσι μεγάλο ποσό ενέργειας στο δείγμα, και αυτό αντιδρά πολύ έντονα ή εκρηκτικά, είτε πολύ χαμηλή, μη προσδίδοντας κατ' αυτόν τον τρόπο αρκετή ενέργεια στο δείγμα έτσι ώστε να αντιδράσει, με αποτέλεσμα να αντιδρά μέρος του ή και καθόλου.

3.4.1 Σύσταση (XRD)

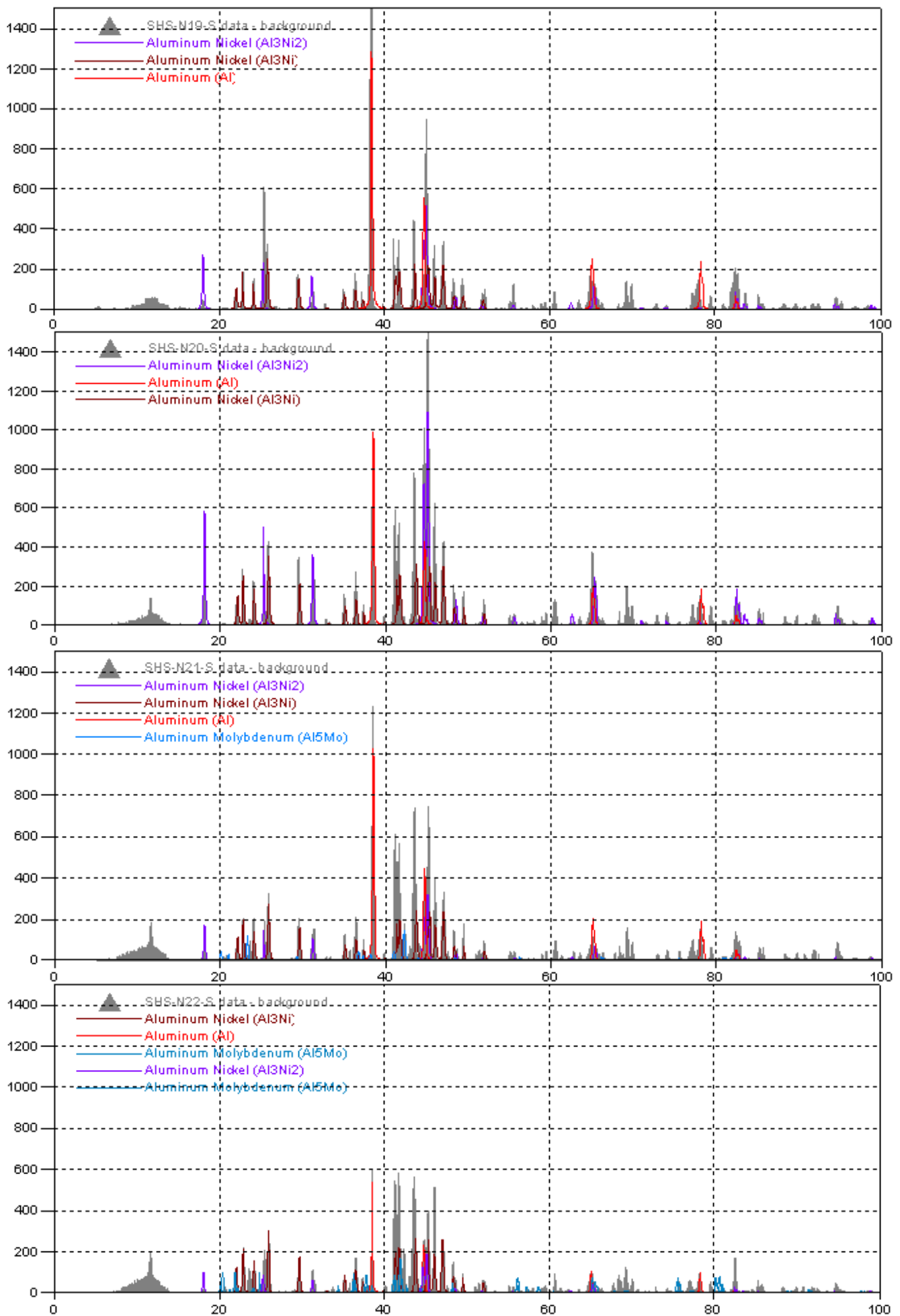
Για να διαπιστωθεί η σύσταση των τελικών προϊόντων, υποβλήθηκαν σε ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD). Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 3.10) παρουσιάζονται οι αναλύσεις XRD των δειγμάτων της σειράς B3 του συστήματος Al-Ni-Mo. Οι αναλύσεις έχουν μπει με τη σειρά όπως έχει αναφερθεί πιο πριν. Στα διαγράμματα έχει κρατηθεί σταθερό το χρώμα για την κάθε ένωση έτσι ώστε να είναι εύκολα παρατηρήσιμες οι διαφορές.

Κατά την καύση της σειράς B3 του συστήματος Al-Ni-Mo, γίνανε οι εξής αντιδράσεις:



Στα δείγματα της σειράς B3 παρατηρούμε ότι υπάρχει εναπομείναν αλουμίνιο που δεν έχει αντιδράσει, κάτι το οποίο είναι λογικό λόγω της περίσσειας αλουμινίου (60% w/w στην αρχική σύσταση). Το νικέλιο αντιδρά με το αλουμίνιο, δημιουργώντας Al_3Ni_2 , το οποίο μειώνεται όσο λιγότερο Ni έχουμε στην αρχική σύσταση, και Al_3Ni , το οποίο παραμένει σταθερό. Τέλος, από τις B σειρές αυτή είναι η μοναδική στην οποία το μολυβδαίνιο αντιδρά και δε μένει στο προϊόν. Συγκεκριμένα, το μολυβδαίνιο αντιδρά με την περίσσεια αλουμινίου οδηγώντας στη δημιουργία Al_5Mo . Επίσης, το Al_5Mo αυξάνεται καθώς αυξάνεται το Mo στην αρχική σύσταση.

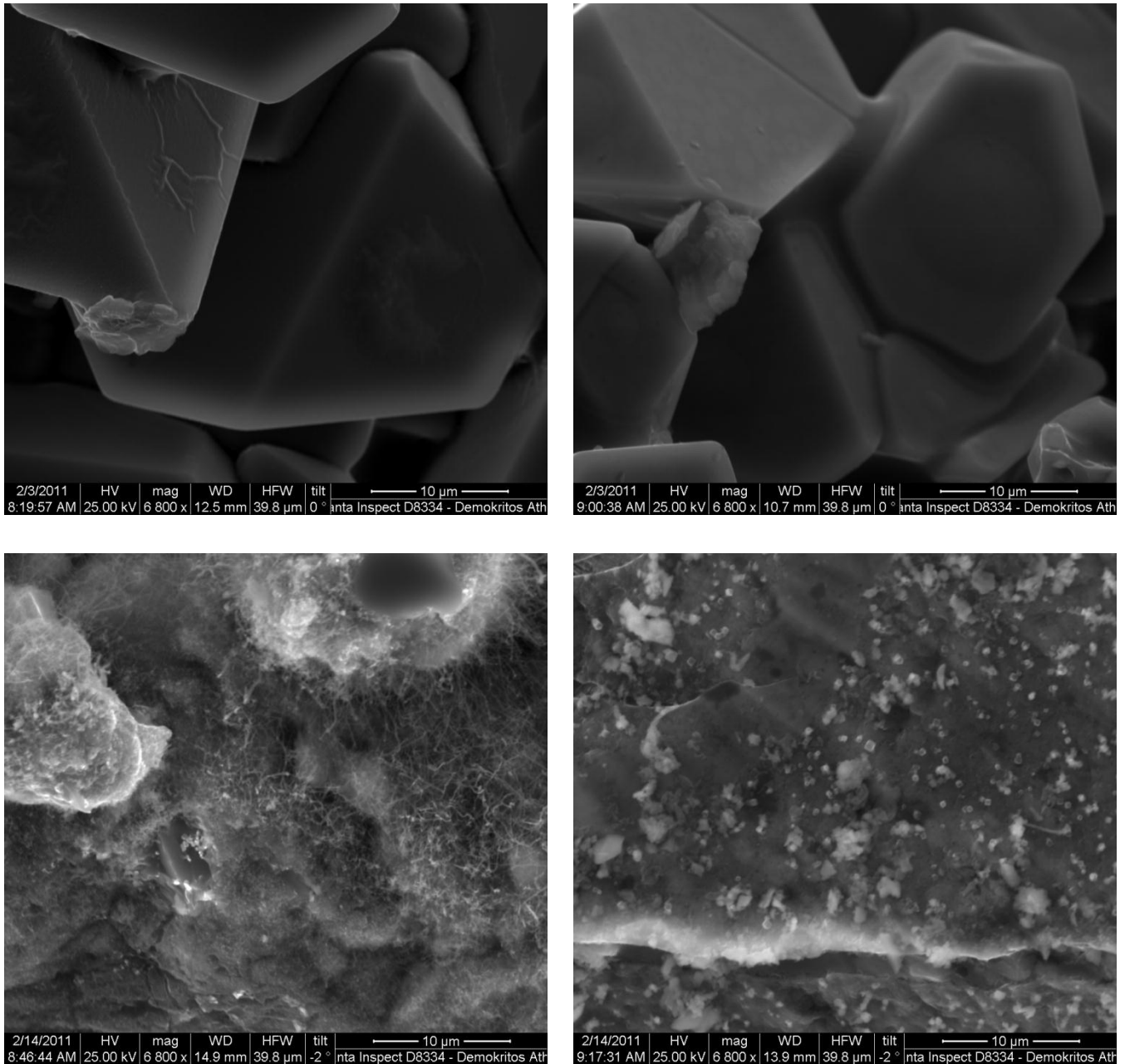
Θα περιμέναμε το Al_3Ni να αυξάνεται όσο μειώνεται το Al_3Ni_2 , κάτι τέτοιο όμως δεν παρατηρείται, ενώ οι κορυφές του τελευταίου δείγματος φαίνονται μικρότερες από αυτές των άλλων δειγμάτων στην ίδια κλίμακα, οπότε ίσως αυτό να οφείλεται σε δυσλειτουργία του XRD. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι το μολυβδαίνιο τραβάει το αλουμίνιο προς τη δημιουργία Al_5Mo και έτσι δε βλέπουμε μεγάλη διαφορά στο Al_3Ni και Al_3Ni_2 με διαφορά νικελίου στην αρχική σύσταση 10%.



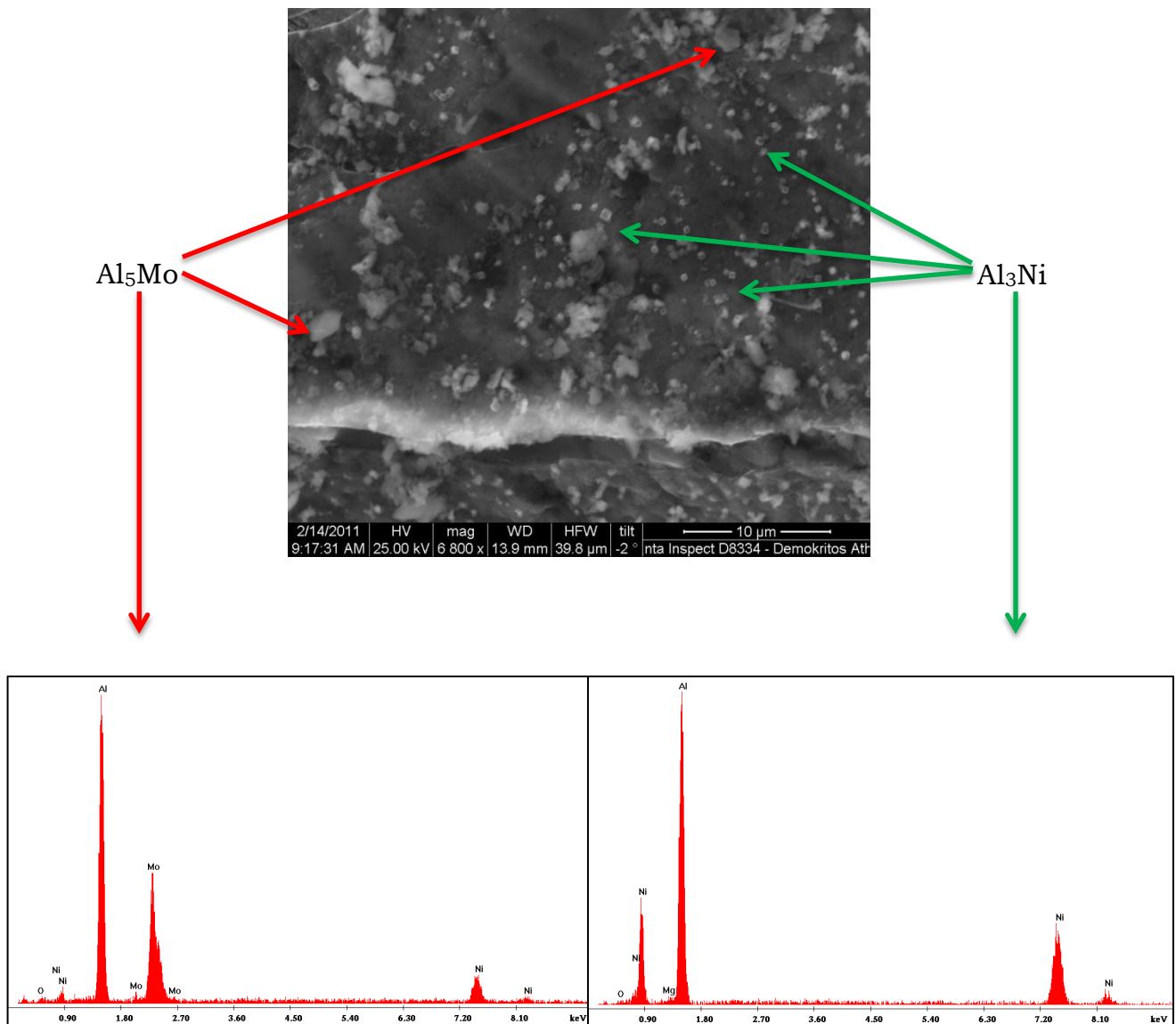
Σχήμα 3.10: Διαγράμματα XRD της σειράς B3 με αρχικό Mo 0, 2, 5, 10% αντίστοιχα.

3.4.2 Δομή (SEM)

Η επίδραση της διαφορετικής σύστασης των αρχικών δειγμάτων μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Οι παρακάτω εικόνες είναι πάλι με τη σειρά των δειγμάτων (από 0 μέχρι 10% Mo στην αρχική σύσταση) (Σχήμα 3.11).



Σχήμα 3.11: Διαγράμματα SEM της σειράς B3 με αρχικό Mo 0, 2, 5, 10% αντίστοιχα.



Σχήμα 3.12: SEM και EDAX του δείγματος SHS-N22 (60% Al, 30% Ni, 10% Mo) όπου φαίνονται δομές Al_5Mo και Al_3Ni .

3.4.3 Αντοχή σε θλίψη

Η αντοχή σε θλίψη των δειγμάτων της σειράς B3 του συστήματος Al-Ni-Mo δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί καθώς ήταν μεγαλύτερη από το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος και συγκεκριμένα μεγαλύτερη από 5000 N. Αυτό συμβαίνει διότι λόγω της χρήσης της μεθόδου SHS και επίσης λόγω του ότι η θερμοκρασία καύσης είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία τήξης, τα προϊόντα της αντίδρασης είναι λιωμένα, το οποίο συνεπάγεται ότι η ειδική επιφάνεια είναι πάρα πολύ μικρή και ταυτόχρονη η αντοχή σε θλίψη πολύ μεγάλη.

3.4.4 Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων της σειράς B3 του συστήματος Al-Ni-Mo δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί καθώς ήταν μικρότερη από το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος και συγκεκριμένα μικρότερη από 0,900 m²/g, για τους ίδιους λόγους που η αντοχή σε θλίψη είναι πολύ μεγάλη.

3.5 Σειρά B4

Οι συστάσεις που διερευνήθηκαν στη σειρά B4 του συστήματος Al-Ni-Mo παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5. Στη σειρά αυτή δειγμάτων κρατήθηκε σταθερή η σύσταση Al % κατά βάρος κατά τη σύνθεση των αντιδρώντων και αυξανόταν το ποσοστό Mo ενώ αντίστοιχα μειωνόταν το ποσοστό Ni. Η θερμοκρασία καύσης ήταν 700°C και η διάμετρος των δειγμάτων 1cm, παράμετροι και οι δύο στις οποίες καταλήξαμε μετά από προσπάθειες σε άλλες θερμοκρασίες και διαμέτρους δειγμάτων.

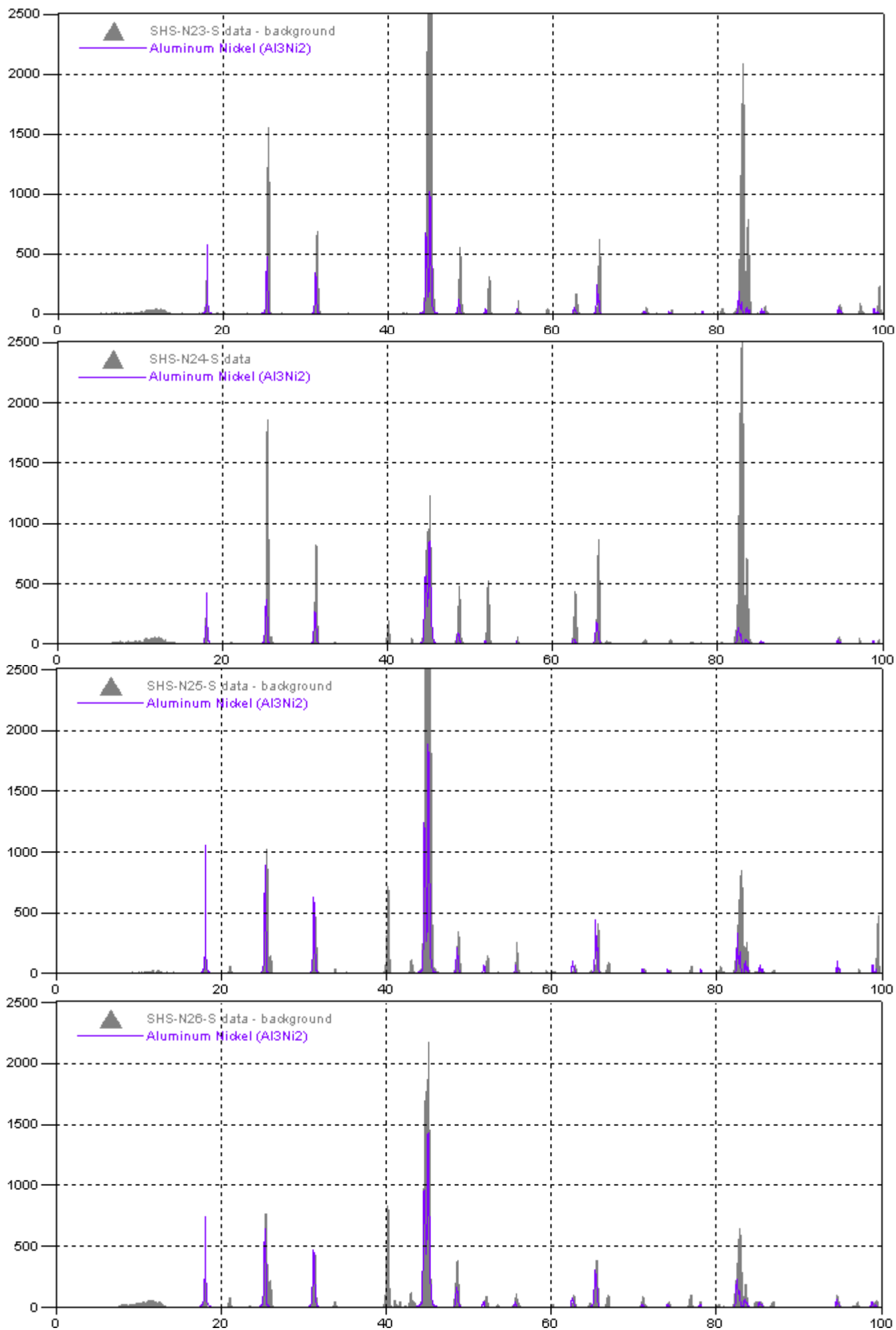
α/α δειγματος	% Al	%Ni	%Mo
SHS-N23	40,7	59,3	0
SHS-N24	40,7	57,3	2
SHS-N25	40,7	54,3	5
SHS-N26	40,7	49,3	10

Πίνακας 3.5: Οι συστάσεις που διερευνήθηκαν στη σειρά B4.

Για το σύστημα Al-Ni-Mo παρατηρείται ότι πραγματοποιείται καύση SHS στους 700°C. Σε διαφορετικές συστάσεις και θερμοκρασίες τα δείγματα εκρήγνυνται, τήκονται ή αντιδρά ένα μονάχα μέρος τους ή και καθόλου. Αυτό οφείλεται στο ότι για την κάθε χρησιμοποιούμενη σύσταση, η εφαρμοζόμενη θερμοκρασία του φούρνου είναι είτε πολύ υψηλή, προσδίδοντας έτσι μεγάλο ποσό ενέργειας στο δείγμα, και αυτό αντιδρά πολύ έντονα ή εκρηκτικά, είτε πολύ χαμηλή, μη προσδίδοντας κατ' αυτόν τον τρόπο αρκετή ενέργεια στο δείγμα έτσι ώστε να αντιδράσει, με αποτέλεσμα να αντιδρά μέρος του ή και καθόλου.

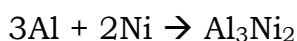
3.5.1 Σύσταση (XRD)

Για να διαπιστωθεί η σύσταση των τελικών προϊόντων, υποβλήθηκαν σε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι αναλύσεις XRD των δειγμάτων της σειράς B4 του συστήματος Al-Ni-Mo (Σχήμα 3.12). Οι αναλύσεις έχουν μπει με τη σειρά όπως έχει αναφερθεί πιο πριν. Στα διαγράμματα έχει κρατηθεί σταθερό το χρώμα για την κάθε ένωση έτσι ώστε να είναι εύκολα παρατηρήσιμες οι διαφορές.



Σχήμα 3.12: Διαγράμματα XRD της σειράς B4 με αρχικό Μο 0, 2, 5, 10% αντίστοιχα.

Κατά την καύση της σειράς B4 του συστήματος Al-Ni-Mo, έγινε η εξής αντίδραση:

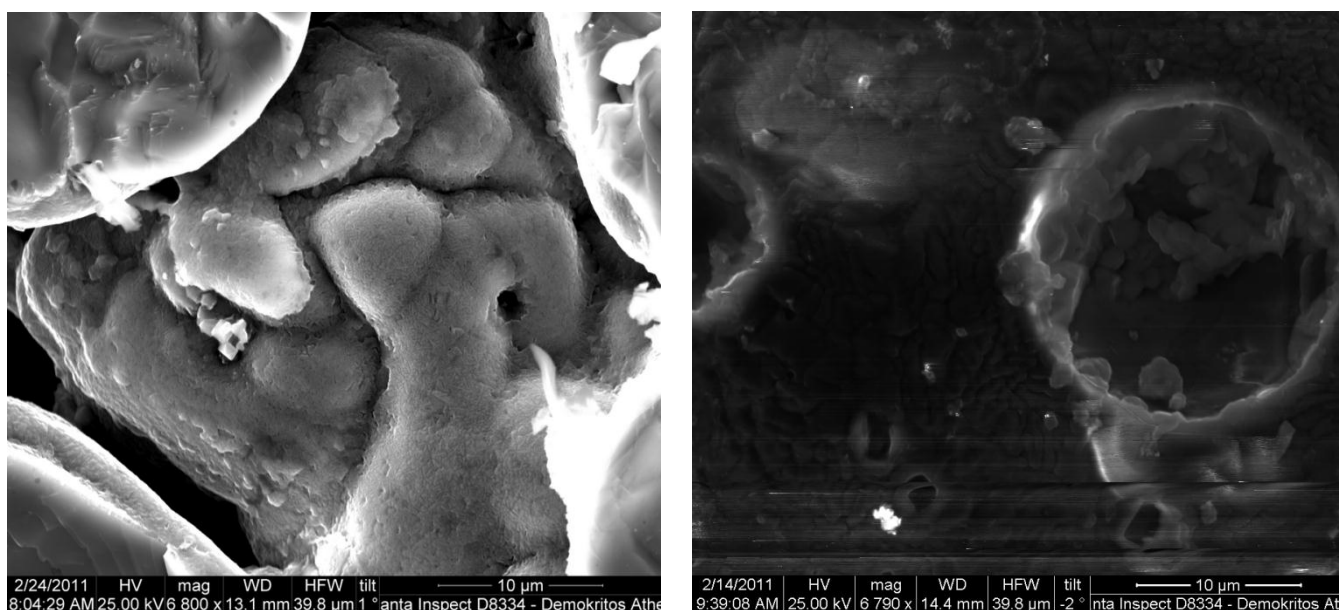


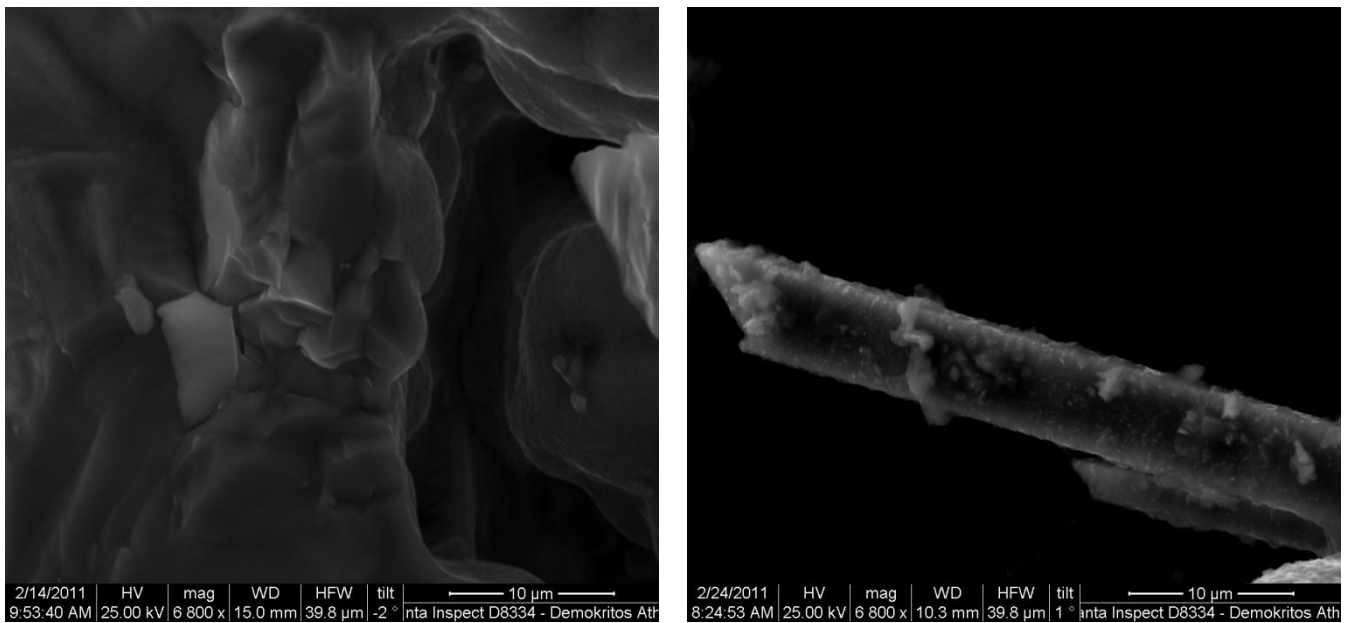
Αρχικά, στη σειρά B4 δεν παρατηρείται αντίδραση του μολυβδαινίου. Παρατηρούμε όμως μία κορυφή στο 40 η οποία μεγαλώνει ανάλογα με την σύσταση του αρχικού δείγματος σε μολυβδαίνιο. Αυτή η κορυφή δεν ήταν δυνατό να ταυτοποιηθεί με κάποια ένωση, όμως δεδομένα Mo της βάσης δεδομένων XRD που χρησιμοποιήθηκε υπάρχουν στη γύρω περιοχή αυτής της κορυφής, ενισχύοντας την υποψία ότι αυτή η κορυφή είναι όντως το μολυβδαίνιο που δεν έχει αντιδράσει.

Όσον αφορά τα αλουμίνιο και νικέλιο, αντιδρούν πλήρως μεταξύ τους χωρίς εναπομείναντα Al και Ni, δημιουργώντας Al_3Ni_2 σε όλα τα δείγματα. Παρατηρούμε ότι ενώ η στοιχειομετρία της αντίδρασης αλλάζει, τα αποτελέσματα παραμένουν τα ίδια. Συγκεκριμένα, στοιχειομετρικά η αναλογία δημιουργίας Al_3Ni_2 είναι 40,8% w/w Al και 59,1% w/w Ni στο αρχικό δείγμα. Αφού όμως δε βρήκαμε ενώσεις μολυβδαινίου και πιστεύουμε ότι το μολυβδαίνιο δεν αντέδρασε, αν αφαιρέσουμε το μολυβδαίνιο από τους υπολογισμούς, και εφόσον δε βρήκαμε Al και Ni στα προϊόντα, παρατηρούμε ότι στην περιοχή αρχικών συστάσεων Al από 40,7% w/w έως 45,22% w/w και Ni από 59,3% w/w έως 54,78% w/w δημιουργείται Al_3Ni_2 , χωρίς να υπάρχει απόλυτη αναλογία για τη δημιουργία αυτής της ένωσης.

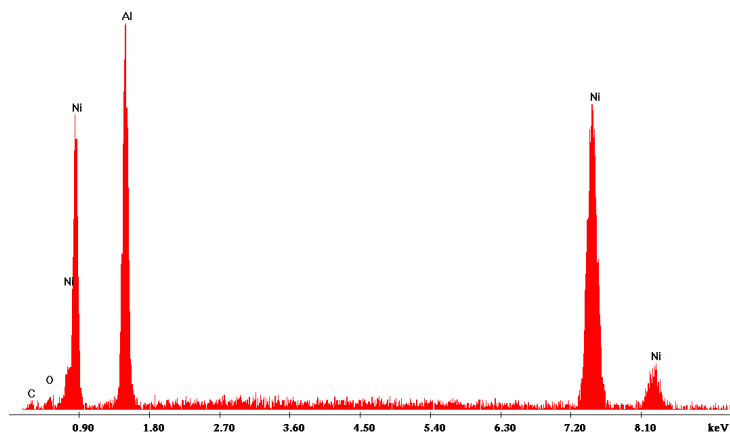
3.5.2 Δομή (SEM)

Η επίδραση της διαφορετικής σύστασης των αρχικών δειγμάτων μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Οι παρακάτω εικόνες είναι πάλι με τη σειρά των δειγμάτων (από 0 μέχρι 10% Mo στην αρχική σύσταση) (Σχήμα 3.13).





Σχήμα 3.13: Διαγράμματα SEM της σειράς B3 με αρχικό Mo 0, 2, 5, 10% αντίστοιχα.



Σχήμα 3.14: Διάγραμμα EDAX του δείγματος N26 με αρχικό Mo 10% που φαίνεται τελευταίο στο παραπάνω σχήμα και όπου φαίνεται Al_3Ni_2 .

3.5.3 Αντοχή σε θλίψη

Η αντοχή σε θλίψη των δειγμάτων της σειράς B4 του συστήματος Al-Ni-Mo δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί καθώς ήταν μεγαλύτερη από το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος και συγκεκριμένα μεγαλύτερη από 5000 N. Αυτό συμβαίνει διότι λόγω της χρήσης της μεθόδου SHS και επίσης λόγω του ότι η θερμοκρασία καύσης είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία τήξης, τα προϊόντα της αντίδρασης είναι λιωμένα, το οποίο συνεπάγεται ότι η ειδική επιφάνεια είναι πάρα πολύ μικρή και ταυτόχρονη η αντοχή σε θλίψη πολύ μεγάλη.

3.5.4 Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων της σειράς B4 του συστήματος Al-Ni-Mo δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί καθώς ήταν μικρότερη από το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος και συγκεκριμένα μικρότερη από 0,900 m²/g, για τους ίδιους λόγους που η αντοχή σε θλίψη είναι πολύ μεγάλη.

3.6 Σειρά B5

Οι συστάσεις που διερευνήθηκαν στη σειρά B5 του συστήματος Al-Ni-Mo παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6. Στη σειρά αυτή δειγμάτων κρατήθηκε σταθερή η σύσταση Mo % κατά βάρος κατά τη σύνθεση των αντιδρώντων και αυξανόταν το ποσοστό Al ενώ αντίστοιχα μειωνόταν το ποσοστό Ni. Η θερμοκρασία καύσης ήταν 700°C και η διάμετρος των δειγμάτων 1cm, παράμετροι και οι δύο στις οποίες καταλήξαμε μετά από προσπάθειες σε άλλες θερμοκρασίες και διαμέτρους δειγμάτων.

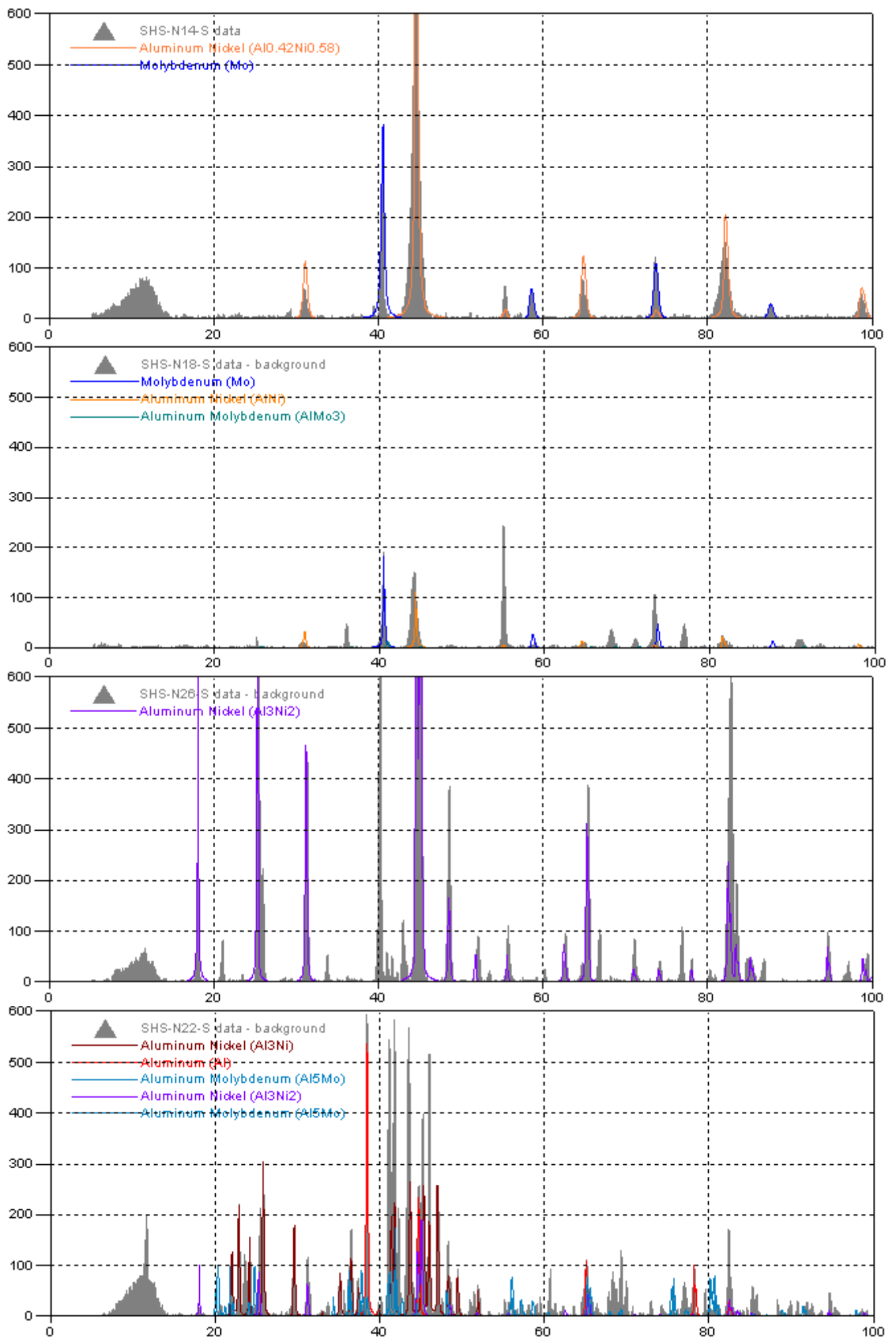
α/α δείγματος	% Al	%Ni	%Mo
SHS-N14	22,5	67,5	10
SHS-N18	31,4	58,6	10
SHS-N26	40,7	49,3	10
SHS-N22	60	30	10

Πίνακας 3.6: Οι συστάσεις που διερευνήθηκαν στη σειρά B5.

Για το σύστημα Al-Ni-Mo παρατηρείται ότι πραγματοποιείται καύση SHS στους 700°C. Σε διαφορετικές συστάσεις και θερμοκρασίες τα δείγματα εκρήγνυνται, τήκονται ή αντιδρά ένα μονάχα μέρος τους ή και καθόλου. Αυτό οφείλεται στο ότι για την κάθε χρησιμοποιούμενη σύσταση, η εφαρμοζόμενη θερμοκρασία του φούρνου είναι είτε πολύ υψηλή, προσδίδοντας έτσι μεγάλο ποσό ενέργειας στο δείγμα, και αυτό αντιδρά πολύ έντονα ή εκρηκτικά, είτε πολύ χαμηλή, μη προσδίδοντας κατ' αυτόν τον τρόπο αρκετή ενέργεια στο δείγμα έτσι ώστε να αντιδράσει, με αποτέλεσμα να αντιδρά μέρος του ή και καθόλου.

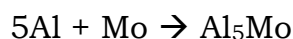
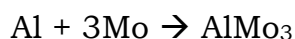
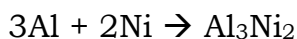
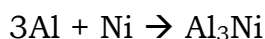
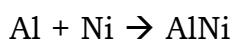
3.6.1 Σύσταση (XRD)

Για να διαπιστωθεί η σύσταση των τελικών προϊόντων, υποβλήθηκαν σε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι αναλύσεις XRD των δειγμάτων της σειράς B5 του συστήματος Al-Ni-Mo (Σχήμα 3.15). Οι αναλύσεις έχουν μπει με τη σειρά όπως έχει αναφερθεί πιο πριν. Στα διαγράμματα έχει κρατηθεί σταθερό το χρώμα για την κάθε ένωση έτσι ώστε να είναι εύκολα παρατηρήσιμες οι διαφορές.



Σχήμα 3.15: Διαγράμματα XRD της σειράς B5 με αρχικό Al 22, 31,4, 40,7, 60% αντίστοιχα.

Κατά την καύση της σειράς B5 του συστήματος Al-Ni-Mo, γίνανε οι εξής αντιδράσεις:



Δεν παρουσιάζεται κάποια αντίδραση για τη δημιουργία $\text{Al}_{0,42}\text{Ni}_{0,58}$, διότι είναι ενδιάμεσο παράγωγο της διαδικασίας και δημιουργείται λόγω της ταχείας καύσης και ψύξης της μεθόδου SHS.

Στις 3 πρώτες συστάσεις αυτής της σειράς δειγμάτων παρατηρούμε εναπομείναν μολυβδαίνιο. Στην τρίτη (N26) όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως παρατηρούμε την κορυφή στο 40 που πιστεύουμε ότι είναι το μολυβδαίνιο, καθώς στη βάση δεδομένων που χρησιμοποιήσαμε υπάρχουν δεδομένα Mo (και μόνο Mo) στη γύρω περιοχή. Στο δείγμα με σύσταση Al 60% w/w, Ni 30% w/w, Mo 10% w/w το μολυβδαίνιο αντιδρά με το σε περίσσεια αλουμίνιο, οδηγώντας στη δημιουργία Al_5Mo , ενώ πλέον παρατηρείται και αλουμίνιο που δεν έχει αντιδράσει, λόγω της μεγάλης περίσσειας αλουμινίου (60% w/w) στην αρχική σύσταση. Ελάχιστη ποσότητα AlMo_3 παρατηρείται επίσης στο δείγμα με σύσταση Al 31,4% w/w, Ni 58,6% w/w και Mo 10% w/w. Το αλουμίνιο και το νικέλιο στα 3 πρώτα δείγματα αντιδρούν πλήρως μεταξύ τους οδηγώντας σε ενώσεις στοιχειομετρικά αναμενόμενες, ενώ στο τέταρτο δείγμα παρατηρούμε ότι λόγω της μεγάλης περίσσειας Al έχουμε δημιουργία ενώσεων με πολλά άτομα αλουμινίου, και συγκεκριμένα Al_3Ni και Al_3Ni_2 (καθώς και Al_5Mo που αναφέρθηκε και προηγουμένως).

3.6.2 Αντοχή σε θλίψη

Η αντοχή σε θλίψη των δειγμάτων της σειράς B5 του συστήματος Al-Ni-Mo δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί καθώς ήταν μεγαλύτερη από το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος και συγκεκριμένα μεγαλύτερη από 5000 N. Αυτό συμβαίνει διότι λόγω της χρήσης της μεθόδου SHS και επίσης λόγω του ότι η θερμοκρασία καύσης είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία τήξης, τα προϊόντα της αντίδρασης είναι λιωμένα, το οποίο συνεπάγεται ότι η ειδική επιφάνεια είναι πάρα πολύ μικρή και ταυτόχρονη η αντοχή σε θλίψη πολύ μεγάλη.

3.6.3 Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων της σειράς B5 του συστήματος Al-Ni-Mo δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί καθώς ήταν μικρότερη από το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος

και συγκεκριμένα μικρότερη από 0,900 m²/g, για τους ίδιους λόγους που η αντοχή σε θλίψη είναι πολύ μεγάλη.

3.7 Χημική προσβολή (leaching)

Έγινε προσπάθεια σε αρκετά δείγματα να κάνουμε χημική προσβολή έτσι ώστε να δούμε αλλαγές τόσο στην ειδική επιφάνεια όσο και στη σύσταση. Δυστυχώς οι περισσότερες από αυτές τις προσπάθειες γίνανε στο σύστημα Al-Ni-Mo και δε φέρανε κάποιο αποτέλεσμα. Συγκεκριμένα δεν αυξήθηκε, τόσο ώστε να μπορεί να μετρηθεί τουλάχιστον, η ειδική επιφάνεια, μένοντας πάλι κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου, δηλαδή κάτω από 0,900 m²/g. Επίσης, τα δείγματα XRD που πήραμε από αυτά τα δείγματα δείχνουν μηδενική μεταβολή, καθώς επίσης δεν παρατηρήθηκε μακροσκοπικά αντίδραση κατά την προσπάθεια χημικής προσβολής τους.

Αντίθετα κατά την χημική προσβολή της σειράς A παρατηρήθηκε αντίδραση και σε δύο δείγματα που μελετήσαμε την ειδική τους επιφάνεια πριν και μετά τη χημική προσβολή είδαμε μεταβολή της ειδικής επιφάνειας. Συγκεκριμένα, στο δείγμα SHS-N06C παρατηρήσαμε μεταβολή από 2,324 m²/g σε 7,635 m²/g και στο δείγμα SHS-N08C 3,5 φορές περισσότερη ειδική επιφάνεια, από 2,634 m²/g σε 9,154 m²/g.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία για πρώτη φορά ερευνήθηκε συστηματικά η σύνθεση καταλυτών με βάση Al-Ni-Mo και των οξειδίων τους, με επίκεντρο τη μελέτη διάφορων συνθηκών που επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών. Προσδιορίστηκαν οι συνθήκες, στις οποίες μπορεί να παραχθεί κράμα Al-Mo με πλήρη αντίδραση του μολυβδαινίου, καθώς και οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται η κάθε μία αντίδραση μεταξύ αλουμινίου και νικελίου με τελικά προϊόντα $AlNi_3$, $AlNi$, Al_3Ni_2 και Al_3Ni , καθώς και ενδιάμεσες ενώσεις αλουμινίου-νικελίου, όπως $Al_{0,42}Ni_{0,58}$. Επίσης, προσδιορίζοντας τις συνθήκες παραγωγής μέσω SHS καθενός τελικού προϊόντος, προκύπτει η συσχέτιση της αρχικής σύστασης με τα προϊόντα της τελικής σύστασης, οδηγώντας έτσι στην παραγωγή προϊόντων με συγκεκριμένη τελική σύσταση.

Μελέτη της δομής των καταλυτών που παρασκευάστηκαν, υποδεικνύει ότι οι συνθήκες, κατά τις οποίες γίνεται αντίδραση SHS, δηλαδή η πολύ μεγάλη ταχύτητα καύσης και ψύξης λόγω του κύματος αυτοπροωθούμενης καύσης, επηρεάζουν τη δομή, καθώς παρατηρούνται γενικά ατέλειες στη δομή των παραγόμενων υλικών, αφού η κρυσταλλική δομή δεν έχει χρόνο να ολοκληρωθεί. Αυτό έχει μεγάλη σημασία στην κατάλυση, διότι εφόσον οι ατέλειες στη δομή είναι κέντρα καταλυτικής δραστηριότητας, δε χρειάζεται τόσο μεγάλη ειδική επιφάνεια όση σε συμβατικούς καταλύτες για να προκύψει το ίδιο αποτέλεσμα. Επιπλέον, λόγω της διαδικασίας παραγωγής και της περίσσειας αλουμινίου που υπήρχε στα δείγματα, κατέστη δυνατή η απομάκρυνση της περίσσειας του αλουμινίου μέσω της χημικής προσβολής, δημιουργώντας έτσι μεγαλύτερο πορώδες στον καταλύτη μας, άρα μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Αυτό, και λόγω του ότι στην SHS η καύση και η ψύξη του δείγματος γίνεται ταχύτερα σε όλη τη μάζα και όχι μόνο στην επιφάνεια αποκαλύπτονται μέσω της απομάκρυνσης του αλουμινίου με χημική προσβολή περισσότερες ατέλειες στη δομή άρα και περισσότερα καταλυτικά κέντρα άρα μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα από το ίδιο δείγμα.

Τα προϊόντα των συστημάτων που διερευνήθηκαν (Al-Ni-Mo και Al-NiO-MoO₃-Al₂O₃), μπορούν να θεωρηθούν πολύ καλές πρόδρομες ενώσεις για την ανάπτυξη καταλυτών υδρογόνωσης, αλλά αυτό δε μελετήθηκε στην παρούσα εργασία. Οι ενώσεις όμως που παράχθηκαν έχουν γνωστή καταλυτική δράση ως καταλύτες υδρογόνωσης. Αυτό, σε συνδυασμό με τα πλεονεκτήματα της μεθόδου SHS (πολύ μικρό κόστος εγκατάστασης και παραγωγής, ταχύτερη παραγωγή προϊόντος, ατέλειες στη δομή) και με το γεγονός ότι όλες οι προηγούμενες μελέτες παραγωγής καταλυτών με τη μέθοδο SHS έχουν δείξει ότι ως καταλύτες παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα από τους αντίστοιχους συμβατικούς καταλύτες, προτείνεται η συνέχιση της έρευνας των υλικών αυτών. Συγκεκριμένα, προτείνεται να μετρηθεί η καταλυτική τους δραστηριότητα πριν και μετά την εφαρμογή χημικής προσβολής και

η σύγκριση και των δύο αποτελεσμάτων με καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1: Synthesis of refractory inorganic compounds, A.G. Merzhanov, V.M. Shkiro, I.P. Borovinskaya, USSR inventor's certificates 225, 221, 1967
- 2: Solid Flames: Discoveries, Concepts, and Horizons of Cognition, A.G. Merzhanov, Combustion Science and Technology, Vol. 98, p. 307-336, 1994
- 3: Self-propagating High-temperature Synthesis – A Soviet method of Producing Ceramic Materials, U.S. Army Foreign Science and Technology Center, 1982
- 4: Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings, A.G. Merzhanov, Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials, 1988
- 5: Σύνθεση με τη μέθοδο της Αυτοπροωθούμενης καύσης υψηλών θερμοκρασιών (S.H.S.) και μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καταλυτικού συστήματος Cu-Zn-Al-O για πιθανή χρήση στην οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, Δ. Κονιδάρης, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 2006
- 6: Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis, P. Mossino, Ceramics International, 2004
- 7: Environmental applications of controlled combustion synthesis, G. Xanthopoulou, G. Vekinis, Advanced Technologies based on Self-Propagating and Mechanochemical Reactions for Environmental Protection, 2003
- 8: Παρασκευή σπινελίων του συστήματος Cu-Cr-O με τη μέθοδο SHS για χρήση ως καταλύτες οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα, Φ. Μπούκη, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 2010
- 9: Ανάπτυξη καταλυτών υδρογόνωσης με βάση το Ni με τη μέθοδο της αυτοπροωθούμενης καύσης υψηλών θερμοκρασιών (S.H.S), Α. Γεωργίου, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 2009
- 10: Review: Self-propagating high-temperature synthesis, J. Subrahmanyam, M. Vijayakumar, Journal of Materials Science, 1992
- 11: Κινητική και μηχανισμοί ετερογενών αντιδράσεων, Τεύχος 1, Σ.Α. Πολυμένης, Αθήνα, 2009
- 12: Κινητική και μηχανισμοί ετερογενών αντιδράσεων, Τεύχος 2, Σ.Α. Πολυμένης, Αθήνα, 2009

- 13: Χημική κινητική και κατάλυση, Φ.Π. Καλατζοπούλου, Αθήνα, 1991
- 14: Use of noble metals in automobile exhaust catalysts, J.T. Kummer, Journal of Chemical Physics 90, 1986
- 15: Alternatives to Noble Metal Catalysts for Automotive Exhaust Purification, F. Kapteijn, S. Stegenga, N.J.J. Dekker, J.W. Bijsterbosch and J.A. Moulijn, Catalysts today, volume 6, 1993
- 16: Modelling the Transient Kinetics of Heterogeneous Catalysts. Co-oxidation over supported Cr and Cu, F.H.M. Dekker, G. Klopper, A. Blik, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Chemical Engineering Science, Volume 49, 1994
- 17: The Influence of Support on the Low-Temperature Activity of Pd in the Reaction of CO Oxidation, D.I. Kochubey, S.N. Pavlova, B.N. Novgorodov, G.N. Kryukova, V.A. Sadykov, Journal of Catalysis, Volume 161, 1996
- 18: The Influence of Support on the Low-Temperature Activity of Pd in the Reaction of CO Oxidation, K.S.R.C. Murthy, J.Ghose, Journal of Catalysis, Volume 147, 1994
- 19: M. Raney, U.S. Patent 1,563,587, 1925
- 20: M. Raney, U.S. Patent 1,628,190, 1927
- 21: A.J. Smith, Surface and Nanomolecular Catalysis, 2006
- 22: Preparation of Solid Catalysts, G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, 2008
- 23: Investigation of catalytic oxidation of carbon monoxide over a Cu-Cr-oxide catalyst made by self-propagating high-temperature synthesis, G. Galina Xanthopoulou, G. Vekinis, Applied Catalysis B: Environmental, 19(1998)
- 24: The catalyst obtained by the shs method applied to the catalytic combustion system in the piston engine, J. Mazurkiewicz, J. Jarosinski, R. Lapucha, Journal of KONES, Volume 17, 2000
- 25: Catalytic oxidation of CO by platinum group metals: from ultrahigh vacuum to elevated pressures, A.K. Santra, D.W. Goodman, Electrochimica Acta, Volume 47, 2002
- 26: Επιστήμη και τεχνολογία υλικών, William D. Callister, Εκδόσεις Τζιόλα, 2004
- 27: Fundamentals of Modern Manufacturing, Mikell P. Groover, John Wiley & Sons, 2002
- 28: Φασματομετρικές Μέθοδοι, Όξενκιουν-Πετροπούλου Μαρία, Εκδόσεις Συμμετρία, 2006

- 29: Αρχές της ενόργανης ανάλυσης, DA. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, Εκδόσεις Κωσταράκη, 2002
- 30: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματοόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-Χ, Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου
- 31: Επιστήμη και Τεχνική Υλικών, Εργαστηριακές Ασκήσεις, Συλλογική έκδοση, Αθήνα 2008
- 32: Preparation of Solid Catalysts, G. Eftl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, 1999
- 33: Εργαστηριακές Ασκήσεις Φυσικοχημείας σειρά II, Συλλογική Έκδοση, Αθήνα 2006
- 34: Morphologies and growth mechanisms of aluminum nitride whiskers by SHS method—Part 2, J. Guojian, Z. Hanrui, Z. Jiong, R. Meiling, Li Wenlan, Wu Fengying, Z. Baolin, Journal of Material Science 35, 2000