

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΣΥΣΤΑΣΗ ΠΑΡΟΜΟΙΑ ΤΟΥ ΣΕΛΗΝΙΑΚΟΥ
ΕΔΑΦΟΥΣ (ΡΕΓΚΟΛΙΘΟΣ) ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΑΥΤΟΠΡΟΩΘΟΥΜΕΝΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ
ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ (SHS)**

ΑΡΒΑΝΙΤΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:
ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ ΛΟΥΚΑΣ, ΕΜΠ**

ΑΘΗΝΑ 2013

Περίληψη

Η παρούσα εργασία έχει στόχο την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό των προϊόντων που προκύπτουν με την τεχνική της αυτοπροωθούμενης σύνθεσης υψηλών θερμοκρασιών (SHS) από μείγμα ορυκτών του σεληνιακού εδάφους (ρεγκόλιθος). Η αναγκαιότητα της εξερεύνησης τέτοιων υλικών έγκειται στην κατεύθυνση της επιστημονικής κοινότητας προς εξερεύνηση της σελήνης και της ανάγκης προστασίας των εξερευνητών. Για την πραγματοποίηση ενός τέτοιου εγχειρήματος απαιτούνται, σε αρχική φάση, κατασκευαστικά και προστατευτικά υλικά τα οποία πληρούν συγκεκριμένες προδιαγραφές και θα υπάρχουν σε επαρκείς ποσότητες. Κάτι τέτοιο καθιστά αναγκαία την εκμετάλλευση του σεληνιακού εδάφους προς παρασκευή των παραπάνω υλικών. Η μελέτη που πραγματοποιείται στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία αφορά την χρήση φυσικών ορυκτών όπως ιλμενίτη, χρωμίτη και ολιβίνη, για την προσομοίωση του σεληνιακού εδάφους, και την επεξεργασία τους. Τα υλικά αναμειγνύονται με αλουμίνιο σε διάφορες αναλογίες (από 83% έως 91%) και αντιδρούν μέσω της τεχνικής SHS σε θερμοκρασίες προθέρμανσης από 700° C έως 1000° C. Η παραπάνω μέθοδος παρασκευής δοκιμάζεται για διάφορους συνδυασμούς υλικών όπως ιλμενίτης – αλουμίνιο, χρωμίτης – αλουμίνιο, ολιβίνης – αλουμίνιο και ιλμενίτης – ολιβίνης – αλουμίνιο. Στη συνέχεια ελέγχεται, μακροσκοπικά αρχικά, ο βαθμός επιτυχίας της αντίδρασης και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός των υλικών με τεχνικές φασματοσκοπίας και μικροσκοπίας. Τέλος ελέγχονται οι μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων για να διαπιστωθεί κατά πόσο μπορούν τα υλικά αυτά να αντεπεξέλθουν στις ανάγκες της σεληνιακής εξερεύνησης.

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία αποτελεί τη Διπλωματική Εργασία στα πλαίσια των σπουδών μου στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ υπό την επίβλεψη του επίκουρου καθηγητή του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών κ. Λουκά Ζουμπουλάκη, τον οποίο και ευχαριστώ για την ανάθεση και επίβλεψη της εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρα Γκαλίνα Ξανθοπούλου για την συνεχή καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε καθώς και τον Δρ Γεώργιο Βεκίνη για την επίβλεψη και τις συμβουλές καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας μου στο Ινστιτούτο Προηγμένων Υλικών Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του ΕΚΕΦΕ 'Δημόκριτος'. Επίσης ευχαριστώ την υποψήφια Διδάκτωρ Αμαλία Μαρίνου και τον Ανδρέα Μαρίνο καθώς και το τεχνικό προσωπικό του ιδρύματος για την διαρκή τους βοήθεια κατά το πειραματικό κομμάτι της εργασίας. Ακόμα να ευχαριστήσω τον Δρ Θωμά Κατσαρό για την βοήθεια του όσο αφορά την παροχή των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Περιεχόμενα

Θεωρητικό Υπόβαθρο

1. Κεραμικά υλικά.....	6
1.1. Γενικά.....	6
1.2. Πυρίμαχα κεραμικά.....	8
1.3. Παρασκευή πυρίμαχων υλικών.....	9
2. SHS.....	12
2.1. Ιστορική αναδρομή.....	12
2.2. Πλεονεκτήματα SHS σε σχέση με συμβατικές μεθόδους.....	14
2.3. Βασικές αρχές της μεθόδου SHS.....	16
2.4. Ταχύτητα του μετώπου του κύματος καύσης.....	16
2.5. Θερμοδυναμική και σταθερότητα των αντιδράσεων σύνθεσης με καύση.....	19
2.6. Παράμετροι ελέγχου αντίδρασης.....	21
2.7. Συνθήκες ανάφλεξης.....	22
2.8. Μέγεθος κόκκων και πυκνότητα μίγματος κόκκων.....	24
2.9. Πειραματική διάταξη.....	24
2.10. Χρήση S.H.S για παραγωγή διαφόρων υλικών.....	26
3. Φωτοβολταϊκά στη σελήνη και σεληνιακές βάσεις.....	26
3.1. Εγκαταστάσεις στη σελήνη.....	26
3.2. Σύσταση Σεληνιακού εδάφους.....	29
3.3. Χρήση SHS για παρασκευή υλικών με βάση το σεληνιακό έδαφος.....	32
4. Σκοπός της εργασίας.....	36

Πειραματικό Μέρος

5. Πρώτες ύλες.....	37
5.1. Ιλμενίτης.....	37
5.2. Χρωμίτης.....	38
5.3. Ολιβίνης.....	39
6. Πειραματική διαδικασία.....	41
6.1. Ιλμενίτης – Αλουμίνιο.....	41
6.2. Χρωμίτης – Αλουμίνιο.....	43
6.3. Ολιβίνης – Αλουμίνιο.....	43
6.4. Ιλμενίτης - Ολιβίνης – Αλουμίνιο.....	43
7. Μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών.....	44
7.1. Περίθλαση Ακτινών X (XRD).....	44
7.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	47
7.3. Φασματοσκοπία Mössbauer.....	50
7.4. Δοκίμια ιλμενίτη – αλουμινίου.....	56
7.5. Δοκίμια χρωμίτη – αλουμινίου.....	72
7.6. Δοκίμια ολιβίνη – αλουμινίου.....	92
7.7. Δοκίμια ολιβίνη – ιλμενίτη – αλουμινίου.....	97
8. Γενικά συμπεράσματα – Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	111
8.1. Συμπεράσματα.....	111
8.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	113
Βιβλιογραφία.....	115

Θεωρητικό Υπόβαθρο

1. Κεραμικά υλικά

1.1. Γενικά

Ο όρος κεραμικό (ceramic) στην αρχαιοελληνική γλώσσα δηλώνει την ψημένη άργιλο, δηλαδή θερμικά κατεργασμένο υλικό που προέρχεται από αργλικές πρώτες ύλες. Τα κεραμικά με τη μορφή των αγγείων και των τούβλων αποτελούν τα πρώτα αντικείμενα που ο άνθρωπος κατασκεύασε με μετατροπή πρώτων υλών. Στην εικόνα 1 φαίνονται κάποια κεραμικά αγγεία που χρονολογούνται από το 1500 π.χ. Τα υλικά αυτά είναι κατά κύριο λόγο οξειδία των οποίων η συνοχή εξασφαλίζεται μέσω ιοντικών ή ομοιοπολικών δεσμών. Οι γενικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από το είδος των δεσμών αυτών και την αρχιτεκτονική του μορίου που προκύπτει. Έτσι λοιπόν ως κεραμικά υλικά μπορούν να ορισθούν τα ανόργανα μη μεταλλικά υλικά που παράγονται με θερμική κατεργασία και καλύπτουν ένα ευρύτατο φάσμα χημικών συστάσεων και φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων.[23]

Στους αρχαίους πολιτισμούς, ακατέργαστες κεραμικές πρώτες ύλες αλλά και ψημένη άργιλος χρησιμοποιήθηκαν στην διακοσμητική και την οικοδομική. Οι κεραμικές κατασκευές είναι οι μεγαλύτερες και μακροβιότερες κατασκευές του ανθρώπου. Από το 1950 καθαρά οξειδία, μίγματα οξειδίων και βιτροκεραμικά χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες για πυρηνικές, οπτικές και μαγνητικές εφαρμογές. Από κεραμικά κατασκευάστηκαν πυκνωτές και μέρη εργαλείων που υπόκεινται σε υψηλές μηχανικές και θερμικές φορτίσεις. Το 1970, μη οξυγονούχα κεραμικά (νιτρίδια, καρβίδια, βορίδια κτλ) και κεραμικοί μονοκρυστάλλοι, παρασκευασμένα κυρίως με μεθόδους κονιομεταλλουργίας, βρήκαν εφαρμογή στην ηλεκτρονική, την οπτική, τη βιοϊατρική και χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη για σκληρές επιστρώσεις. Στην εικόνα 2 παρουσιάζεται μια εφαρμογή των κεραμικών στην σύγχρονη αυτοκινητοβιομηχανία.



Εικόνα 1. Κεραμικά αγγεία από την αρχαιότητα



Εικόνα 2. Φρένα αυτοκινήτων από προηγμένα κεραμικά

Τα κεραμικά υλικά χωρίζονται σε 6 βασικές κατηγορίες οι οποίες είναι οι ύαλοι, τα προϊόντα πηλών (τούβλα, κεραμίδια και πήλινα σκεύη) ή παραδοσιακά κεραμικά, τα πυρίμαχα, τα κεραμικά εκτριβής, το τσιμέντο και τα προηγμένα κεραμικά όπως καθαρά οξειδία διαφόρων μετάλλων (π.χ. Al_2O_3 , MgO , SiO_2), καθαρά νιτρίδια (π.χ. Si_3N_4 , BN , AlN), καθαρά καρβίδια (SiC , BC_4) και καθαρά βορίδια, που έχουν πολύ σημαντικές εφαρμογές στις νέες τεχνολογίες. Στην παρούσα μελέτη θα εμβαθύνουμε στα πυρίμαχα κεραμικά.[24]

1.2. Πυρίμαχα Κεραμικά

Τα πυρίμαχα κεραμικά υλικά είναι μια σημαντική κατηγορία κεραμικών υλικών, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές όπου απαιτείται προστασία από υψηλές θερμοκρασίες, πολλές φορές σε διαβρωτικές ή επικίνδυνες ατμόσφαιρες και περιβάλλοντα. Επομένως είναι κατάλληλα για την κατασκευή ή την επένδυση σκευών ή και κατασκευών που εκτίθενται στις παραπάνω συνθήκες. Οι ιδιότητες τις οποίες πληρούν τα πυρίμαχα υλικά είναι η δομική και χημική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, καθώς και οι καλές μηχανικές ιδιότητες ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Στην εικόνα 3 βλέπουμε μερικά από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα στην βιομηχανία πυρίμαχα υλικά.



Εικόνα 3. Πυρίμαχα κεραμικά

Τα πυρίμαχα υλικά διακρίνονται σε 4 βασικά είδη: τα πήλινα, τα πυριτικά, τα βασικά και τα ειδικά πυρίμαχα κεραμικά. Αναλογα με τη εφαρμογή μπορούν να είναι υψηλής πυκνότητας (κλίβανοι σε τσιμεντοβιομηχανίες) ή χαμηλής πυκνότητας (θερμομόνωση).[24]

Τα πήλινα πυρίμαχα κεραμικά υλικά είναι πολύ διαδεδομένα λόγω της ευκολίας παραγωγής τους και του χαμηλού τους κόστους. Κύριο συστατικό είναι το τριοξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3 , αλούμινα), το οξείδιο του μαγνησίου (MgO , μαγνησία) και το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2 , πυριτία). Τα πήλινα πυρίμαχα χρησιμοποιούνται κυρίως για κατασκευές φούρνων για να περιορίσουν την απώλεια θερμότητας και να προστατεύσουν τα δομικά μέρη από τις υψηλές θερμοκρασίες.[25]

Τα πυριτικά πυρίμαχα κεραμικά υλικά αποτελούνται κυρίως από οξείδιο του πυριτίου εξ' ου και οξικά πυρίμαχα. Τα πυρίμαχα αυτά έχουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλη θερμοχωρητικότητα και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που φτάνουν τους $1650^\circ C$. Σ' αυτές τις συνθήκες ένα μικρό τμήμα του κεραμικού θα βρίσκεται στην υγρή φάση. Τα βασικά πυρίμαχα κεραμικά υλικά είναι πλούσια σε οξείδιο του μαγνησίου (MgO , μαγνησία) και σε ασβέστιο, χρώμιο και ενώσεις σιδήρου.[24]

Τέλος στα ειδικά πυρίμαχα έχουμε υψηλής καθαρότητας οξειδία με πολύ μικρό πορώδες. Τα βασικότερα οξειδία είναι αλούμινα, οξείδιο του πυριτίου, μαγνησία, βηριλία (BeO), ζιρκόνια (ZrO) και ο μουλίτης. Τα υπόλοιπα περιλαμβάνονται στις ανθρακικές ενώσεις όπως το SiC και ο γραφίτης. Το SiC χρησιμοποιείται για ηλεκτρική αντίσταση θερμαινόμενων εξαρτημάτων, το οποίο είναι αρκετά σκληρό υλικό και για εσωτερικά εξαρτήματα φούρνων. Όσον αφορά τον άνθρακα και τον γραφίτη είναι υλικά πυρίμαχα αλλά λόγω της οξειδωσης τους σε αρκετά μικρή θερμοκρασία (περίπου $800^\circ C$) έχουν κάποιες συγκεκριμένες εφαρμογές. Τα ειδικά πυρίμαχα έχουν επομένως μεγαλύτερο κόστος.

1.3. Παρασκευή κεραμικών υλικών

Οι παραδοσιακοί τρόποι παραγωγής πυρίμαχων κεραμικών βασίζονται συνήθως στις εξής πρώτες ύλες: μια άργιλος, ένας άστριος και άμμος ή πυρόλιθος. Η άργιλος (καολινίτης) έχει συνήθως χημικό τύπο $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ και είναι πλαστικό υλικό με υψηλό σημείο τήξης ($1785^\circ C$) το οποίο κατά την έψηση παρουσιάζει πολύ μεγάλη συρρίκνωση. Ο άστριος με χημικό τύπο $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ χαρακτηρίζεται από μη πλαστική συμπεριφορά και τήκεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία ($1150^\circ C$). Η άμμος είναι στην ουσία διοξείδιο του πυριτίου και ομοίως με την άργιλο παρουσιάζει υψηλό σημείο τήξης ($1710^\circ C$).[25]

Η παραγωγή των κεραμικών με την παραδοσιακή τεχνική στηρίζεται στην έψηση και την πυροσυσσωμάτωση και μπορεί να περιλαμβάνει μέχρι 6 στάδια.

- 1) Άλεση και ανάμειξη πρώτων υλών σε μορφή σκόνης
- 2) Μορφοποίηση με μήτρες υπό πίεση σε διάφορες μορφές (π.χ. τούβλα) είτε με μονοαξονική συμπίεση σε μήτρες είτε με εξώθηση
- 3) Ξήρανση των μορφοποιημένων αντικειμένων (εφόσον έχει χρησιμοποιηθεί νερό για τη μορφοποίηση)

Ακολουθεί η έψηση η οποία γίνεται σε 3 στάδια

- 4) Αντιδράσεις που γίνονται πριν από την πυροσυσσωμάτωση
- 5) Πυροσυσσωμάτωση
- 6) Ψύξη

Η άλεση στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται για την δημιουργία πρώτων υλών συγκεκριμένης κοκκομετρίας, θραύση συσσωματωμάτων και τελικώς την ομογενοποίηση του μίγματος. Η συγκεκριμένη διαδικασία, αν και απλή, παίζει σημαντικό ρόλο στις τελικές ιδιότητες του προϊόντος τόσο σε επίπεδο μηχανικών αντοχών όσο και σε επίπεδο θερμικών ιδιοτήτων. Σε γενικές γραμμές η καλύτερη άλεση και μικρότερη κοκκομετρία οδηγούν σε υλικά με καλύτερες ιδιότητες.

Στο επόμενο στάδιο έχουμε την μορφοποίηση του μίγματος. Με χρήση νερού και σε συνδυασμό με μηχανική πίεση το μίγμα θα πάρει το επιθυμητό σχήμα το οποίο και θα διατηρήσει μετά την άρση της δύναμης. Όπως γίνεται αντιληπτό είναι σημαντικό το αρχικό μίγμα με το νερό να παρουσιάζει πλαστικότητα και παράλληλα οι κόκκοι να συγκρατούνται μεταξύ τους με επιφανειακές δυνάμεις ώστε το τελικό υλικό να έχει αυξημένη μηχανική αντοχή. Η πλαστικότητα του εξαρτάται από την σύσταση, την κοκκομετρία και την ποσότητα του νερού που χρησιμοποιείται. Ανάλογα μάλιστα με την ποσότητα του νερού προκύπτει και η ταξινόμηση της μεθόδου σε ξηρή, πλαστική και υγρή.

Στην συνεχεία ακολουθεί η απομάκρυνση του ποσοστού της υγρασίας που έχει παραμείνει στο μίγμα. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται σε ξυραντήρες ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας με ξηραντικό μέσο θερμό αέρα.

Στο τέταρτο στάδιο έχουμε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες αλλά σε μερικές περιπτώσεις φτάνουν στο μισό ή στα δυο τρίτα του σημείου τήξης. Η χρησιμότητα του σταδίου αφορά την απομάκρυνση οργανικών και κάποιων μη οργανικών ενώσεων από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούμε. Η καύση των οργανικών στοιχείων οι οποίες δεν έχουν απομακρυνθεί με την ξήρανση ονομάζεται θερμόλυση. Η θερμόλυση αποτελεί σημαντικό στάδιο πριν την πυροσυσσωμάτωση καθώς παρουσία οργανικών μπορεί να δημιουργήσει στο προϊόν ατέλειες οι οποίες μειώνουν την απόδοση του. Το βασικό φαινόμενο που παρατηρείται σε αυτό το στάδιο είναι η ανακρυστάλλωση και η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών.

Το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης χωρίζεται και αυτό σε τρία επιμέρους στάδια με βάση τον χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία έψησης. Αρχικά έχουμε την διαμόρφωση των ορίων των κρυσταλλιτών ή της μήτρας. Στη συνεχεία έχουμε συρρίκνωση του δοκιμίου λόγω αλλαγής της γεωμετρίας των πόρων. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας και μείωση του πορώδους. Τέλος έχουμε αλλαγή της μικροδομής λόγω μεταφοράς μάζας μέσω ατομικών μηχανισμών διάχυσης. Η ολοκλήρωση της πυροσυσσωμάτωσης επέρχεται με σύνδεση των πόρων και των ορίων των κόκκων. Το τελευταίο στάδιο μπορεί να βελτιωθεί με προσθήκη σκόνης η οποία ελαττώνει την κίνηση των ορίων ή αυξάνουν την κινητικότητα των πόρων. Έτσι μπορούμε να επιτύχουμε το επιθυμητό πορώδες. Το χρονικό όριο της ατμόσφαιρας και της ψύξης οι οποίες ακολουθούν την πυροσυσσωμάτωση είναι σημαντική για την ανάπτυξη κατάλληλων συνθηκών οξείδωσης και διαφορετικών χρωμάτων σε προϊόντα τα οποία περιέχουν υαλώδης φάση.[25]

2. S.H.S

2.1. Ιστορική αναδρομή

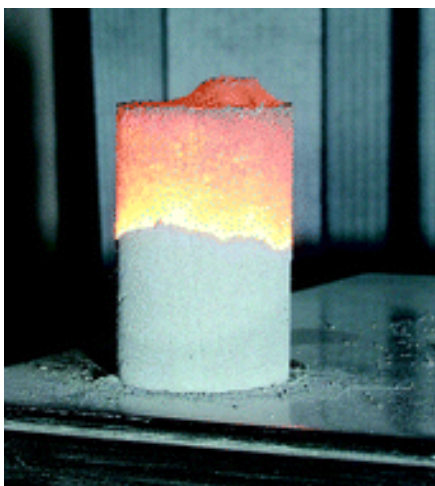
Η μέθοδος της σύνθεσης με αυτοπροωθούμενη καύση υψηλών θερμοκρασιών (Self-Propagating High-Temperature Synthesis, S.H.S) προέκυψε από την ανακάλυψη του φαινομένου της στερεάς φλόγας. Αυτή η ανακάλυψη που ονομάστηκε επίσημα ως το φαινόμενο του εντοπισμού του κύματος καύσης της στερεάς κατάστασης αυτοεπιβραδυνόμενων χημικών αντιδράσεων έγινε το 1967 από τους A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya και V.M. Shkiro στο Κέντρο Έρευνας της Σοβιετικής Ακαδημίας Επιστημών (Research Center Of The USSR Academy Sciences). Παρότι η μέθοδος ανακαλύφθηκε το 1967, οι πρώτες αναφορές στο εξωτερικό εμφανίζονται μόλις το 1982. Από 1967 όπου εμφανίστηκαν οι πρώτες αναφορές στην Πρώην Σοβιετική Ένωση, μέχρι σήμερα έχουν δημοσιευθεί πάνω από 2000 επιστημονικά άρθρα και έχουν επιτευχθεί πάνω από 300 πατέντες της μεθόδου. Στα υλικά που παρασκευάζονται με SHS συμπεριλαμβάνονται ηλεκτρονικά, μεταλλικοί υπεραγωγοί, κράματα μετάλλων, στερεά λιπαντικά, πυρίμαχα, χρωστικές ουσίες, καταλύτες, οξειδία και αποξεστικά υλικά.[18]

Η αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών, έχει στρέψει το ενδιαφέρον των επιστημόνων κυρίως για την παρασκευή μοναδικών χημικών ενώσεων, οι οποίες με άλλες μεθόδους ήταν δύσκολο ή αδύνατο να φτιαχτούν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η παραγωγή του τανταλικού νιτριδίου το οποίο δεν είναι εφικτό να παρασκευαστεί από άλλες μεθόδους.[19] Η μέθοδος αρχικά ανακαλύφθηκε για μίγματα στερεών αντιδρώντων και αργότερα επεκτάθηκε και σε συστήματα που περιέχουν υγρές και αέριες φάσεις. Το εύρος των υλικών χρησιμοποιώντας την μέθοδο S.H.S εκτείνεται από την παραγωγή χημικών προϊόντων όπως αιθυλενίου, προπυλενίου, βενζίνης, πυρίμαχων υλικών, σκόνες λειάνσεως, καταλυτών, υλικών υψηλής δραστηριότητας μέχρι και χρωστικών ουσιών οι οποίες είναι φιλικές στο περιβάλλον.

Η μέθοδος βασίζεται στις θεμελιώδεις μελέτες της μακροκινητικής, δηλαδή της σχέσης μεταξύ κανονικής και αντίστροφης ταχύτητας της χημικής αντίδρασης και τη μεταφορά μάζας και της θερμότητας κατά την διάρκεια μετασχηματισμών δομής. Ουσιαστικά η SHS βασίζεται

στην ικανότητα των εξώθερμων αντιδράσεων να διατηρούνται μόνες τους και να διαδίδονται μέσα από το αντιδρών μίγμα με τη μορφή ενός κύματος καύσης. Καθώς το κύμα προχωράει τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα. Τρεις βασικές αρχές – χαρακτηριστικά είναι αυτά τα οποία ξεχωρίζουν την αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών από άλλες μεθόδους.

Τα μεγάλα ποσά ενέργειας που εκλύονται από ειδικές εξώθερμες αντιδράσεις μέσα στο μορφοποιημένο μίγμα κόνεων , η πολύ γρήγορη ολοκλήρωση των αντιδράσεων στερεάς φάσης και ο δυνητικά καλός έλεγχος της διαδικασίας για την παραγωγή μεγάλης γκάμας προϊόντων, ακόμα και μετασταθή. Η γρήγορη καύση είναι απόρροια της μεγάλης σχετικά ταχύτητας του κύματος καύσης που δημιουργείται και ο λόγος για τον οποίο οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε λίγα λεπτά ή και δευτερόλεπτα. Στην εικόνα 4 φαίνεται ένα τυπικό παράδειγμα σύνθεσης κεραμικού δοκιμίου με την SHS. Στο πάνω μισό έχει ολοκληρωθεί η σύνθεση του προϊόντος ενώ στο μέσο φαίνεται ξεκάθαρα το κύμα καύσης που διαδίδεται προς το κάτω μέρος του δοκιμίου. [20]



Εικόνα 4. Παράδειγμα αυτοπροωθούμενης εξώθερμη αντίδρασης

Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται ποσοτικά κάποιες τυπικές παράμετροι της S.H.S. Πολλοί παράμετροι όπως το ποσοστό διαδικασίας , θερμοκρασία, βαθμός σύνθεσης και μετατροπής

της δομής των προϊόντων προκύπτουν από την διακύμανση στα ποσοστά απελευθέρωσης θερμότητας και μεταφοράς.[20]

Πίνακας 1. Παράμετροι SHS

Ταχύτητα καύσης	0,1 – 20 cm/sec
Θερμότητα καύσης	2300 – 3800 K
Ρυθμός Θέρμανσης	$10^3 - 10^6$
Θερμότητα ανάφλεξης	10 – 200 cal/(cm ² *sec)
Χρόνος ανάφλεξης	0,2 – 1,2 sec
Θερμότητα ανάφλεξης	800 – 1200 K

2.2. Πλεονεκτήματα SHS σε σχέση με συμβατικές μεθόδους

Η SHS είναι πολύπλοκη μέθοδος και εξαρτάται από πολλές παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτοί έχουν να κάνουν κυρίως με τις ιδιότητες των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται. Εν τούτοις η μέθοδος έχει πάρα πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους παραγωγής πυρίμαχων υλικών. Οι παραδοσιακοί μέθοδοι περιλαμβάνουν λείανση και αλλαγή μεγέθους των ορυκτών πρώτων υλικών, μείξη αυτών, υπό πίεση διαμόρφωση, ξήρανση και έψηση των μιγμάτων σε κλίβανους ή μέσω μικροκυμάτων. Οι μέθοδοι αυτοί στηρίζονται στην μεταφορά μάζας μέσω ατομικής διάχυσης και πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 1000° C) και για πολλές ώρες. Αυτό κατ' επέκταση οδηγεί σε μεγάλους χρόνους παραγωγής και αυξημένο ενεργειακό κόστος. Στην μέθοδο SHS έχουμε μείξη των πρώτων υλών, υπό πίεση διαμόρφωση, ξήρανση και έναυση της αντίδρασης. Ο χρόνος παραγωγής επομένως περιορίζεται αρκετά λόγω του πολύ μικρού χρόνου αντίδρασης.

Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε κάποια πλεονεκτήματα της μεθόδου SHS έναντι των μεθόδων κλιβάνου.

Πίνακας 2. Σύγκριση της SHS με την παραδοσιακή μέθοδο

SHS	Μέθοδοι κλιβάνου
Μικρός Χρόνος ολοκλήρωσης διαδικασίας (sec/min)	Μεγάλη χρονική διάρκεια (ώρες ή μέρες)
Μικρή κατανάλωση ενέργειας. Η θερμοκρασία περιβάλλοντος (προθέρμανσης) μπορεί να είναι από 30 έως 1200	Υψηλή κατανάλωση ενέργειας ώστε να φτάσουν και να σταθεροποιηθούν στην θερμοκρασία διαδικασίας και να επιτευχθεί συσσωμάτωση μέσω διάχυσης
Επιτυγχάνεται εύκολα μεγάλοι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης ($10^3 - 10^6$ °C/min)	Επιτυγχάνονται δύσκολα μεγάλοι ρυθμοί θέρμανσης
Μικρά επίπεδα αποβλήτων	Υψηλά επίπεδα αποβλήτων
Εύκολη ανακύκλωση πολλών στερεών αποβλήτων σε προϊόντα	Μερικές φορές πιθανότατα ανακυκλώσιμα προϊόντα με μεγάλο κόστος
Σύνθεση πρωτότυπων υλικών στηριζόμενα σε αρκετά στοιχεία του περιοδικού πίνακα	είναι συχνά πιθανό να παραχθούν ανάλογες συστάσεις πολλών SHS υλικών
Ελεγχόμενες φυσικοχημικές ιδιότητες π.χ. το πορώδες μπορεί να μεταβληθεί μεταξύ 20% - 98% στην ίδια σύσταση σε πλακίδιο δομής σπογκου	δύσκολα αλλάζει το πορώδες σε τόσο μεγάλο εύρος στην ίδια σύσταση
Χαμηλό συνολικό εργοστασιακό κόστος παραγωγής	Υψηλό κόστος παραγωγής

Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την διαδικασία SHS είναι πολύ μεγαλύτερες από την αρχική θερμοκρασία προθέρμανσης (μέχρι 5.500 °C) οι οποίες ευνοούν την απομάκρυνση όλων των πτητικών και θερμικά ασταθών ακαθαρσιών και μας δίνουν αρκετά υψηλής καθαρότητας υλικό.

Ακόμα κρίνεται από τις πλέον κατάλληλες μεθόδους για παραγωγή καταλυτών. Λόγω των υψηλών αυτών θερμοκρασιών και των μεγάλων ταχυτήτων θέρμανσης και ψύξης δημιουργούνται στα προϊόντα μεγάλες συγκεντρώσεις διαταραχών και φάσεις εκτός

ισορροπίας. Αυτό καθιστά τα προϊόντα ιδιαίτερα δραστικά όσο αφορά την καταλυτική δράση.[21]

2.3. Βασικές αρχές της μεθόδου SHS

Οι βασικές αρχές επικεντρώνονται στη ταχύτητα του μετώπου καύσεως, στην θερμοδυναμική και σταθερότητα των αντιδράσεων σύνθεσης με καύση και οι παράμετροι έλεγχου καύσης.[22]

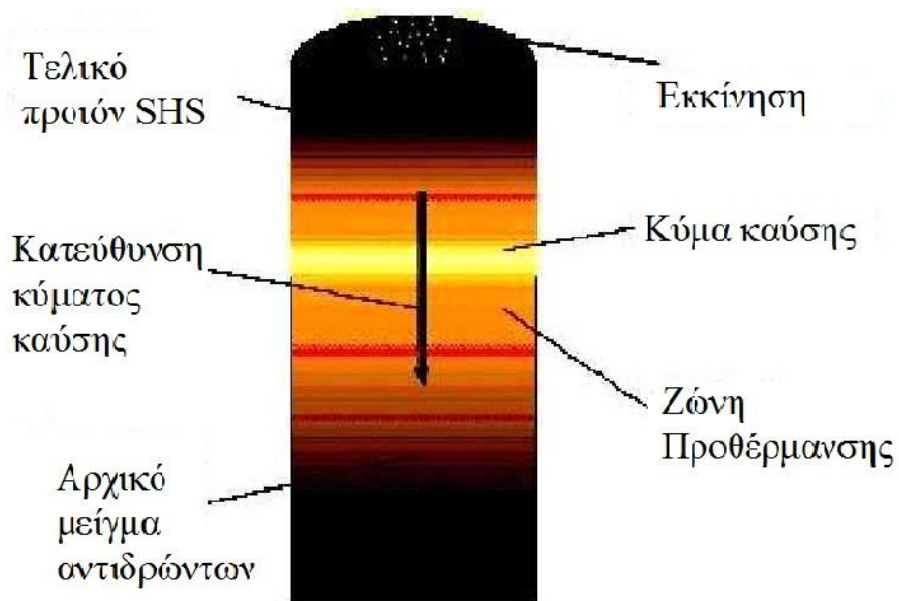
2.4. Ταχύτητα του μετώπου του κύματος καύσης

Το κύριο χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η έναυση και διατήρηση του κύματος καύσης σε υλικό που έχει προθερμανθεί σε κλίβανο ή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το κύμα καύσης μπορεί να δημιουργηθεί από την εισροή θερμότητας σε μια ελεύθερη επιφάνεια του υλικού π.χ. από μια αντίσταση. Το υλικό μπροστά από την διάδοση του κύματος, προθερμαίνεται στην λεγόμενη ζώνη προθέρμανσης από την θερμότητα που παράγεται από την καύση – αντίδραση και το υλικό πίσω από το μέτωπο καύσης ψύχεται γρήγορα.

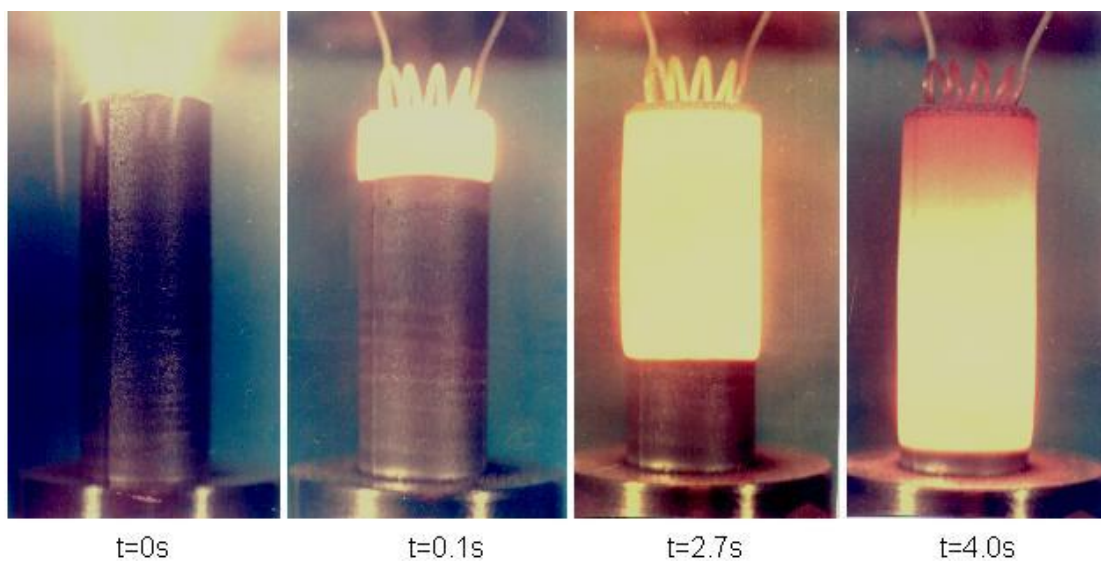
Κατά την αντίδραση επομένως διακρίνονται οι ακόλουθες ζώνες:

- ζώνη προθέρμανσης
- ζώνη εξώθερμης αντίδρασης S.H.S
- ζώνη ψύξης
- ζώνη δευτερευόντων διεργασιών (ψύξη και διαμόρφωση της δομής των προϊόντων της αντίδρασης)

Το κύμα καύσης είναι η ζώνη στην οποία λαμβάνουν χώρα οι εξώθερμες χημικές αντιδράσεις. Το μέτωπο είναι δηλαδή η ιδεατή επιφάνεια που χωρίζει την περιοχή των αρχικών προϊόντων με την περιοχή του σχηματισθέντος τελικού προϊόντος. Η μετάδοση του κύματος καύσης αποτελεί το πρώτο στάδιο της μεθόδου της αυτοπροωθούμενης καύσης και το δεύτερο στάδιο αυτής οι δευτερεύοντες φυσικοχημικοί μετασχηματισμοί. Στην εικόνα 5 παρουσιάζεται το μοντέλο πορείας της SHS ενώ στην εικόνα 6 βλέπουμε βήμα-βήμα την εξέλιξη της αντίδρασης σε δοκίμιο παρουσία των χρόνων για κάθε βήμα.[22]



Εικόνα 5. Μοντέλο πορείας μιας SHS αντίδρασης



Εικόνα 6. Μετάβαση μίγματος αντιδρώντων σε προϊόντα μέσω SHS αντίδρασης

Μια σχετικά απλή θεωρία για την διάδοση του κύματος καύσης στερεών μπορεί να προκύψει από την κλασική θεωρία του Fourier. Σε αυτή τη προσέγγιση η προώθηση του μετώπου καύσης βασίζεται στις ακόλουθες κινητικές εξισώσεις και ισοζύγια θερμότητας:

$$\rho C_p (\partial T / \partial t) = \chi (\partial^2 T / \partial t^2) + Q \rho (\partial n / \partial t) - (2\alpha / R_c)(T - T_o) - (2\sigma \epsilon / R_c)(T^4 - T_o^4)$$

όπου T και n απεικονίζουν αντίστοιχα την θερμοκρασία και τον βαθμό μετατροπής της αντίδρασης, C_p η ειδική Θερμότητα του προϊόντος, ρ την πυκνότητα, χ θερμική αγωγιμότητα, t ο Χρόνος, Q η ενθαλπία της αντίδρασης, α ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας, R_c η ακτίνα του κυλινδρικού δισκίου, ϵ ο συντελεστής ειδικής εκπομπής και σ η σταθερά Stefan – Boltzman. Η σχέση Fourier περιέχει έναν όρο που απεικονίζει τον ρυθμό συσσώρευσης στο κύμα (αριστερό μέρος της εξίσωσης) και τους όρους (δεξιό μέρος της εξίσωσης) που απεικονίζουν τον καθαρό ρυθμό αγωγής θερμότητας (πρώτος όρος), ρυθμό αντίδρασης (δεύτερος όρος) και το ρυθμό της θερμότητας λόγω αγωγής και ακτινοβολίας (τρίτος και τέταρτος όρος). Μια αναλυτική λύση για τέτοιες εξισώσεις προκύπτει αν θεωρήσουμε αμελητέες τις απώλειες θερμότητας (αδιαβατικές συνθήκες), μικρό πλάτος του κύματος σε σύγκριση με την ζώνη που επηρεάζεται από την θερμότητα και ρυθμό έκλυσης που εκφράζεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$\partial n / \partial t = k_o \exp [- E_{att} / RT] (1-n)^n$$

όπου E_{att} η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας, k_o η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και n η τάξη της αντίδρασης. υπό αυτές τις παροχές η αναλυτική λύση που προκύπτει δίνεται από την εξίσωση:

$$u^2 = f(n) k_o (C_p \chi / Q)(RT_c^2 / E_{att}) \exp [- E_{att} / RT_c]$$

Όπου $f(n)$ απεικονίζει μια συνάρτηση που εξαρτάται από την τάξη της αντίδρασης. αυτή η λύση δείχνει την ισχυρή επίδραση του ρυθμού προώθησης στη φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης που γενικά θεωρείται ότι σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης του σταδίου που καθορίζει τον ρυθμό όλης της διεργασίας. αυτή η σχέση χρησιμοποιείται επίσης για τον πειραματικό προσδιορισμό της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης των διεργασιών καύσης. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίζεται εύκολα μέσω της γραφικής παράστασης $\ln(u/T_c)$ συναρτήσεως του $1/T_c$. Παρόλα αυτά λόγω των απλών παραδοχών αυτή η θεώρηση είναι περιορισμένη και σχετικά ανεπαρκής για την περιγραφή όλων των χαρακτηριστικών μιας τυπικής διεργασίας σύνθεσης με καύση.

Η κινητική συνάρτηση είναι η ίδια που χρησιμοποιείται για την θεωρία της καύσης σε αέρια φάση, θεωρεί την διεργασία ως ομογενή χημική αντίδραση χωρίς να λαμβάνεται υπόψη ο πραγματικός μικροσκοπικός μηχανισμός της αντίδρασης διεργασιών σύνθεσης με καύση, ο οποίος γενικά αναφέρεται σε πολυφασικό μίγμα συμπυκνωμένων φάσεων με πολύπλοκη μικροδομή, όπως τα συστήματα οξειδίων όπου παρατηρείται περιστροφική καύση. Η περιστροφική καύση οφείλεται στη μη ομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας από την οποία θα ξεκινήσει το κύμα καύσεως. Έτσι αποτελεί μια ιδιαιτερότητα της διεργασίας σύνθεσης με καύση όπου οι επιστήμονες εμπλουτίζουν την μακροκινητική συνάρτηση με μια μικροκινητική συνάρτηση η οποία βασίζεται σε ένα πιο ρεαλιστικό μοντέλο που περιγράφει την ενεργότητα των κόκκων των αντιδρώντων.

2.5. Θερμοδυναμική και σταθερότητα των αντιδράσεων σύνθεσης με καύση

Θερμοδυναμικοί και κινητικοί παράγοντες που σχετίζονται με την εξώθερμη αντίδραση καθορίζουν την σταθερότητα του κύματος καύσης. Το κύμα καύσης και η ταχύτητα προώθησης εξαρτώνται από την έκλυση θερμότητας (μέσω της χημικής αντίδρασης) και από την κατανάλωση θερμότητας (μέσω της μεταφοράς θερμότητας και των θερμικών απωλειών). Μεταβολή στην παραγωγή ή την κατανάλωση θερμότητας επιδρά άμεσα στην προώθηση του κύματος καύσης. Συγκεκριμένα το κύμα καύσης μεταβαίνει από την σταθερή σε μια ασταθή κατάσταση.

Η μεταβολή από την σταθερή στην ασταθή κατάσταση μπορεί να προκαλέσει ακόμα και την παύση της διάδοσης του κύματος καύσης. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να παρατηρηθεί στην περίπτωση των ελαφρά εξώθερμων αντιδράσεων, όπως κατά των σχηματισμό SiC, B₄C καθώς και ορισμένων μεσομεταλλικών ενώσεων. Η ταχύτητα του κύματος καύσης μπορεί να υπολογισθεί από την σχέση του Zeldovich:

$$u_{ad} = \sqrt{e} u_m = 1,65 u_m$$

Όπου u_{ad} ταχύτητα του κύματος καύσης στη σταθερή κατάσταση και u_m ταχύτητα τη στιγμή που η καύση πρόκειται να σταματήσει (ελάχιστη ταχύτητα καύσης).

Στη σταθερή κατάσταση το κύμα καύσης προχωράει με ομοιόμορφη ταχύτητα διαμέσου του αντιδρώντος μίγματος. Στη μη σταθερή κατάσταση το κύμα δεν προωθείται με σταθερή ταχύτητα και μεταδίδεται με δυο τρόπους:

A) παλμική προώθηση

Με τον όρο αυτό χαρακτηρίζονται οι εναλλασσόμενες αργές και γρήγορες μετακινήσεις του κύματος. Σε αυτή την περίπτωση το προϊόν αποτελείται από διαδοχικά στρώματα που διαιρούνται εύκολα σε επίπεδους δίσκους

B) Στροβιλώδης προώθηση

Κατά την στροβιλώδη προώθηση παρατηρείται σπειροειδής κίνηση του κύματος καύσης από το ένα άκρο στο άλλο. Κατά τη στροβιλοειδή κίνηση του κύματος εικαζόταν ότι η αντίδραση λάμβανε χώρα στην επιφάνεια του υλικού σε ένα ή περισσότερα σημεία της. Στη συνέχεια αποδείχθηκε ότι η προώθηση του κύματος μπορεί να πραγματοποιηθεί σε όλο τον όγκο του υλικού.

Συχνά στις περιπτώσεις αντιδράσεων μεταξύ στερεών και αερίων, όπως κατά την σύνθεση νιτριδίων, οι αντιδράσεις μπορεί να είναι τόσο πολύπλοκες που να προκαλέσουν το σχηματισμό ενός πολύπλοκου κύματος καύσης.

Καθώς το δείγμα με τα αντιδρώντα θερμαίνεται και παράγεται το κύμα καύσης η θερμοδυναμική ισορροπία του συστήματος αλλάζει. Καθώς γίνονται αντιδράσεις. Η αντίδραση περιορίζεται σε μια πολύ στενή περιοχή εύρους 10-50 μm μέσα στην οποία ο βαθμός μετατροπής (η) αυξάνεται γρήγορα από 0 σε 1 ενώ η θερμοκρασία αυξάνεται στη μέγιστη θεωρητική τιμή, την αδιαβατική θερμοκρασία καύσης (T_{ad}). Η θερμότητα διευθύνεται μπροστά από το μέτωπο καύσης και η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην έναρξη της χημικής αντίδρασης ορίζεται ως θερμοκρασία ανάφλεξης (T_{ig}). Στις πραγματικές διαδικασίες η ζώνη αντίδρασης μπορεί να είναι ευρύτερη. Αυτό συμβαίνει στην περίπτωση που έχουμε κινητικό περιορισμό. Σε αυτήν την περίπτωση η χημική αντίδραση συνεχίζεται μετά του κύματος καύσης, το αποκαλούμενο φαινόμενο μετά-έναυσης. Η παρουσία της εξώθερμης αντίδρασης είναι βέβαια ουσιαστική προϋπόθεση για τη δυνατότητα πραγματοποίησης κύματος καύσεως. Κατά ένα μεγάλο μέρος γίνεται αποδεκτό ότι ως εμπειρική μέθοδο οι αυτουποστηριζόμενες διαδικασίες δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν εκτός αν $T_{ad} > 1800\text{K}$. Εντούτοις, υπάρχουν αξιοσημείωτες εξαιρέσεις. Διάφορες ιδιαίτερα εξωθερμικές διαδικασίες (με υψηλή T_{ad}) δεν

μπορούν να παραγάγουν την αυτουποστηριζόμενη καύση (π.χ. η σύνθεση του Nb_5Si_3 και Al_2O_3 από τα στοιχεία). Κατά την διάρκεια των προηγούμενων δυο δεκαετιών, οι έρευνες έδειξαν ότι οι αντιδράσεις S.H.S είναι σύνθετες διαδικασίες, πιο σύνθετη της αέριας φάσης καύσης, εξαρτώνται κατά ένα μεγάλο μέρος από τις μικροσκοπικές λεπτομέρειες του μηχανισμού αντίδρασης. Παρόλα αυτά η αδιαβατική θερμοκρασία καύσης είναι ευρέως διαδιδόμενη για να καθοριστεί η δυνατότητα πραγματοποίησης της αυτοπροωθούμενης μεθόδου υψηλών θερμοκρασιών. Μπορεί εύκολα να υπολογιστεί βάση των θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών και οι θερμοφυσικές ιδιότητες των προϊόντων βάση της ακόλουθης εξίσωσης:

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

Όπου $\Delta H_{f,298}$ είναι η ενθαλπία της αντίδρασης και του C_p είναι η θερμοχωρητικότητα των προϊόντων αντίδρασης. Η παραπάνω αντίδραση ισχύει μόνο όταν τα προϊόντα είναι όλα τα στερεά και δεν υποβάλλονται στις μεταβάσεις φάσης. Στην περίπτωση των μεταβάσεων φάσης και της μερικής ή συνολικής τήξης της παραπάνω εξίσωσης προϊόντων τροποποιείται ως εξής:

$$\Delta H_{f,298} = \int_{298}^{T_t} C_p(\alpha) dT + \int_{T_t}^{T_m} C_p(\beta) dT + \nu \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} C_p(\text{liq}) dT$$

Όπου α και β είναι 2 διαφορετικές φάσεις του στερεού προϊόντος, το T_m είναι το σημείο τήξης της φάσης β , ΔH_t είναι η θερμότητα της μετάβασης μεταξύ του α και β φάση, ΔH_m είναι η θερμότητα τήξης της φάσης β , ν το μέρος στερεού β που λιώνει και το $C_p(\text{liq})$ είναι η ικανότητα θερμότητας του υγρού προϊόντος. Η θερμοκρασία του μετώπου καύσης είναι γενικά χαμηλότερη από την αδιαβατική θερμοκρασία λόγω της απώλειας θερμότητας.[22]

2.6. Παράμετροι έλεγχου αντίδρασης

Στην S.H.S υπάρχουν κάποιοι παράμετροι οι οποίες είναι πολύ σημαντικές και έχουν να κάνουν με τις συνθήκες έναυσης, τους ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης, το μέγεθος και την πυκνότητα των κόκκων, την φυσική κατάσταση των αντιδρώντων και την πειραματική διάταξη. Κάθε παράμετρος παίζει ρόλο στην ταχύτητα του κύματος αντίδρασης και στις φυσικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Για την ενεργοποίηση των αυτοπροωθούμενων αντιδράσεων υπάρχουν δυο τεχνικές.

α) Προθέρμανση αντιδρώντος μίγματος

Αυτή η τεχνική στηρίζεται στο ότι η αδιαβατική θερμοκρασία είναι συνάρτηση της αρχικής θερμοκρασίας του αντιδρώντος μίγματος. Συγκεκριμένα με προθέρμανση του αντιδρώντος μίγματος αυξάνεται η αδιαβατική θερμοκρασία και δημιουργείται σταθερό μέτωπο καύσης. Μια παραλλαγή της μεθόδου αυτής είναι η τεχνική της ‘θερμικής έκρηξης’, κατά την οποία η αντίδραση ενεργοποιείται ταυτόχρονα σε όλα τα σημεία του αντιδρώντος μίγματος (στην περίπτωση αυτή δεν παρατηρείται κύμα καύσης) η τεχνική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή ενώσεων του αλουμινίου με χαλκό και νικέλιο.

β) Η τεχνική του ‘χημικού φούρνου’

Είναι τεχνική έναυσης ασθενών εξώθερμων αντιδράσεων. Σε αυτήν την περίπτωση το ασθενές εξώθερμο αντιδρών μίγμα, όπως για παράδειγμα το μίγμα B και C μπορεί να τοποθετηθεί μέσα σε μίγμα Ti και B (από το οποίο παράγεται εξώθερμα TiB_2) ώστε το τελευταίο να δώσει την απαραίτητη ενέργεια για να ξεκινήσει η αντίδραση του B με τον C (από το οποίο παράγεται B_4C). Υλικά που παράγονται με αυτή τη μέθοδο είναι: Al_4C_3 , Mo_3Si και WC.

Στις τυπικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την έναυση των αυτοπροωθούμενων αντιδράσεων συμπεριλαμβάνονται και η χρήση νήματος βολφραμίου ή λείζερ που προσδίδουν στο σύστημα την απαιτούμενη αρχική ενέργεια.

2.7. Συνθήκες ανάφλεξης

Όπως προαναφέρθηκε σημαντικό ρόλο στην S.H.S παίζει η αδιαβατική θερμοκρασία καύσης και η οποία μπορεί να υπολογισθεί. Σε αντίθεση με την αδιαβατική θερμοκρασία, η θερμοκρασία ανάφλεξης δεν μπορεί να υπολογιστεί εύκολα. Αντιπροσωπεύει πολύ σύνθετη ποσότητα που αφορά όχι μόνο την θερμοδυναμική και την θερμοφυσική του συστήματος αλλά και τις λεπτομέρειες του μηχανισμού αντίδρασης. Κατά γενικό κανόνα, η εκκίνηση μιας S.H.S γίνεται όταν θερμαίνεται γρήγορα ένα μικρό στρώμα της σκόνης αντιδραστήριου επάνω από την θερμοκρασία όπου το ποσοστό της χημικής αντίδρασης είναι αρκετά υψηλό να λάβει μια απελευθέρωση θερμότητας.

Ανάλογα με το συνδυασμό των παραμέτρων συστημάτων και του ποσοστού θέρμανσης, τρεις διαφορετικές περιπτώσεις μπορούν να ληφθούν υπόψη:

- 1) εάν ο ρυθμός θέρμανσης είναι πάρα πολύ αργός σε σύγκριση με το ρυθμό αντίδρασης, τα προϊόντα αντίδρασης διαμορφώνονται σε έναν χαμηλό ρυθμό μέσω στερεάς αλληλεπίδρασης και η θερμότητα διαχέεται στο περιβάλλον. αυτή η περίπτωση είναι πολύ παρόμοια με τη συνηθισμένη στερεάς κατάστασης σύνθεσης.
- 2) εάν το ποσοστό θέρμανσης είναι πάρα πολύ υψηλό μόνο ένα πολύ λεπτό στρώμα στην επιφάνεια θερμαίνεται και δεν παρατηρείται SHS, λόγω της περιορισμένης απελευθέρωσης της θερμότητας. αυτή η κατάσταση παρατηρείται συχνά όταν χρησιμοποιείται δέσμη λέιζερ για την ανάφλεξη. Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχουν τοπικές περιοχές όπου τα αντιδραστήρια είναι σε φάσεις τήξης ή ακόμα και εξάτμισης χωρίς να γίνεται ανάφλεξη.
- 3) Αν ο ρυθμός θέρμανσης είναι υψηλός σε σύγκριση με το ρυθμό της χημικής διαδικασίας, αλλά είναι αργός σε σύγκριση με τη θερμική αγωγιμότητα του δείγματος, η θέρμανση δεν παραμένει στην επιφάνεια αλλά άγεται σε όλο το δείγμα. Σε αυτή την περίπτωση η χημική διεργασία θα αρχίσει συγχρόνως σε όλο το δείγμα. αυτή η περίπτωση είναι καύση όγκου ή θερμική έκρηξη. Σε αυτήν την περίπτωση κανένα μέτωπο διάδοσης δεν παρατηρείται.

Καμία από τις παραπάνω περιπτώσεις δεν ορίζει τον ιδανικό όρο ανάφλεξης. Πρέπει να επισημανθεί ότι η θερμοκρασία ανάφλεξης διαφέρει αρκετά για την ίδια αντίδραση ανάλογα με τη διαδικασία ανάφλεξης. Παρά τη σημασία της στο καθορισμό των όρων αντίδρασης, η ανάφλεξη έχει λάβει σχετικά λίγη προσοχή και από τις θεωρητικές και πειραματικές απόψεις.

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας ανάφλεξης παρουσιάζει πειραματικές προκλήσεις και έχει γίνει επιτυχώς σε έναν πολύ περιορισμένο αριθμό αντιδράσεων. Γενικά, η ανάφλεξη λαμβάνεται χρησιμοποιώντας την ακτινοβόλο ενέργεια από ένα ηλεκτρικά θερμαινόμενο καλώδιο ενός πυρίμαχου μετάλλου όπως το W , αλλά διάφορες άλλες μέθοδοι έχουν προταθεί, όπως τα λέιζερ και οι βοηθητικές χημικές διαδικασίες.

2.8. Μέγεθος κόκκων και πυκνότητα μίγματος κόκκων

Στην SHS η πυκνότητα και το μέγεθος των αρχικών κόκκων είναι σημαντικοί παράμετροι. Ο βαθμός συμπίεσης των κόκκων έχει άμεση σχέση με την πυκνότητα του αρχικού μίγματος και επηρεάζει έντονα τα χαρακτηριστικά αντίδρασης και τη μικροδομή των τελικών προϊόντων. Μια αύξηση στην πυκνότητα παράγει καλύτερα επαφή μεταξύ των κόκκων των αντιδρώντων σκονών αλλά και αυξήσεις της θερμικής αγωγιμότητας. Οι δυο αυτές αυξήσεις σε πυκνότητα και θερμική αγωγιμότητα παράγουν αντίθετα φαινόμενα στα προϊόντα της SHS. Η αύξηση επαφής των κόκκων αυξάνει το γενικό ρυθμό αντίδρασης και τον βαθμό ολοκλήρωσης του. Όμως όταν το υλικό έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα τότε αυξάνεται η διάχυση της θερμότητας μακριά από την αντίδραση και έχει ως αποτέλεσμα η σύνθεση να μην παραμείνει πλέον αυτοπροωθούμενη. Αυτή η τελευταία επίδραση είναι ιδιαίτερα σχετική για τα μεταλλικά αντιδραστήρια, όπου έχουμε υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας και συναντάται στα πυκνά δείγματα. Στη περίπτωση της σύνθεσης των μεσομεταλλικών ενώσεων όπου οι αυτοπροωθούμενες διαδικασίες δεν είναι δυνατές έχουμε μειωμένο πορώδες. Ως αποτέλεσμα των δυο αυτών παραγόντων σε διάφορες περιπτώσεις παρατηρείται μια πυκνότητα όπου έχουμε το μέγιστο ρυθμό διάδοσης της αντίδρασης.

Μαζί με το πορώδες δειγμάτων και το μέγεθος μορίων παίζουν έναν κύριο ρόλο στον καθορισμό των χαρακτηριστικών των αντιδρώντων μιγμάτων και των όρων αντίδρασης. Δεδομένου ότι η σταθερότητα του μετώπου καύσης εξαρτάται κατά ένα μεγάλο μέρος από τις γρήγορες κινητικές της παραγωγής θερμότητας, πρέπει να αναμένεται ότι οι διαδικασίες SHS ευνοούνται γενικά στα αντιδραστήρια μεγέθους μικρότερων κόκκων. Εντούτοις οι λεπτομέρειες της εξάρτησης των χαρακτηριστικών αντίδρασης στο μέγεθος κόκκων αντιδραστηρίων είναι αρκετά σύνθετες και έχει μελετηθεί για αρκετές διεργασίες. γενικά, επιβεβαιώνεται ότι μια αύξηση στο μέγεθος των κόκκων οδηγεί σε μια χαρακτηριστική μείωση του ρυθμού του μετώπου αντίδρασης.

2.9. Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διαδικασία που χρησιμοποιείται στα πειράματα S.H.S είναι σχετικά απλή. Αντιπροσωπεύεται από περιβαλλοντικό θάλαμο προθέρμανσης, που επιτρέπει στον έλεγχο της θερμοκρασίας προθέρμανσης και ατμόσφαιρας, όταν απαιτείται, και από μια συσκευή

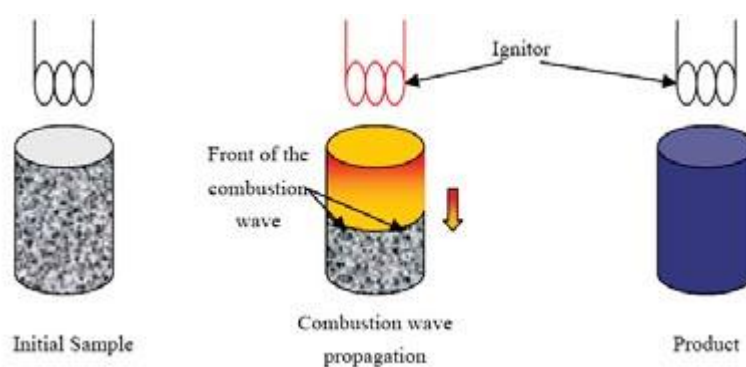
ανάφλεξης, συνήθως μια ηλεκτρικά θερμαινόμενη σπείρα βολφραμίου ή με τη χρήση σκόνης μεταλλικού μαγνησίου κ.α. Στην εικόνα 7 βλέπουμε την εκκίνηση μιας SHS αντίδρασης με χρήση ηλεκτρικών αντιστάσεων. Τα προϊόντα των διαδικασιών S.H.S είναι γενικά καλά συσσωματωμένα αλλά μπορούν να είναι και ιδιαίτερα πορώδη (>50%). Το τελικό πορώδες είναι το ποσό των συνεισφορών συμπεριλαμβανομένου του αρχικού πορώδους του δείγματος και άλλων πηγών ενεργών κατά την διάρκεια της ίδιας της διαδικασίας. Για μερικές εφαρμογές, πορώδη προϊόντα είναι επιθυμητά όμως υπάρχουν περιπτώσεις όπου το τελικό προϊόν επιθυμούμε να είναι πυκνό. Τρεις τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της πυκνότητας των προϊόντων.

α) ταυτόχρονη σύνθεση και πυροσυσσωμάτωση

β) η εφαρμογή της πίεσης κατά την διάρκεια ή αμέσως μετά από τη μετάβαση του μετώπου καύσης

γ) η χρήση υγρών φάσεων προκειμένου να προωθηθεί η συμπύκνωση των μιγμάτων κόνεων.

από τις τρεις τεχνικές μόνο αυτή που στηρίζεται στην εφαρμογή της πίεσης κατά την διάρκεια ή αμέσως μετά από την μετάβαση του μετώπου καύσης έχει αποδειχθεί ότι είναι αποδοτική για να εφαρμοστεί στην σύνθεση μεγάλης κατηγορίας σκληρών υλικών. Η θερμότητα που παράγεται με τις διαδικασίες S.H.S μπορεί να είναι αρκετά μεγάλη για να φέρουν ολόκληρο το δείγμα σε μια θερμοκρασία αρκετά υψηλότερη από το σημείο τήξης του. Σε τέτοιες συνθήκες χρειάζεται να εφαρμοστεί μειωμένο φορτίο στο δείγμα για να αυξηθεί η πυκνότητα και αντίστοιχα η μείωση του πορώδους.



Εικόνα 7. Έναυση SHS με χρήση θερμαινόμενης σπείρας

2.10. Χρήση S.H.S για παραγωγή διαφόρων υλικών

Η μέθοδος S.H.S χρησιμοποιείται για σύνθεση μεγάλου αριθμού υλικών τα οποία αποτελούνται από ένα ή περισσότερα ανόργανα υλικά. Οι κατηγορίες των προϊόντων που μπορούν να παραχθούν με τη μέθοδο S.H.S κατατάσσονται σε καταλύτες, ανόργανες χρωστικές ενώσεις, προηγμένα δομικά κεραμικά και λειαντικά, προηγμένα ενδομεταλλικά υλικά, σύνθετα με κεραμική ή μεταλλική μήτρα και πυρίμαχα κεραμικά υλικά. Μερικά υλικά τα οποία παράγονται από την μέθοδο S.H.S είναι βοριδία, καρβίδια, νιτριδία, πυριτίδια, αλουμινίδια, υδρίδια, διαμεταλλικά, καρβονιτριδία, ειδικά καρβίδια, δυαδικά είδη, χαλκογενίδια, σύνθετα και οξειδία.

Για τις διεργασίες οι οποίες γίνονται κατά την S.H.S, το είδος των αρχικών αντιδρώντων είναι σημαντικό στοιχείο όπως είναι και η συσχέτιση της θερμοκρασίας που εκλύεται από την αντίδραση από την μια πλευρά και από την άλλη των παραμέτρων του τρόπου απελευθέρωσης και μετάδοσης της θερμότητας, το επίπεδο συσσωμάτωσης των αντιδρώντων και των προϊόντων, την κινητική των φάσεων και δομή κ.α. Τέλος τα πυρίμαχα κεραμικά υλικά δεν θα έλειπαν από τα παράγοντα υλικά της μεθόδου. Τα βασικά πυρίμαχα υλικά αποτελούνται από μαγνησία, ασβέστιο, χρώμιο και ενώσεις σιδήρου.

3. Φωτοβολταϊκά στη σελήνη και σεληνιακές βάσεις

3.1. Εγκαταστάσεις στη σελήνη

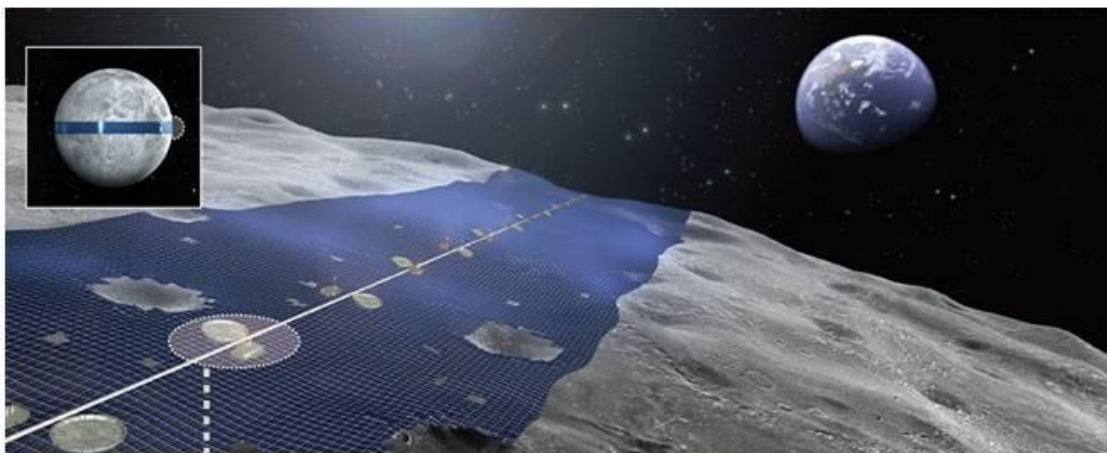
Δεν μπορούμε να αγνοήσουμε την σημασία της εξερεύνησης του διαστήματος και τον αντίκτυπο που θα έχει σε όλη την ανθρωπότητα. Τα οφέλη θα είναι τεράστια, από την προώθηση της επιστημονικής γνώσης και την περιβαλλοντική έρευνα για την κλιματική αλλαγή και εναλλακτικές μορφές ενέργειας μέχρι την εκμετάλλευση των πόρων του διαστήματος και την αντιμετώπιση του υπερπληθυσμού.

Για αυτόν τον λόγο η εκμετάλλευση της σελήνης απασχολεί εδώ και δεκαετίες την επιστημονική κοινότητα. Δεδομένου των οφελών που μπορεί να αποκομισθούν από μια

τέτοιου είδους κίνηση, η οποία έχει επιστημονικές και βιομηχανικές προεκτάσεις, ήδη έχουν ξεκινήσει να υλοποιούνται τα πρώτα στάδια έρευνας αυτού του εγχειρήματος.

Η μετατόπιση από την οικονομική αξιοποίηση των περιορισμένων φυσικών πόρων στην απεριόριστη χρήση των καθαρών πηγών ενέργειας αποτελεί την ιδανικότερη λύση για μια μεγάλη γκάμα προβλημάτων που απασχολούν την ανθρωπότητα.

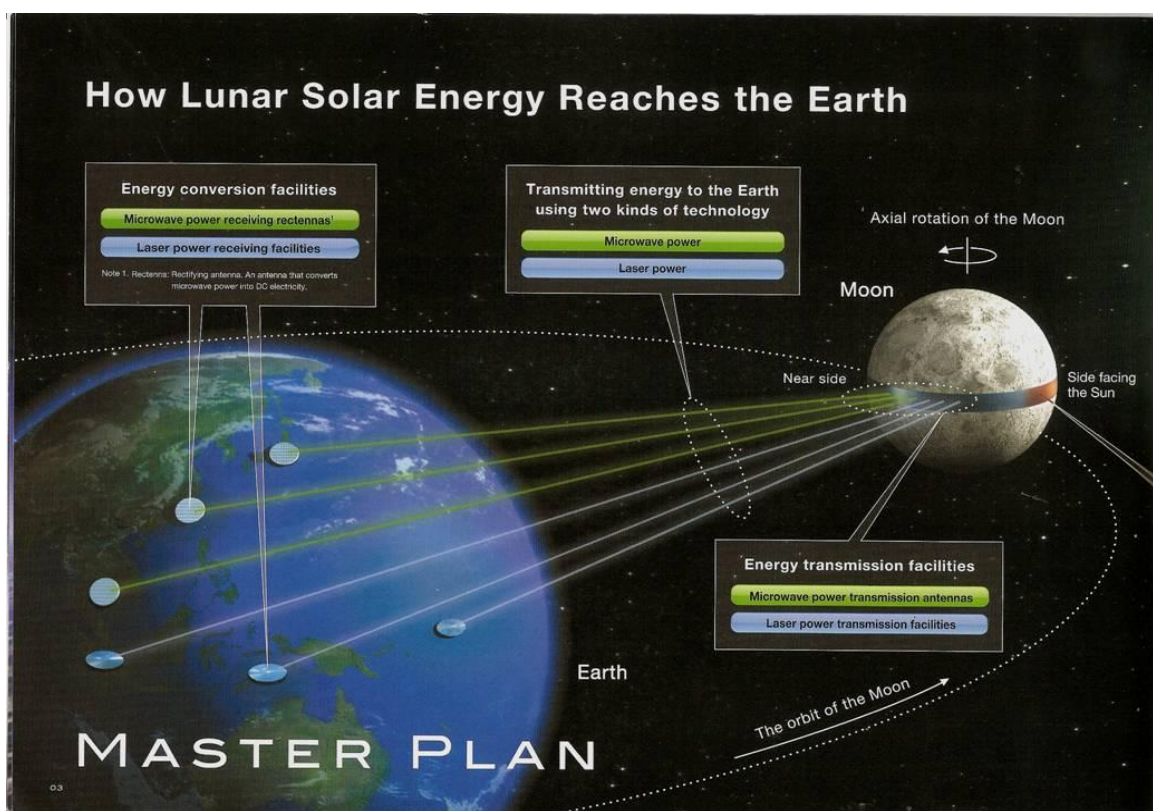
Η ανεξάντλητη και αβλαβής για το περιβάλλον ηλιακή ενέργεια είναι η βασικότερη πηγή 'πράσινης' ενέργειας και μπορεί να αποτελέσει τον ακρογωνιαίο λίθο για χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.



Εικόνα 8. Σεληνιακό 'δαχτυλίδι' με φωτοβολταϊκά

Με αυτήν την προοπτική έχει ξεκινήσει ένα πρόγραμμα κατασκευής φωτοβολταϊκών πάνελ στην σελήνη. Με επικεφαλής τον διαστημικό οργανισμό NASA και σε συνεργασία με την ιαπωνική κατασκευαστική εταιρία Shimizu Corporation έχει ξεκινήσει μια μελέτη που αφορά την κατασκευή και εγκατάσταση φωτοβολταϊκών στην επιφάνεια της σελήνης και μετάδοση της συλλεγόμενης από τον ήλιο ενέργειας στην γη. Αυτό το πρόγραμμα κρίνεται εξόχως αποδοτικό λόγω της συνεχούς τροφοδοσίας της γης με ενέργεια 24 ώρες την μέρα και 365 μέρες τον χρόνο. Ακόμα εξαλείφονται προβλήματα λόγω άσχημων καιρικών συνθηκών λόγω της έλλειψης ατμόσφαιρας στην σελήνη. Πρόκειται για μια αδιάκοπη παροχή ενέργειας χωρίς να επιβαρύνεται στο ελάχιστο ο πλανήτης. Η εγκατάσταση των φωτοβολταϊκών θα γίνει στον ισημερινό της σελήνης ώστε να επιτυγχάνεται συνεχή λήψη σταθερής ποσότητας ηλιακών

ακτινών και επομένως αδιάκοπη παροχή ενέργειας. Το σεληνιακό αυτό ‘δακτυλίδι’ (luna ring) παρουσιάζεται στην εικόνα 8. Όπως φαίνεται η ζώνη αυτή εκτείνεται σε όλο τον ισημερινό της σελήνης με εξαίρεση κάποιες δύσβατες περιοχές και κρατήρες. Η χρήση αυτής της ενέργειας θα επιτυγχάνεται μέσω μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια σε σταθμούς μετατροπής ενέργειας οι οποίοι θα βρίσκονται σε συγκεκριμένα σημεία κατά μήκος του δακτυλιδιού. Στη συνέχεια έχουμε μετάδοση της ενέργειας στην γη μέσω ακτινών μικροκυμάτων και ακτινών λέιζερ όπου ακολουθεί εκ νέου μετατροπή της ενέργειας αυτής σε ηλεκτρική σε ειδικές εγκαταστάσεις στη γη. Η παραπάνω διαδικασία φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 9. [16]



Εικόνα 9. Μεταφορά της ηλιακής ενέργειας από την σελήνη στην γη

Στα προηγμένα διαστημικά προγράμματα, οι σεληνιακές βάσεις θα αποτελέσουν ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των διαστημικών υποδομών. Οι σεληνιακές βάσεις θα

κατασκευασθούν με εφαρμογή επίγειων τεχνολογιών αλλά με χρήση των υλικών του σεληνιακού εδάφους.

Για την πραγματοποίηση αυτού του προγράμματος απαιτείται η χρήση υλικών με κατάλληλες ιδιότητες και σε επαρκείς ποσότητες. Για την κατασκευή των φωτοβολταϊκών, των εργαστηρίων και γενικότερα των σεληνιακών κτιριακών εγκαταστάσεων θα χρησιμοποιηθούν υλικά που θα εξαχθούν από το έδαφος της σελήνης. Για αυτό οι πόροι της σελήνης θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν όσο το δυνατόν αποδοτικότερα. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από το νερό που υπάρχει στο έδαφος της σελήνης. Αλλά υλικά κατασκευής όπως πλίνθοι για τα κτίρια και γυαλί θα παραχθούν επίσης από υλικά της σελήνης. Οι πρώτες ύλες που θα χρησιμοποιηθούν για τις διαστημικές αποστολές και τις εγκαταστάσεις στη σελήνη θα εξαχθούν από το έδαφος της σελήνης ή σεληνιακός ρεγκόλιθος (lunar regolith) όπως αποκαλείται από τους επιστήμονες. [17]

Μια κτιριακή εγκατάσταση για την εξερεύνηση της Σελήνης πρέπει να διασφαλίζεται πρωτίστως την ασφάλεια των αστροναυτών, ειδικά από το έντονο περιβάλλον ακτινοβολίας που υπάρχει στην σεληνιακή επιφάνεια, τις υψηλής ενέργειας κοσμικές ακτίνες, τους ηλιακούς ανέμους και τις προσκρούσεις μετεωριτών. Μεταξύ των διαφόρων προτάσεων για την εξασφάλιση της προστασίας αυτής, για τη μείωση της εξαιρετικά ακριβής μεταφοράς υλικών από τη γη, είναι η χρήση του σεληνιακού φλοιού για την κατασκευή δομικών μπλοκ. Σε αυτήν την περίπτωση χρειάζεται μια απλή τεχνολογία για την παράγωγή ισχυρών δομικών στοιχείων επί τόπου, κάτω από το περιβάλλον του σεληνιακού κενού. Τα υλικά κατασκευής για αυτές τις εφαρμογές θα πρέπει να επιδεικνύουν καλές μηχανικές αντοχές, αντοχή σε συγκρούσεις μετεωριτών και στην έκθεση ακτινοβολίας. Ακόμα είναι σημαντική η θερμική μόνωση καθώς η σελήνη είναι ένα περιβάλλον ακραίων θερμοκρασιών αλλά και θερμοκρασιακών σοκ.

3.2. Σύσταση Σεληνιακού εδάφους

Ο σεληνιακός ρεγκόλιθος όπως αναφέραμε είναι το σεληνιακό έδαφος, το οποίο αποτελείται από ένα μίγμα ορυκτών που σχηματίστηκαν με το πέρασ εκατομμυρίων ετών λόγω του συνεχούς βομβαρδισμού από μετεωρίτες και κονιοποίηση των σεληνιακών πετρωμάτων.

Σύμφωνα με τα στοιχεία των διαστημικών αποστολών Apollo έχουμε την ακόλουθη σύσταση για το σεληνιακό έδαφος που φαίνεται στον πίνακα 3. Η κατανομή των στοιχείων έχει διαχωριστεί για τις υψηλές και τις χαμηλές περιοχές στην σελήνη λόγω των μεγάλων διαφορών που παρατηρούνται ανάλογα με την περιοχή δειγματοληψίας. Ενδεικτικά οι υψηλές περιοχές αφορούν πεδία με ύψος περίπου 20 μέτρα ενώ οι χαμηλές περιοχές περιορίζονται στα 2 μέτρα. Οι ποσότητες των στοιχείων αφορούν την μέση σύσταση των δειγμάτων που ελήφθησαν από τις εξερευνητικές αποστολές ενώ για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι ανάλογες ποσότητες στην γη. Ακόμα στον πίνακα παρουσιάζονται οι πιθανές εφαρμογές του κάθε στοιχείου στις διαστημικές αποστολές και τις σεληνιακές διατάξεις του παραπάνω προγράμματος.

Πίνακας 3. Σύσταση σεληνιακού εδάφους

Στοιχείο	Υψηλές περιοχές (ppm)	Χαμηλές περιοχές (ppm)	Γή (ppm)	Εφαρμογές
Οξυγόνο	446.000	417.000	466.000	Προωθητικό καυσίμου, υποστήριξη ζωής
Πυρίτιο	210.000	212.000	277.000	Ύαλοι, κεραμικά, κτλ., Φωτοβολταϊκά
Αλουμίνιο	133.000	69.700	81.300	Ηλεκτρικοί αγωγοί, κατασκευές
Σίδηρος	48.700	132.000	50.000	Ατσάλι
Ασβέστιο	106.800	78.800	36.300	Κεραμικά, ηλεκτρικοί αγωγοί
Νατριο	3.100	2.900	28.300	Χημικές διεργασίες
Κάλιο	800	1.100	25.900	Χημικές διεργασίες
Μαγνήσιο	45.500	57.600	20.900	Στοιχείο μεταλλικών κραμάτων
Τιτάνιο	3.100	31.000	4.400	Μέταλλο υψηλής αντοχής

Ηδρογόνο	56	54	1.400	Προωθητικό καυσίμου, υποστήριξη ζωής, χημικές διεργασίες
Φώσφορος	500	660	1.050	
Μαγγάνιο	675	1.700	950	
Άνθρακας	100	100	200	Χημικές διεργασίες, υποστήριξη ζωής
Χλώριο	17	26	130	
Χρώμιο	850	2.600	100	Μεταλλικά κράματα

Όπως παρατηρούμε το έδαφος της σελήνης είναι πλούσιο σε μέταλλα όπως σίδηρο και τιτάνιο αλλά και σε οξυγόνο. Χαρακτηριστικά παρατηρούμε την αφθονία του σιδήρου στις χαμηλές περιοχές σε αντίθεση με τις υψηλές περιοχές, ενώ το αντίστροφο συμβαίνει για το αλουμίνιο. Στη συνέχεια στον πίνακα 4 παρουσιάζονται τα βασικότερα φυσικά πετρώματα που συναντάμε στο σεληνιακό έδαφος ενώ στον πίνακα 5 παρουσιάζεται μια ανάλυση δείγματος από αποστολή της NASA σε οξείδια.

Πίνακας 4. Τα βασικότερα πετρώματα του σεληνιακού εδάφους

Αστριοι	Πυρόξενοι	
Ανορθίτης $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Διοψίδιος $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$	Εδεμβεργίτης $\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$
Αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Ενστατίτης $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	Πυριτικό οξείδιο σιδήρου $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Κ-Αστριος KAlSi_3O_8	Βολαστονίτης $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (δεν αποτελεί στην πραγματικότητα πυρόξενο)	
Ολιβίνης	Οξείδια	
Φορστερίτης Mg_2SiO_4	Ιλμενίτης FeTiO_3	
Φαυαλίτης Fe_2SiO_4	Χρωμίτης FeCr_2O_4	

Πίνακας 5. Ανάλυση δείγματος από αποστολή Apollo

Βασικότερα Οξειδία	Δείγμα Apollo
<i>SiO₂</i>	3.8%
<i>TiO₂</i>	48%
<i>Al₂O₃</i>	1.1%
<i>Cr₂O₃</i>	0.5%
<i>FeO</i>	43%
<i>MnO</i>	0.03%
<i>MgO</i>	1.3%
<i>CaO</i>	1.1%
<i>Na₂O</i>	0.4%
<i>K₂O</i>	0.01%
<i>P₂O₅</i>	0.01%
<i>S</i>	0.02%

3.3. Χρήση SHS για παρασκευή υλικών με βάση το σεληνιακό έδαφος

Οι πόροι που υπάρχουν σε πλανήτες θα μπορούσε να διαχωριστούν, και να χρησιμοποιηθούν μέσω της SHS, η οποία μπορεί να σταθεί ως μια ελπιδοφόρα τεχνολογία για τις απαιτήσεις του προγράμματος. Η τεχνολογία SHS είναι ταχεία και ευέλικτη και που μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάτω από διάφορες συνθήκες όπως η φυγόκεντρος δύναμη, χαμηλή βαρύτητα και υψηλό κενό (περίπου 10^{-12} Torr).

Η SHS θα μπορούσε να προσαρμοστεί για την παραγωγή ακριβώς αυτών των δομικών μπλοκ σχετικά εύκολα και με ασφάλεια επί τόπου, μόνο που χρειάζονται αλουμίνιο επιπροσθέτως του σεληνιακού εδάφους, το οποίο θα μπορούσε να ανακυκλωθεί από τα πολυάριθμα κομμάτια αποβλήτων από προηγούμενες σεληνιακές αποστολές. Επιπλέον, η SHS μπορεί να χρησιμοποιήσει το σεληνιακό έδαφος για την παραγωγή επίπεδων, σκληρών επιφανειών στην σελήνη για διάφορες χρήσεις, όπως είναι οι βάσεις προσγείωσης, επίπεδες επιφάνειες για φωτοβολταϊκά συστήματα κλπ.

Προηγούμενη έρευνα έχει δείξει ότι μια γεωθερμική αντίδραση μπορεί να προκύψει μεταξύ της προσομοίωσης του σεληνιακού εδάφους και αλουμινίου σε σκόνη. Μια γεωθερμική αντίδραση είναι μια αντίδραση μεταξύ ορυκτών και αναγωγικού μέσου, το οποίο παρουσιάζει συμπεριφορά τύπου θερμότη. Η διαδικασία περιλαμβάνει οξειδοαναγωγικές δράσεις μεταξύ των συστατικών στο αντιδρών μίγμα. Το αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι ένα σύνθετο κεραμικό υλικό.

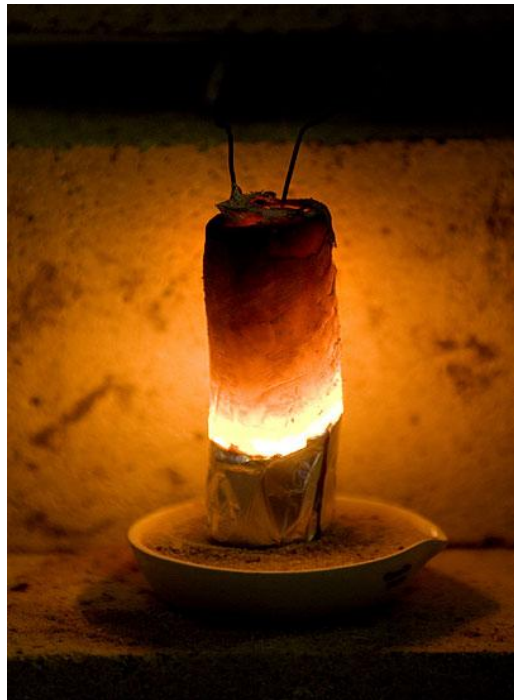
Έχουμε πραγματοποιήσει προκαταρκτικά πειράματα SHS χρησιμοποιώντας μια προσομοίωση του σεληνιακού εδάφους από μείγματα διαφόρων φυσικών μεταλλευμάτων, βασιζόμενοι σε αναφορές για την σύσταση του σεληνιακού εδάφους που μεταφέρθηκε στη γη από τις αποστολές της NASA. Επιπλέον, η έρευνα αυτή ήταν μια ευκαιρία να μελετήσει την παραγωγή μεταλλικών κραμάτων και κεραμικών με πρώτες ύλες από έδαφος σεληνιακή τύπου.



Εικόνα 10. Αντίδραση SHS μέσα σε καλούπι



Εικόνα 11. Προϊόν SHS αντίδρασης σε καλούπι

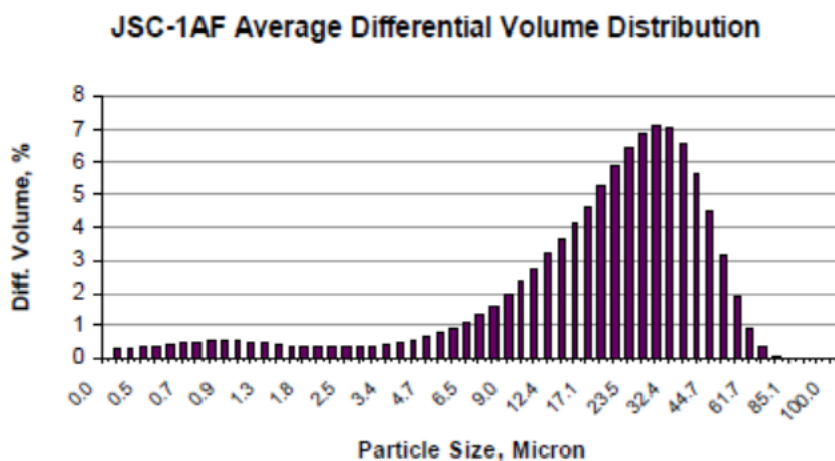


Εικόνα 12. Μίγμα ηφαιστειακής στάχτης με αλουμίνιο

Η σύνθεση του σεληνιακού εδάφους στο φεγγάρι δεν είναι σταθερή, διαφορετικά δείγματα δίνουν διαφορετική σύνθεση, αλλά τα περισσότερα περιέχουν επαρκείς ποσότητες από υλικά όπως ιλμενίτης, χρωμίτης και άλλα παρόμοια ορυκτά. Για την προσαρμογή της μεθόδου SHS, ήταν απαραίτητο να εργαστούμε με κάθε υλικό ξεχωριστά και να παράξουμε προϊόντα SHS με βάση αυτά. Θα είναι πολύ χρήσιμο για μελλοντική εξερεύνηση να έχουμε βάση δεδομένων

για κάθε υλικό ξεχωριστά και να υπολογιστεί η σύσταση και η κατάσταση της σύνθεσης για οποιαδήποτε σύσταση του εδάφους στην επιφάνεια της σελήνης.

Το αλουμίνιο χρησιμοποιήθηκε αρκετά, δεδομένου ότι είναι αρκετά ελαφρύ υλικό για να μεταφερθεί στο φεγγάρι σε επαρκείς ποσότητες και μπορεί επίσης να συλλεχθεί με την ανακύκλωση των αποβλήτων από τις προηγούμενες αποστολές στην σελήνη. Η συγκέντρωση του αλουμινίου που χρησιμοποιείται κυμαίνεται από 9 - 17%. Για τους σκοπούς της SHS, είναι πολύ χρήσιμο ότι το σεληνιακό έδαφος υφίσταται κυρίως ως λεπτόκοκκα σωματίδια, όπως φαίνεται και στην εικόνα 13, με αποτέλεσμα το υλικό να απαιτεί ελάχιστη άλεση για την τελική του χρήση.



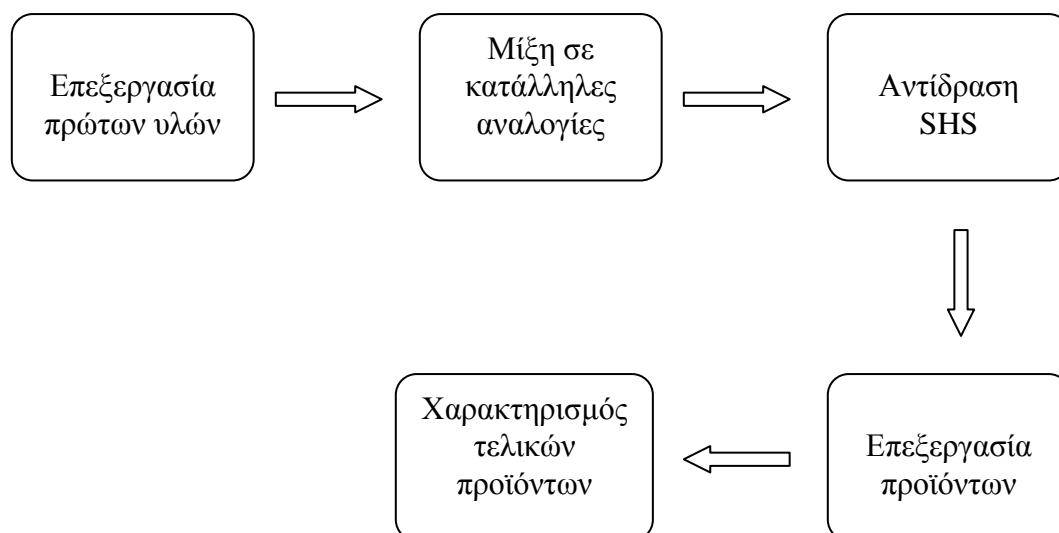
Εικόνα 13. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων από δείγμα προσομοίωσης του σεληνιακού εδάφους

Η θερμοκρασία προθέρμανσης απαραίτητη για την SHS κυμαίνεται από 450°C έως 1000°C. Ως εκ τούτου, ο πρώτος στόχος είναι η μείωση της θερμοκρασίας προθέρμανσης για τη σύνθεση και την παραγωγή των προϊόντων από τα μεταλλεύματα αυτά, έτσι ώστε να μειωθεί το ποσό της ενέργειας που θα χρειαστεί για την SHS στην σελήνη.

4. Σκοπός της εργασίας

Η παρούσα μελέτη στοχεύει στην παρασκευή και τον χαρακτηρισμό των προϊόντων που προκύπτουν με την τεχνική της αυτοπροωθούμενης σύνθεσης υψηλών θερμοκρασιών (SHS) από μείγμα ορυκτών του σεληνιακού ρεγκόλιθου. Συγκεκριμένα πραγματοποιείται μελέτη των φυσικών ορυκτών ιλμενίτη, χρωμίτη και ολιβίνη για την προσομοίωση του σεληνιακού εδάφους και την επεξεργασία τους. Τα υλικά αναμειγνύονται με αλουμίνιο σε αναλογίες από 83% έως 91% και αντιδρούν μέσω της τεχνικής SHS σε θερμοκρασίες προθέρμανσης από 700° C έως 1000° C. Η παραπάνω μέθοδος παρασκευής δοκιμάζεται για τους εξής συνδυασμούς υλικών: ιλμενίτης – αλουμίνιο, χρωμίτης – αλουμίνιο, ολιβίνης – αλουμίνιο και ιλμενίτης – ολιβίνης - αλουμίνιο. Στη συνέχεια έχουμε τον χαρακτηρισμό των υλικών με τεχνικές φασματοσκοπίας και μικροσκοπίας. Τέλος ελέγχονται οι μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων για να διαπιστωθεί κατά πόσο μπορούν τα υλικά αυτά να αντεπεξέλθουν στο περιβάλλον της σεληνιακής ατμόσφαιρας.

Διάγραμμα ροής



Πειραματικό Μέρος

5. Πρώτες ύλες

Για την πραγματοποίηση της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκαν υλικά από ορυκτά πετρώματα τα οποία προσομοιώνουν το σεληνιακό έδαφος. Με βάση την στοιχειακή ανάλυση που γίνεται στον πίνακα 3 και τις αναλύσεις των πετρωμάτων στους πίνακες 4 και 5 επιλέγουμε να εργαστούμε με τα υλικά που αναφέρονται στην συνέχεια.

5.1. Ιλμενίτης

Το σεληνιακό έδαφος έχει σημαντικές ποσότητες ορυκτού ιλμενίτη που επίσης εμφανίζεται επίσης και στη γη. Επομένως η χρήση του ιλμενίτη με την SHS είναι ως εκ τούτου ο αρχικός μας στόχος. Ο χημικός του τύπος είναι $FeTiO_3$, σχηματίζει κρυστάλλους με ρομβοεδρικό σχήμα και κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα. Οι κρύσταλλοί του παρουσιάζουν πλεοχρωμισμό, δηλαδή εμφανίζουν ποικίλα χρώματα σε τομές που έχουν διαφορετική κατεύθυνση. Έχει πυκνότητα $4,7 \text{ gr/cm}^3$ σκληρότητα 5-6 στην κλίμακα Mohs. Αποτελεί συστατικό πυριγενών πετρωμάτων, όπως ο γρανίτης, ο γάββρος και ο κιμπερλίτης. Στα πετρώματα αυτά αποτελεί πρωτογενές ορυκτό, σχηματίζει, όμως, αυτόνομα κοιτάσματα με την διαδικασία του μαγματικού διαχωρισμού. Κατά την διαδικασία στερεοποίησης, οι κρύσταλλοι του ιλμενίτη, λόγω της υψηλής τους πυκνότητας, καθιζάνουν στο τήγμα, στο οποίο κρυσταλλώνονται σχεδόν πρώτοι. Ανευρίσκεται, επίσης, σε ορισμένες αμμώδεις αποθέσεις, σε κοκκώδη μορφή και αποτελεί παραμαγνητικό υλικό.

Λόγω της προέλευσής του συνδέεται με μαγνητίτη, αιματίτη, ρουτίλιο, πυροτίτη και απατίτη. Αποτελεί σημαντικό μέταλλευμα τιτανίου και ανευρίσκεται σε πολλά σημεία του πλανήτη. Ο ιλμενίτης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα μας προέρχεται από την Ελλάδα και συγκεκριμένα από το νησί Μήλος.



Εικόνα 14. Ορυκτός υμενίτης

5.2. Χρωμίτης

Ένα άλλο ορυκτό που βρίσκεται σε αφθονία στο σεληνιακό έδαφος είναι ο χρωμίτης. Το όνομά του προέρχεται από το συστατικό του, χρώμιο, το οποίο ονομάστηκε έτσι επειδή προσδίδει χρώμα σε πολλά άχρωμα συστατικά, όταν ανευρίσκεται ως πρόσμιξη. Ο χρωμίτης ανευρίσκεται σε συμπλέγματα υπερβασικών εκρηξιγενών πετρωμάτων μαζί με ολιβίνη, σερπεντίνη και πυρόξενους. Αποτελεί το μοναδικό μέταλλευμα χρωμίου. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα ενώ έχει ημιμεταλλική λάμψη και σιδηρόμαυρο χρώμα. Έχει πυκνότητα $4,5 - 4,8 \text{ gr/cm}^3$ ενώ η σκληρότητα του βρίσκεται στο 5,5 της κλίμακας Mohs. Ο ορυκτός χρωμίτης που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από το Καζακστάν και η σύνθεση του είναι FeCr_2O_4 όσο αφορά το κρυσταλλικό μέρος ενώ υπάρχει και άμορφη φάση της τάξης του 10%.



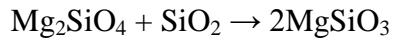
Εικόνα 15. Ορυκτός χρωμίτης

5.3. Ολιβίνης

Με τον όρο ολιβίνης (olivine) εννοείται ισόμορφη πρόσμιξη που προκύπτει από τα ορυκτά φορστερίτη (Mg_2SiO_4) και φαυαλίτη ($\text{Fe}^{+2}_2\text{SiO}_4$) και, επισήμως, δεν αποτελεί αυτοτελές ορυκτό. Ο ολιβίνης είναι βιομηχανικό ορυκτό που χρησιμοποιείται σαν πυρίμαχο υλικό. Το όνομά του προέρχεται από το ελαιοπράσινο (olive-green) χρώμα του.

Κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα και η πυκνότητα του ποικίλει από $3,3 - 4,4 \text{ gr/cm}^3$ ανάλογα με την σύσταση του. Η σκληρότητα του βρίσκεται στο $6,5 - 7$ της κλίμακας Mohs.

Αποτελεί κυρίαρχο συστατικό των βασικών (βασάλτης, γάββρος, δολερίτης) και των υπερβασικών πυριγενών πετρωμάτων (περιδοτίτης, δουνίτης). Απαντά, επίσης, και σε μεταμορφωμένα πετρώματα, κυρίως πράσινο μάρμαρο (ολιβινικά μάρμαρα). Δεν είναι δυνατό να συνυπάρξει με πετρώματα που περιέχουν χαλαζία (διοξείδιο του πυριτίου, SiO_2), επειδή θα αντιδρούσε με αυτό προς ενστατίτη (MgSiO_3) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.



Λόγω της υψηλής του ανθεκτικότητας στην θερμότητα χρησιμοποιείται στην κατασκευή βασικών πυρίμαχων υλικών μέτριας προς υψηλής αντοχής. Είναι ευρύτατα διαδεδομένος, καθώς αποτελεί συστατικό συχνά εμφανιζόμενων πετρωμάτων.

Μια διαφανής πράσινη ποικιλία του είναι το περιδότο, το οποίο χρησιμοποιείται ως ημιπολύτιμος λίθος. Η καλή ποιότητα περιδότου περιέχει λιγότερο από 15% σίδηρο, ενώ μπορεί να περιέχει και ίχνη χρωμίου ή νικελίου, που συμβάλλουν στον χρωματισμό του.

Ο ολιβίνης που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία ανήκει στην παραπάνω ποικιλία με συνέπεια την μειωμένη ποσότητα σιδήρου έναντι μαγνησίου. Συγκεκριμένα το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από την χώρα του Πακιστάν όπου υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες ως φυσικό ορυκτό.



Εικόνα 16. Ορυκτός Ολιβίνης

6. Πειραματική διαδικασία

Για την παρασκευή των δοκιμίων χρησιμοποιήσαμε τα ορυκτά που προαναφέρθηκαν μαζί με σκόνη αλουμινίου. Το ποσοστό αλουμινίου σε κάθε δείγμα ποικίλει από 9 έως 17% ενώ το εύρος των θερμοκρασιών προθέρμανσης για την SHS ήταν από 450° C έως 1000° C. Η κοκκομετρία των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν είναι περίπου 100 μm για την καλύτερη συσσωμάτωση των κόνεων. Αφού αναμειχθούν τα υλικά οδηγούνται σε πρέσα για συμπίεση στα 50 bar ώστε να δοθεί το επιθυμητό σχήμα στο αντιδρών μείγμα. Κάθε δοκίμιο στην πειραματική διαδικασία είχε βάρος ~5 gr. Μετά την διαμόρφωση του αντιδρώντος μείγματος το δοκίμιο μεταφέρεται στον φούρνο όπου και προθερμαίνεται για 3-4 λεπτά στην εκάστοτε θερμοκρασία. Έπειτα ακολουθεί η έναυση της SHS αντίδρασης ενώ με το πέρας της σύνθεσης έχουμε απομάκρυνση του τελικού προϊόντος ώστε να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η έναυση της SHS επιτυγχάνεται με σκόνη μαγνησίου (Mg) με θερμοκρασία ανάφλεξης περίπου 600° C. Κατά την καύση του μαγνησίου απελευθερώνεται ενέργεια ικανή να εκκινήσει τις εξώθερμες αντιδράσεις της SHS. Για χαμηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιείται θερμίτης (Fe₂O₃ – Al) σε συνδυασμό με πυρακτωμένη αντίσταση.

6.1. Ιλμενίτης – Αλουμίνιο

Το πρώτο στάδιο για την προετοιμασία του ιλμενίτη απαιτούσε τον διαχωρισμό του από ακαθαρσίες και την άλεση του ώστε να επιτύχουμε την επιθυμητή κοκκομετρία. Ο καθαρισμός του ορυκτού έγινε με μαγνητικές μεθόδους ενώ η άλεση του έγινε σε ηλεκτρικό μύλο. Προς χάριν μελέτης παρασκευάστηκε εργαστηριακά ιλμενίτης πέραν του ορυκτού δείγματος από την Μήλο. Η αντίδραση σχηματισμού του φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση η οποία πραγματοποιείται στους 1530° C.

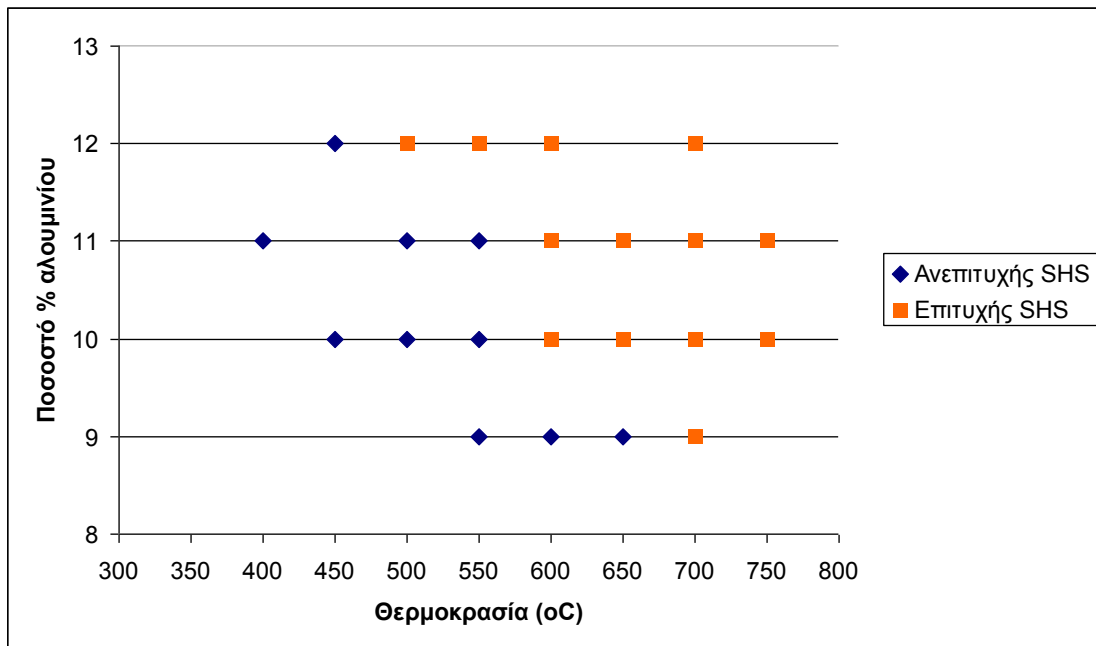


Η ποσότητα ιλμενίτη που παρασκευάστηκε δεν χρησιμοποιήθηκε καθότι δεν αποτελεί αντιπροσωπευτικό δείγμα προσομοίωσης από άποψη καθαρότητας. Επομένως για τις πειραματικές μας δοκιμές χρησιμοποιήθηκε ιλμενίτης 100% από τη νήσο Μήλο. Με χρήση της φασματοσκοπίας Mossbauer βρέθηκε η παρακάτω σύσταση για το υλικό που

χρησιμοποιήσαμε:

Μη στοιχειομετρικό μείγμα $\text{Fe}_5\text{TiO}_8 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ με 93% μαγνητικό Fe_2O_3 και ένα 7% από μη μαγνητικά οξείδια $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ανάμειξη του ιλμενίτη με το αλουμίνιο. Το αλουμίνιο συμμετέχει σε ποσοστό 9 – 12 % ενώ οι θερμοκρασίες προθέρμανσης κυμαίνονται από 400° C – 750° C.



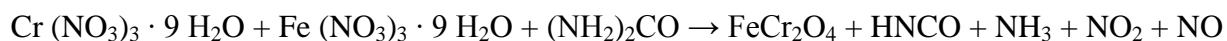
Εικόνα 17. Δοκίμια ιλμενίτη

Στην εικόνα 17 παρουσιάζεται ένας πίνακας των δοκιμών που δοκιμάστηκε SHS συναρτήσει των συνθηκών όπου με μπλε τετράγωνο δηλώνονται τα δοκίμια που δεν πραγματοποιήθηκε η SHS αντίδραση ενώ με τους κόκκινους ρόμβους είναι τα δοκίμια στα οποία η SHS έγινε επιτυχώς.

Παρατηρούμε ότι για κάθε σύσταση υπάρχει μια ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η SHS. Με την αύξηση του ποσοστού αλουμινίου στο αντιδρών μείγμα έχουμε μείωση της T_{\min} με αποτέλεσμα να βλέπουμε SHS σε μεγαλύτερα θερμοκρασιακά εύρη.

6.2. Χρωμίτης – Αλουμίνιο

Για τον χρωμίτη ακολουθείται παρόμοια διαδικασία καθαρισμού και άλεσης. Και στην περίπτωση του χρωμίτη μπορούμε να παρασκευάσουμε εργαστηριακά το υλικό σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση.

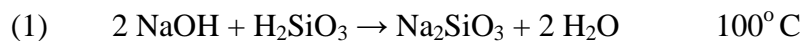


Η παραπάνω αντίδραση γίνεται στους 350 °C και όπως φαίνεται έχουμε έκλυση αμμωνίας και οξειδίων του αζώτου. Η χημική ένωση $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ είναι γνωστή και ως ουρία.

6.3. Ολιβίνης – Αλουμίνιο

Μια ακόμα σειρά δοκιμών που παρασκευάσαμε ήταν αυτή με ολιβίνη και αλουμίνιο. Ο ολιβίνης που χρησιμοποιήθηκε πάρθηκε ως ορυκτό και αναμείχθηκε με το αλουμίνιο αφού πέρασε από τις διαδικασίες άλεσης και καθαρισμού.

Να σημειωθεί ότι θα μπορούσαμε να παρασκευάσουμε ολιβίνη και εργαστηριακά με την παρακάτω σειρά αντιδράσεων



6.4. Ιλμενίτης – Ολιβίνης - Αλουμίνιο

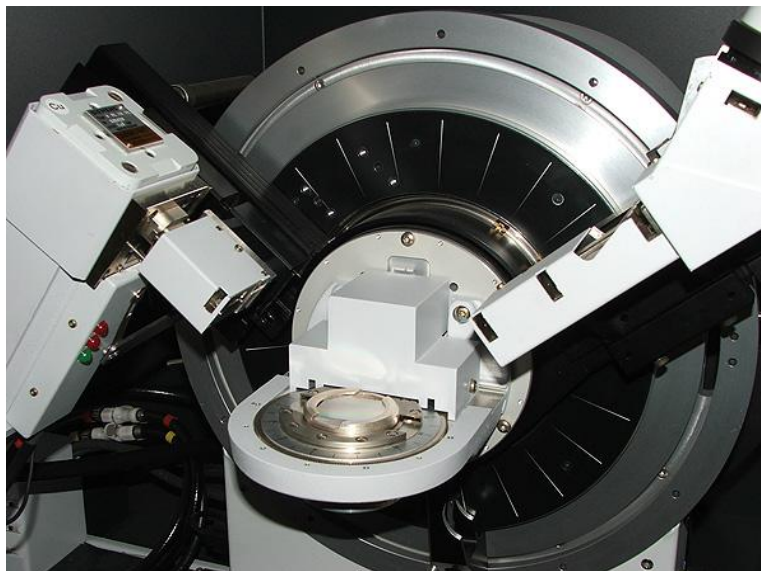
Η τελευταία σειρά δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή με ιλμενίτη, ολιβίνη και αλουμινίου. Ένας συνδυασμός τριών εκ των υλικών μας σε σταθερή αναλογία ιλμενίτη – αλουμινίου (89% - 11%) και μεταβαλλόμενο ποσοστό ολιβίνη.

7. Μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών

7.1. Περίθλαση Ακτίνων - X (XRD)

Η μέθοδος XRD ή αλλιώς Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων – X είναι μία αναλυτική τεχνική η οποία μπορεί να δώσει ποιοτικές πληροφορίες ως προς το είδος των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα στερεό δείγμα. Μπορεί επίσης να δώσει πληροφορίες για τις διαστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων καθώς επίσης και να διευθετήσει διάφορα κρυσταλλικά υλικά. Όταν μία δέσμη ακτίνων X παράγεται από ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων και προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με κάποια γωνία θ . Ένα τμήμα αυτής σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα. Τα παραπάνω ισχύουν μόνο όταν ισχύει ο νόμος του Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$). Ο νόμος του Bragg συνδέει το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη γωνία περίθλασης και την απόσταση μεταξύ των χωροθετημένων κέντρων του κρυστάλλου. Αυτές οι περιθλώμενες ακτίνες – X ανιχνεύονται, επεξεργάζονται και υπολογίζονται. Οι προϋποθέσεις για να έχουμε περίθλαση ακτίνων X είναι οι εξής :

1. Θα πρέπει οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων πρέπει να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος ακτινοβολίας
2. όπως επίσης και τα κέντρα σκέδασης πρέπει να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα.

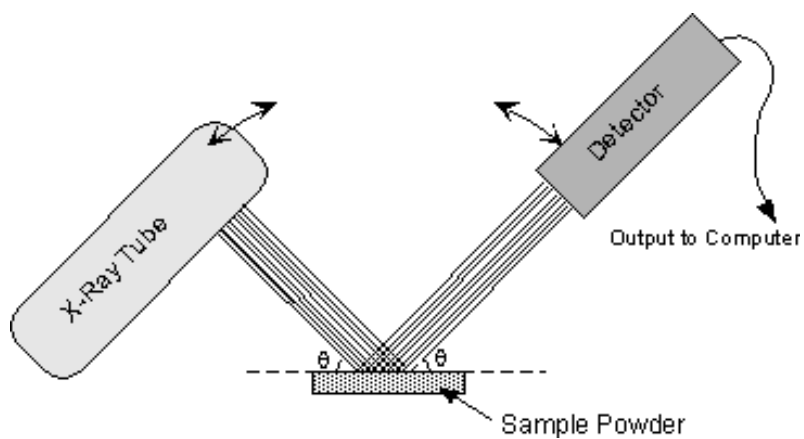


Εικόνα 18. Φασματογράφος ακτίνων X

Οι τεχνικές περίθλασης των ακτίνων X βασίζονται στο ότι το φάσμα περίθλασής τους είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία.

Τα περιθλασίμετρα ακτίνων - X αποτελούνται από τρία βασικά στοιχεία :

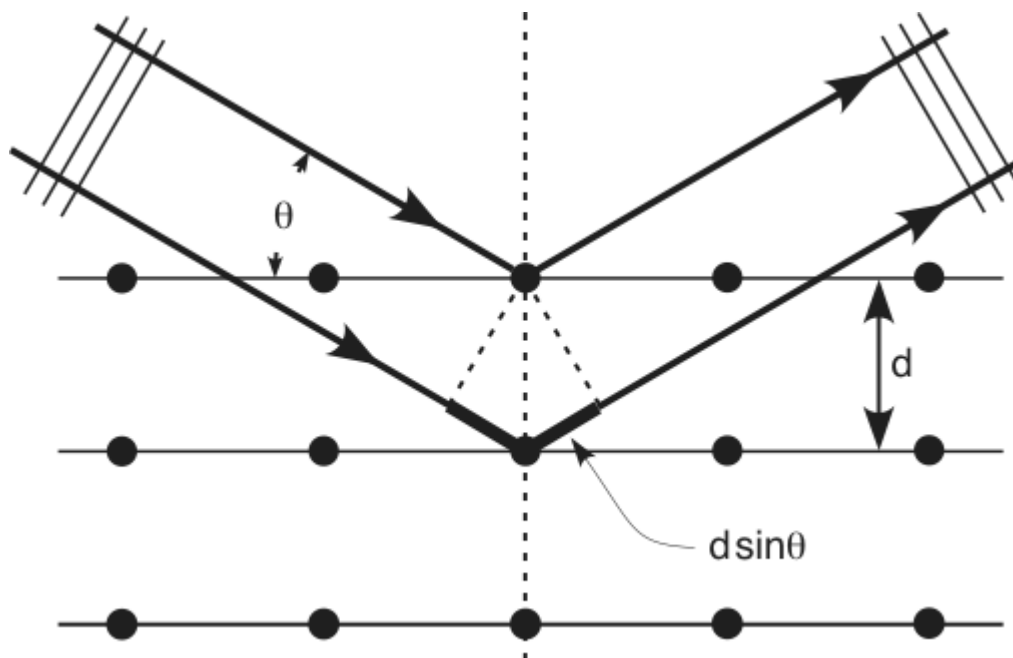
- i. ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων (X – Ray tube)
- ii. ένα φορέα δείγματος (sample holder)
- iii. έναν ανιχνευτή ακτίνων – X (X – Ray Detector)



Εικόνα 19. Σχηματική αναπαράσταση διάταξης φασματοσκοπίας ακτίνων X

Οι ακτίνες X παράγονται σε ένα σωλήνα καθοδικών ακτινών, θερμαίνοντας ένα λεπτό νήμα (συνήθως βολφραμίου) ώστε να παραχθούν ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με τη βοήθεια μίας διαφοράς δυναμικού και βομβαρδίζουν το στόχο. Όταν τα ηλεκτρόνια αποκτήσουν αρκετή ενέργεια ώστε να μπορούν να εκτοπίσουν τα ηλεκτρόνια του εσωτερικού φλοιού του δείγματος – στόχου, παράγονται χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων- X . Οι ακτίνες φιλτράρονται μέσω μονοχρωμάτορα ο οποίος απαιτείται για να επιτυγχάνεται μονοχρωματική ακτινοβολία X η οποία είναι αναγκαία για την περίθλαση.

Όταν η γεωμετρία των εισερχομένων ακτινών X οι οποίες προσκρούουν στο δείγμα ικανοποιεί τη εξίσωση του Bragg, συμβαίνει το φαινόμενο της ενισχυτικής συμβολής (constructive interference) και εμφανίζεται μία κορυφή σχετικά με την ένταση. Ένας ανιχνευτής καταγράφει και επεξεργάζεται το σήμα των ακτινών X και ένας ενισχυτής ενισχύει το σήμα. Η γεωμετρία του περιθλασίμετρου είναι τέτοια ώστε το δείγμα να περιστρέφεται μέχρι να ευθυγραμμιστεί με την ακτίνα X σε μία γωνία θ , ενώ ο ανιχνευτής είναι πακτωμένος σε έναν βραχίονα ώστε να συλλέγει τις περιθλώμενες ακτίνες και να περιστρέφεται κατά γωνία 2θ . Το όργανο το οποίο χρησιμοποιείται για να ελέγχει τη γωνία και την περιστροφή του δείγματος ονομάζεται γωνιόμετρο.



Εικόνα 20. Προσπίπτουσα και ανακλώμενη δέσμη ακτίνων X στο κρυσταλλικό πλέγμα του δείγματος

7.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

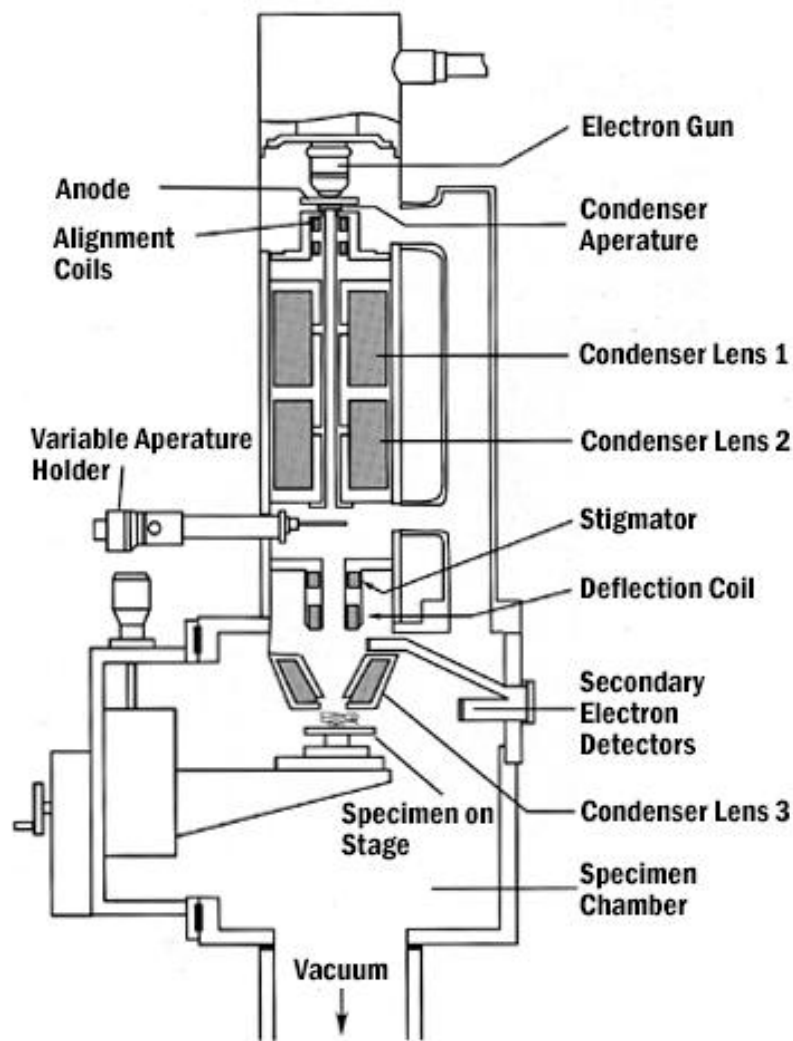
Ένα από τα πιο ισχυρά και αποτελεσματικά όργανα για τη μελέτη της μικροδομής των υλικών είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το οποίο επιτρέπει την μεγεθυμένη απεικόνιση ενός αντικειμένου (δείγματος) με διακριτική ικανότητα της τάξης του nm, μέσω της αλληλεπίδρασής του με μία δέσμη ηλεκτρονίων. Ο χειρισμός της δέσμης των ηλεκτρονίων που προσπίπτει στο δείγμα, όσο και εκείνων που σκεδάζονται από αυτό, γίνεται με τη βοήθεια μαγνητικών φακών. Υπάρχουν διαφόρων ειδών ηλεκτρονικά μικροσκόπια, τα οποία, ανάλογα με τον βασικό μηχανισμό αλληλεπίδρασης είναι γνωστά ως: (α) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης, (β) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Ανάκλασης, (γ) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Εκπομπής, (δ) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, (ε) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Υψηλής Τάσης, κ.α.

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) είναι μία τεχνική με την χρήση της οποίας μπορούμε να αποκτήσουμε μία λεπτομερειακή άποψη της επιφανειακής μορφολογίας των στερεών. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην εξέταση μίας επιφάνειας, με παλινδρομική σάρωση με μία εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων ή με ένα κατάλληλο δειγματολήπτη – ανιχνευτή. Με λίγα λόγια, μία δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει μία επιφάνεια σε ευθεία γραμμή (τη διεύθυνση x), επιστρέφει στην αρχική θέση και μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα (επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών). Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της σάρωσης, λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας (διεύθυνση z) και αποθηκεύεται στον υπολογιστή, όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα.

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. Σχηματισμός δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού

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



Εικόνα 21. Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current) και καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική δημιουργεί ισχυρές ηλεκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια.

Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους. Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει. Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current – 100 μ A). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι, τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη. Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών. Περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση – παρουσίαση - καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS). Παράλληλα υπάρχει δεύτερος υπολογιστής με ξεχωριστή οθόνη στην

οποία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ακτινανάλυσης με το λογισμικό EDAX Genesis. Υπάρχει η δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης σε ένα σημείο του δείγματος οπότε προκύπτουν φάσματα της κλασικής μορφής αλλά και η δυνατότητα ανάλυσης ευρύτερης περιοχής. Στην δεύτερη περίπτωση η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα σταματώντας σε συγκεκριμένα σημεία όπου μετρά την εκπομπή των ακτίνων X που φθάνουν στον ανιχνευτή. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία κάθε σημείου παρουσιάζεται εν είδει χάρτου κατανομής των διαφόρων στοιχείων. [8]

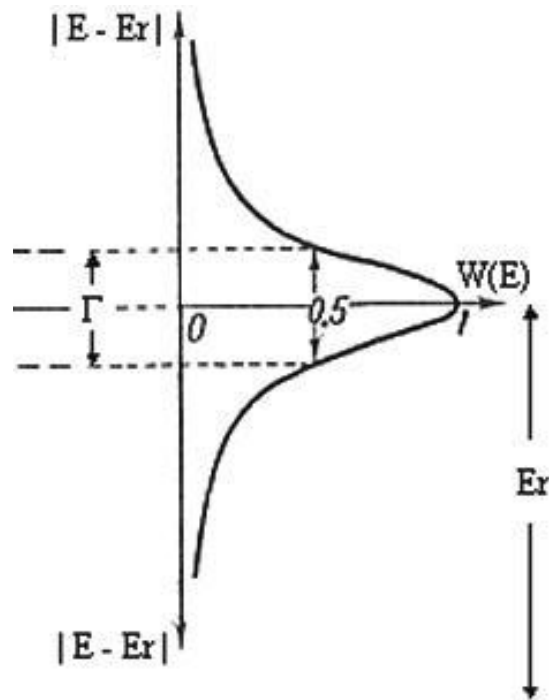
7.3. Φασματοσκοπία Mossbauer

Εισαγωγή

Το φαινόμενο εκπομπής ή απορρόφησης γ -ακτινοβολίας που συμβαίνει χωρίς απώλεια ενέργειας λόγω ανάκρουσης του πυρήνα και δίχως θερμική διεύρυνση, είναι γνωστό ως φαινόμενο Mossbauer. Συχνά η φασματοσκοπία Mossbauer περιγράφεται και ως πυρηνική φασματοσκοπία συντονισμού γ -ακτινοβολίας. Όπως υποδηλώνει αυτός ο πιο περιγραφικός όρος, ο προς μελέτη πυρήνας εξετάζεται με χρησιμοποίηση γ -ακτινοβολίας και καταγράφεται φάσμα γ -απορρόφησης. Οι ενεργειακές μεταπτώσεις που καταγράφονται στο φάσμα αυτό, λαμβάνουν χώρα εντός του πυρήνα, αλλά η έντασή τους εξαρτάται από την πυκνότητα και τη διάταξη του ηλεκτρονιακού του περιβάλλοντος. Έτσι η φασματοσκοπία Mossbauer παρέχει πληροφορίες για το είδος και τη διάταξη στο χώρο των δεσμών του ατόμου Mossbauer, την οξειδωτική του κατάσταση και στη περίπτωση των στοιχείων μετάπτωσης, την κατάσταση spin.

Το φαινόμενο συντονισμού γ -ακτινοβολίας

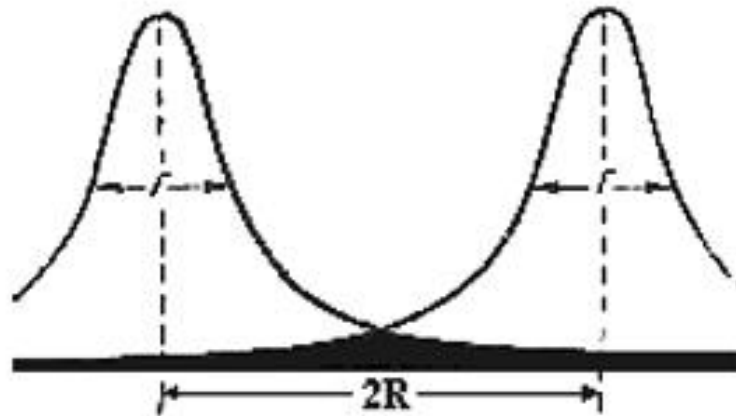
Η επίτευξη συντονισμού προϋποθέτει την ύπαρξη συστήματος εκπομπού - απορροφητή (emitter - absorber) ενεργειακής ακτινοβολίας, με ίδια χαρακτηριστική συχνότητα. Κάθε συντονισμός αναπαρίσταται από ένα γράφημα απόκρισης της συχνότητας με τοπικό μέγιστο στη τιμή της ενέργειας συντονισμού, E_r , με χαρακτηριστικό εύρος. [14]



Εικόνα 22. Γράφημα συντονισμού

Φαινόμενο ανάκρουσης - Διεύρυνση κατά Doppler

Σημαντικό ρόλο κατά τη διαδικασία του φαινομένου παίζει η ενέργεια ανάκρουσης. Σύμφωνα με το νόμο διατήρησης της ορμής, μέρος της ενέργειας της εκπεμπόμενης γ -ακτινοβολίας καταναλίσκεται κατά την ανάκρουση του εκπέμποντος πυρήνα. Η ενέργεια του εκπεμπόμενου σωματιδίου γ θα είναι μικρότερη από την ενέργεια συντονισμού κατά E_R που είναι η ενέργεια ανάκρουσης. Επιπλέον για να υπάρξει συντονισμός κατά την απορρόφηση, η ενέργεια του φωτονίου θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη κατά το ίδιο ποσό ενέργειας E_R . Αποτέλεσμα του φαινομένου αυτού είναι τα μέγιστα συντονισμού για τον εκπομπό και τον απορροφητή, να διαχωρίζονται από απόσταση $2E_R$ και αν $2E_R \gg \Gamma$ συντονισμός δεν επιτυγχάνεται. [14]



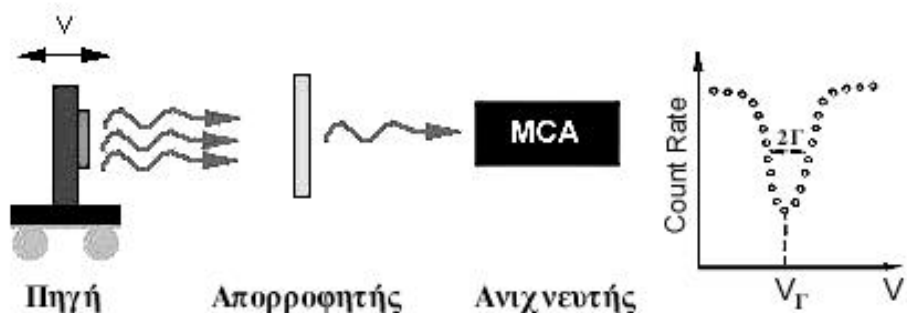
Σχήμα 23. Η τομή των περιοχών συντονισμού και η απόσταση μεταξύ των μεγίστων

Φαινόμενο Doppler καλούμε το φαινόμενο μεταβολής της συχνότητας ενός εκπεμπόμενου κύματος, καθώς η πηγή του κύματος πλησιάζει ή απομακρύνεται από το σύστημα παρατήρησης.

Το φαινόμενο Doppler υποβοηθά τον συντονισμό καθώς οδηγεί σε διεύρυνση των γραμμών. Τα άτομα και τα μόρια (ή οι πυρήνες) εκπέμποντας και απορροφώντας φως (φωτόνια) δεν είναι ακίνητα αλλά σε διαρκή θερμική κίνηση. Η συχνότητα f της ακτινοβολίας για σώματα που κινούνται με ταχύτητα v και σε γωνία θ ως προς τη διεύθυνση κίνησης των φωτονίων, υφίσταται μετατόπιση Doppler της τάξης

$$\Delta f = -f (v / c) \cos \theta$$

Η πειραματική διάταξη καταγραφής φασμάτων χρησιμοποιεί το φαινόμενο Doppler για την επίτευξη συντονισμού. Εκπομπός και απορροφητής βρίσκονται σε διαφορετικές ενεργειακές καταστάσεις και η συνεχής σχετική κίνηση μεταξύ τους προκαλεί μετατόπιση των πυρηνικών ενεργειακών επιπέδων τους κατά $\Delta E/E = \pm(v/c)$ επιτυγχάνοντας συντονισμό.



Σχήμα 24. Σχηματική αναπαράσταση διάταξης φασματοσκοπίας Mossbauer

Ένας μετρητής ακτίνων γ καταγράφει τη γ -ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή και διέρχεται από τον απορροφητή. Ως πηγή χρησιμοποιείται ένα ραδιενεργό υλικό που είναι σε θέση να δώσει δια μέσου ραδιενεργής διάσπασης, ένα ραδιενεργό ισότοπο του προς μελέτη ατόμου. Για τη λήψη του φάσματος η πηγή κινείται σε σχέση με το καθορισμένο δείγμα και μέσω ενός αναλυτή πολλαπλών καναλιών (MCA, Multi Channel Analyzer) γίνεται η γραφική απεικόνιση της απορρόφησης των ακτίνων- γ σε συνάρτηση με την ταχύτητα της πηγής (σχήμα 1.3). Προφανώς οι κορυφές αντιστοιχούν στις ταχύτητες εκείνες της πηγής στην οποίες λαμβάνει χώρα η μέγιστη απορρόφηση. Οι αρνητικές τιμές της σχετικής ταχύτητας, αντιστοιχούν στην απομάκρυνση της πηγής από το δείγμα και οι θετικές τιμές της σχετικής ταχύτητας αντιστοιχούν στην κίνηση της πηγής προς το δείγμα. [13]

Δονήσεις κρυσταλλικού πλέγματος - Προσέγγιση Debye

Η σκέδαση των ακτίνων γ από άτομα στερεών γίνεται με μία από τις παρακάτω τρεις διαδικασίες:

- (α) Εάν η ενέργεια ανάκρουσης ER , είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια των χημικών δεσμών που συγκρατούν τα άτομα στο στερεό, τότε το άτομο αποσπάται από το κρυσταλλικό πλέγμα.
- (β) Εάν η ER συγκρινόμενη με την χαρακτηριστική ενέργεια δόνησης του πλέγματος (ενέργεια φωνονίου) είναι μεγαλύτερη αλλά όχι τόσο όσο θα απαιτούσε τυχόν απόσπαση του ατόμου από το πλέγμα, τότε το άτομο ταλαντώνεται γύρω από τη θέση ισορροπίας του και η ενέργεια ανάκρουσης καταναλίσκεται με τη μορφή θερμότητας.

(γ) Εάν η ER είναι μικρότερη από την ενέργεια φωνονίου, τότε το πλέγμα συμπεριφέρεται ως κβαντισμένο σύστημα το οποίο δεν δύναται να διεγερθεί κατά αυθαίρετο τρόπο. Σε αυτή την περίπτωση η ενέργεια ανάκρουσης γίνεται ιδιότητα του πλέγματος και μπορεί να ακτινοβοληθεί με τη μορφή μαζικής διέγερσης κβάντων ή φωνονίων. Είναι όμως επίσης δυνατό να μην διεγερθεί κανένα φωνόνιο. Τότε η αποτελεσματική ανακρουόμενη μάζα είναι η συνολική μάζα του πλέγματος και το ποσοστό της ενέργειας ανάκρουσης ελαττώνεται δραματικά, σε τιμές πολύ μικρότερες του εύρους Γ , δίνοντας τη δυνατότητα παρατήρησης του φαινομένου Mossbauer.

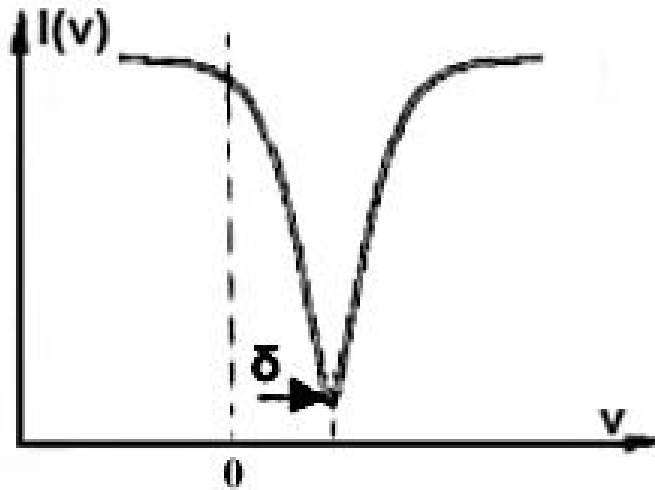
Η πιθανότητα παρατήρησης συντονισμού γ ακτινοβολίας χωρίς ανάκρουση ή όπως συνήθως ονομάζεται, το ελεύθερο ανάκρουσης κλάσμα (f), εξαρτάται από τους κανονικούς τρόπους δόνησης του πλέγματος και από την πιθανότητα διέγερσης διαφορετικών ενεργειακών επιπέδων δόνησης. Γίνεται επομένως φανερό, ότι η φασματοσκοπία Mossbauer περιορίζεται στα στερεά (αν και μερικές φορές είναι δυνατές μετρήσεις σε υγρά υψηλού ιξώδους ή μετά από απότομη ψύξη υγρών). [14]

Ερμηνεία φάσματος Mossbauer

Η πληροφορία που εμπεριέχεται σε ένα φάσμα Mossbauer μπορεί να διακριθεί σε δύο τύπους. Ο πρώτος σχετίζεται με τα ενεργειακά επίπεδα των πυρηνικών καταστάσεων και πως αυτά επηρεάζονται από το ηλεκτρονιακό και μαγνητικό περιβάλλον του πυρήνα. Ο δεύτερος τύπος δημιουργείται από τη δυναμική των πυρηνικών μεταπτώσεων και του κρυσταλλικού πλέγματος στο οποίο ανήκουν οι πυρήνες.

Ισομερής Μετατόπιση (IS, Isomer Shift)

Η ισομερής μετατόπιση προκύπτει εξ' αιτίας της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης των ενεργειακών επιπέδων του πυρήνα, με το ηλεκτρονιακό του περιβάλλον. Πειραματικά εμφανίζεται ως μια μετατόπιση της γραμμής συντονισμού από τη μηδενική τιμή της σχετικής ταχύτητας (σχήμα 1.4) και οφείλεται στη διαφορά των ενεργειακών επιπέδων του εκπομπού και του απορροφητή.



Σχήμα 25. Σχηματική αναπαράσταση της ισομερούς μετατόπισης

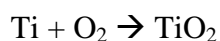
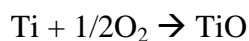
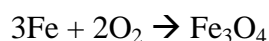
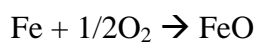
Το γεγονός ότι εκπομπός και απορροφητής έχουν διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα απορρέει από το διαφορετικό ηλεκτρονιακό τους περιβάλλον. Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση που αναπτύσσεται στο μετρούμενο δείγμα μεταξύ του πυρήνα και του ηλεκτρονιακού του περιβάλλοντος, οφείλεται στα s ηλεκτρόνια καθώς μόνο η κυματοσυνάρτηση n_s έχει μη μηδενική πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο του πυρήνα. Ως αποτέλεσμα, εμφανίζεται μια μικρή μετατόπιση στα πυρηνικά ενεργειακά επίπεδα σε σχέση με το "γυμνό" ατομικό πυρήνα. Το φαινόμενο της ισομερούς μετατόπισης οφείλεται επίσης στη διαφορά της πυρηνικής ακτίνας στη βασική και διεγερμένη κατάσταση. Η αλληλεπίδραση του πυρήνα με τα περιβάλλοντα ηλεκτρόνια είναι τύπου Coulomb και επηρεάζει διαφορετικά τα δύο ενεργειακά επίπεδα.[13]

7.4. Δοκίμια ιλμενίτη – αλουμινίου

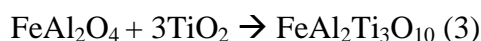
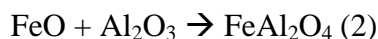
Κατά την σύνθεση του τελικού προϊόντος πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις:



Κατά την αντίδραση (1) έχουμε την καύση του ιλμενίτη με το αλουμίνιο και την διάσπαση του στα οξείδια του σιδήρου, τιτανίου και αλουμινίου. Συγκεκριμένα έχουμε την καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος του ιλμενίτη και την οξείδωση των μεταλλικών ιόντων σύμφωνα με τις κάτωθι αντιδράσεις:



Στην συνέχεια έχουμε την σύνθεση του FeAl_2O_4 και του $\text{FeAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ σύμφωνα με τις αντιδράσεις (2) και (3) αντίστοιχα



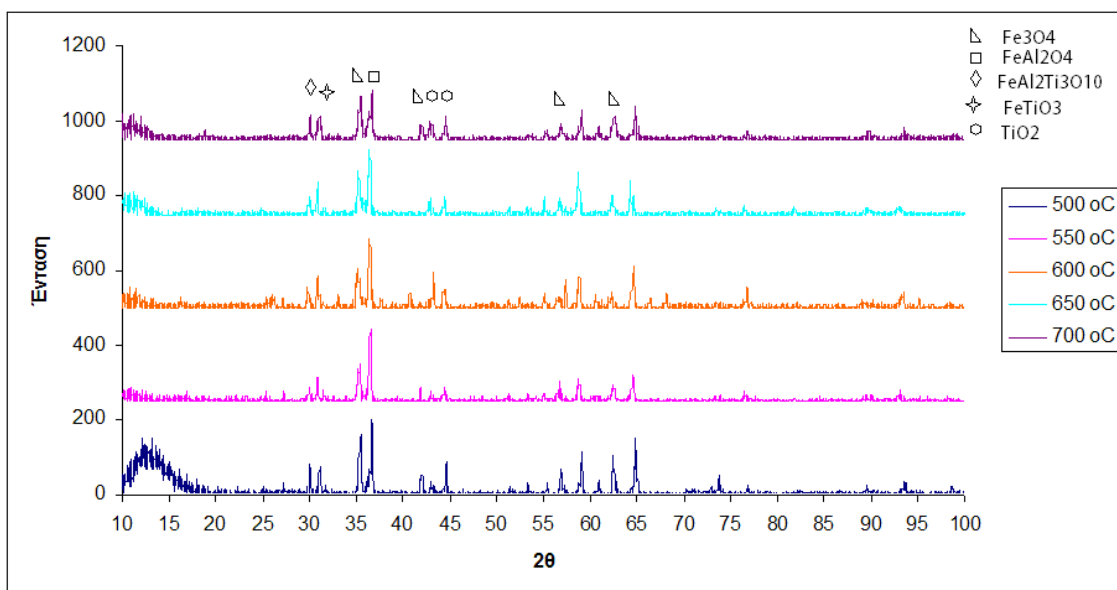
όπου μαζί με τα μεταλλικά οξείδια και ένα ποσοστό ιλμενίτη ο οποίος δεν αντέδρασε αποτελούν το τελικό προϊόν.

Φασματοσκοπία Mossbauer

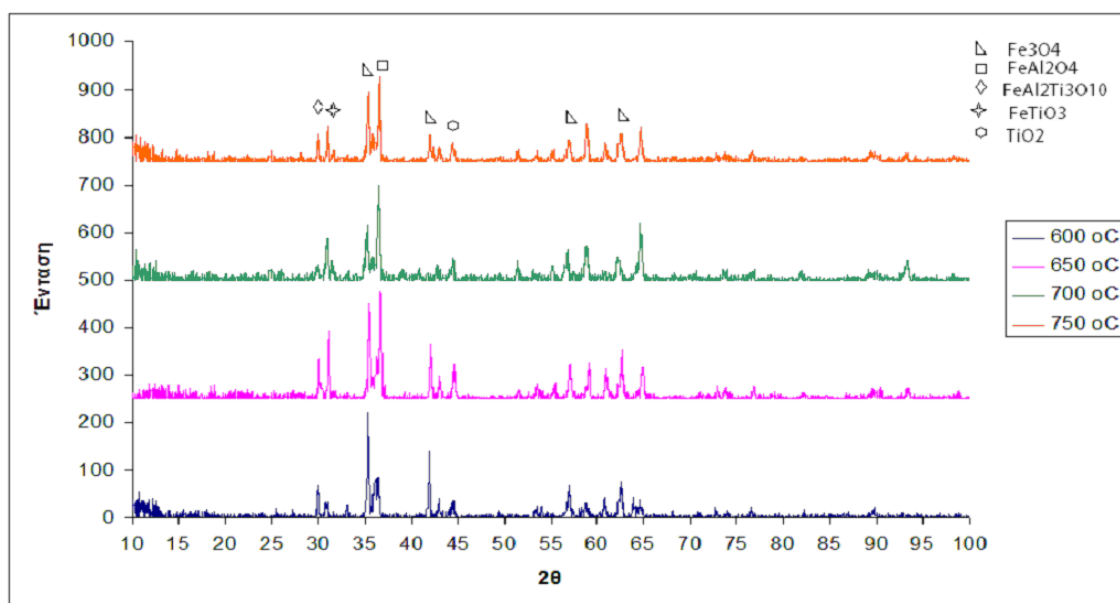
Από την φασματοσκοπία Mossbauer για τα τελικά προϊόντα των δοκιμών ιλμενίτη – αλουμινίου με ποσοστό 12% σε αλουμίνιο και θερμοκρασία προθέρμανσης 700° C λάβαμε τις ακόλουθες κρυσταλλικές φάσεις: Fe_3O_4 , TiO_2 , FeAl_2O_4 με 10% Fe, 15% μαγνητικά οξείδια και 75% FeAl_2O_4 .

Φασματοσκοπία ακτινών X (XRD)

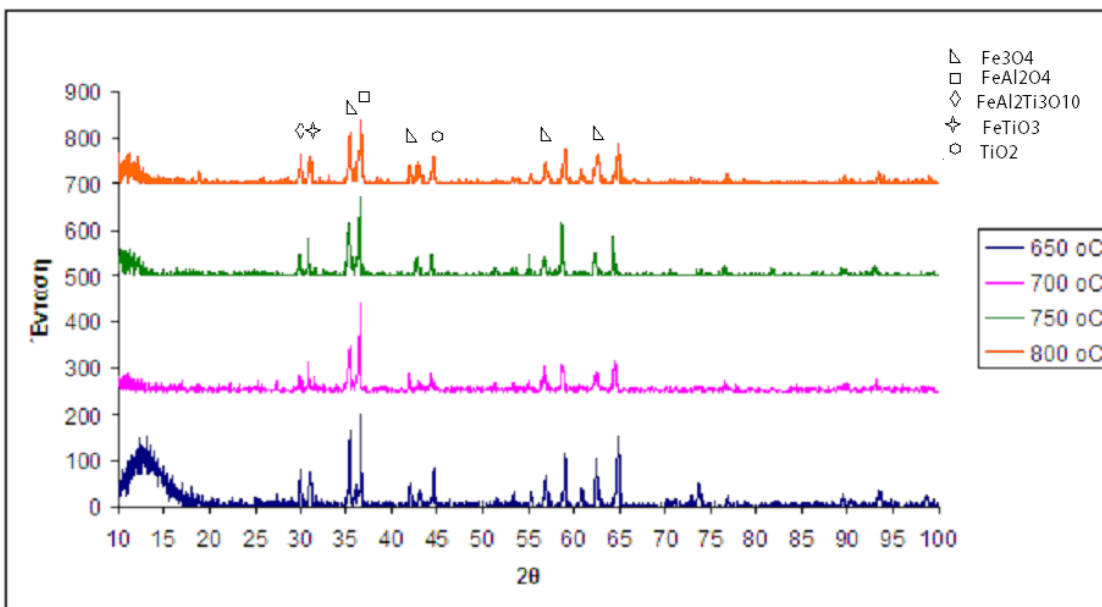
Ανάλυση της σύστασης των τελικών προϊόντων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία προθέρμανσης του μίγματος ιλμενίτη – αλουμινίου και το ποσοστό αλουμινίου στο αρχικό μίγμα



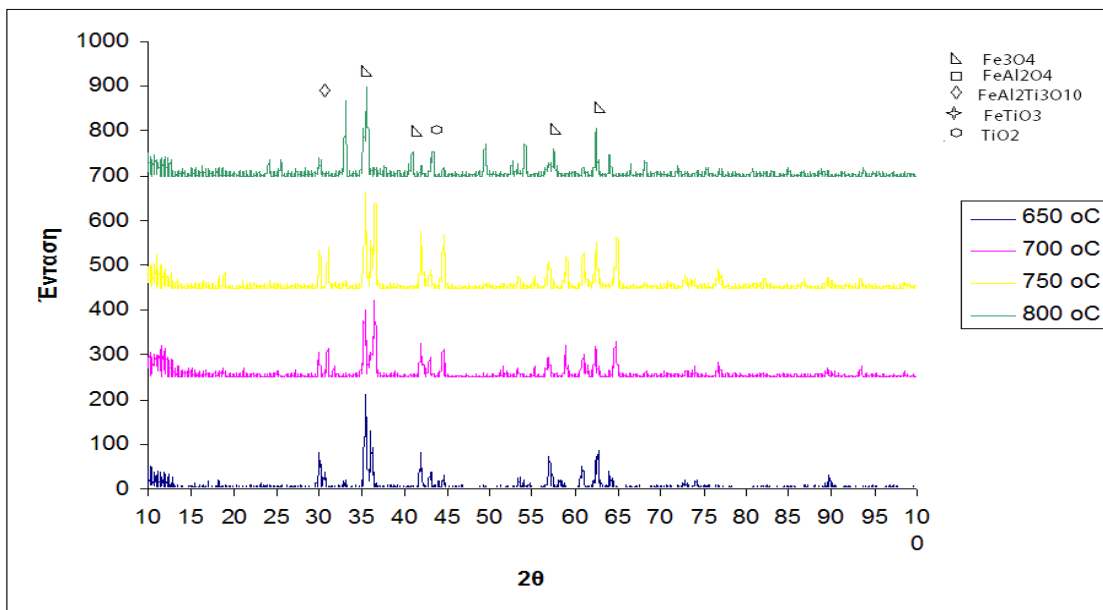
Εικόνα 26. XRD κεραμικών που παρήχθησαν μέσω SHS με αρχική σύσταση μίγματος: 12% Al, 88% ιλμενίτης, σε διάφορες θερμοκρασίες σύνθεσης



Εικόνα 27. XRD κεραμικών που παρήχθησαν μέσω SHS με αρχική σύσταση μίγματος: 11% Al, 89% ιλμενίτης, σε διάφορες θερμοκρασίες σύνθεσης



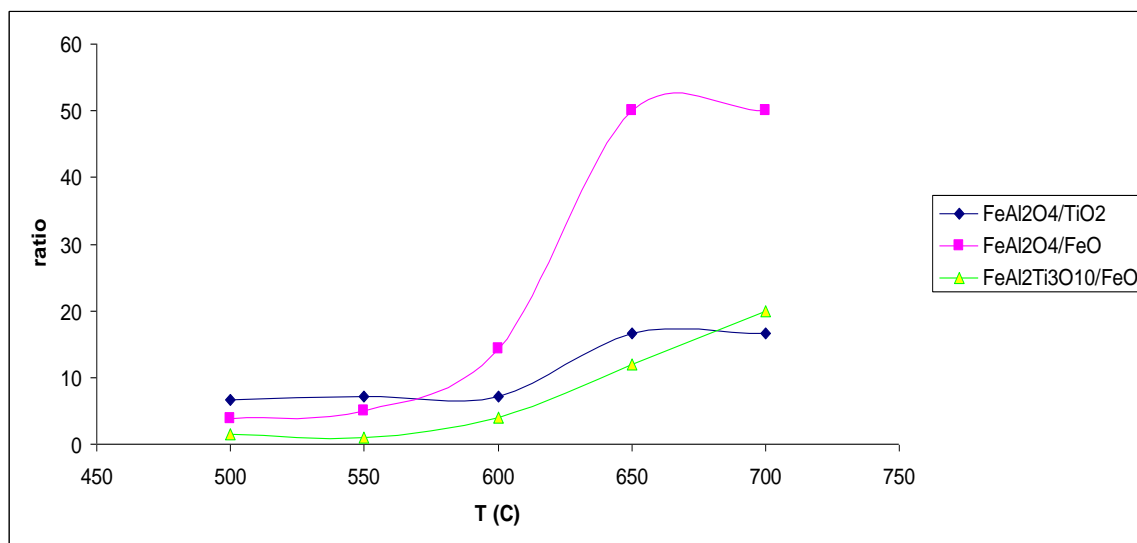
Εικόνα 28. XRD κεραμικών που παρήχθησαν μέσω SHS με αρχική σύσταση μίγματος: 10% Al, 90% ιλμενίτης, σε διάφορες θερμοκρασίες σύνθεσης



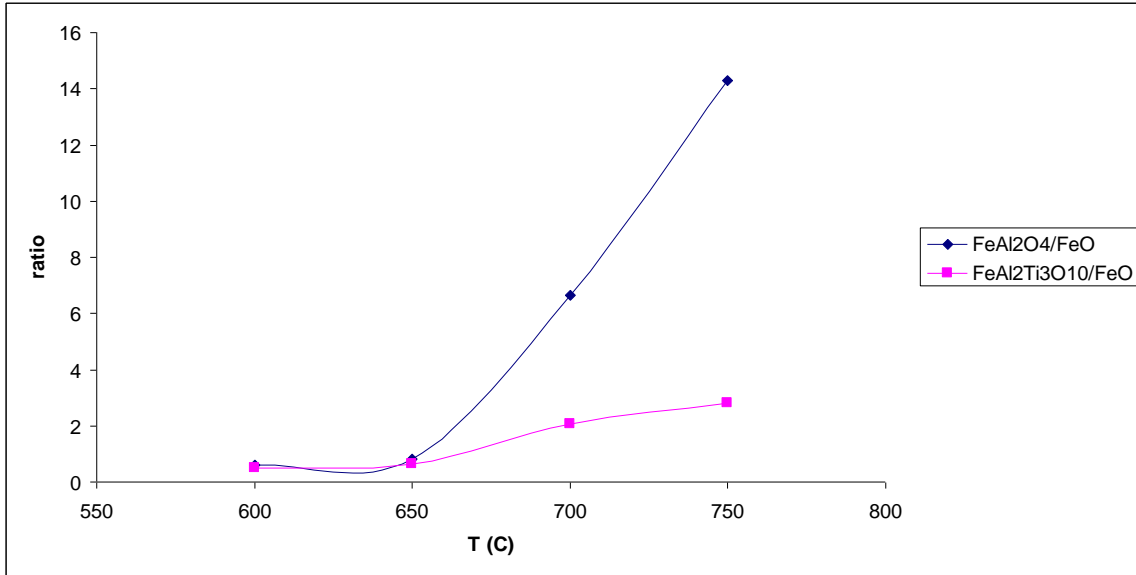
Εικόνα 29. XRD κεραμικών που παρήχθησαν μέσω SHS με αρχική σύσταση μίγματος: 9% Al, 91% ιλμενίτης, σε διάφορες θερμοκρασίες σύνθεσης

Από τα διαγράμματα XRD σε συνδυασμό με βιβλιοθήκες πληροφοριών για διάφορες ενώσεις μπορούμε να εξάγουμε τα πρώτα συμπεράσματα. Στη γωνία περίθλασης (2θ), στις 36,6 ,παρατηρούμε κορυφή που δηλώνει την ύπαρξη FeAl_2O_4 ενώ στις 30 έχουμε κορυφή λόγω της παρουσίας $\text{FeAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Ομοίως έχουμε ανίχνευση Fe_3O_4 λόγω της χαρακτηριστικής κορυφής στη γωνία 35,4 καθώς και των κορυφών στις 57 και 62,6. Κάποιες κορυφές στο 32,6 υποδηλώνουν την ύπαρξη ιλμενίτη ο οποίος δεν αντέδρασε ενώ στις κορυφές από 42 έως 45 έχουμε πιθανότατα κάποια οξειδία του σιδήρου και τιτανίου.

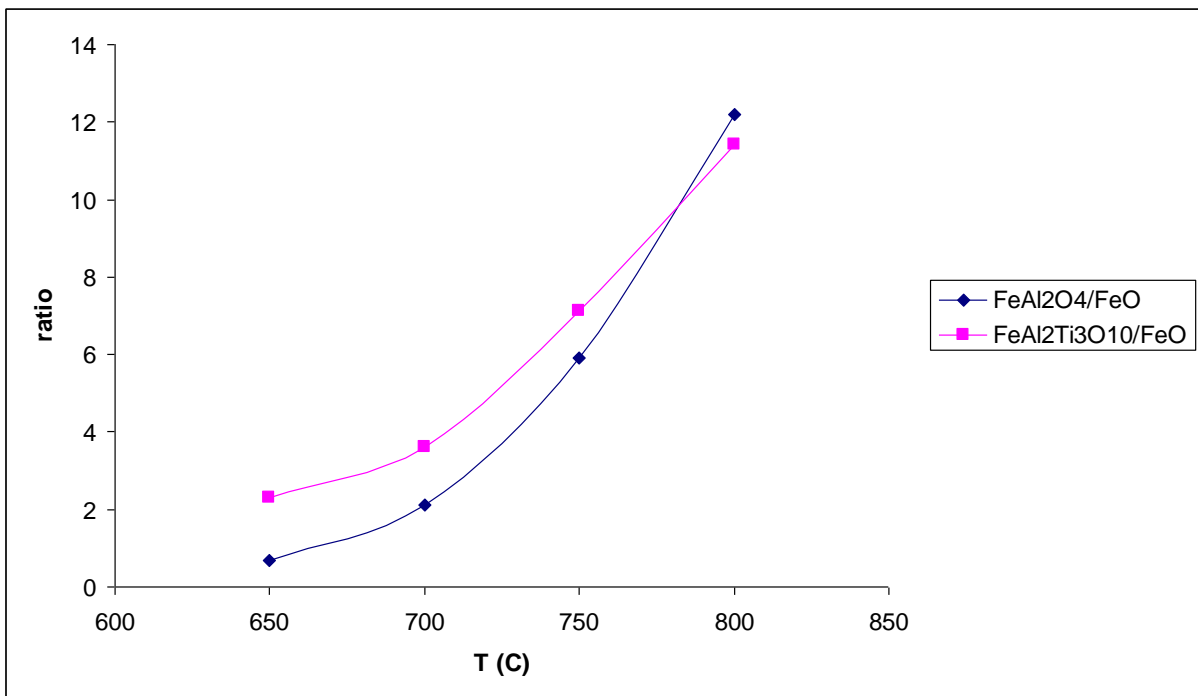
Αναλογία συστατικών προϊόντος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία προθέρμανσης και το ποσοστό του αλουμινίου στο τελικό μίγμα



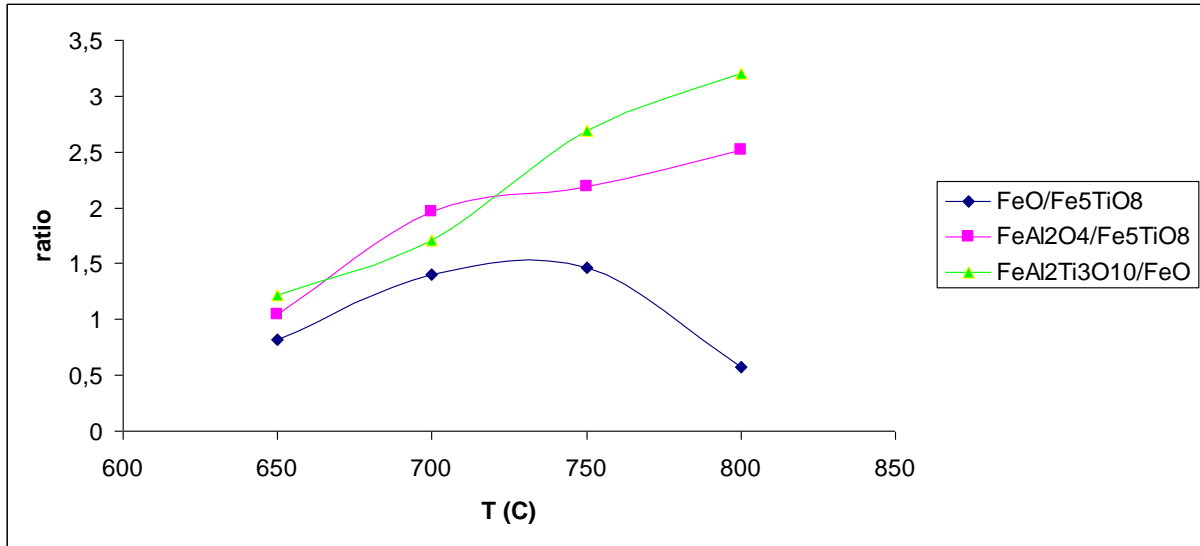
Εικόνα 30. Εξάρτηση της σύστασης των τελικών προϊόντων από την θερμοκρασία προθέρμανσης (σύσταση αρχικού μίγματος 12%Al + 88% ιλμενίτης)



Εικόνα 31. Εξάρτηση της σύστασης των τελικών προϊόντων από την θερμοκρασία προθέρμανσης (σύσταση αρχικού μίγματος 11% Al + 89% ιμενίτης)



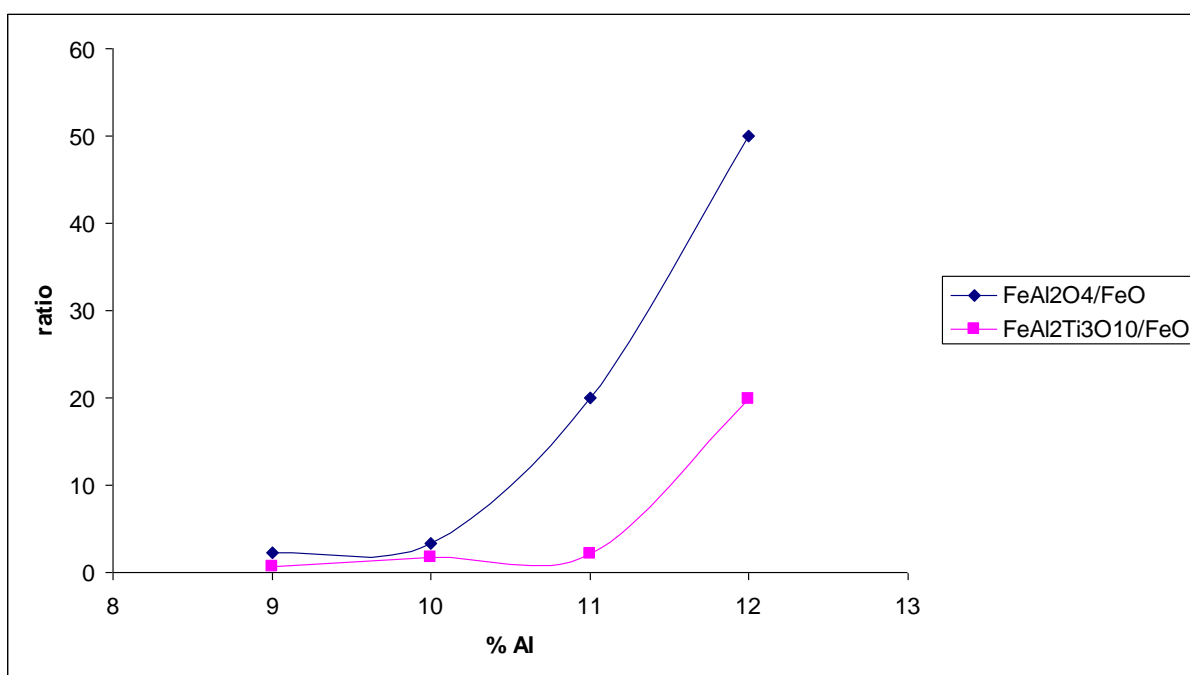
Εικόνα 32. Εξάρτηση της σύστασης των τελικών προϊόντων από την θερμοκρασία προθέρμανσης (σύσταση αρχικού μίγματος 10% Al + 90% ιμενίτης)



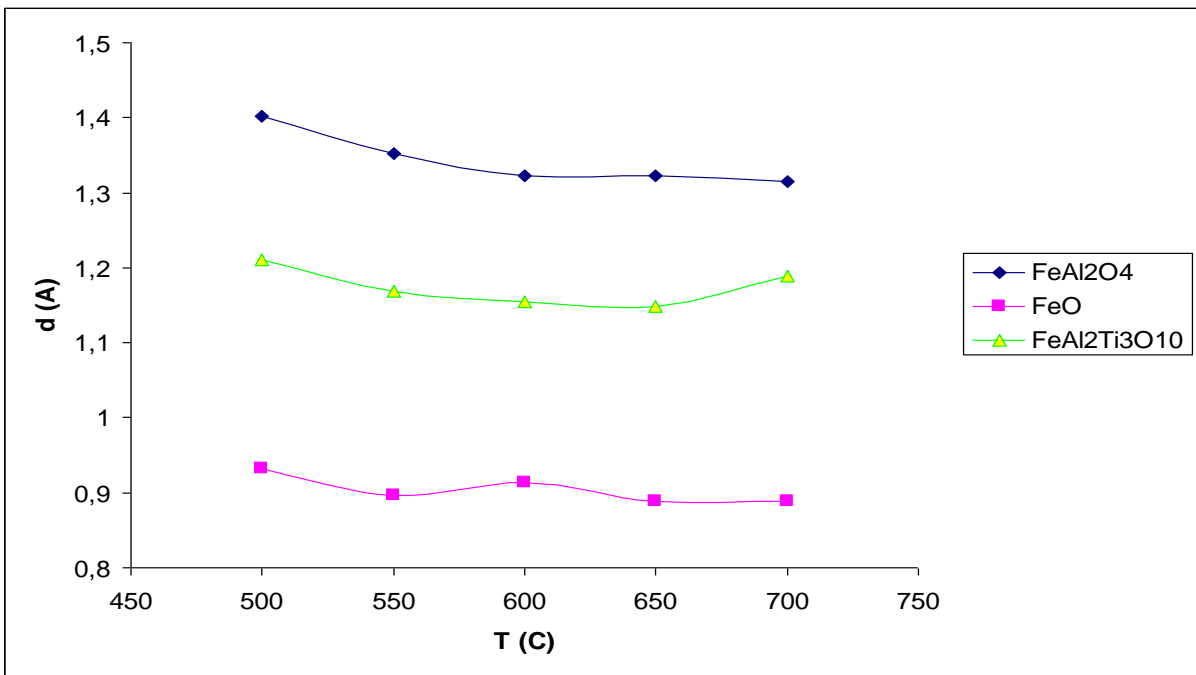
Εικόνα 33. Εξάρτηση της σύστασης των τελικών προϊόντων από την θερμοκρασία προθέρμανσης (σύσταση αρχικού μίγματος 9%Al + 91% ιλμενίτης)

Από τα παραπάνω διαγράμματα βλέπουμε ότι η αναλογία των προϊόντων ως προς τα οξειδία των μετάλλων αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας προθέρμανσης. Αυτό σημαίνει πως σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχουμε πιο επιτυχημένη σύνθεση και τα προϊόντα που παίρνουμε είναι μεγαλύτερης καθαρότητας. Συγκεκριμένα βλέπουμε στα δοκίμια με 88% ιλμενίτη αύξηση της αναλογίας $\text{FeAl}_2\text{O}_4/\text{FeO}$ και $\text{FeAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ με αύξηση της θερμοκρασίας ενώ στους 650-700 °C παρατηρείται απότομη αύξηση. Το ίδιο παρατηρείται και για την αναλογία $\text{FeAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}/\text{FeO}$ με την διαφορά ότι η αύξηση συνεχίζεται με τον ίδιο ρυθμό και για μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Ομοίως και στα δοκίμια με 89% ιλμενίτη έχουμε αύξηση των λόγων $\text{FeAl}_2\text{O}_4/\text{FeO}$ και $\text{FeAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}/\text{FeO}$ με την άνοδο της θερμοκρασίας με διαφορετικό όμως ρυθμό. Η αναλογία $\text{FeAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}/\text{FeO}$ παρουσιάζει μικρότερη εξάρτηση από την θερμοκρασία λόγω του ότι ο $\text{FeAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ σχηματίζεται στα αρχικά στάδια της SHS και δεν επηρεάζεται τόσο από τα οξειδία των μετάλλων που υπάρχουν στο μίγμα. Στο διάγραμμα με τα δοκίμια με 91% ιλμενίτη έχουμε την αναλογία $\text{FeAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}_5\text{TiO}_8$ όπου όπως αναμενόταν αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, εφόσον αυξάνεται το τελικό προϊόν και μειώνεται το αντιδρών. Τέλος έχουμε την αναλογία $\text{FeO}/\text{Fe}_5\text{TiO}_8$ όπου αρχικά αυξάνεται και εν συνεχεία παρατηρείται μείωση λόγω της απότομης μείωσης του FeO προς τον σχηματισμό FeAl_2O_4 .

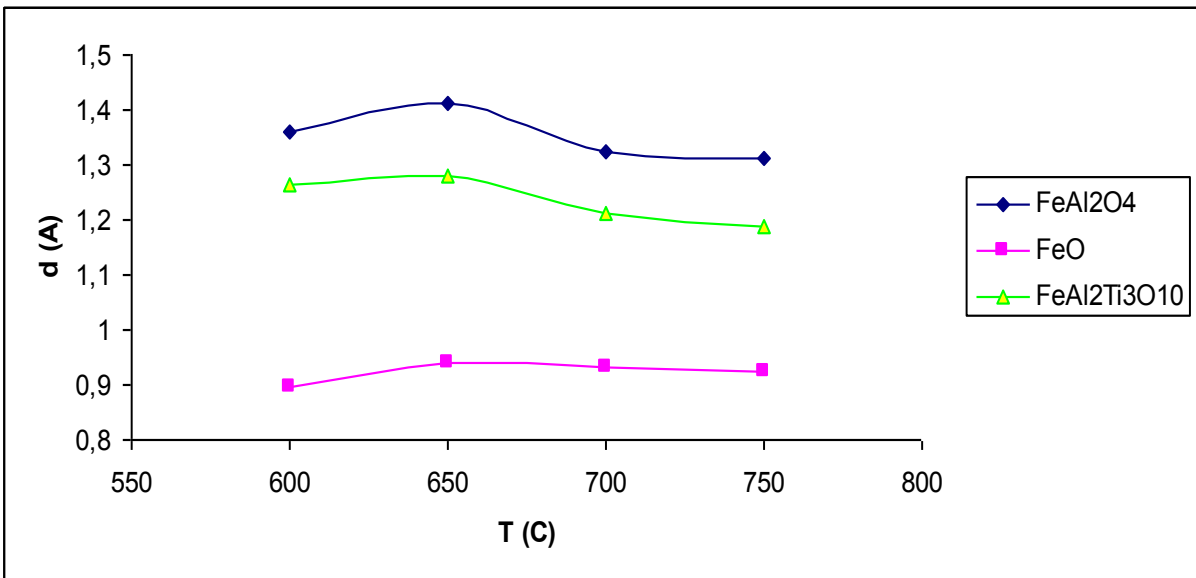
Παρακάτω στην εικόνα 34 έχουμε ξανά τις αναλογίες $\text{FeAl}_2\text{O}_4/\text{FeO}$ και $\text{FeAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}/\text{FeO}$, αυτή τη φορά σε σταθερή θερμοκρασία $700\text{ }^\circ\text{C}$ συναρτήσει του ποσοστού αλουμινίου στο αρχικό μίγμα. Όπως βλέπουμε έχουμε ραγδαία αύξηση της αναλογίας με αύξηση του αλουμινίου μιας και ευνοείται η σύνθεση του FeAl_2O_4 και του $\text{FeAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ενώ μειώνεται η ποσότητα του FeO . Στις εικόνες 35 και 36 βλέπουμε την μετατόπιση του κρυσταλλικού πλέγματος για κάποιες ενώσεις στο τελικό δοκίμιο συναρτήσει της θερμοκρασίας. Για το FeO βλέπουμε ότι πρακτικά δεν έχουμε αλλαγή στις αποστάσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα πράγμα που σημαίνει ότι ο σχηματισμός του προηγείται των άλλων αντιδράσεων και συμβαίνει ακόμα και στις χαμηλότερες θερμοκρασίες σχεδόν σε πλήρη βαθμό. Για τις άλλες ενώσεις παρατηρούμε μικρή μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας και για τις δυο συστάσεις. Αυτό συμβαίνει διότι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό και το αλουμίνιο εισχωρεί σε μεγαλύτερες ποσότητες στο κρυσταλλικό πλέγμα του ιλμενίτη με αποτέλεσμα την μείωση των κρυσταλλικών αποστάσεων μιας και το άτομο του αλουμινίου είναι μικρής διαμέτρου.



Εικόνα 34. Εξάρτηση της σύστασης των τελικών προϊόντων από το ποσοστό του αλουμινίου στο αρχικό μίγμα (θερμοκρασία προθέρμανσης $700\text{ }^\circ\text{C}$)



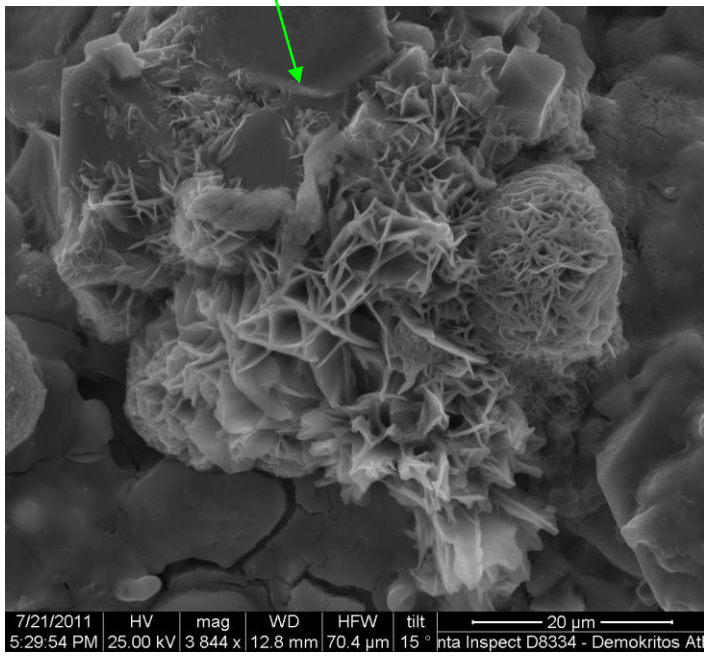
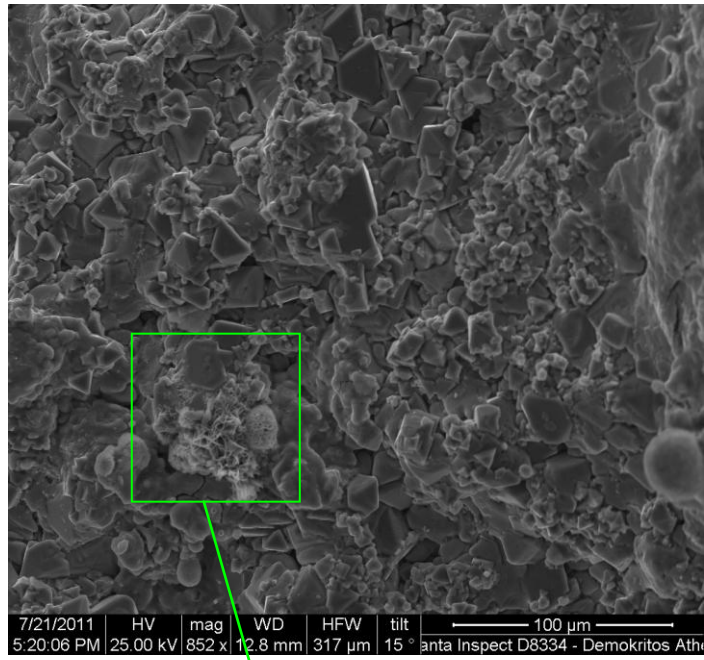
Εικόνα 35. Εξάρτηση των παραμέτρων κρυσταλλικής δομής των προϊόντων της SHS από την θερμοκρασία προθέρμανσης στα δοκίμια με σύσταση αρχικού μίγματος 12% Al - 88% ιλμενίτης



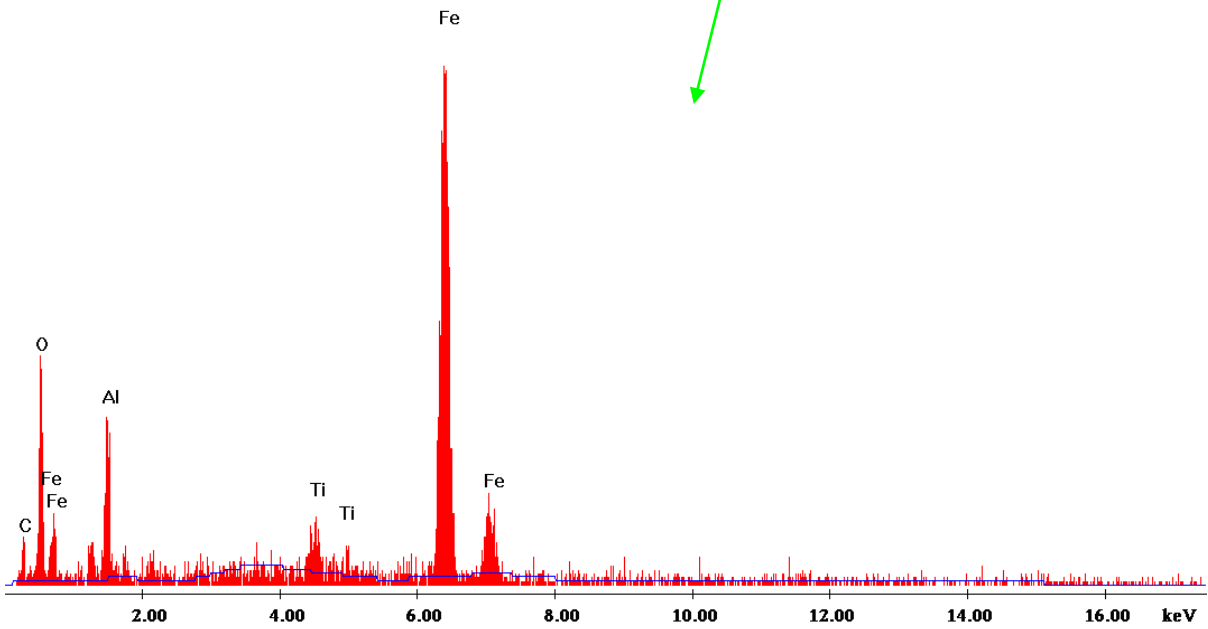
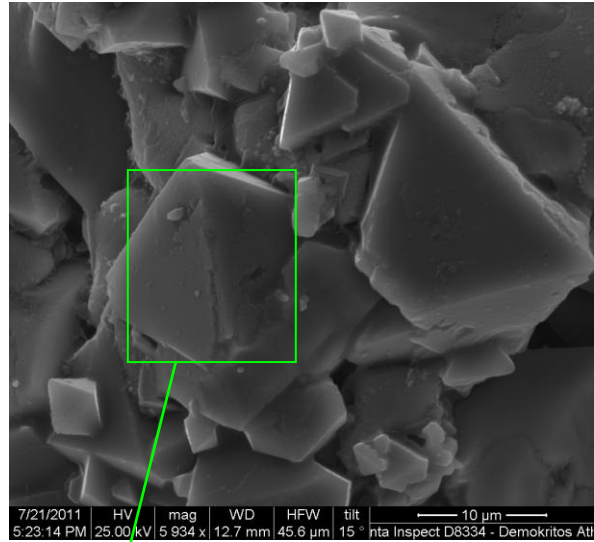
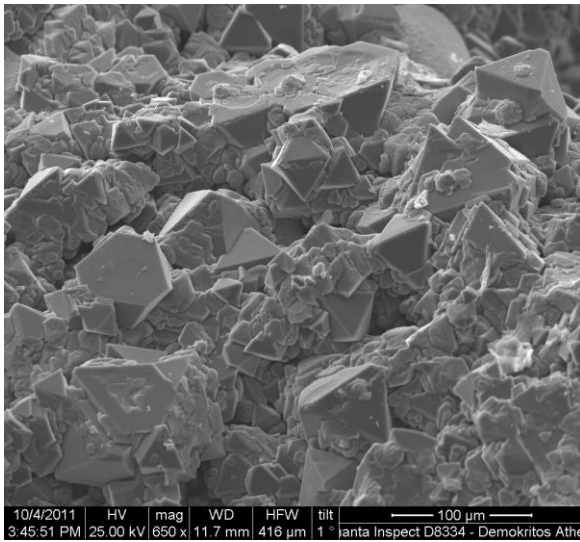
Εικόνα 36. Εξάρτηση των παραμέτρων κρυσταλλικής δομής των προϊόντων της SHS από την θερμοκρασία προθέρμανσης στα δοκίμια με σύσταση αρχικού μίγματος 11% Al - 89% ιλμενίτης

SEM

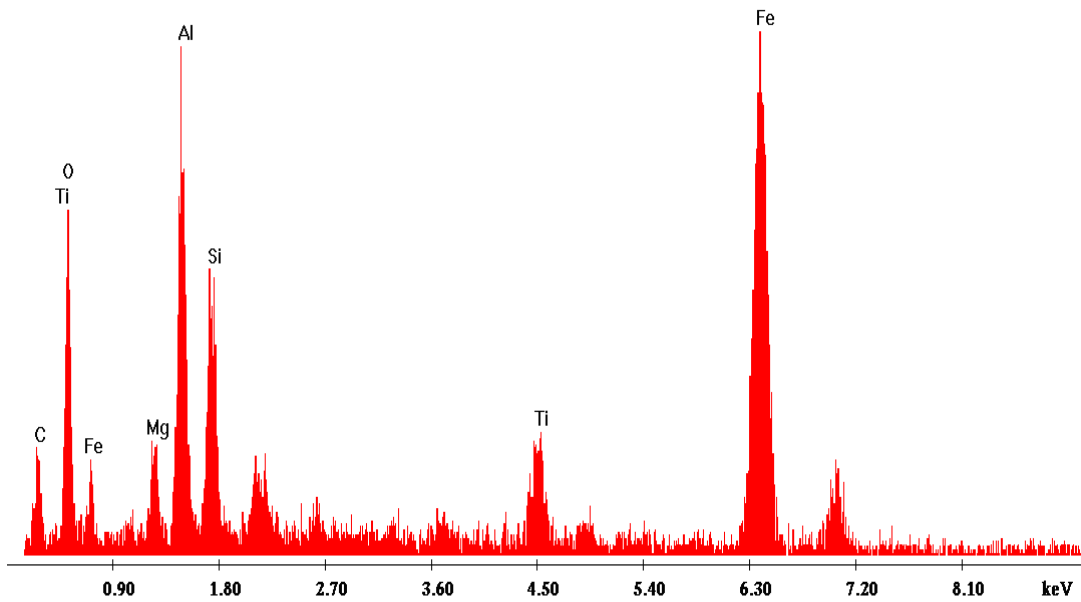
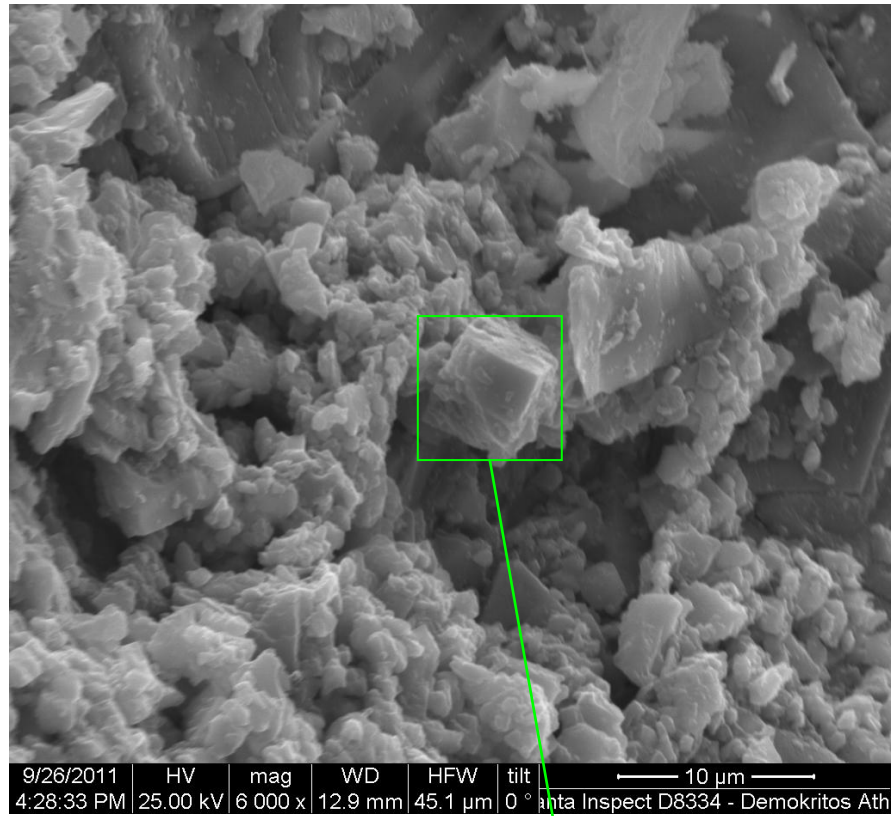
Στη συνέχεια έχουμε εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ανάλυση EDAX. Στην εικόνα 38 βλέπουμε μια περιοχή του δείγματος όπου παρουσιάζονται κρυσταλλικές δομές πυραμιδικής μορφής. Με την ανάλυση σε μια από αυτές τις πυραμίδες διαπιστώνουμε ότι υπάρχει Fe, Ti, και O λόγω του ιλμενίτη, καθώς και μια ποσότητα αλουμινίου. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι έχει γίνει ενσωμάτωση ατόμων αλουμινίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του ιλμενίτη, σχηματίζοντας νέες κρυσταλλικές δομές το οποίο είναι προϊόν επιτυχούς SHS. Στην εικόνα 39 βλέπουμε επίσης μια κρυσταλλική δομή από την οποία, κατόπιν ανάλυσης, προκύπτει ότι έχει γίνει επίσης επιτυχημένα η SHS. Στην κρυσταλλική αυτή δομή παρατηρούμε τα στοιχεία του ιλμενίτη αλλά μεγαλύτερη συγκριτικά ποσότητα αλουμινίου. Επίσης έχουμε κρυστάλλωση σε κυβική μορφή σε αντίθεση με την δομή πυραμίδας της προηγούμενης εικόνας πιθανότατα λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας προθέρμανσης του δοκιμίου. Στη συνέχεια παρατηρούμε στην εικόνα 40 ένα παράδειγμα όπου η SHS ήταν ανεπιτυχής. Εκεί βλέπουμε σημεία όπου υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση οξειδίων του σιδήρου και σχεδόν καθόλου αλουμίνιο. Τέλος στην εικόνα 43 βλέπουμε μια ακόμα δομή επιτυχούς SHS όπου έχουμε κρυστάλλωση βελονοειδούς μορφής.



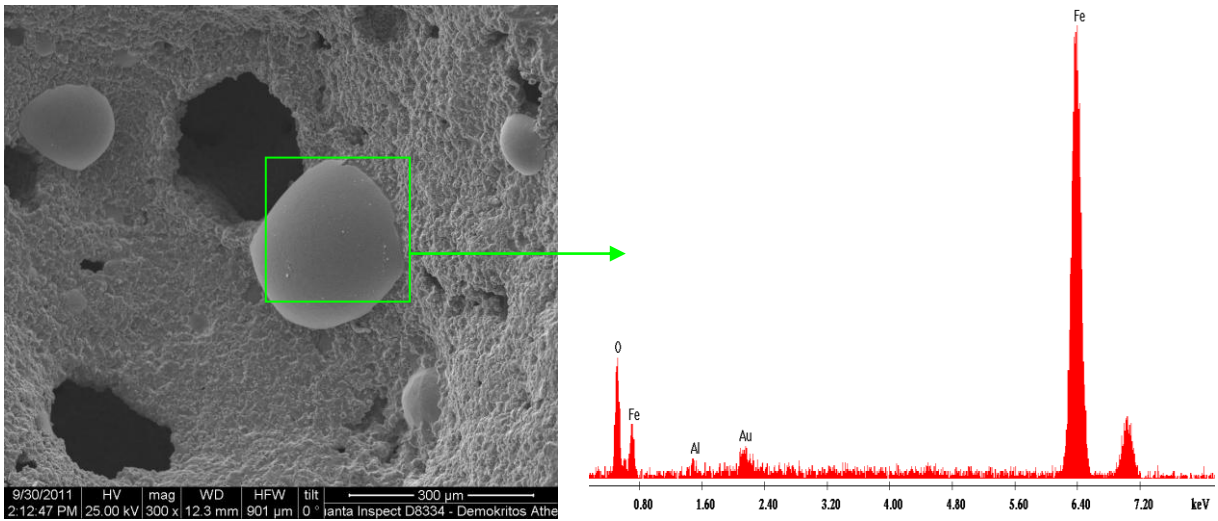
Εικόνα 37. Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης όπου φαίνεται η φάση του σπινελίου (σύσταση αρχικού μίγματος: 12% Al, 88% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 700 °C)



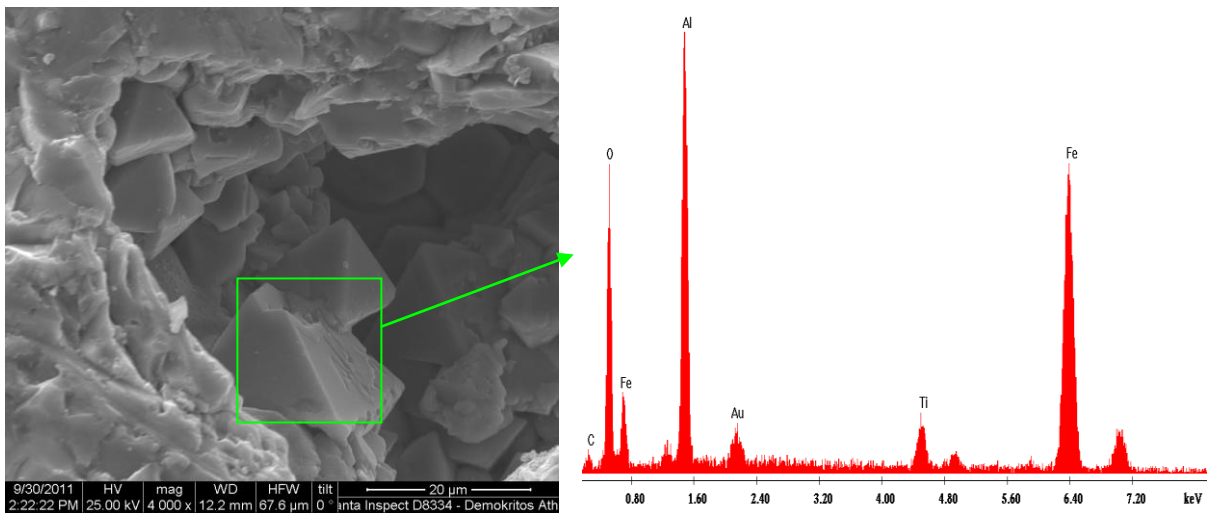
Εικόνα 38. Φωτογραφία SEM με ανάλυση EDAX σε κρυσταλλικές δομές πυραμίδας (σύσταση αρχικού μίγματος: 12% Al, 88% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 650 °C)



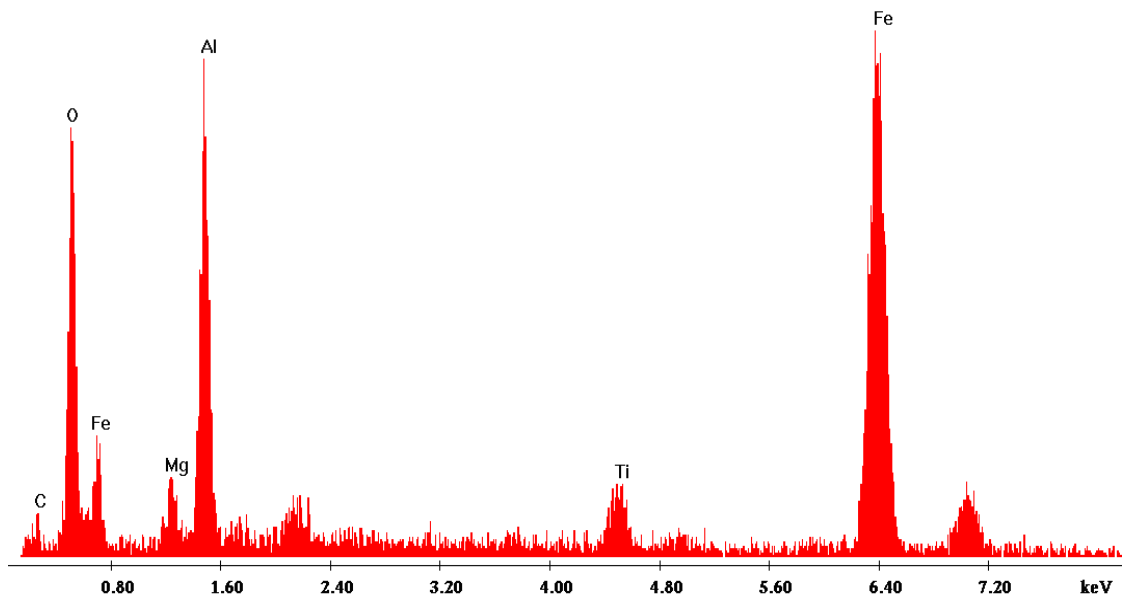
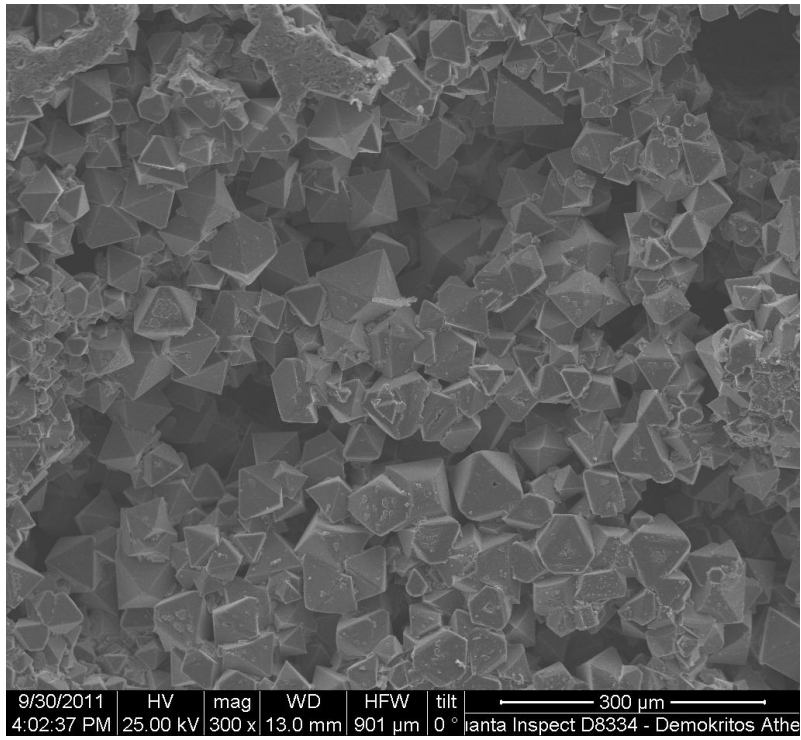
Εικόνα 39. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX σε κρυσταλλικές δομές κύβου (σύσταση αρχικού μίγματος: 11% Al, 89% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 700 °C)



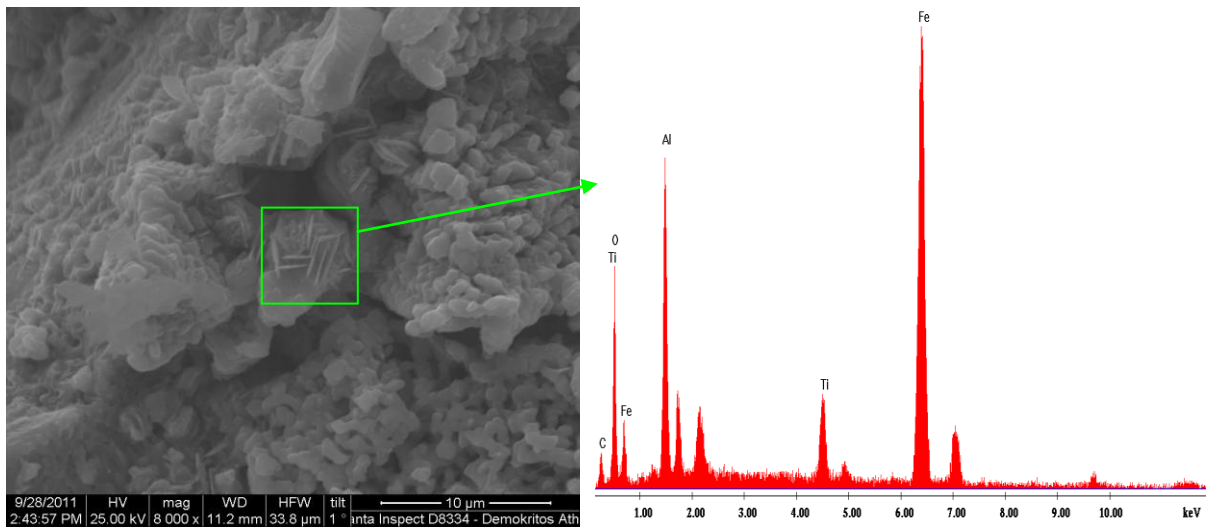
Εικόνα 40. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX σε σφαίρες σιδήρου όπου δεν πραγματοποιήθηκε επιτυχώς SHS (σύσταση αρχικού μίγματος: 10% Al, 90% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 800 °C)



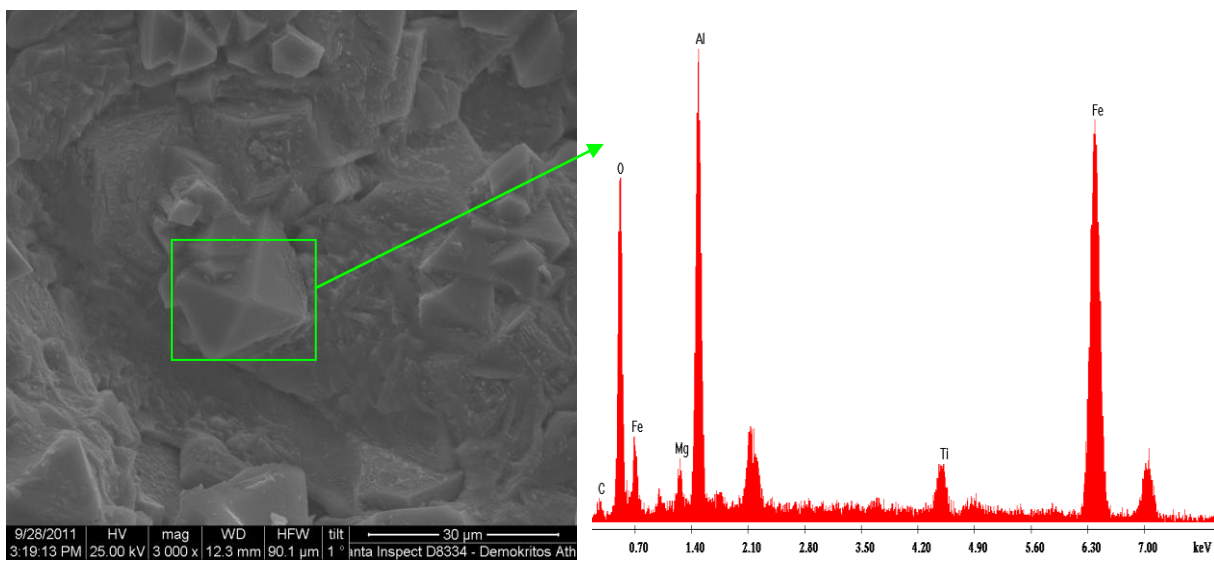
Εικόνα 41. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX σε κρυσταλλικές δομές πυραμίδας (σύσταση αρχικού μίγματος: 10% Al, 90% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 750 °C)



Εικόνα 42. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX σε περιοχή επιτυχούς SHS (σύσταση αρχικού μίγματος: 9% Al, 91% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 650 °C)



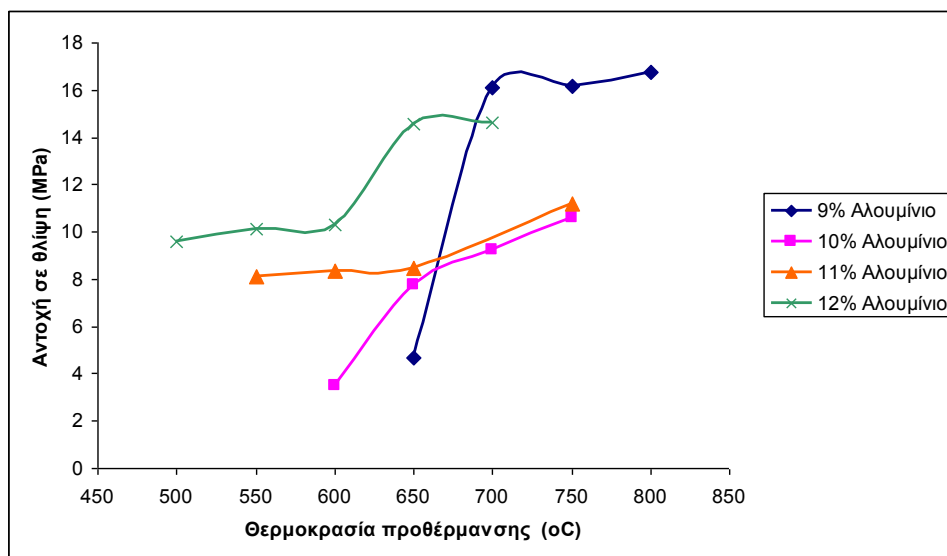
Εικόνα 43. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX σε περιοχή βελονοειδούς κρυσταλλικής δομής (σύσταση αρχικού μίγματος: 9% Al, 91% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 700 °C)



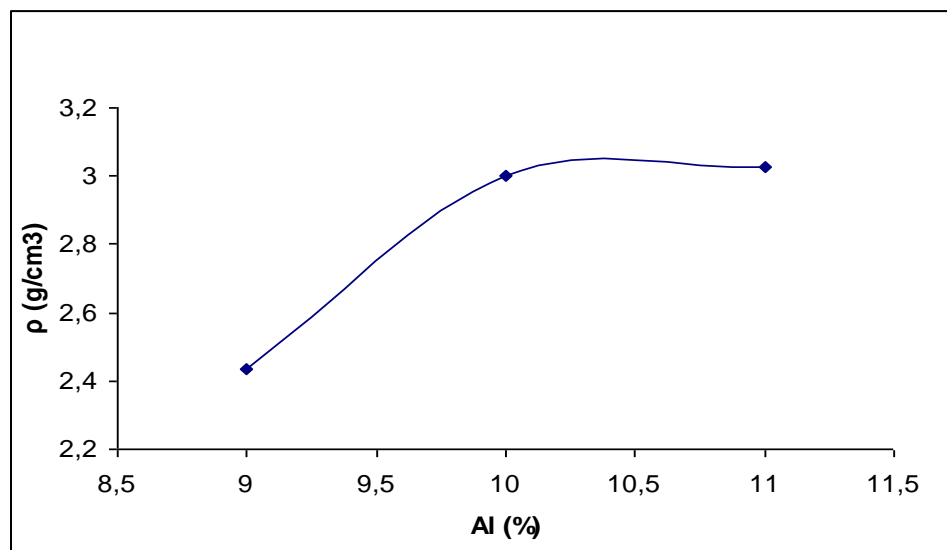
Εικόνα 44. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX σε περιοχή κρυσταλλικής δομής πυραμίδας(σύσταση αρχικού μίγματος: 9% Al, 91% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 700 °C)

Μηχανικές αντοχές και πυκνότητα

Στα επόμενα διαγράμματα παρατηρούμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων της πυκνότητας και της μηχανικής αντοχής των δειγμάτων. Στην εικόνα 45 παρατηρούμε ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας αυξάνεται η μηχανική αντοχή των δοκιμίων. Από την εικόνα 46 βλέπουμε ότι η πυκνότητα των δοκιμίων αυξάνεται καθώς αυξάνεται η πυκνότητα του αλουμινίου. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες προθέρμανσης έχουμε μεγαλύτερο ποσοστό επιτυχίας της αντίδρασης.



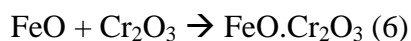
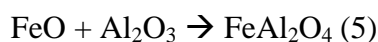
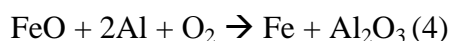
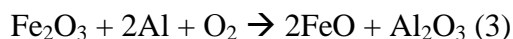
Εικόνα 45. Εξάρτηση μηχανικής αντοχής σε θλίψη συναρτήσει της σύστασης του αρχικού μίγματος και της θερμοκρασίας προθέρμανσης



Εικόνα 46. Αποτελέσματα μέτρησης της πυκνότητας των δοκιμίων συναρτήσει του ποσοστού αλουμινίου

7.5. Δοκίμια Χρωμίτη – Αλουμινίου

Κατά την σύνθεση του τελικού προϊόντος πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις:



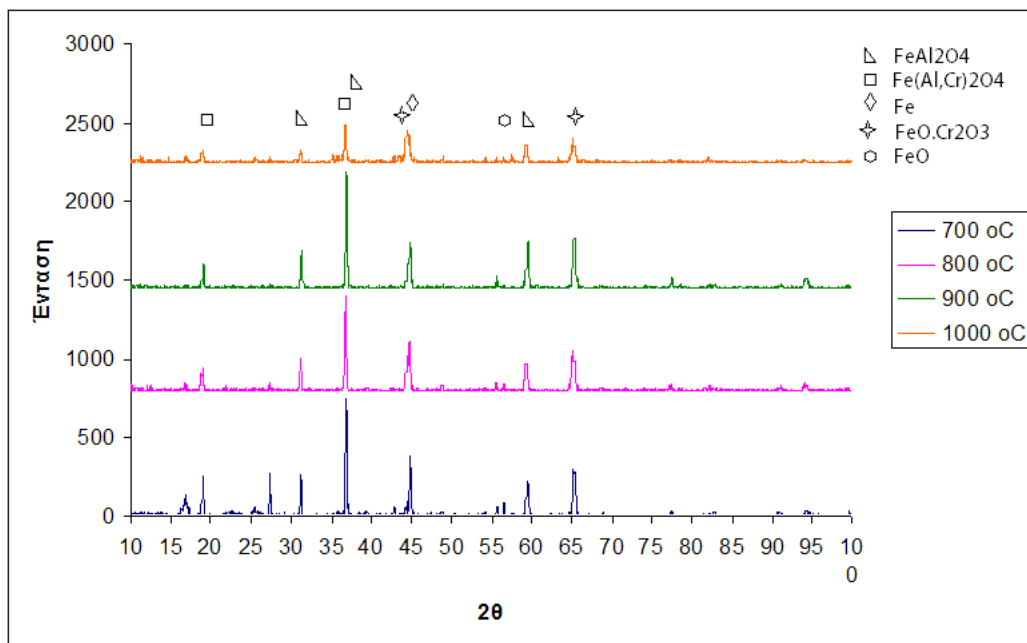
Κατά την αντίδραση (1) έχουμε την καύση του χρωμίτη με το αλουμίνιο και την διάσπαση του σε οξειδία του σιδήρου και χρωμίτη. Καθώς και τον σχηματισμό του $\text{Fe}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$. Στη συνέχεια έχουμε την διάσπαση του Fe_3O_4 σε Fe_2O_3 και FeO σύμφωνα με την (2) και την αντίδραση τους με το αλουμίνιο σύμφωνα με τις (3) και (4).

Ακόλουθα έχουμε την σύνθεση του FeAl_2O_4 και του $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ σύμφωνα με τις αντιδράσεις (5) και (6) αντίστοιχα όπου μαζί με τον σίδηρο και το $\text{Fe}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ αποτελούν το τελικό προϊόν.

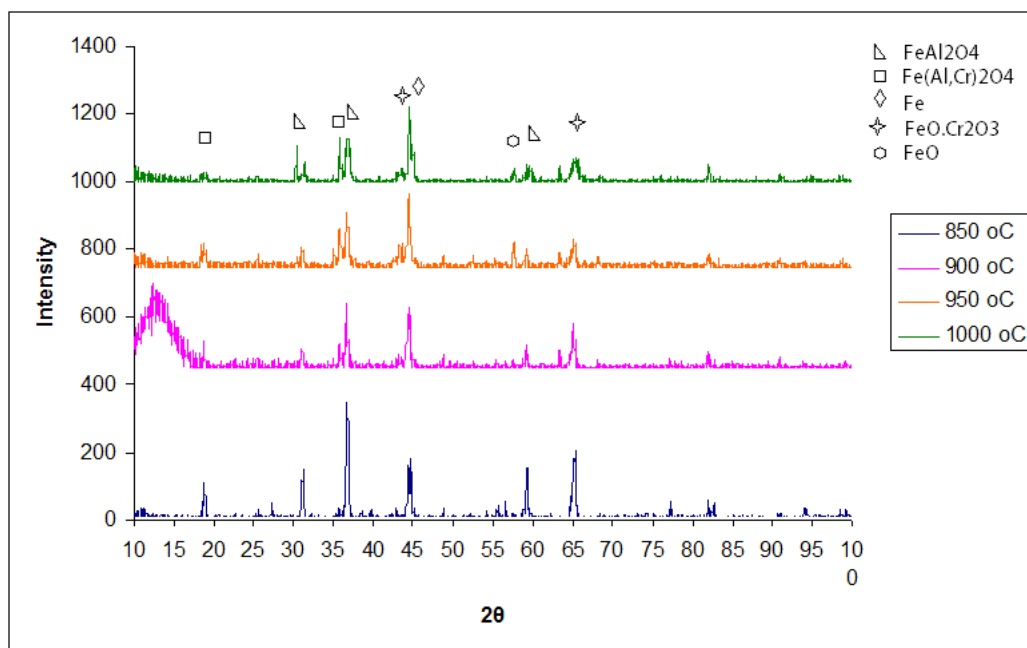
Mossbauer

Από την φασματοσκοπία Mossbauer για τα τελικά προϊόντα των δοκιμών χρωμίτη – αλουμινίου με ποσοστό 15% σε αλουμίνιο και θερμοκρασία προθέρμανσης 950°C έχουμε τις εξής κρυσταλλικές φάσεις: FeO , Cr_2O_3 , FeAl_2O_4 με 13% Fe , 10% Fe^{3+} και 77% FeAl_2O_4 .

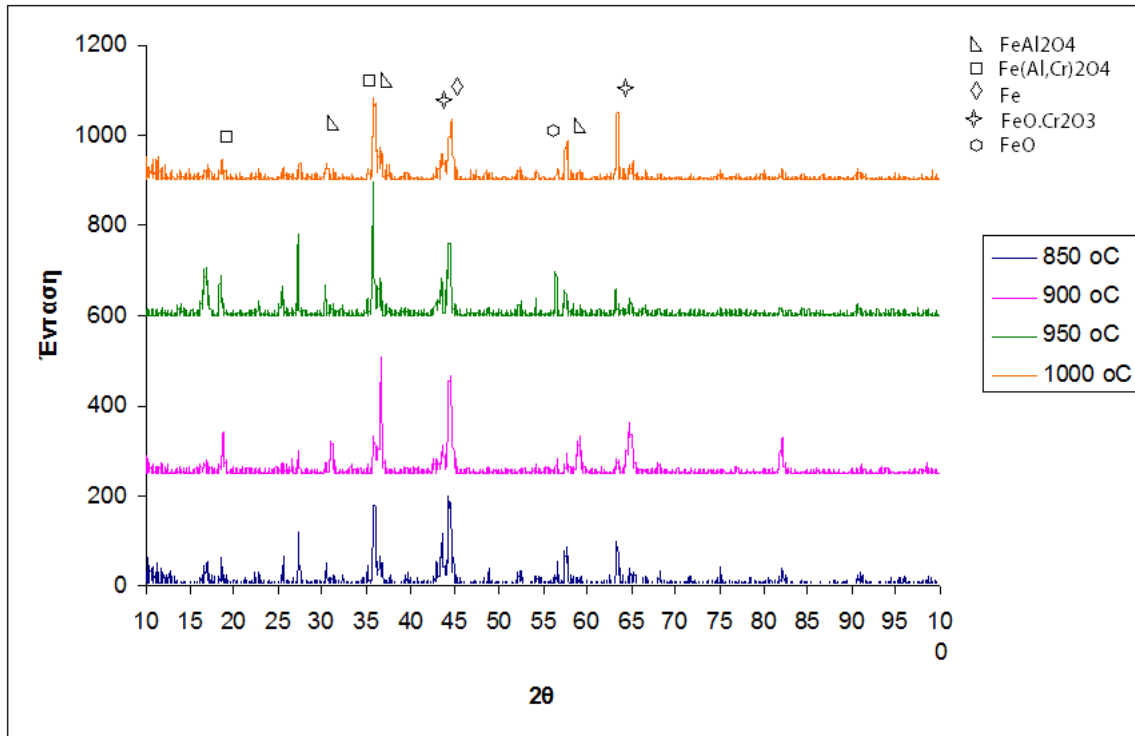
XRD



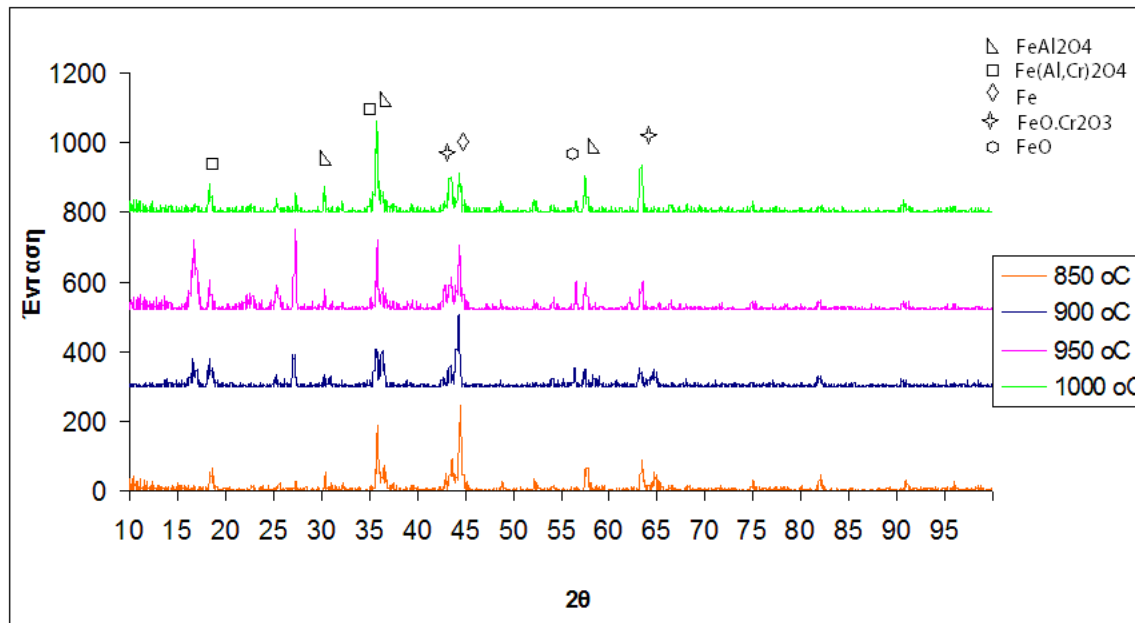
Εικόνα 47. XRD κεραμικών που παρήχθησαν μέσω SHS με αρχική σύσταση μίγματος: 17% Al, 83% χρωμίτης, σε διάφορες θερμοκρασίες σύνθεσης



Εικόνα 48. XRD κεραμικών που παρήχθησαν μέσω SHS με αρχική σύσταση μίγματος: 15% Al, 85% χρωμίτης, σε διάφορες θερμοκρασίες σύνθεσης



Εικόνα 49. XRD κεραμικών που παρήχθησαν μέσω SHS με αρχική σύσταση μίγματος: 12% Al, 88% χρωμίτης, σε διάφορες θερμοκρασίες σύνθεσης



Εικόνα 50. XRD κεραμικών που παρήχθησαν μέσω SHS με αρχική σύσταση μίγματος: 10% Al, 90% χρωμίτης, σε διάφορες θερμοκρασίες σύνθεσης

Από τα παραπάνω διαγράμματα XRD και από τις βιβλιοθήκες πληροφοριών για διάφορες ενώσεις κάνουμε την ταυτοποίηση των υλικών στο τελικό προϊόν. Στη γωνία περίθλασης (2θ), στις 36,6 αλλά και στις 59 και 31 , παρατηρούμε κορυφές που δηλώνει την ύπαρξη FeAl_2O_4 . Στις 36,4 και 18,6 έχουμε κορυφή λόγω της παρουσίας $\text{Fe}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$. Ομοίως έχουμε ανίχνευση Fe λόγω της κορυφής στη γωνία 44,6 καθώς και $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ στις 44,8 και 65,7. Τέλος παρατηρούμε κάποιες κορυφές για 2θ μεταξύ 55 και 60 που υποδηλώνουν την ύπαρξη οξειδίων του σιδήρου και αλουμινίου.

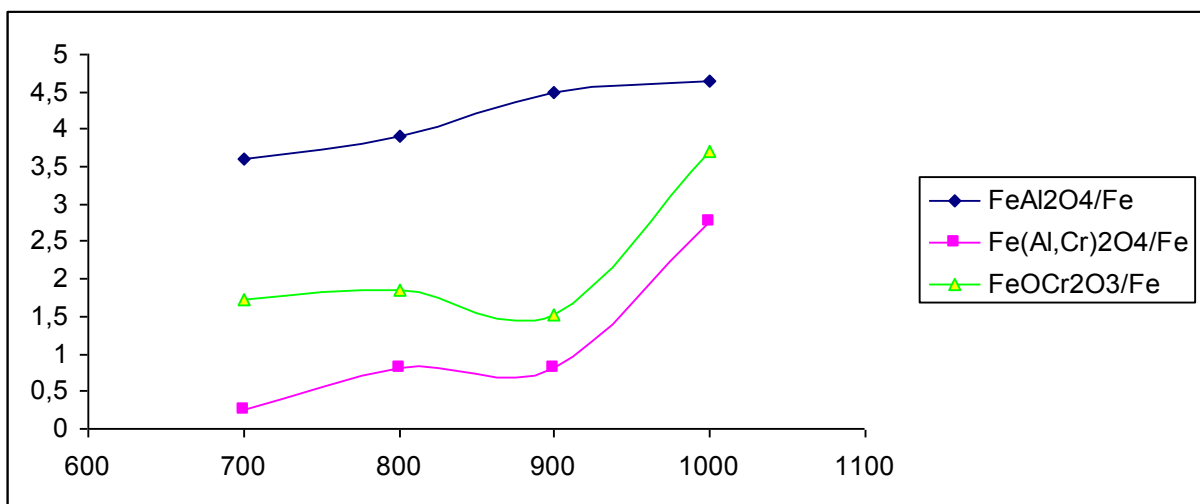
Στη συνέχεια βλέπουμε πως εξαρτώνται οι αναλογίες των τριών βασικότερων προϊόντων (FeAl_2O_3 , $\text{Fe}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$, $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$) ως προς τον ελεύθερο σίδηρο συναρτήσει της θερμοκρασίας και του ποσοστού αλουμινίου στο αρχικό μίγμα.

Για το FeAl_2O_3 παρατηρούμε αύξηση του όσο πηγαίνουμε σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες σε κάθε σύσταση. Αυτό οφείλεται στο ότι ευνοούνται οι αντιδράσεις με το Al οι οποίες είναι ενδόθερμες, αυξάνοντας τις ποσότητες FeO και Al_2O_3 με αποτέλεσμα να έχουμε σχηματισμό FeAl_2O_3 σύμφωνα με την αντίδραση (5). Στη περίπτωση με 17% αλουμίνιο βλέπουμε αύξηση της αναλογίας περίπου 1,5 μονάδων. Για 15% αλουμίνιο έχουμε αύξηση 1,3 μονάδων, για 12% έχουμε 0,4 και για 10% έχουμε 0,2. Από τα παραπάνω προκύπτει ξεκάθαρα ότι με μείωση του ποσοστού του αλουμινίου έχουμε μικρότερη εξάρτηση του παραγόμενου FeAl_2O_3 από την θερμοκρασία. Αυτό συμβαίνει λόγω κατανάλωσης της μεγαλύτερης ποσότητας του αλουμινίου από την αντίδραση (1) με τον χρωμίτη αφήνοντας λιγότερο αλουμίνιο για τις αντιδράσεις με FeO και Fe_2O_3 , επομένως μικρότερη παραγωγή Al_2O_3 και κατ' επέκταση μείωση του FeAl_2O_3 . Σε μικρότερα ποσοστά δηλαδή το αλουμίνιο πηγαίνει εκεί που χρειάζεται η λιγότερη ποσότητα.

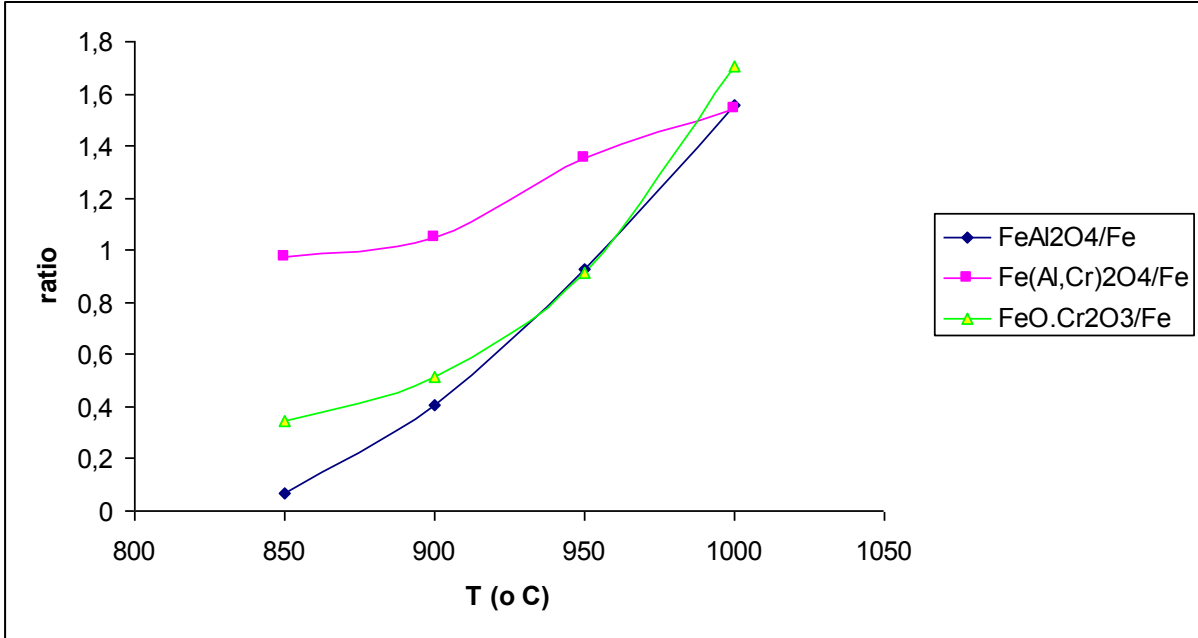
Στην περίπτωση του σχηματισμού του $\text{Fe}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ έχουμε αντικατάσταση ενός ατόμου χρωμίου (Cr) στο κρυσταλλικό πλέγμα του χρωμίτη από ένα άτομο αλουμινίου. Επομένως έχουμε εξάρτηση του από το ποσό του αλουμινίου αλλά συγκριτικά πολύ μικρότερη λόγω της αντικατάστασης ενός μόνο ατόμου. Η αντίδραση (1) είναι επίσης ενδόθερμη άρα έχουμε αύξηση της αναλογίας με αύξηση της θερμοκρασίας για κάθε σύσταση όπως και με το FeAl_2O_3 . Σε αυτήν την περίπτωση όμως οι αυξομειώσεις της αναλογίας είναι μικρότερες συναρτήσει του ποσοστού αλουμινίου γιατί όπως είπαμε η εξάρτηση του από αυτό είναι πολύ

μικρότερη και ευνοείται έναντι των αντιδράσεων (3) και (4) διότι απαιτείται μικρότερη ποσότητα.

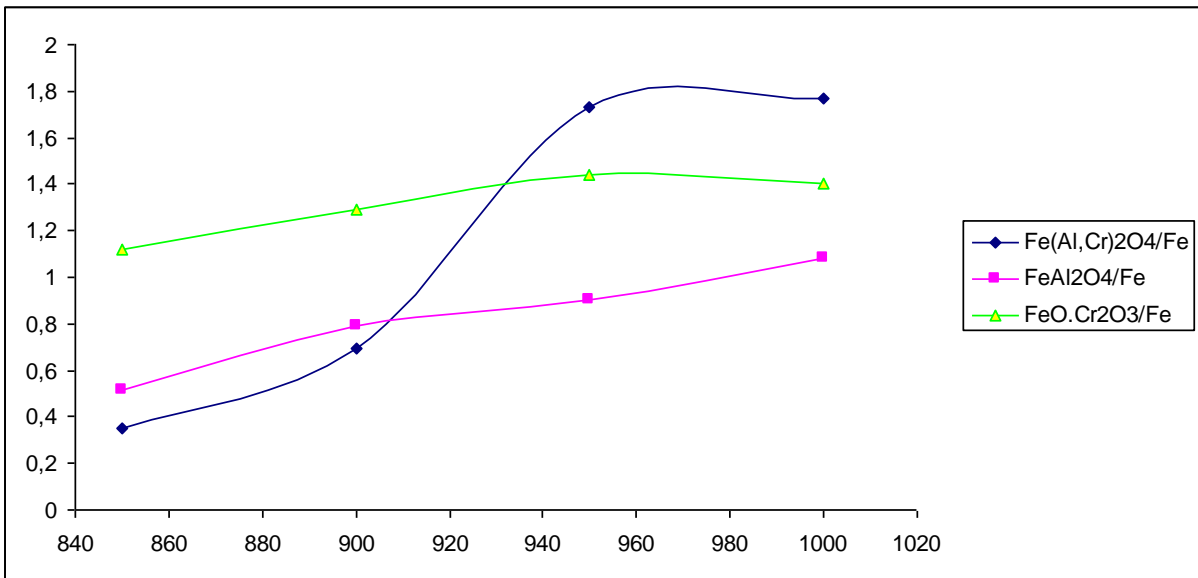
Τέλος για το $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ παρατηρούμε αύξηση της αναλογίας με αύξηση της θερμοκρασίας όπως με τα υπόλοιπα προϊόντα παρόλο που η αντίδραση σχηματισμού του είναι εξώθερμη αντίδραση. Αυτό συμβαίνει λόγω της μείωσης της ποσότητας σιδήρου συναρτήσει της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα η αναλογία τελικά να αυξάνεται. Εξαιρέση αποτελεί το διάγραμμα για 10% αλουμίνιο, όπου όντως βλέπουμε μείωση της αναλογίας. Το $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ δεν εξαρτάται άμεσα από το Al διότι δεν το περιλαμβάνει στη δομή του αλλά έμμεσα μιας και απαιτείται για την παραγωγή των FeO και Cr_2O_3 .



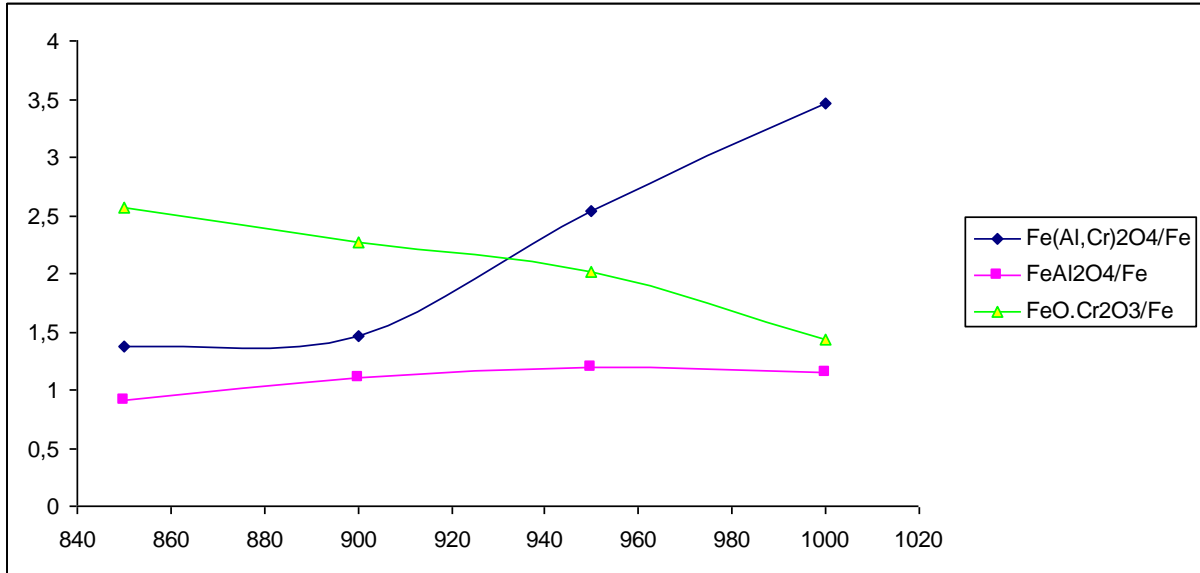
Εικόνα 51. Εξάρτηση της σύστασης των τελικών προϊόντων από την θερμοκρασία προθέρμανσης (σύσταση αρχικού μίγματος 17% Al + 83% χρωμίτης)



Εικόνα 52. Εξάρτηση της σύστασης των τελικών προϊόντων από την θερμοκρασία προθέρμανσης (σύσταση αρχικού μίγματος 15%Al + 85% χρωμίτης)



Εικόνα 53. Εξάρτηση της σύστασης των τελικών προϊόντων από την θερμοκρασία προθέρμανσης (σύσταση αρχικού μίγματος 12%Al + 88% χρωμίτης)

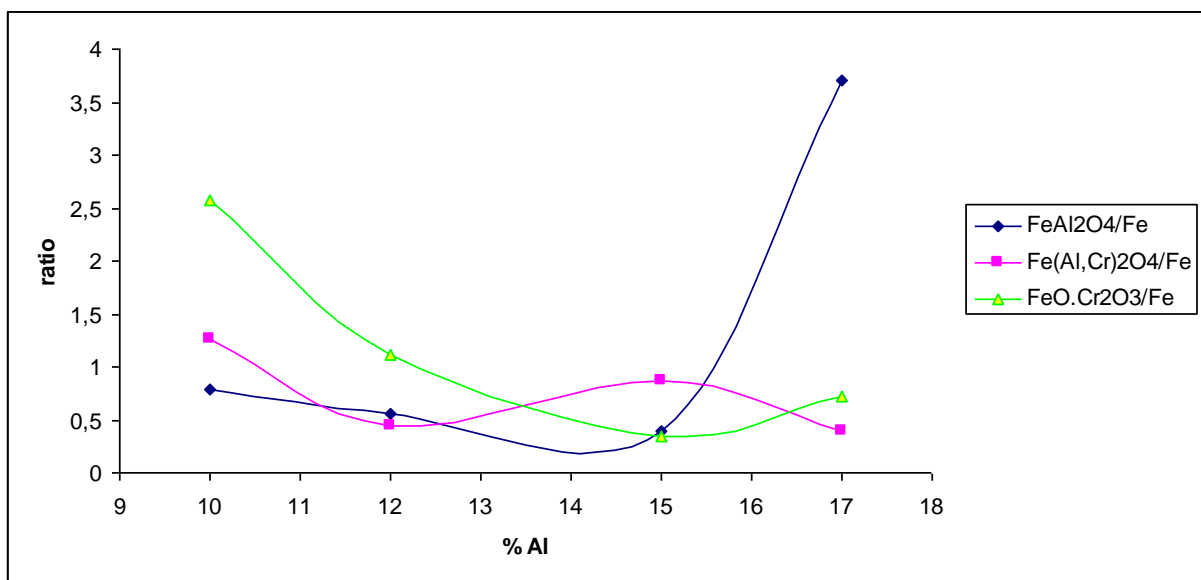


Εικόνα 54. Εξάρτηση της σύστασης των τελικών προϊόντων από την θερμοκρασία προθέρμανσης (σύσταση αρχικού μίγματος 10% Al + 90% χρωμίτης)

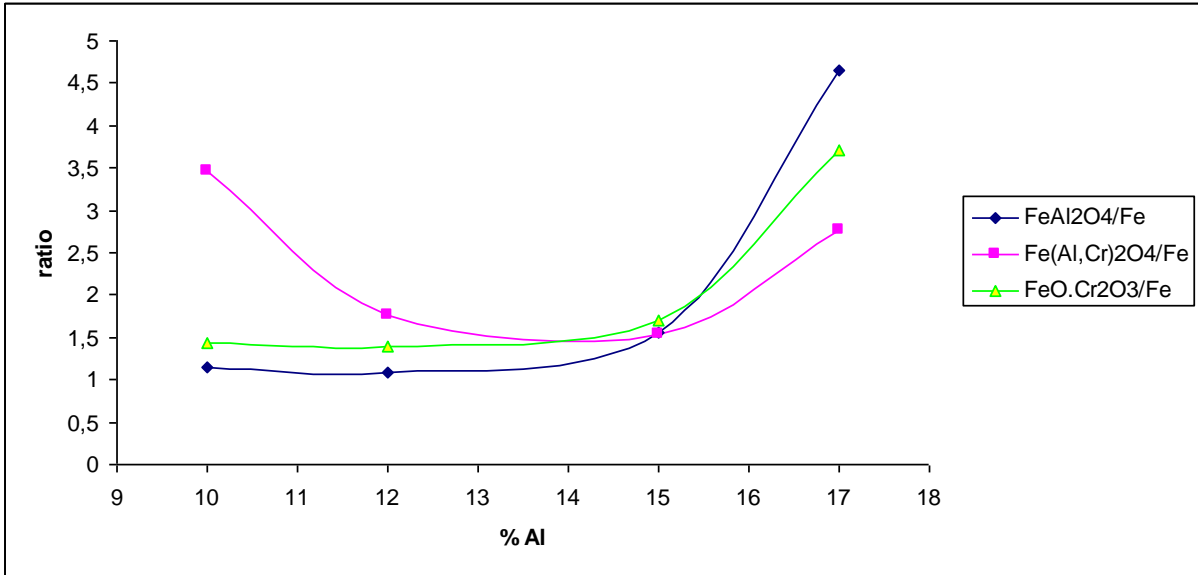
Στα παρακάτω διαγράμματα έχουμε τις αναλογίες των προϊόντων σε σταθερή θερμοκρασία συναρτήσει της σύστασης. Συγκεκριμένα έχουμε την ελάχιστη θερμοκρασία που είχαμε επιτυχημένη SHS (850° C) και την μέγιστη (1000° C).

Αρχικά στους 850° C παρατηρούμε στην αναλογία $\text{Fe(Al,Cr)}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ κάποιες μικρές αυξομειώσεις που οφείλονται στην αλλαγή του ελεύθερου Fe στο τελικό προϊόν. Το $\text{Fe(Al,Cr)}_2\text{O}_4$ εξαρτάται λίγο από την ποσοστό του αλουμινίου όπως έχουμε αναφέρει λόγω ότι χρειάζεται μικρή ποσότητα για τον σχηματισμό του αντίθετα με τον σίδηρο που έχει μεγαλύτερη εξάρτηση. Στις αναλογίες $\text{FeAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ και $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ βλέπουμε αρχικά μια μικρή μείωση και προς το τέλος απότομη αύξηση. Αυτό οφείλεται στο ότι σε μικρές ποσότητες αλουμινίου η (4) έχει προτεραιότητα έναντι της (3) με αποτέλεσμα να έχουμε κατανάλωση FeO προς τον σχηματισμό σιδήρου αφήνοντας λιγότερο FeO για τις αντιδράσεις (5) και (6). Σε υψηλές συγκεντρώσεις Al όμως έχουμε αρκετή ποσότητα FeO για τις αντιδράσεις (5),(6) αυξάνοντας τα ποσά FeAl_2O_4 και $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ με αποτέλεσμα να αυξάνονται και οι αναλογίες. Στη συνέχεια στους 1000° C για τις αναλογίες $\text{FeAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ και $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ βλέπουμε μια παρόμοια συμπεριφορά με την διαφορά ότι σε λιγότερα ποσοστά αλουμινίου οι αναλογίες είναι σταθερές. Στην αναλογία $\text{Fe(Al,Cr)}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ έχουμε αρχικά

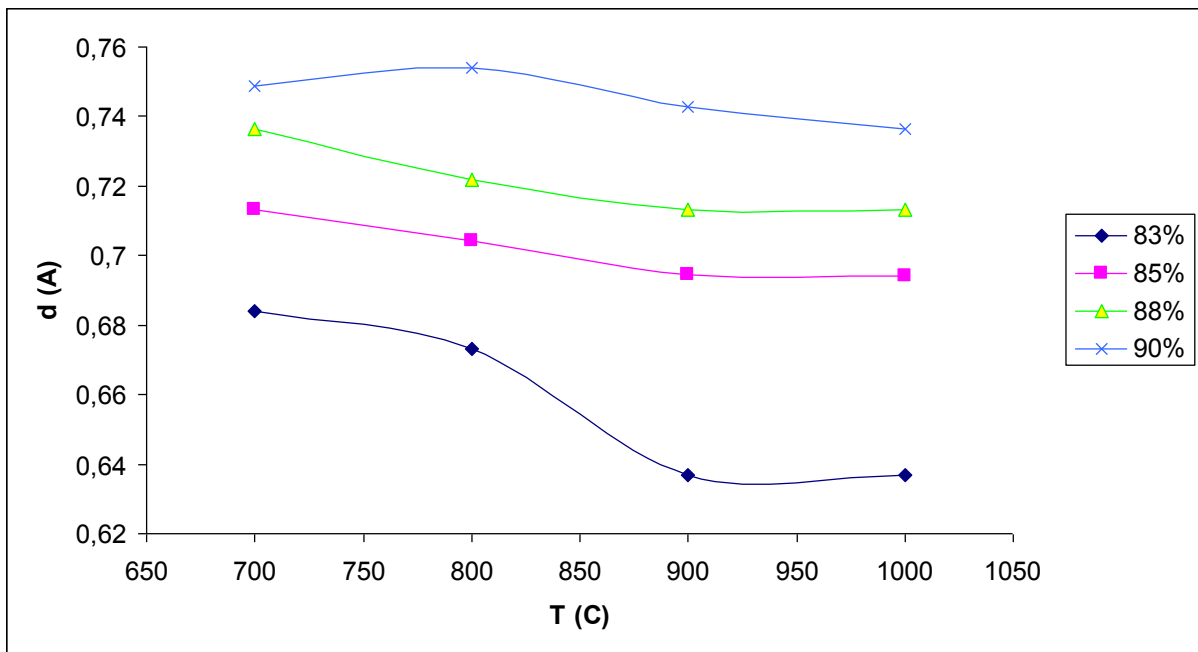
μείωση για χαμηλά ποσοστά Al και αύξηση για υψηλότερα ποσοστά. Αυτό συμβαίνει γιατί με αύξηση του αλουμινίου έχουμε μεγαλύτερη παραγωγή Fe σύμφωνα με την αντίδραση (4) ενώ το $\text{Fe}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ παραμένει σχετικά σταθερό. Σε υψηλά ποσοστά Al ευνοούνται όπως είδαμε οι αντιδράσεις (5),(6) και η ποσότητα σιδήρου στο τελικό προϊόν μειώνεται με αποτέλεσμα να παρατηρείται η αύξηση αυτή της αναλογίας. Τέλος στην εικόνα 57 έχουμε την μεταβολή της απόστασης του κρυσταλλικού πλέγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας και του ποσοστού αλουμινίου. Παρατηρούμε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε μικρές μειώσεις των αποστάσεων στο κρυσταλλικό πλέγμα ενώ με αύξηση του ποσοστού αλουμινίου σημειώνονται μεγαλύτερες μεταβολές. Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την θεωρία εφόσον για μεγαλύτερη θερμοκρασία έχουμε καλύτερη διείδυση ατόμων αλουμινίου στο κρυσταλλικό πλέγμα και αντικατάσταση των ατόμων χρωμίου τα οποία είναι μεγαλύτερου μεγέθους. Το ίδιο ισχύει και για αύξηση του αλουμινίου στο αρχικό μίγμα. Χαρακτηριστική είναι η καμπύλη για ποσοστό αλουμινίου 17%, όπου για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800 °C έχουμε απότομη πτώση στην απόσταση του κρυσταλλικού πλέγματος. Αυτό πιθανώς να σημαίνει ότι για αυτές τις συνθήκες έχουμε απότομη αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης.



Εικόνα 55. Εξάρτηση της σύστασης των τελικών προϊόντων από το ποσοστό του αλουμινίου στο αρχικό μίγμα (θερμοκρασία προθέρμανσης 850 °C)



Εικόνα 56. Εξάρτηση της σύστασης των τελικών προϊόντων από το ποσοστό του αλουμινίου στο αρχικό μίγμα (θερμοκρασία προθέρμανσης 1000 °C)



Εικόνα 57. Εξάρτηση των παραμέτρων κρυσταλλικής δομής των προϊόντων της SHS από την θερμοκρασία προθέρμανσης στα δοκίμια με σύσταση αρχικού μίγματος 12% Al - 88% χρωμίτης

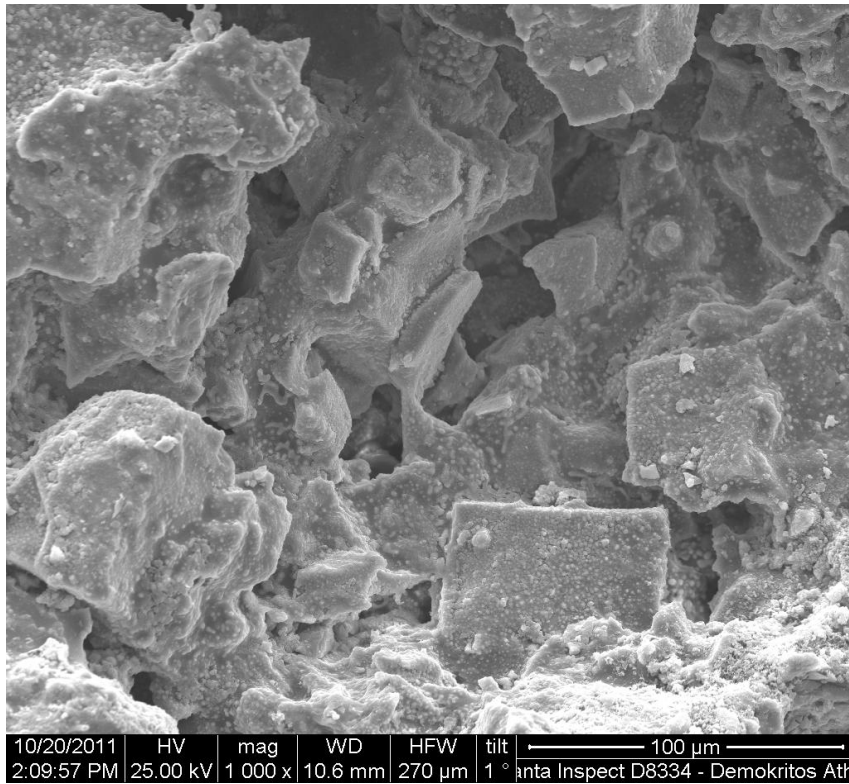
SEM

Στη συνέχεια βλέπουμε εικόνες των δοκιμίων χρωμίτη με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε διάφορες συστάσεις. Στην εικόνα 58 βλέπουμε κάποιες κυβικές δομές και την αντίστοιχη ανάλυση EDAX όπου διαπιστώνουμε την ύπαρξη σιδήρου, χρωμίου και αλουμινίου. Επομένως παρατηρούμε την κρυσταλλική δομή του FeAl_2O_4 . Στην εικόνα 59 έχουμε περιοχές με πλεόνασμα αλουμινίου το οποίο έχει κρυσταλλωθεί σχηματίζοντας βελονοειδείς κρυστάλλους.

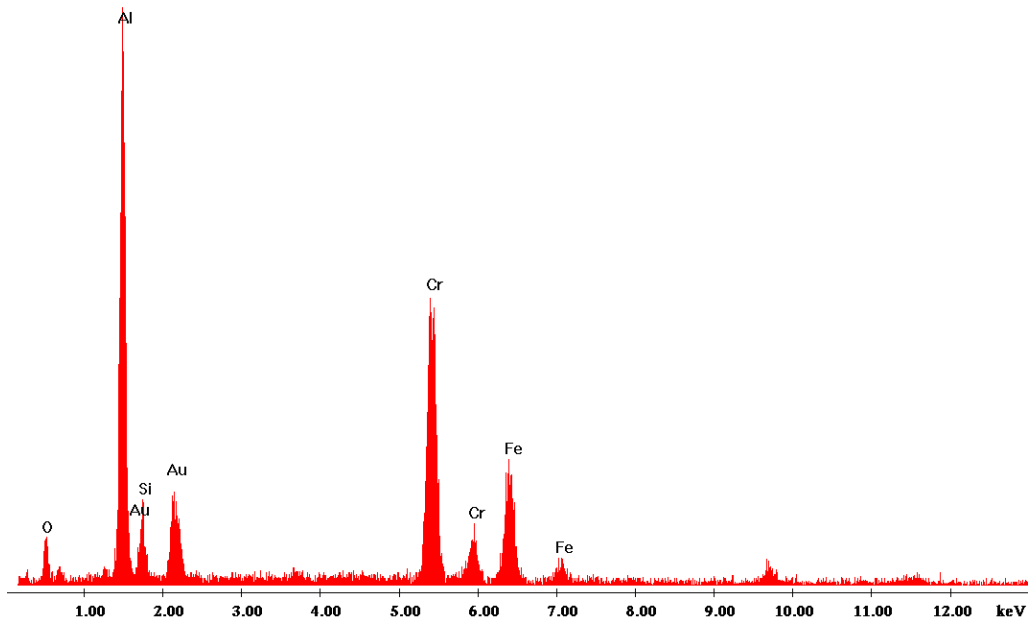
Σε μικρότερα ποσοστά αλουμινίου στην εικόνα 60 έχουμε άμορφες περιοχές με οξειδία χρωμίου και σιδήρου, ενώ υπάρχει και πιθανότητα ύπαρξης κρυστάλλων FeAl_2O_4 και $\text{Fe}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ οι οποίοι δεν είναι τόσο εμφανείς. Στην εικόνα 61 βλέπουμε άλλη μια περίπτωση περιοχής πλούσια σε αλουμίνιο και την κρυστάλλωση του σε δενδριδική δομή.

Στα δοκίμια με 12% αλουμίνιο παρατηρούμε από την εικόνα 63 δομές με χαμηλά ποσοστά αλουμινίου, πράγμα που φανερώνει πιθανώς την ύπαρξη κρυστάλλων $\text{Fe}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ μιας και απαιτούν λιγότερο Al συγκριτικά με το FeAl_2O_4 . Στην εικόνα 63 έχουμε επίσης κρύσταλλο FeAl_2O_4 σε εμφανώς μικρότερες ποσότητες λόγω της μείωσης του αλουμινίου στο αρχικό μίγμα. Τέλος βλέπουμε στην εικόνα 62 υψηλά ποσοστά χρωμίου και οξυγόνου οπότε έχουμε $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$.

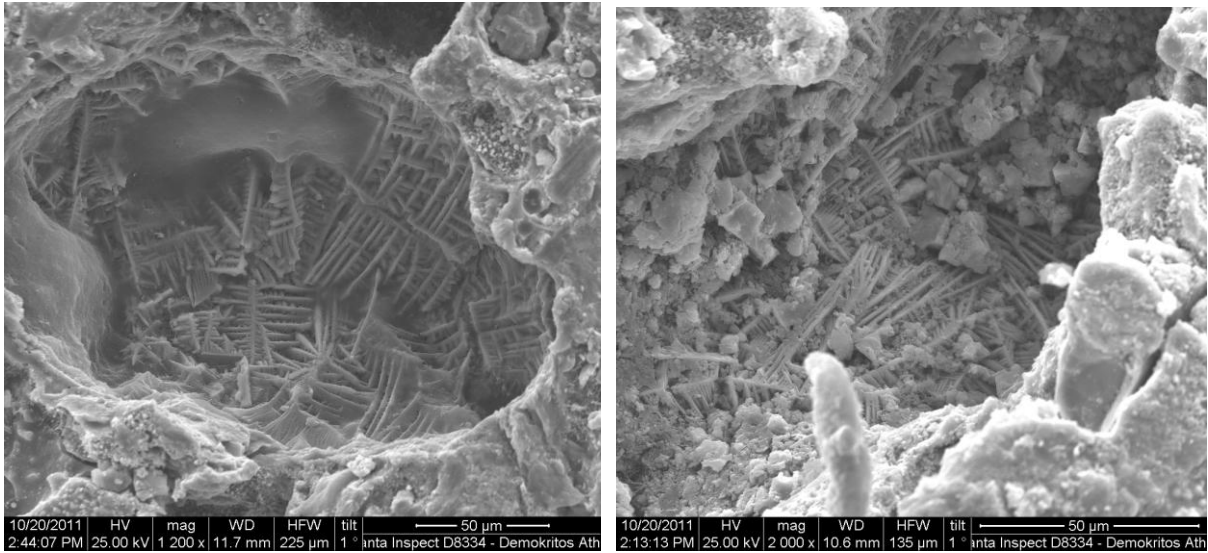
Σε ακόμα μικρότερες ποσότητες αλουμινίου είναι δύσκολη η παρατήρηση κρυστάλλων FeAl_2O_4 ή περιοχών με οξειδία του αλουμινίου. Κάποιοι κρύσταλλοι όπως στην εικόνα 65 είναι κρύσταλλοι $\text{Fe}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ οι οποίοι απαιτούν μικρή ποσότητα αλουμινίου.



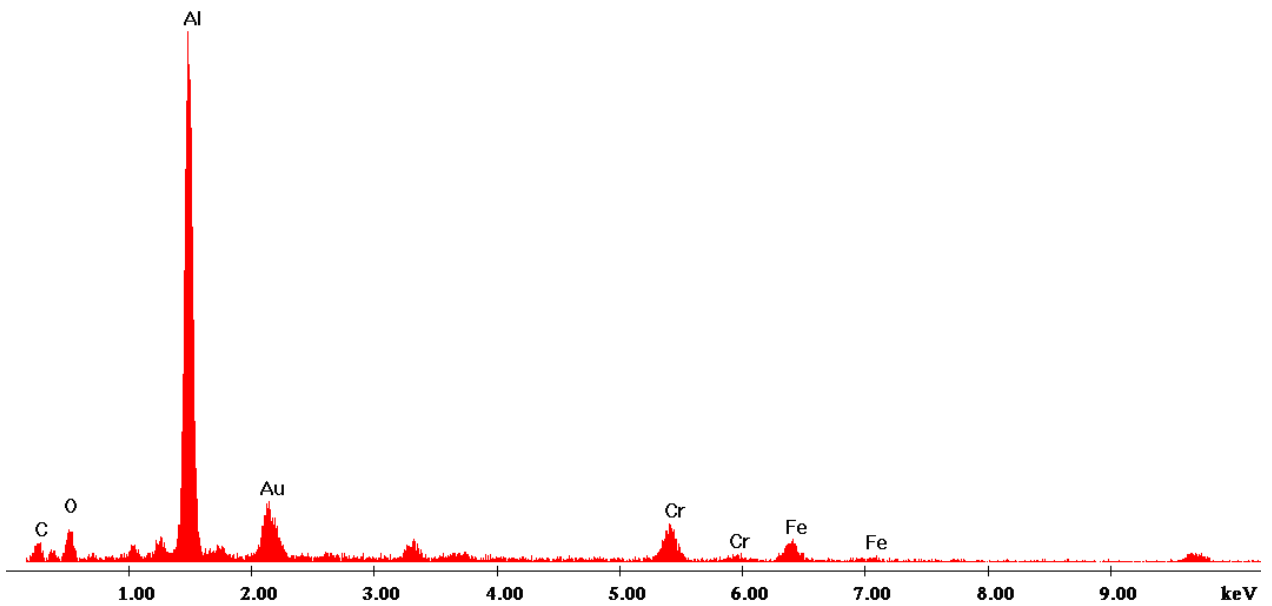
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



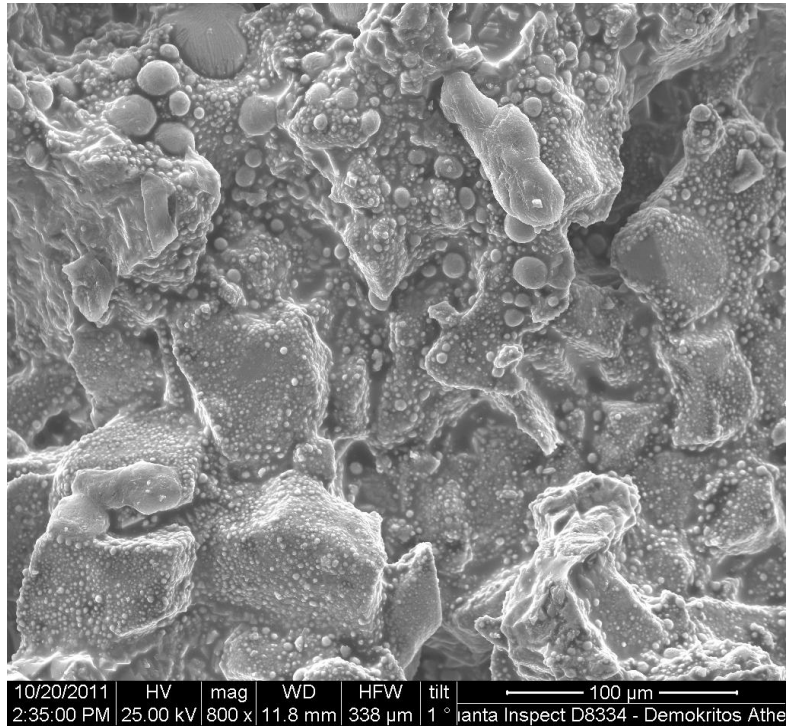
Εικόνα 58. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 17% Al, 83% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 700 °C)



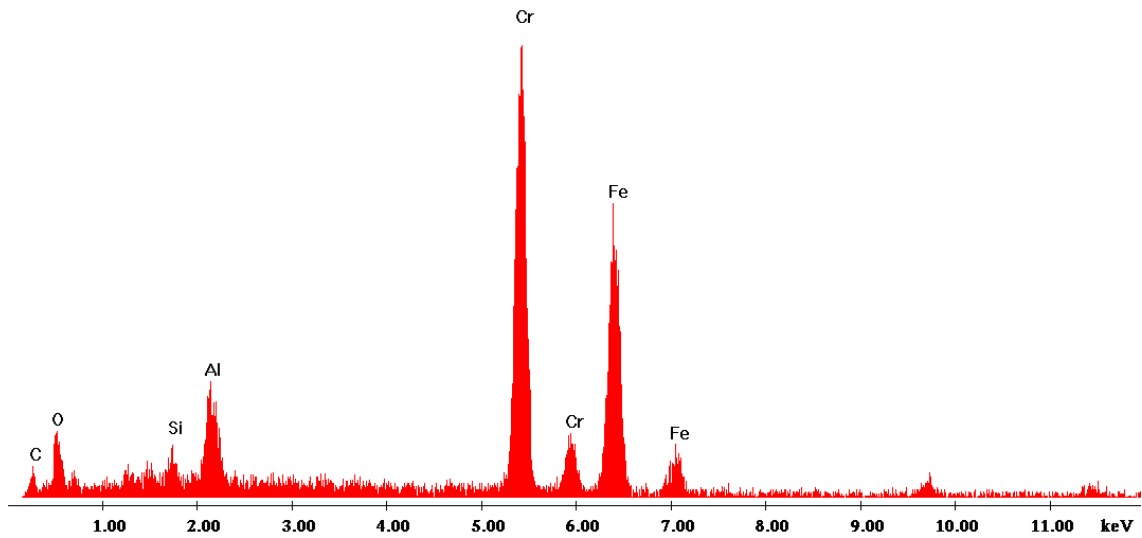
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



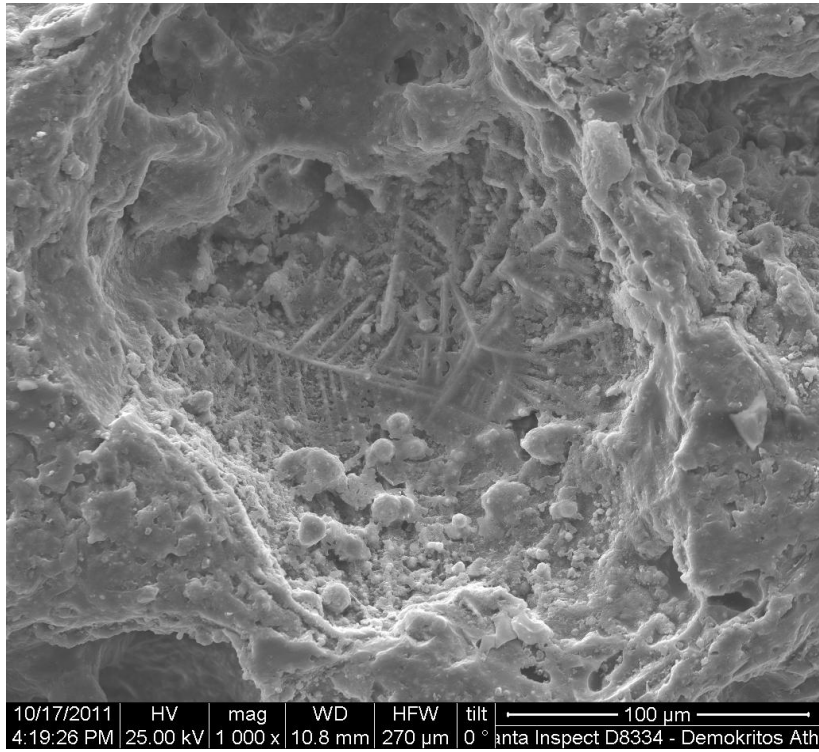
Εικόνα 59. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 12% Al, 88% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 900 °C)



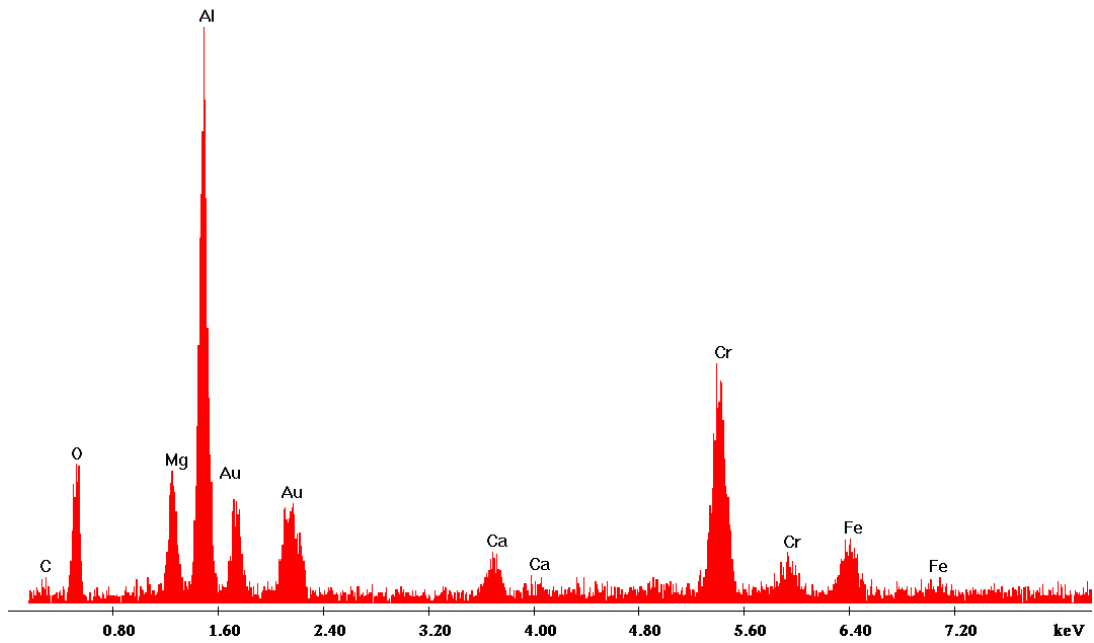
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



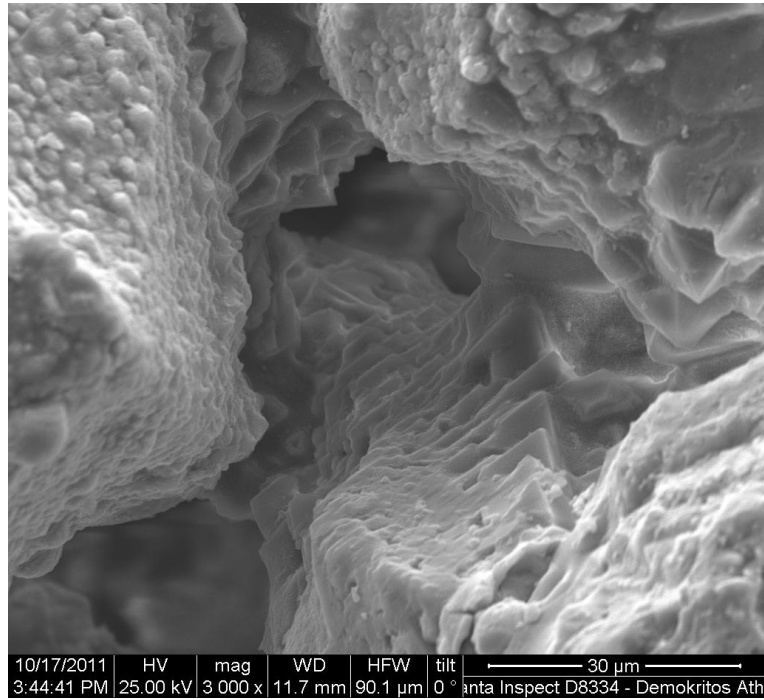
Εικόνα 60. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 850 °C)



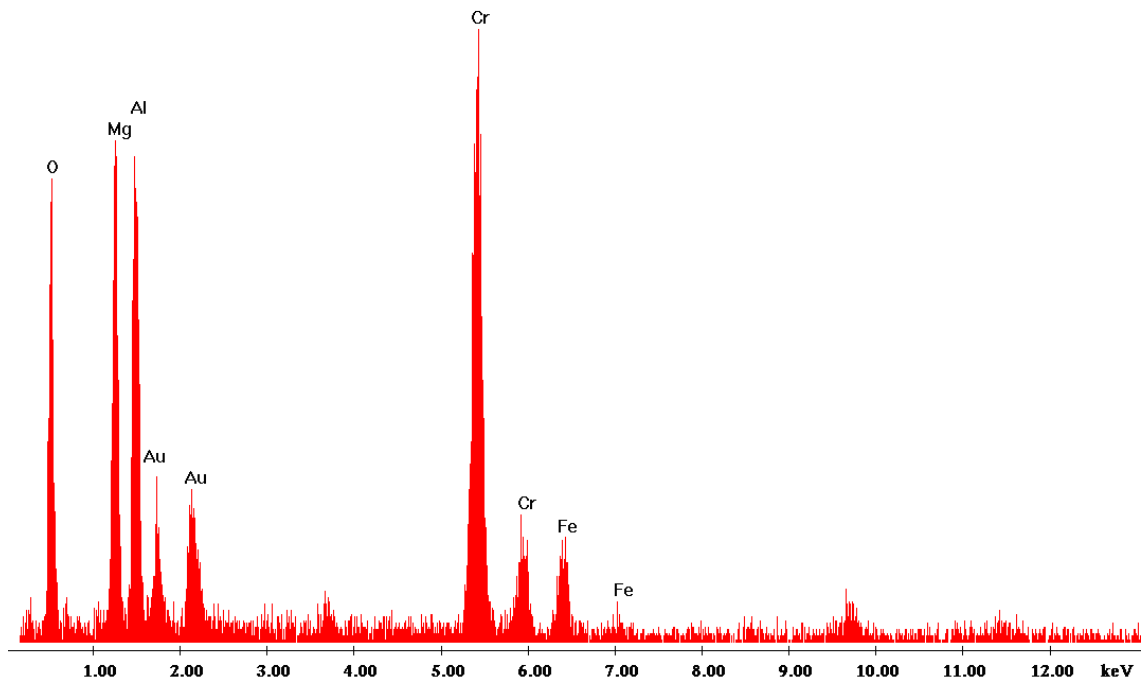
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



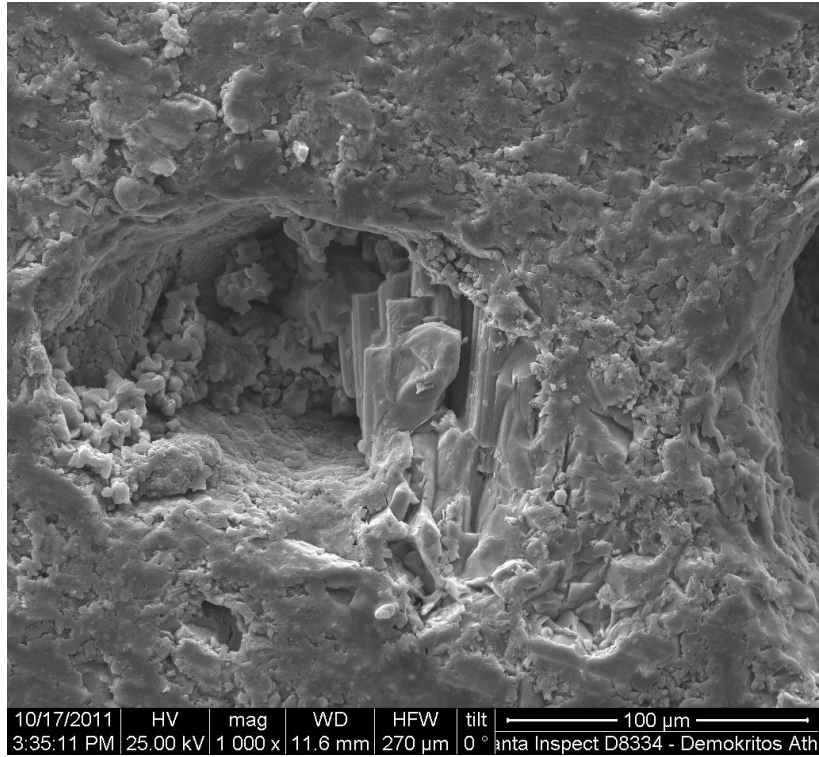
Εικόνα 61. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 900 °C)



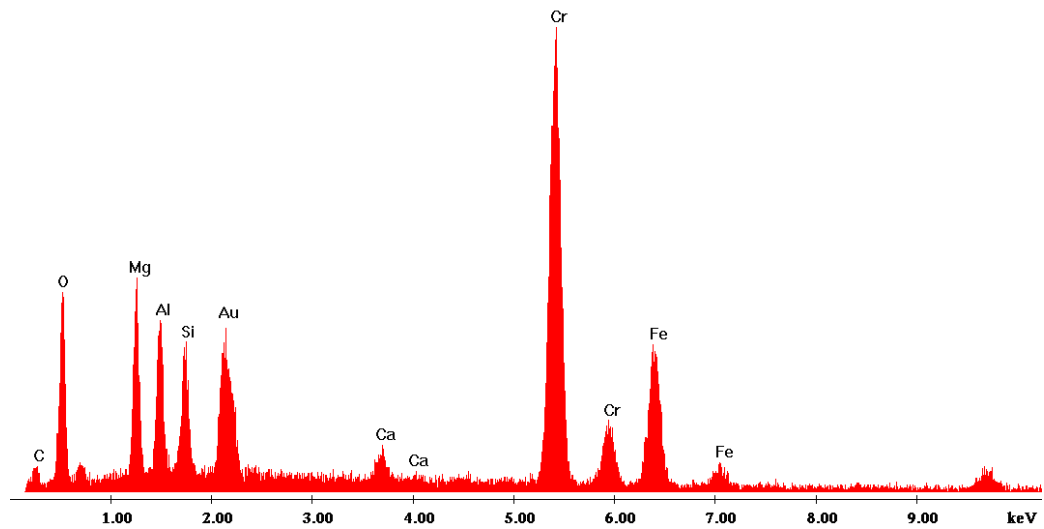
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



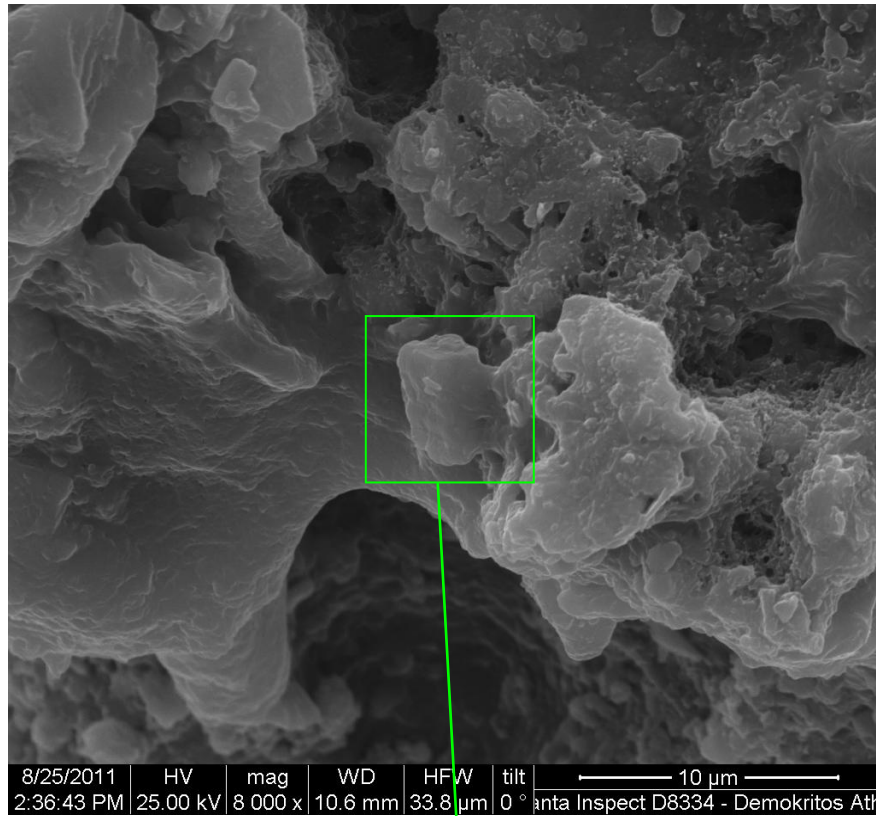
Εικόνα 62. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 12% Al, 88% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 850 °C)



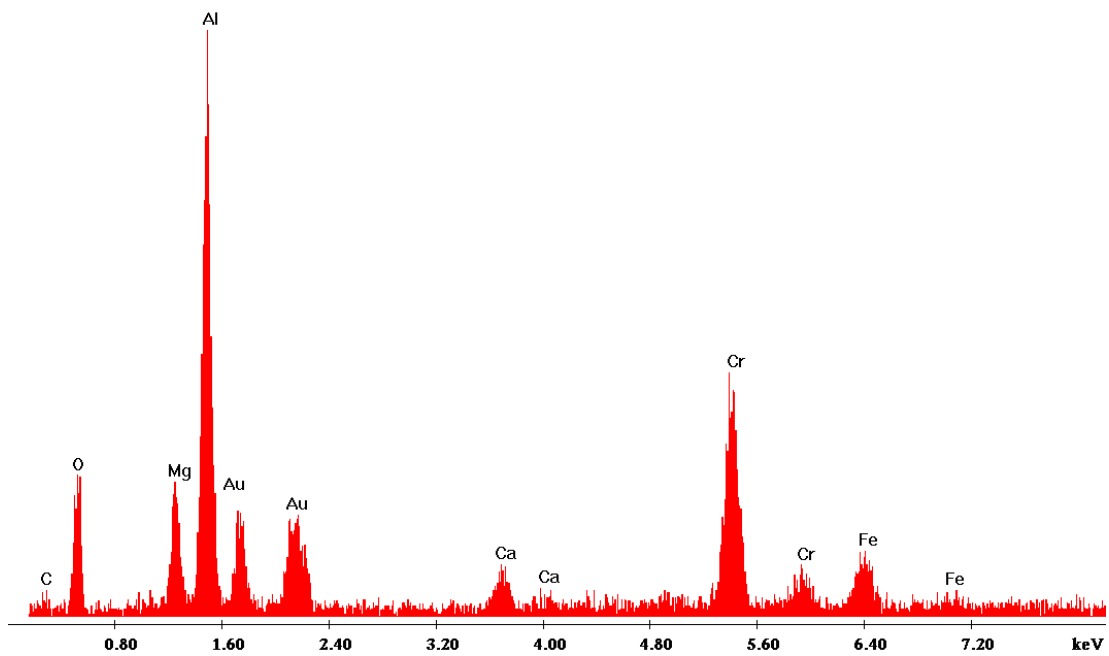
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



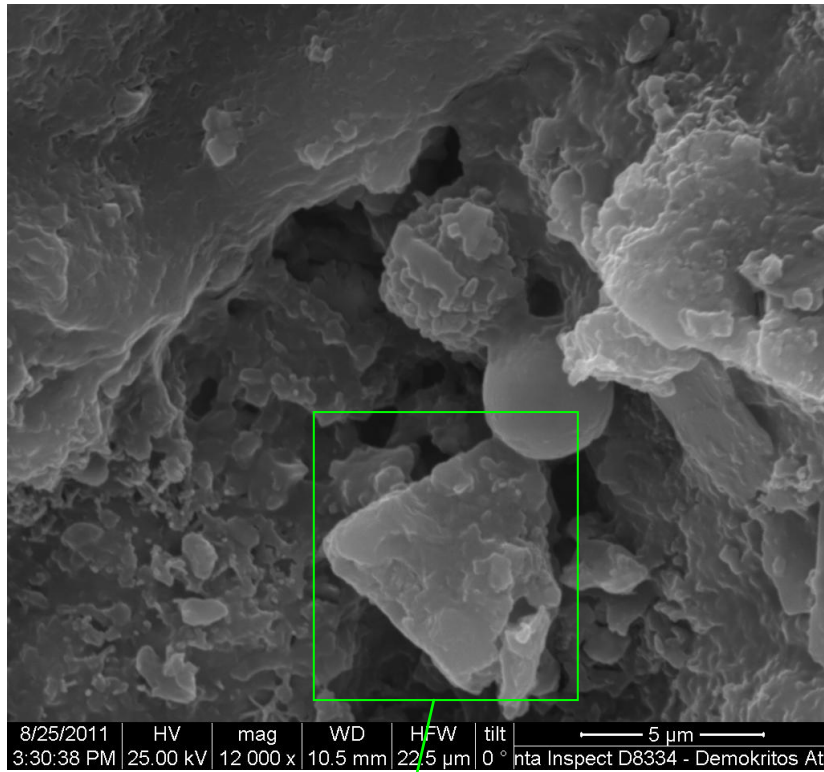
Εικόνα 63. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 12% Al, 88% υμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 950 °C)



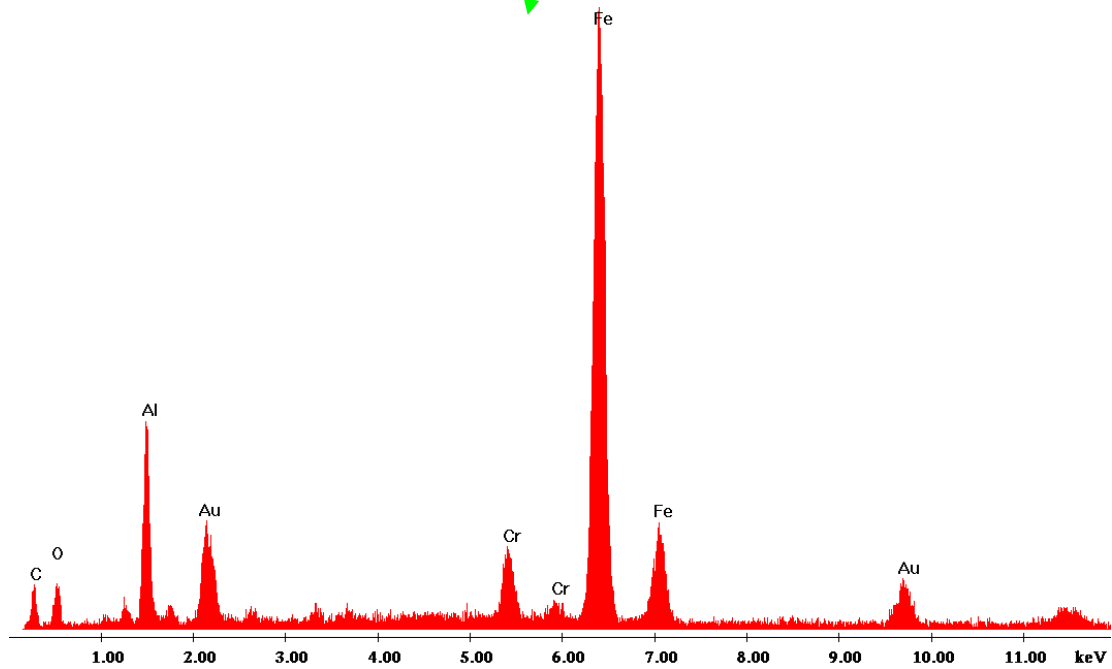
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Εικόνα 64. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 12% Al, 88% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 1000 °C)



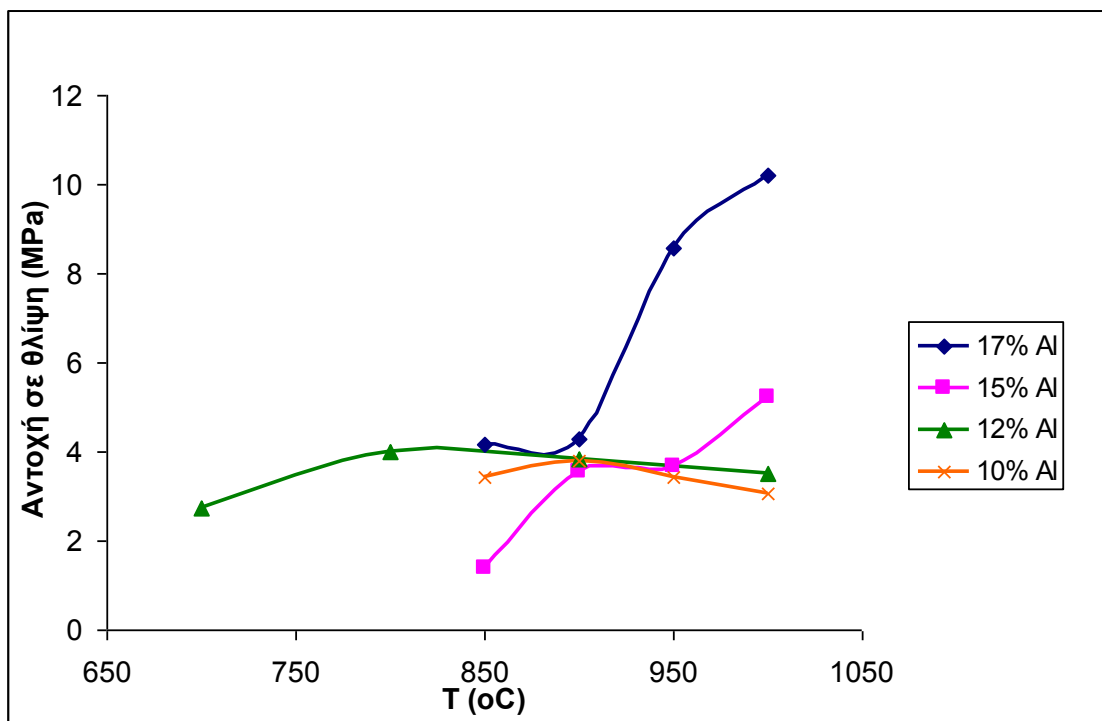
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



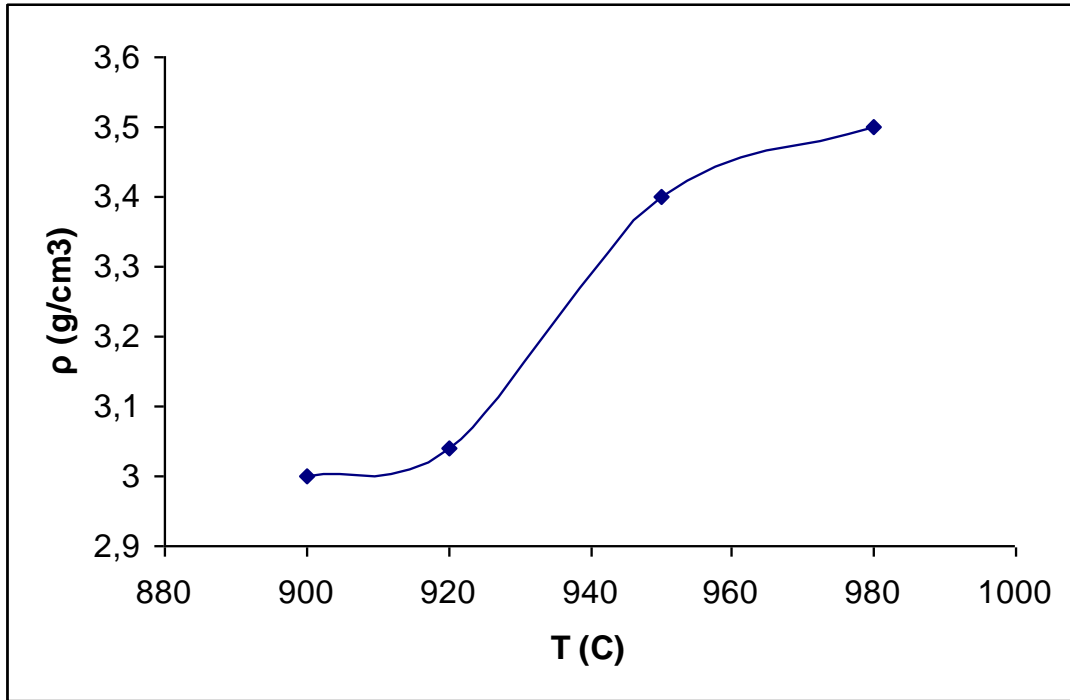
Εικόνα 65. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 10% Al, 90% ιλμενίτης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 900 °C)

Μηχανικές αντοχές και πυκνότητα

Στο παρακάτω διάγραμμα έχουμε την αντοχή σε θλίψη για τα δοκίμια συναρτήσει της σύστασης και της θερμοκρασίας. Γενικά όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έχουμε μεγαλύτερη απόδοση και σχηματισμό προϊόντων καλύτερη σύστασης. Κατ' επέκταση έχουμε αύξηση των μηχανικών αντοχών το οποίο και επαληθεύεται από το διάγραμμα. Συγκεκριμένα για 17% και 15% αλουμίνιο η αύξηση είναι αρκετά μεγάλη ενώ τα δοκίμια με 12% και 10% αλουμίνιο επηρεάζονται λιγότερο από την θερμοκρασία προθέρμανσης. Έτσι μετά από μια μικρή αύξηση που παρατηρούμε στις χαμηλότερες θερμοκρασίες έχουμε σταθερή αντοχή σε θλίψη για μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Επίσης παρατηρούμε ότι σε υψηλές θερμοκρασίες το ποσοστό του αλουμινίου παίζει σημαντικότερο ρόλο και για μεγαλύτερες ποσότητες έχουμε αυξημένες μηχανικές αντοχές. Τέλος στο διάγραμμα 67 βλέπουμε την εξάρτηση της πυκνότητας του δοκιμίου από την θερμοκρασία προθέρμανσης για θερμοκρασίες από 900° C έως 980° C. Παρατηρούμε ότι για αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε και αύξηση της πυκνότητας πράγμα που σημαίνει και καλύτερες μηχανικές αντοχές.



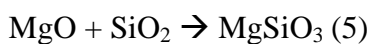
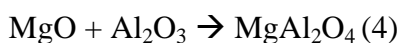
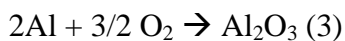
Εικόνα 66. Εξάρτηση μηχανικής αντοχής σε θλίψη συναρτήσει της σύστασης του αρχικού μίγματος και της θερμοκρασίας προθέρμανσης



Εικόνα 67. Αποτελέσματα μέτρησης πυκνότητας των δοκιμίων χρωμίτη - αλουμινίου

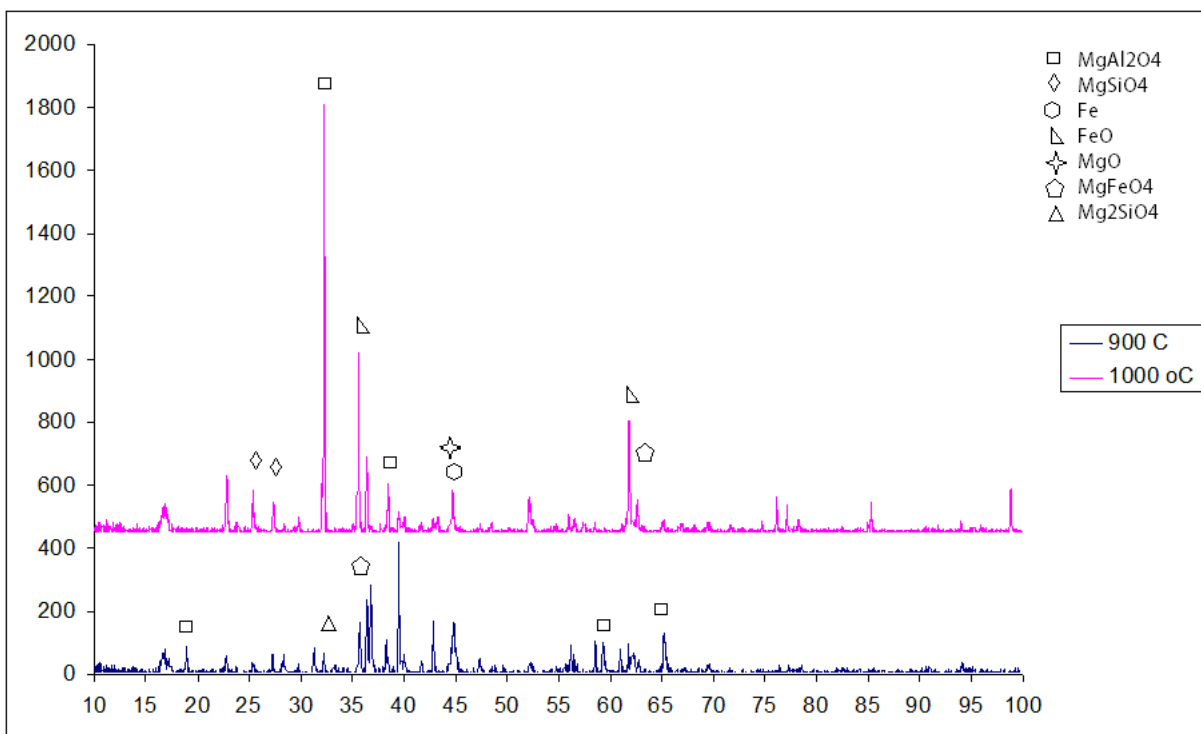
7.6. Δοκίμια ολιβίνη – Αλουμινίου

Κατά την σύνθεση του τελικού προϊόντος πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις:



Επομένως στο τελικό προϊόν υπάρχουν οι εξής ενώσεις: Mg_2SiO_4 , MgFe_2O_4 , MgSiO_3 , MgAl_2O_4 και Fe .

XRD

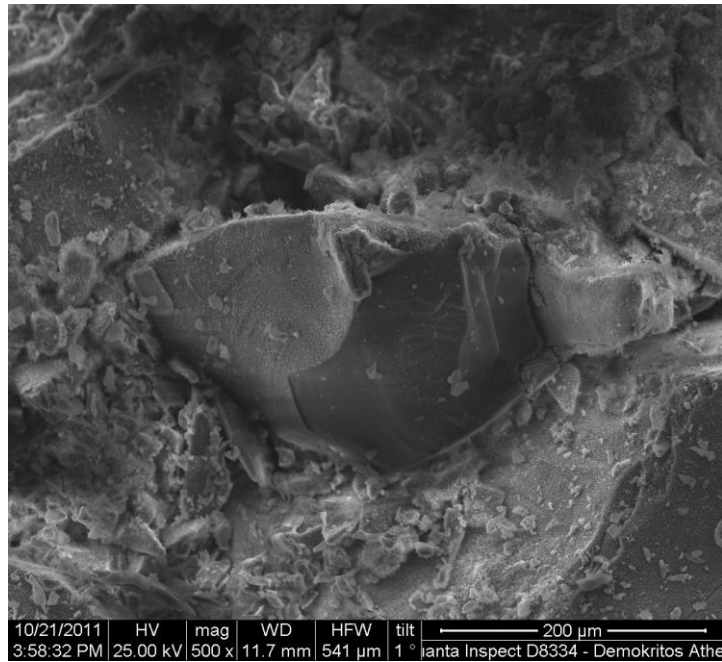


Εικόνα 68. XRD κεραμικών που παρήχθησαν μέσω SHS με αρχική σύσταση μίγματος: 15% Al, 85% ολιβίνης, σε διάφορες θερμοκρασίες σύνθεσης

Από το παραπάνω διάγραμμα XRD και από τις βιβλιοθήκες πληροφοριών για διάφορες ενώσεις κάνουμε την ταυτοποίηση των υλικών στο τελικό προϊόν. Στις γωνία περίθλασης (2θ) 18,9 , 31,6 , 37 , 44,8 , 59,6 και 65,2 παρατηρούμε κορυφές που δηλώνουν την ύπαρξη $MgAl_2O_4$. Στις 27,1 και 28 έχουμε κορυφές λόγω της παρουσίας $MgSiO_4$. Ομοίως έχουμε ανίχνευση Fe λόγω της κορυφής στη γωνία 44,6 καθώς και FeO στις 36,1 και 61,7 και ίχνη MgO στις 44,5. Τέλος παρατηρούμε κορυφές για 2θ στις 35,6 και 62,7 που υποδηλώνουν την ύπαρξη $MgFeO_4$. Στο XRD για θερμοκρασία 1000 °C βλέπουμε για 2θ 32,2 μια κορυφή που αντιστοιχεί στο Mg_2SiO_4 .

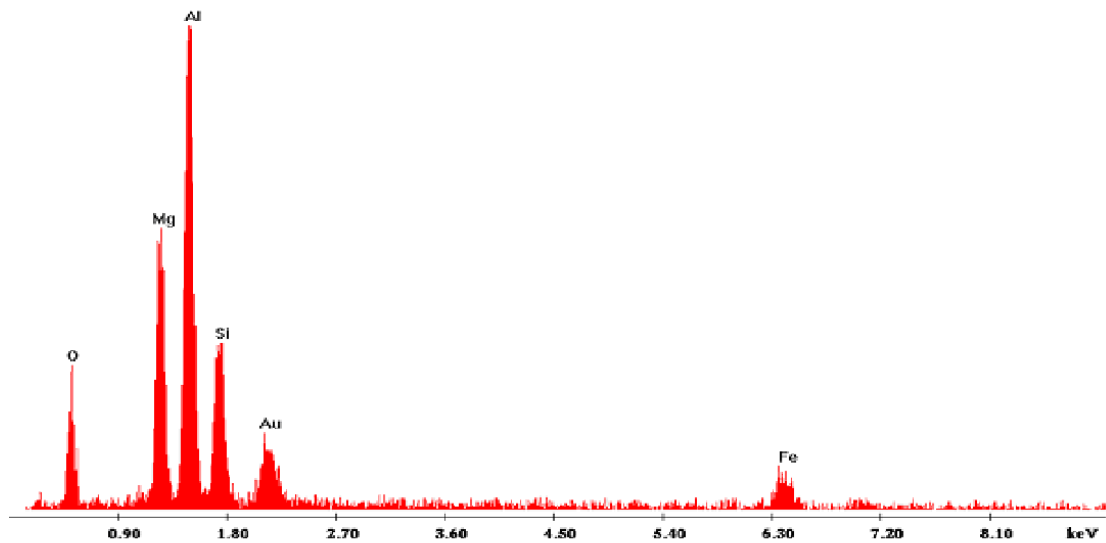
SEM

Στις παρακάτω εικόνες βλέπουμε τα δοκίμια στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Στην εικόνα 69 βλέπουμε μια περιοχή όπου έχουμε υψηλή συγκέντρωση $MgAl_2O_4$ ενώ υπάρχουν και ποσοστά Mg_2SiO_4 και $MgSiO_3$. Τέλος η παρουσία σιδήρου δηλώνει την ύπαρξη ιχνών $MgFe_2O_4$ ή πιθανώς και FeO. Ομοίως παρατηρούμε και στην εικόνα 70 την ύπαρξη των παραπάνω υλικών με το $MgAl_2O_4$ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Από τις φωτογραφίες φαίνονται οι ακανόνιστες δομές στην επιφάνεια του υλικού οι οποίες επιβεβαιώνονται από την ψαθυρότητα του. Αυτό επαληθεύεται και από τα διαγράμματα μηχανικών αντοχών που ακολουθούν, τα οποία δείχνουν ότι τα δοκίμια ολιβίνη – αλουμινίου δεν αποτελούν καλή επιλογή ως δομικά ή προστατευτικά υλικά.

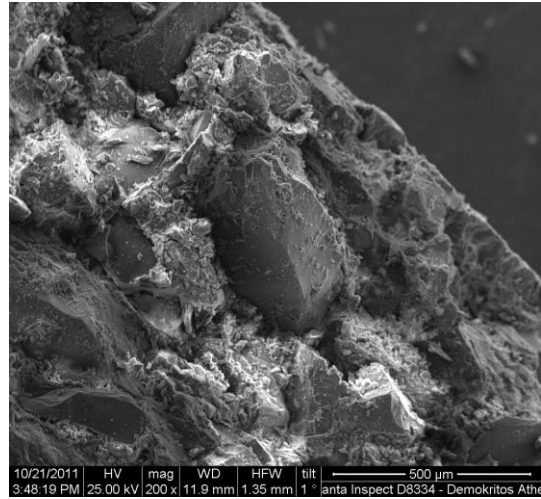
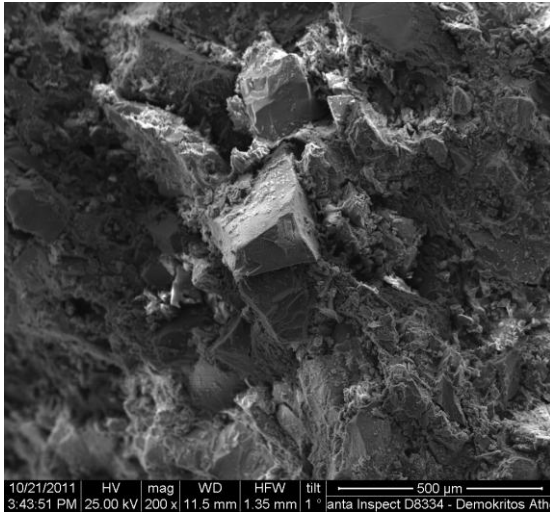


c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.06, 20.96, 34.03, 1.14, 3.04, 0.20)

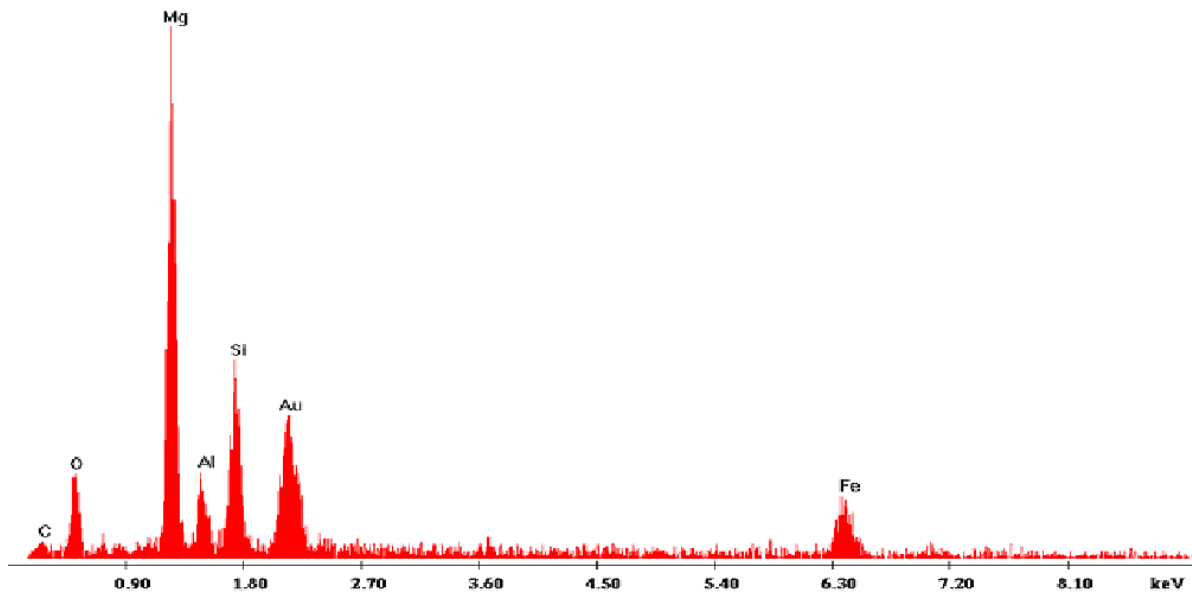


Εικόνα 69. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% ολιβίνης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 900 °C)



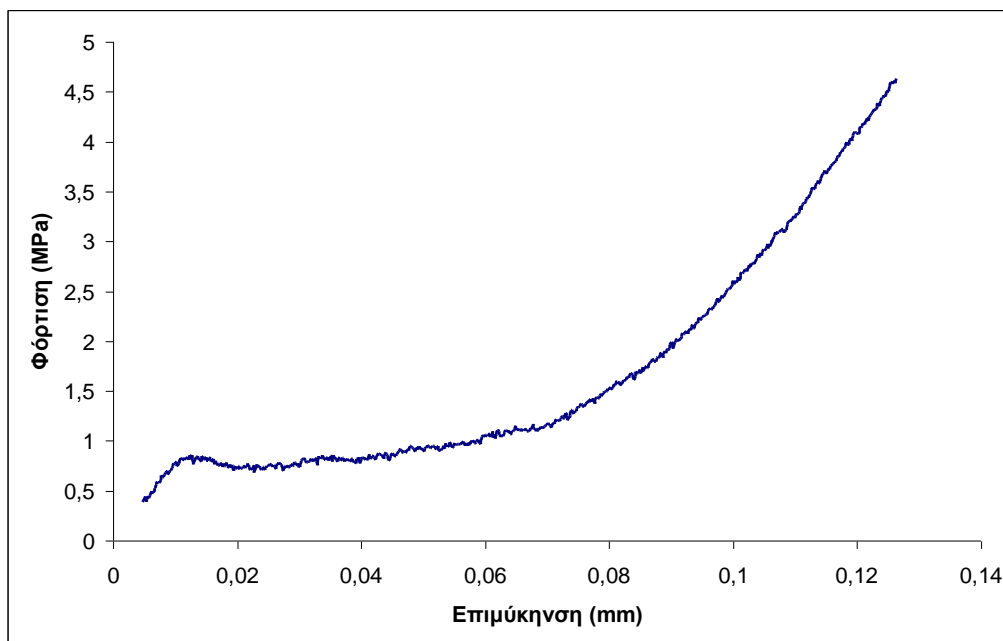
c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

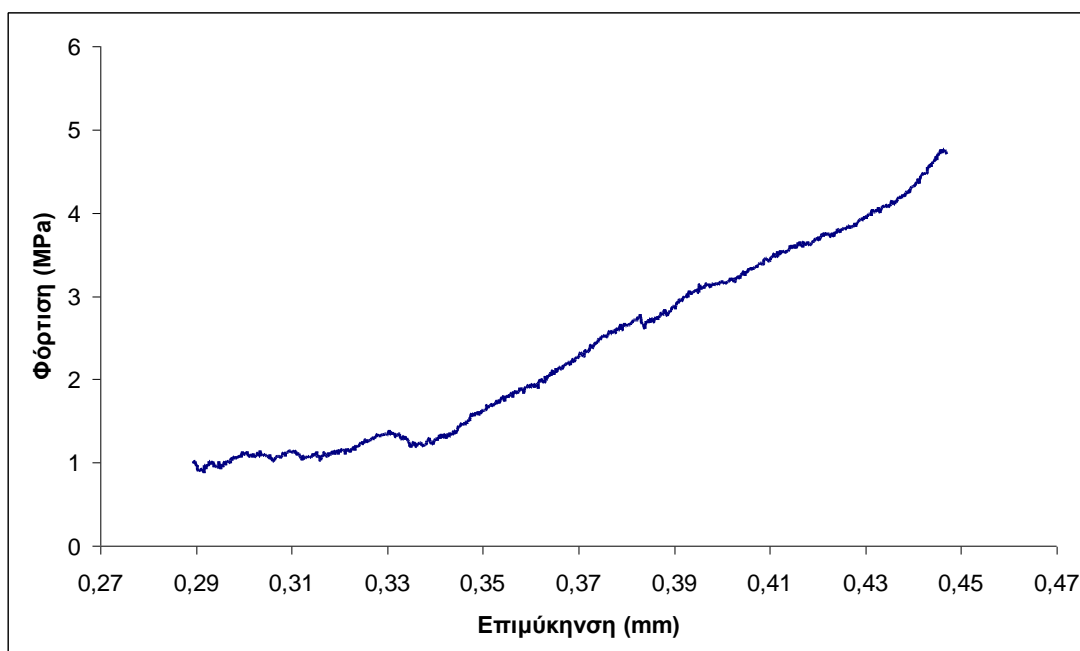


Εικόνα 70. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% ολιβίνης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 1000 °C)

Μηχανικές αντοχές



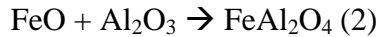
Εικόνα 71. Διάγραμμα μηχανικής φόρτισης του δοκιμίου συναρτήσει της μεταβολής του μεγέθους του κατά την φόρτιση (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% ολιβίνης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 900 °C)



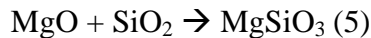
Εικόνα 72. Διάγραμμα μηχανικής φόρτισης του δοκιμίου συναρτήσει της μεταβολής του μεγέθους του κατά την φόρτιση (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% ολιβίνης, θερμοκρασία προθέρμανσης: 1000 °C)

7.7. Δοκίμια ιλμενίτη – ολιβίνη – αλουμινίου

Κατά την σύνθεση του τελικού προϊόντος πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις:



Κατά την αντίδραση (1) έχουμε την καύση του ιλμενίτη με το αλουμίνιο και την διάσπαση του στα οξείδια του σιδήρου, τιτανίου και αλουμινίου ακριβώς όπως στα δοκίμια του ιλμενίτη με το αλουμίνιο. Ακολούθως έχουμε την σύνθεση του προϊόντος FeAl_2O_4 σύμφωνα με την αντίδραση (2). Επιπροσθέτως πραγματοποιείται η διάσπαση και η καύση του ολιβίνη όπως φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις.



Επομένως στο τελικό προϊόν υπάρχουν οι εξής ενώσεις: FeO , TiO_2 , FeAl_2O_4 , Mg_2SiO_4 , MgFe_2O_4 , MgSiO_3 , MgO και Fe .

Φασματοσκοπία Mossbauer

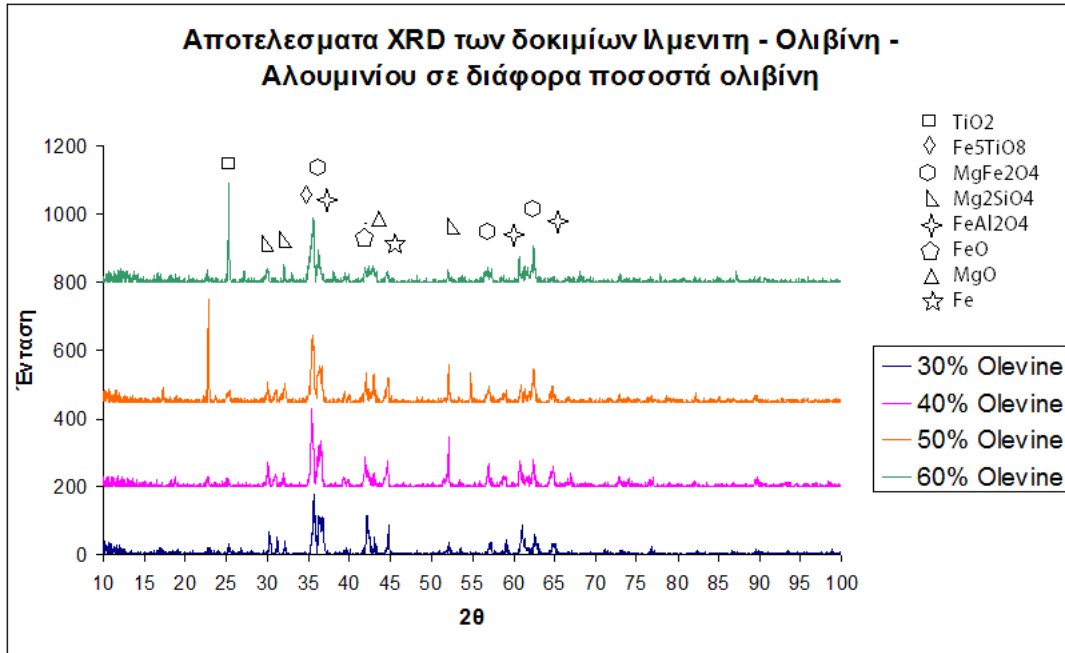
Από την φασματοσκοπία Mossbauer για τα τελικά προϊόντα των δοκιμίων ιλμενίτη – ολιβίνη - αλουμινίου με ποσοστό 11% σε αλουμίνιο και 30% ολιβίνη και θερμοκρασία προθέρμανσης 950°C έχουμε τις εξής κρυσταλλικές φάσεις:

9% Fe_3O_4 , 9% Fe^{3+} , 82% FeO , FeAl_2O_4 (μικρή παρουσία μαγνητικού MgFe_2O_4)

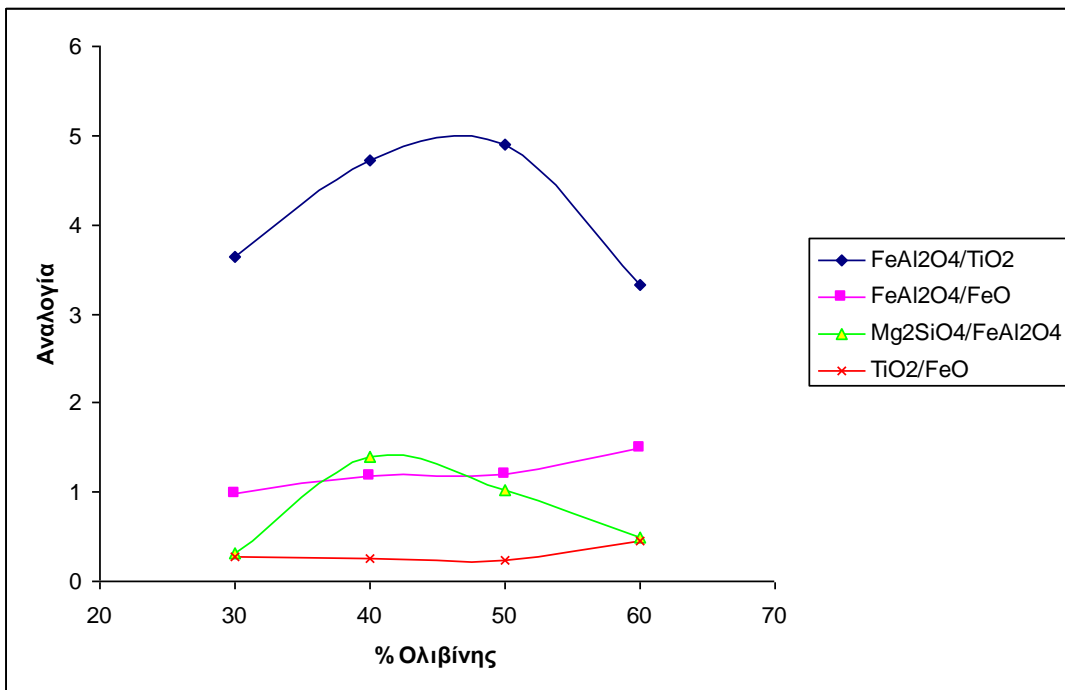
Αντίστοιχα για τα δοκίμια 60% σε ολιβίνη έχουμε:

67% μαγνητικά οξείδια (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgFe_2O_4) , 26% $\text{FeO/FeAl}_2\text{O}_4$, 7% Fe^{3+}

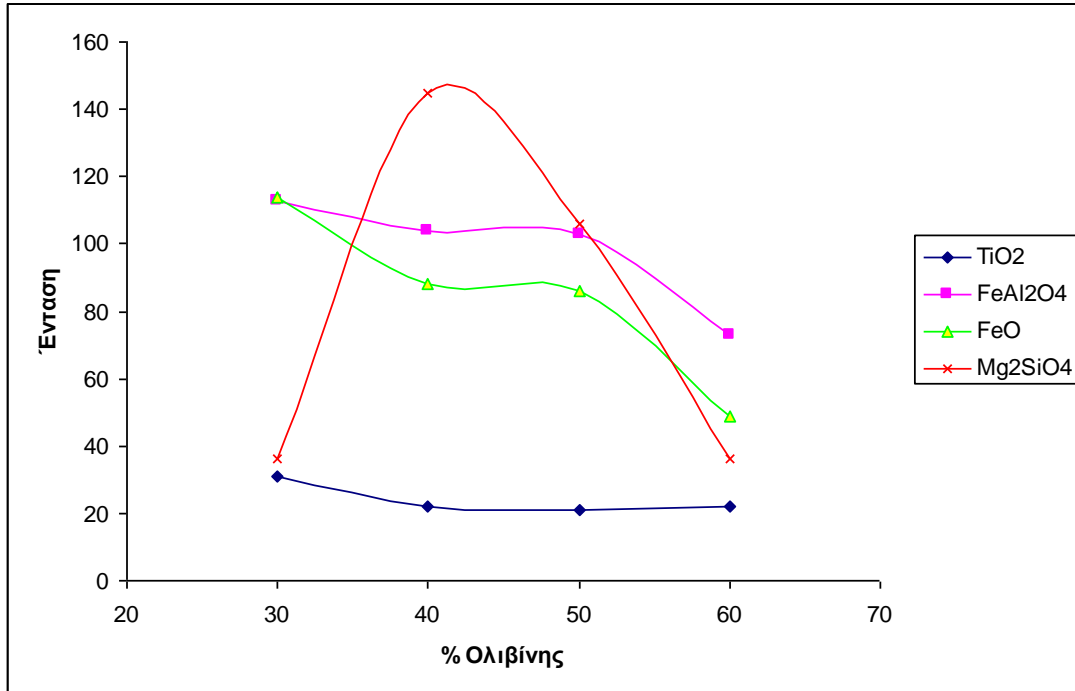
XRD



Εικόνα 73. XRD κεραμικών που παρήχθησαν μέσω SHS με θερμοκρασία σύνθεσης 700 °C και αρχική σύσταση μίγματος: 15% Al, 85% ιλμενίτης και ολιβίνης σε διάφορα ποσοστά

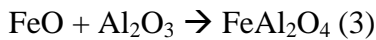
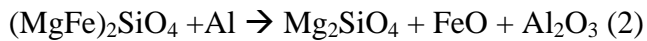


Εικόνα 74. Εξάρτηση της αναλογίας των τελικών προϊόντων από το ποσοστό του ολιβίνη



Εικόνα 75. Εξάρτηση του ποσού των τελικών προϊόντων από το ποσοστό του ολιβίνης

Οι παραπάνω καμπύλες μπορούν να εξηγηθούν από τις ακόλουθες αντιδράσεις:

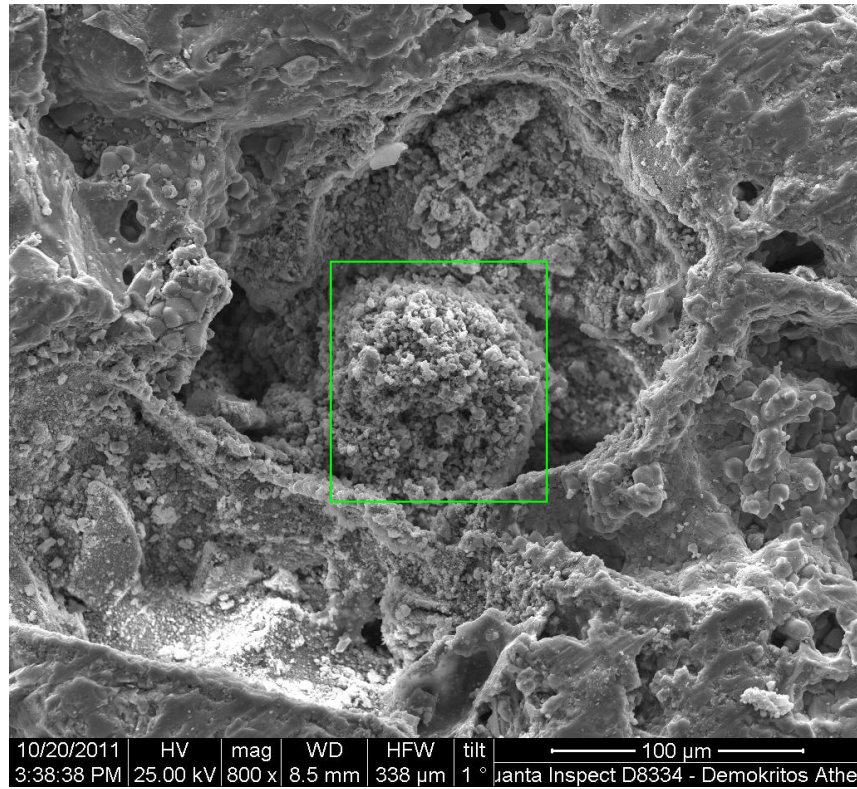


Οι αντιδράσεις (1) και (2) είναι ανταγωνιστικές μεταξύ τους. Όταν υπάρχουν συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας σύνθεσης (μικρό ποσοστό ολιβίνης) οι δυο αντιδράσεις πραγματοποιούνται παράλληλα. Όταν έχουμε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας σύνθεσης (υψηλό ποσοστό ολιβίνης) η αντίδραση (1) υπερτερεί έναντι της (2) και έχουμε μεγαλύτερη παραγωγή FeAl₂O₄.

Αύξηση του ολιβίνη πάνω από 40% στο αρχικό μείγμα ολιβίνη – χρωμίτη – αλουμίνιο οδηγεί σε αύξηση παραγωγής Mg_2SiO_4 λόγω της αντίδρασης (2). Περαιτέρω αύξηση του ολιβίνη έχει επιπτώσεις καθώς δεν υπάρχει αρκετή ενέργεια ώστε να εκκινήσει η αντίδραση (2) ενώ παράλληλα ευνοείται η αντίδραση (1). Επομένως έχουμε μείωση της αναλογίας $Mg_2SiO_4/FeAl_2O_4$ και αύξηση των αναλογιών $FeAl_2O_4/FeO$ και TiO_2/FeO (λιγότερο οξείδιο του σιδήρου από την αντίδραση (2)). Εφόσον σε χαμηλό ποσοστό ολιβίνη έχουμε παραγωγή $FeAl_2O_4$ από τις αντιδράσεις (1) και (2) και σε υψηλό ποσοστό ολιβίνη κυρίως από την (1) αυτό οδηγεί σε αύξηση του TiO_2 και μείωση της αναλογίας $FeAl_2O_4/TiO_2$.

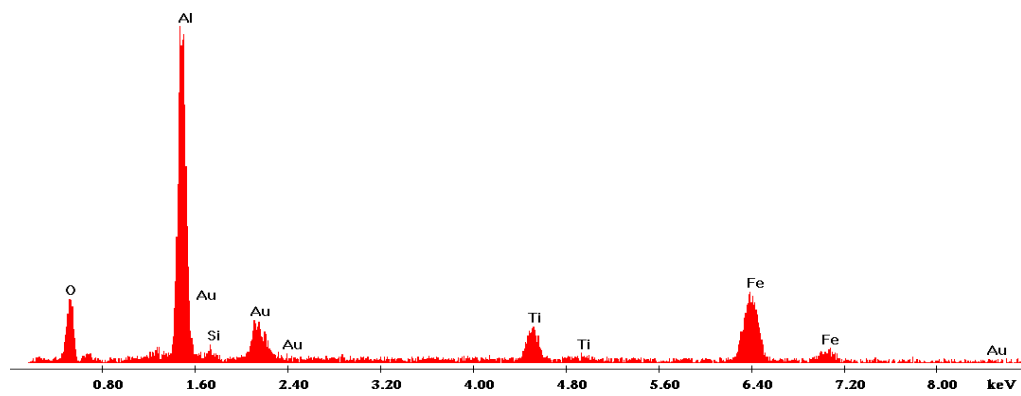
SEM

Στη συνέχεια ακολουθούν οι εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα διάφορα ποσοστά ολιβίνη που χρησιμοποιήσαμε. Για χαμηλά ποσοστά ολιβίνη οι περιοχές που παρατηρήθηκαν ήταν υψηλές κυρίως σε αλουμίνιο και ιλμενίτη όπως φαίνεται στην εικόνα 76. Για μεγαλύτερα ποσοστά έχουμε αύξηση του πυριτίου και μεγαλύτερη αύξηση του μαγνησίου. Στις εικόνες 77 και 78 βλέπουμε κάποιες περιοχές πλούσιες σε οξείδια σιδήρου και μαγνησίου ενώ στην εικόνα 82 έχουμε κάποια μορφή σπινελίου. Τέλος στην εικόνα 83 βλέπουμε ένα κρύσταλλο μαγνητικού $MgFe_2O_4$.

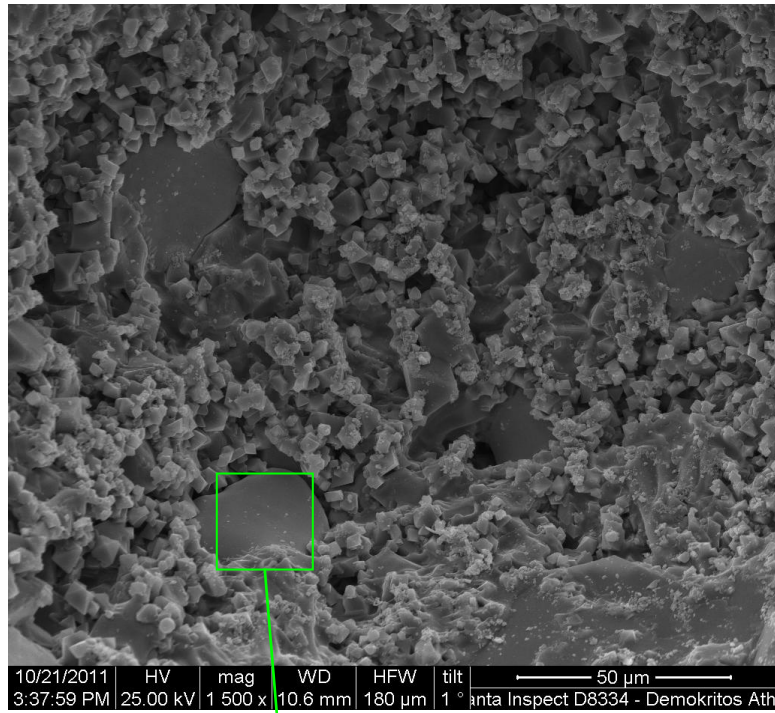


c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

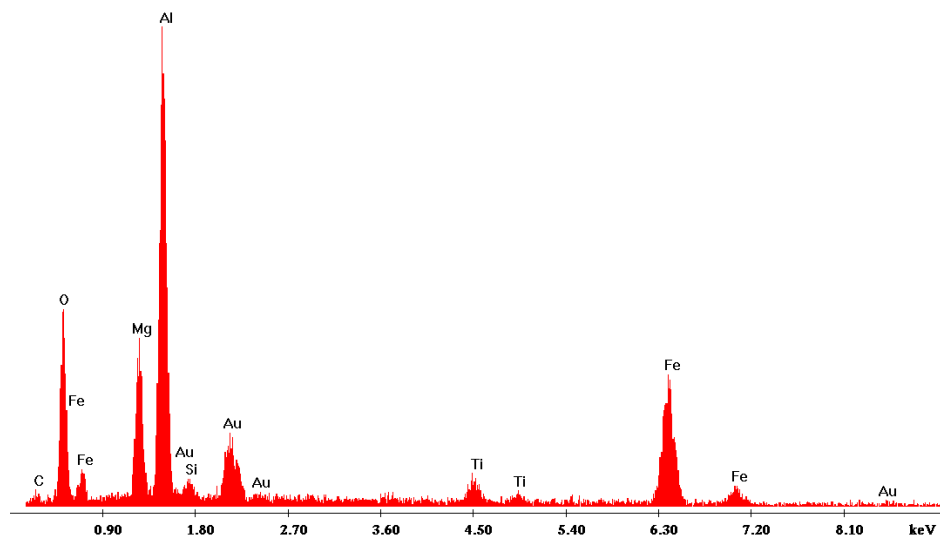


Εικόνα 76. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% υμενίτης, 30% ολιβίνης)

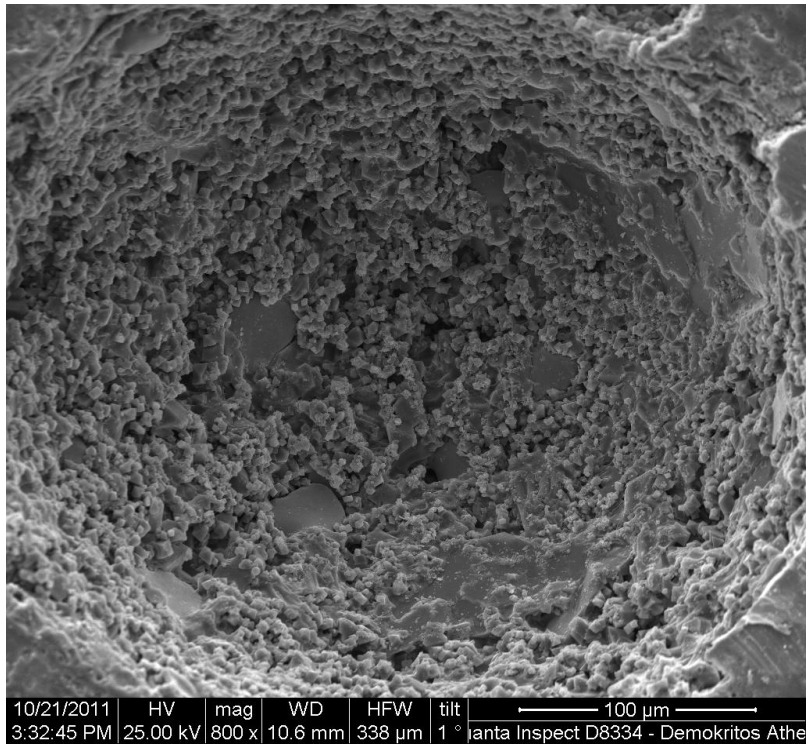


c:\ecax32\genesis\genspc.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

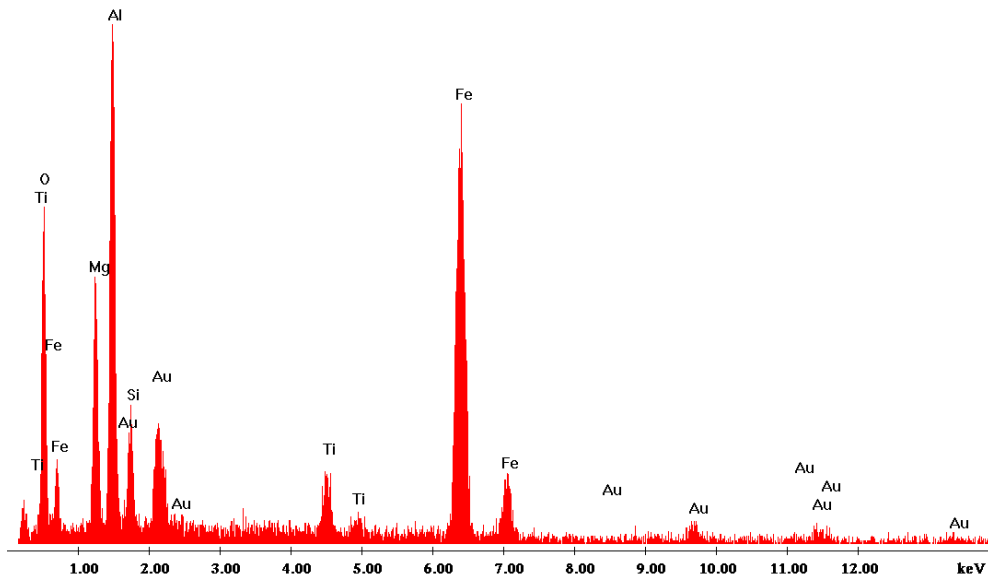


Εικόνα 77. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% ιλμενίτης, 40% ολιβίνης)



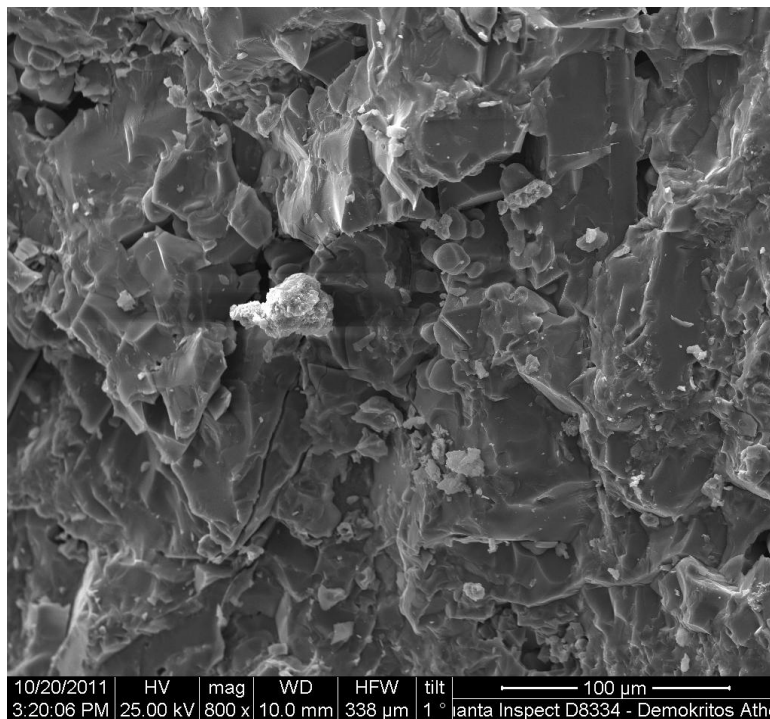
c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



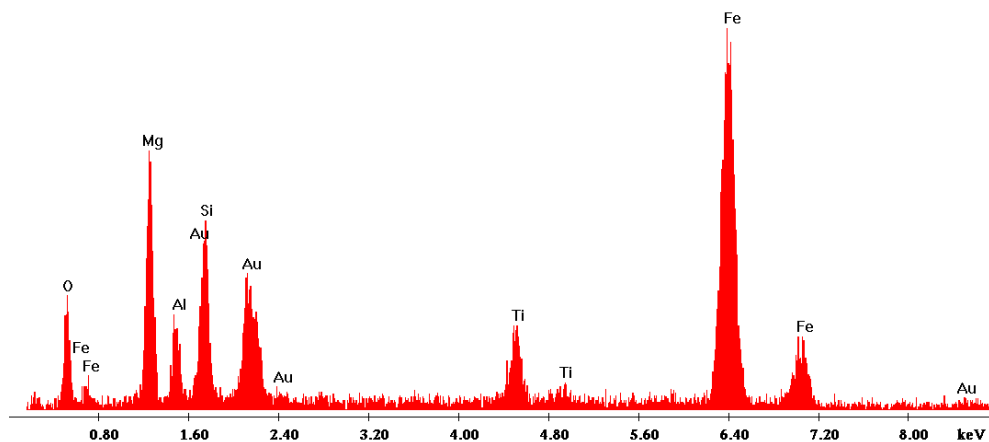
Εικόνα 78. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% ιλμενίτης, 40% ολιβίνης)

50% Ολιβίνης

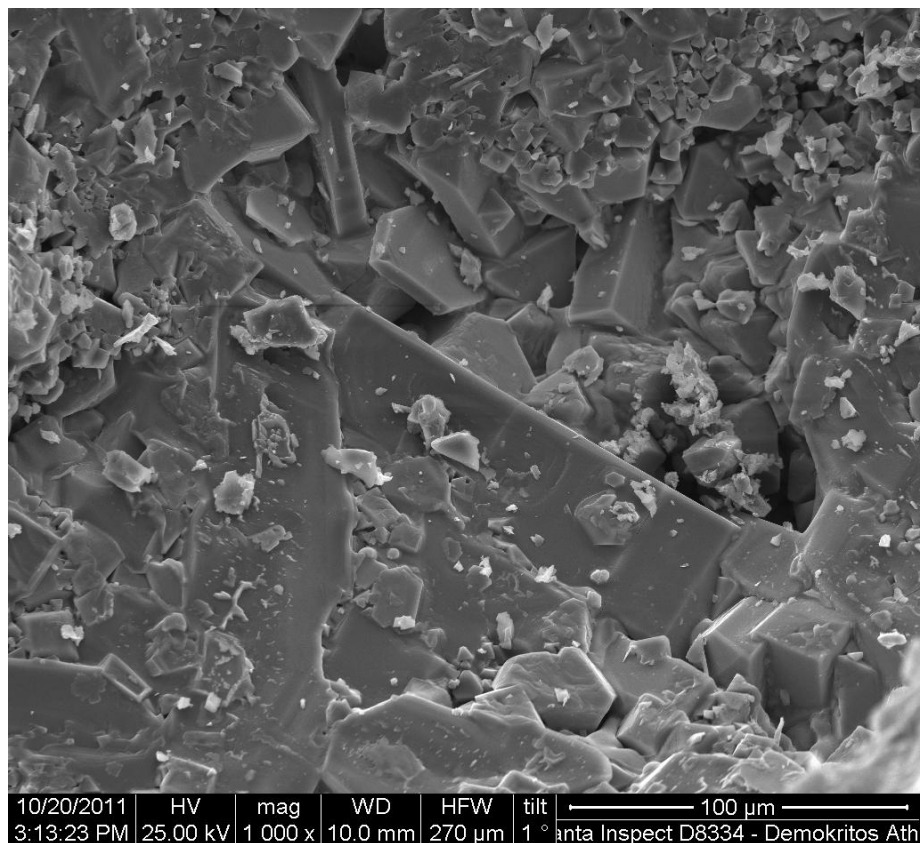


c:\edax32\genesisgenspc.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

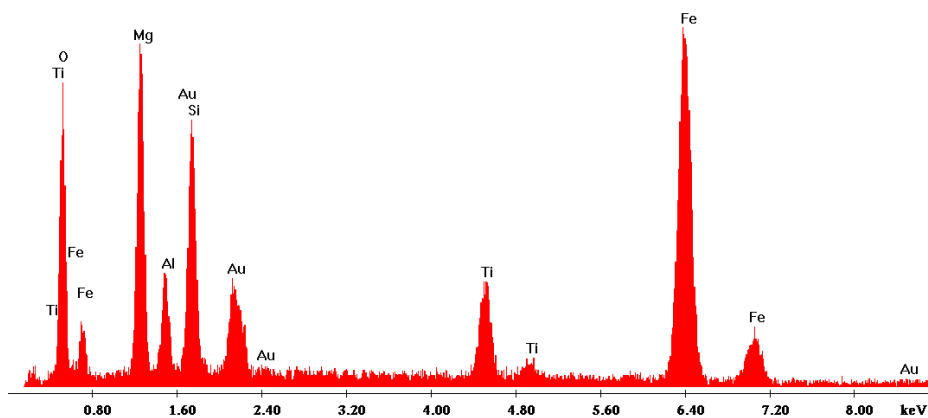


Εικόνα 79. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% ιλμενίτης, 50% ολιβίνης)

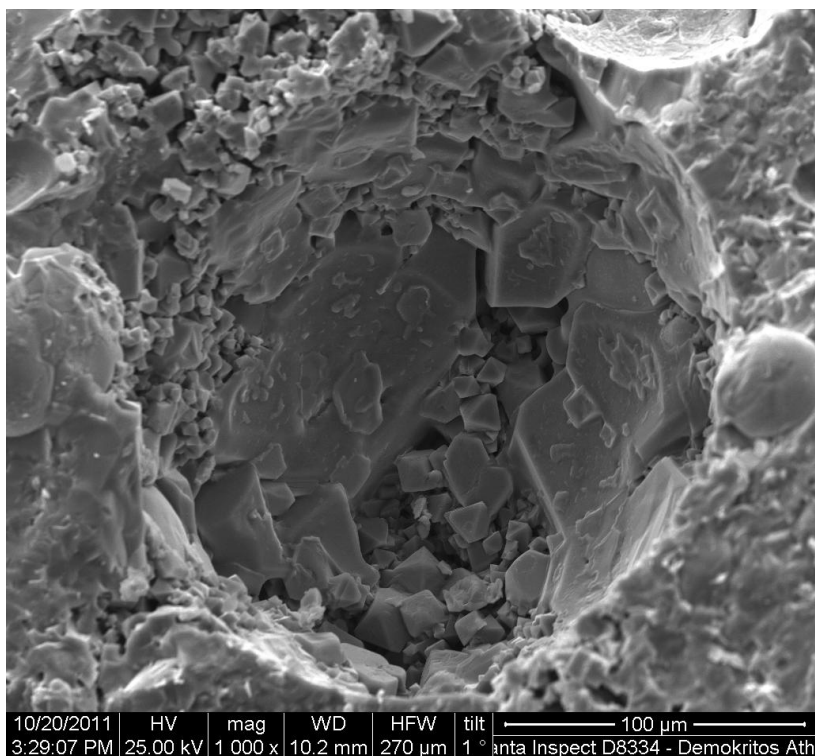


C:\Archivelusers\Vekiniskostast20_10_2011\ilm_oliv_40\crystals_shs.spc

Label A: Chlorite (Nrm.% = 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

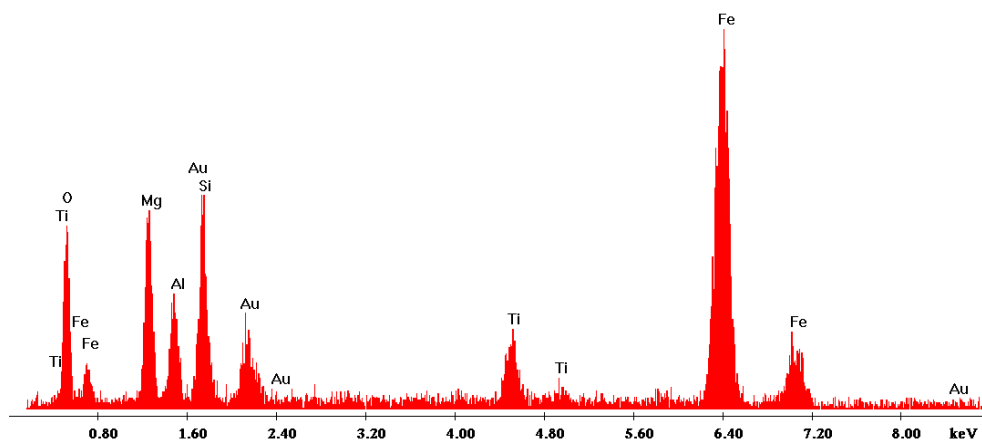


Εικόνα 80. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% ιλμενίτης, 50% ολιβίνης)

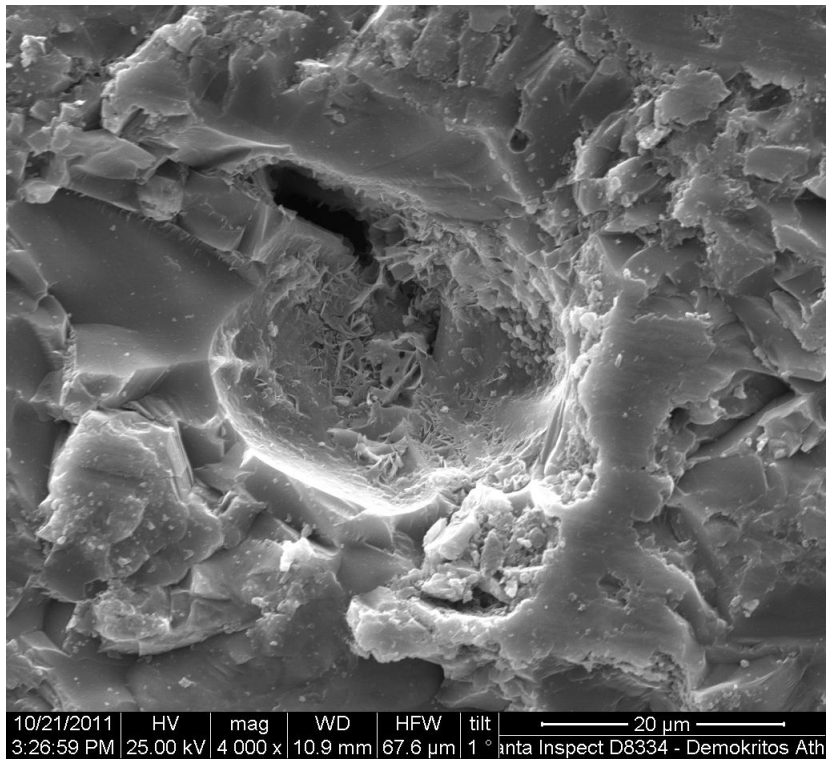


c:\edax32\genesisgenspc.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

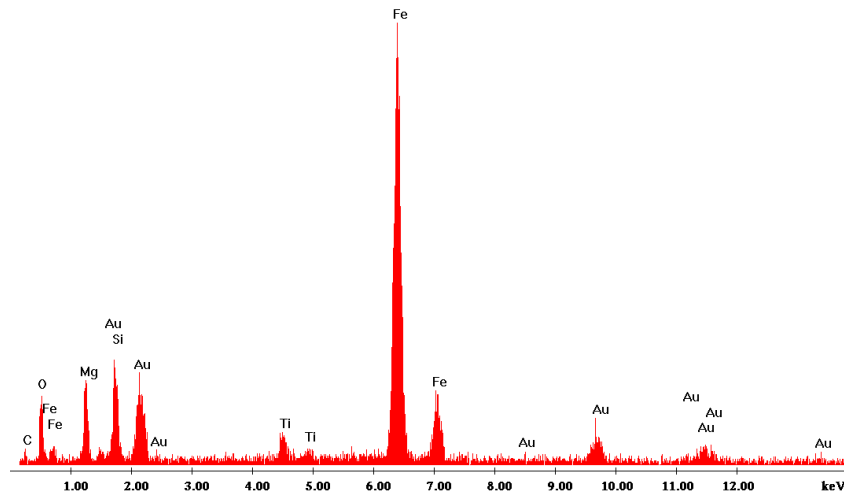


Εικόνα 81. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% ιλμενίτης, 50% ολιβίνης)

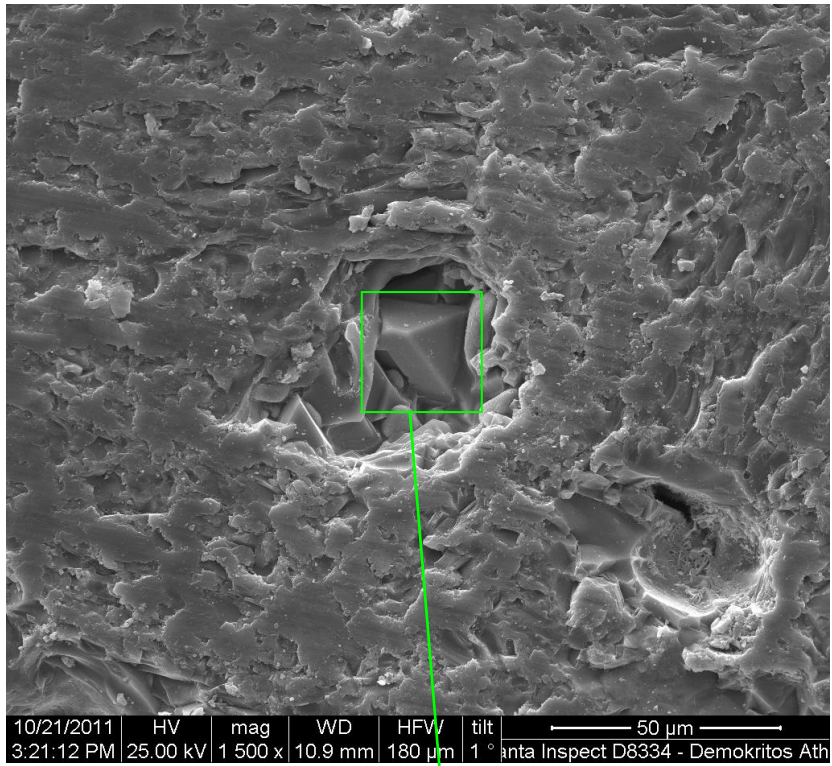


c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

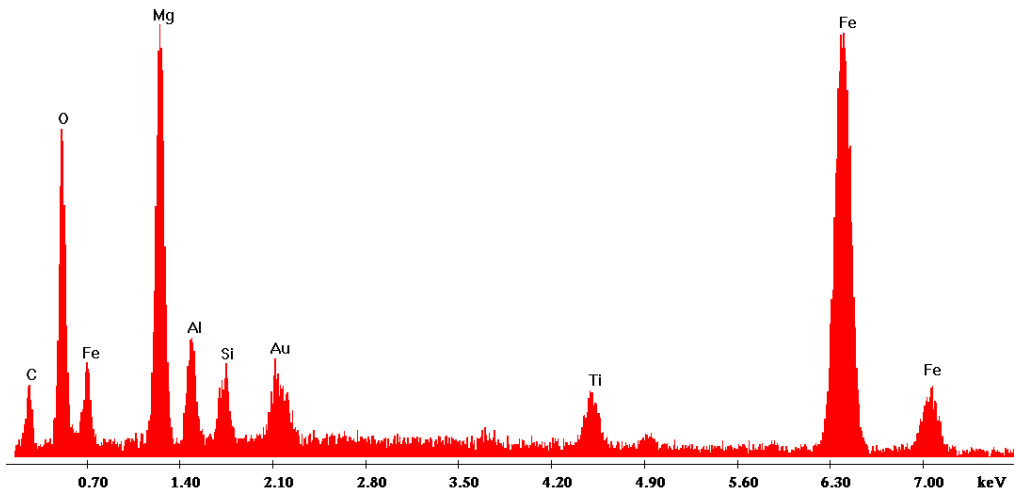


Εικόνα 82. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% ιμηνίτης, 60% ολιβίνης)



c:\edax32\genesis\genspc.spc

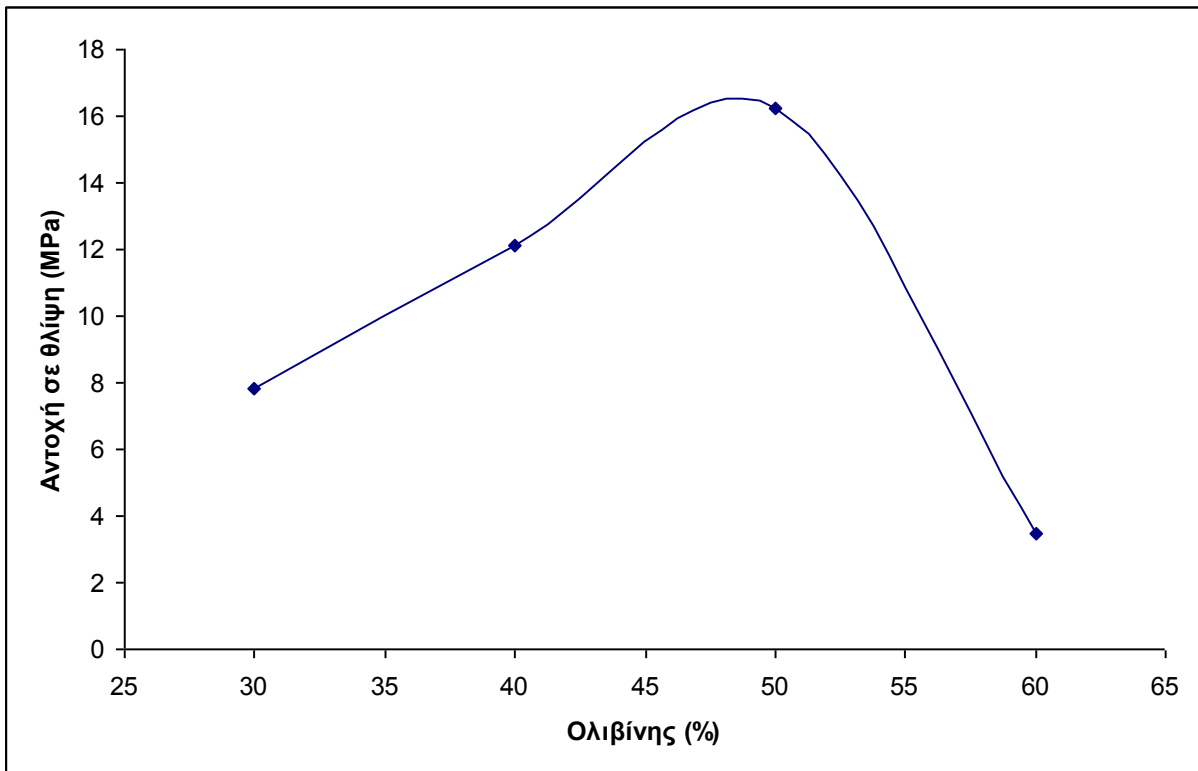
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



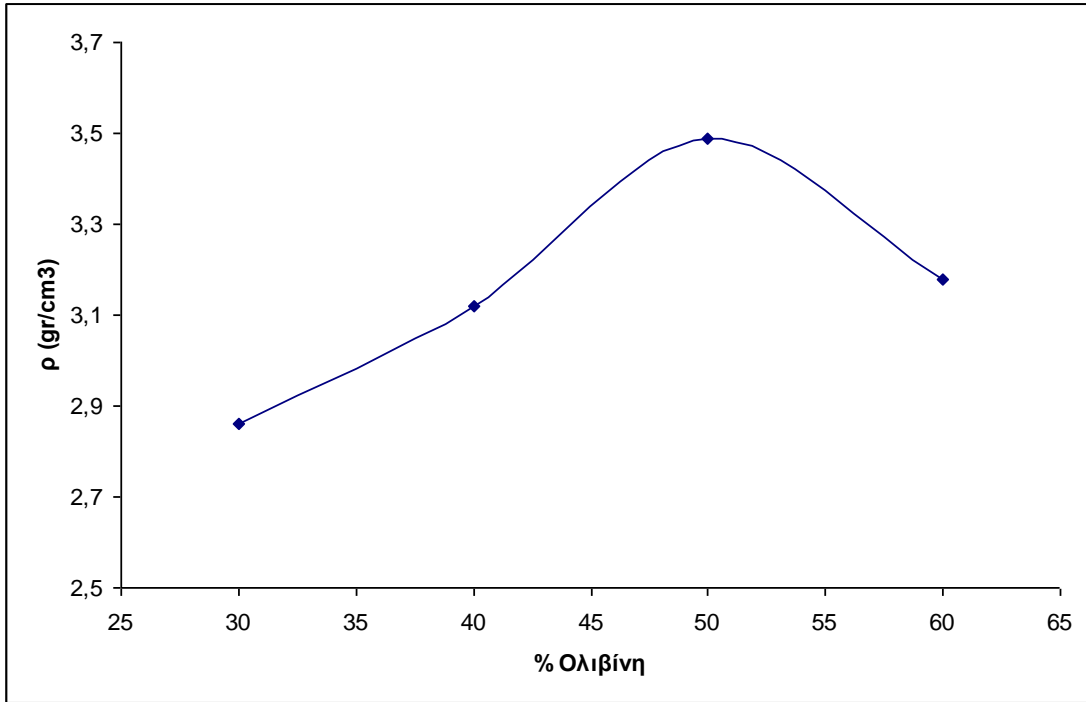
Εικόνα 83. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDAX (σύσταση αρχικού μίγματος: 15% Al, 85% ιλμενίτης, 60% ολιβίνης)

Μηχανικές αντοχές και πυκνότητα

Στο παρακάτω διάγραμμα έχουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων μηχανικών αντοχών για τα δοκίμια ιλμενίτη – ολιβίνη – αλουμινίου. Από εδώ βλέπουμε ότι με προσθήκη ολιβίνη έχουμε αύξηση των μηχανικών αντοχών μέχρι ενός σημείου και στη συνέχεια για ποσοστά ολιβίνη μεγαλύτερα από 50% απότομη πτώση. Την ίδια συμπεριφορά παρατηρούμε και στα διάγραμμα με την πυκνότητα των δοκιμίων συναρτήσει της σύστασης πράγμα που υποδηλώνει την αύξηση του πορώδους. Επομένως με προσθήκη παραπάνω ολιβίνη έχουμε αύξηση των μηχανικών αντοχών λόγω σχηματισμού περισσότερων και σταθερότερων ενώσεων αλλά με προσθήκη πάνω από ένα ποσοστό έχουμε τα αντίθετα αποτελέσματα δημιουργώντας πόρους μεγαλύτερης διαμέτρου με αποτέλεσμα την κατακόρυφη πτώση των μηχανικών αντοχών.



Εικόνα 84. Εξάρτηση μηχανικής αντοχής σε θλίψη από το ποσοστό ολιβίνη



Εικόνα 85. Πυκνότητα δοκιμίων συναρτήσει του ποσοστού ολιβίνη

8. Γενικά συμπεράσματα – Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

8.1. Συμπεράσματα

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην συγκεκριμένη εργασία αφορά την χρήση φυσικών ορυκτών όπως ιλμενίτη, χρωμίτη και ολιβίνη για την προσομοίωση του σεληνιακού εδάφους και την επεξεργασία τους. Τα αρχικά υλικά σε διάφορες αναλογίες (από 83% έως 91% κ.β.) αναμειγνύονται με αλουμίνιο (17% - 19% κ.β.) και αντιδρούν μέσω της τεχνικής SHS σε θερμοκρασίες προθέρμανσης από 700° C έως 1000° C. Η παραπάνω μέθοδος παρασκευής δοκιμάζεται για διάφορους συνδυασμούς υλικών όπως ιλμενίτης – αλουμίνιο, χρωμίτης – αλουμίνιο, ολιβίνης – αλουμίνιο και ιλμενίτης – ολιβίνης - αλουμίνιο.

Στη συνέχεια ελέγχεται, μακροσκοπικά αρχικά, ο βαθμός επιτυχίας της αντίδρασης και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός των υλικών με τεχνικές φασματοσκοπίας και μικροσκοπίας. Συγκεκριμένα γίνεται ανάλυση με φασματοσκοπία ακτίνων X και ανάλυση Mossbauer. Ακολούθως έχουμε παρατήρηση των δοκιμίων με μικροσκοπία δέσμης ηλεκτρονίων και ανάλυση EDAX. Τέλος ελέγχονται οι μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων μέσω δοκιμών αντοχής σε θλίψη.

Συνοπτικά παρατηρούμε τα εξής:

- Στα δοκίμια ιλμενίτη για μεγαλύτερες θερμοκρασίες προθέρμανσης και υψηλότερα ποσοστά αλουμινίου έχουμε μεγαλύτερο ποσοστό επιτυχίας της αντίδρασης. Σε υψηλά ποσοστά μεταλλικών οξειδίων παρατηρούμε χαμηλότερες μηχανικές αντοχές. Αντίθετα με αύξηση θερμοκρασίας ή/και αλουμινίου υπάρχει αύξηση των επιθυμητών προϊόντων όπως FeAl_2O_4 και $\text{FeAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ με αποτέλεσμα την αύξηση των μηχανικών αντοχών στα δοκίμια.
- Στα δοκίμια χρωμίτη έχουμε επίσης καλύτερες μηχανικές αντοχές για υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερο ποσοστό αλουμινίου γεγονός που δηλώνει την σύνδεση αυτών των παραγόντων με την επιτυχία της αντίδρασης. Όπως παρατηρήσαμε και στα διαγράμματα έχουμε αύξηση των κυρίως προϊόντων FeAl_2O_4 και $\text{Fe}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ με αποτέλεσμα την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμίων

- Στα δοκίμια ιλμενίτη – ολιβίνη έχουμε αύξηση των μηχανικών αντοχών με αύξηση του ποσοστού ολιβίνη – μιας και ήταν η μοναδική παράμετρος ελέγχου – λόγω του σπινελίου που δημιουργείται από την παρουσία ολιβίνη. Παρόλα αυτά η αύξηση του ολιβίνη από ένα ποσοστό και πάνω οδηγεί σε μεγάλο πορώδες με αποτέλεσμα την συνολική μείωση των αντοχών των δοκιμίων.

Όπως είδαμε ακόμα και με επιλογή λίγων ορυκτών μπορούμε να πάρουμε μια ευρεία γκάμα προϊόντων με χρήση της SHS. Αυτό οφείλεται στην ποικιλία των παραμέτρων ελέγχου της σύνθεσης και στην μεταβολή της σύστασης των προϊόντων ακόμα και με μικρές αλλαγές στο αρχικό μίγμα ή τις συνθήκες αντίδρασης. Στην παρούσα μελέτη έγινε μια συστηματική προσπάθεια ώστε να προσδιοριστεί η εξάρτηση των τελικών προϊόντων από τις παραπάνω παραμέτρους και να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες για την παρασκευή υλικών στην σελήνη.

Για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις χρησιμοποιήσαμε, όπως είδαμε, ως αναγωγικό μέσο το αλουμίνιο. Για κάθε αρχική σύσταση υπάρχει μια ελάχιστη θερμοκρασία προθέρμανσης κάτω από την οποία δεν πραγματοποιούνται οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Με αύξηση του ποσοστού του αναγωγικού μέσου έχουμε καλύτερη μεταφορά θερμότητας με αποτέλεσμα την μείωση της ελάχιστης θερμοκρασίας όπου πραγματοποιείται SHS. Είναι σημαντικό να επιτύχουμε SHS σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς μειώνουμε σημαντικά την κατανάλωση ενέργειας κατά την κατασκευή των υλικών στη σελήνη.

Άλλοι σημαντικοί παράγοντες είναι η τελική σύσταση των προϊόντων και οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών που παρήχθησαν. Από τα διαγράμματα φασματοσκοπίας και τις εικόνες της μικροσκοπίας βλέπουμε ότι με μικρές μεταβολές στο ποσοστό του αλουμινίου και στην θερμοκρασία προθέρμανσης παίρνουμε υλικά με διαφορετικές αναλογίες προϊόντων. Δεν μπορούμε να χαρακτηρίσουμε κάποια σύσταση ή θερμοκρασία ιδανική καθώς οι επιθυμητές συνθήκες ποικίλουν ανάλογα με την καθαρότητα του ορυκτού που θα χρησιμοποιηθεί και την περιεκτικότητα στα συστατικά του. Η ανάλυση εδάφους που έχει δοθεί από τις αποστολές στη σελήνη εμφανίζει μεγάλη ποικιλία σε περιεκτικότητες συστατικών από περιοχή σε περιοχή η οποία εξαρτάται από το υψόμετρο και άλλους γεωμορφολογικούς παράγοντες. Επίσης είναι σημαντική και η επιθυμητή χρήση του κάθε υλικού καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν δομικά υλικά, επικάλυψη σε επιφάνειες ή στα φωτοβολταϊκά πάνελ. Σημαντική παράμετρος ωστόσο είναι, όπως αναφέραμε, οι μηχανικές ιδιότητες όπως παρουσιάζονται στα

διαγράμματα μέσω της αντοχής σε θλίψη. Υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερο ποσοστό αλουμινίου οδηγούν σε καλύτερες μηχανικές αντοχές και για τον ιλμενίτη και για τον χρωμίτη. Για τα δοκίμια ολιβίνη – αλουμινίου δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις καθώς το υλικό ήταν ψαθυρό με αρκετά μεγάλο πορώδες με αποτέλεσμα να μην καθίσταται κατάλληλο για δομικό υλικό. Τέλος είναι άξια αναφοράς η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων με την προσθήκη ολιβίνη στα δοκίμια ιλμενίτη – αλουμινίου.

8.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι κομμάτι ενός μεγαλεπήβολου εγχειρήματος το οποίο περιλαμβάνει την εκμετάλλευση άλλων πλανητών από πλευράς ενέργειας και υλικών προς όφελος των ανθρώπων. Ο σχεδιασμός ενός τέτοιου εγχειρήματος απαιτείται να είναι προσεκτικός και μακροχρόνιος καθώς είναι αναγκαία η μελέτη πολυάριθμων παραμέτρων. Αυτό θα επιτευχθεί μέσα από μελέτες όπως η παρούσα οι οποίες έχουν ήδη ξεκινήσει και από άλλες που θα ξεκινήσουν σε μερικά χρόνια. Στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε κάποιες προτάσεις για μελέτες που μπορούν να γίνουν για να βοηθήσουν στην επιτυχή έκβαση του παραπάνω πλάνου.

- *Μελέτη και άλλων υλικών που υπάρχουν στη σελήνη για παρασκευή πυρίμαχων κεραμικών με την SHS. Στην παρούσα εργασία επεξεργαστήκαμε κάποια υλικά ώστε να επιτύχουμε την προσομοίωση του σεληνιακού εδάφους και να παρασκευάσουμε τα τελικά υλικά. Η επιλογή των υλικών έγινε με βάση την αφθονία των υλικών αλλά και τις ιδιότητες τους ως δομικά υλικά σύμφωνα με χρήση τους στη γη. Παρόλα αυτά ο σεληνιακός ρεγκόλιθος περιλαμβάνει ακόμα μια πληθώρα υλικών προς μελέτη για χρήση είτε ως δομικά υλικά, είτε για επικαλύψεις και φωτοβολταικά.*
- *Αντίστοιχη έρευνα για τον πλανήτη Άρη. Κατά τον ίδιο τρόπο που μπορούμε να εκμεταλλευτούμε την σελήνη, μπορεί να γίνει και η χρήση του εδάφους στον Άρη μιας και πρόκειται για τον κοντινότερο στην Γη πλανήτη. Παρουσιάζει υψηλότερες*

θερμοκρασίες από την σελήνη και σταθερότερο περιβάλλον λόγω της ύπαρξης ατμόσφαιρας καθώς έχει διπλάσια βαρύτητα από αυτήν στη σελήνη. Το έδαφος του Άρη έχει πολλές ομοιότητες με αυτό της σελήνης αφού και εκεί τα βασικά πετρώματα είναι πυρόξενοι, ολιβίνης και οξειδία σιδήρου. Βέβαια ο χρόνος που απαιτείται για την μετάβαση στον Άρη είναι συγκριτικά πολύ μεγαλύτερος (περίπου 6 μήνες, έναντι τριών ημερών για την σελήνη) αλλά η μορφολογία του μπορεί να προσφέρει πολλές δυνατότητες για κτιριακές εγκαταστάσεις.

- *SHS σε συνθήκες κενού και έλλειψης βαρύτητας.* Η όλη μελέτη των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν πρέπει εκτός από προσεκτική και ακριβής να γίνεται και υπό τις κατάλληλες συνθήκες. Αυτό απαιτεί εκτός της επιλογής των υλικών και την προσομοίωση του περιβάλλοντος όπου θα πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις και κατασκευές. Για αυτό έχουν ήδη ξεκινήσει δοκιμές SHS σε περιβάλλοντα απουσίας ατμόσφαιρας σε ειδικά διαμορφωμένους αντιδραστήρες και έλλειψης βαρύτητας ώστε σε πρώτη φάση να γίνει μια συσχέτιση των τελικών προϊόντων με αυτές τις παραμέτρους και στη συνέχεια να έχουμε βελτιστοποίηση των υλικών από πλευράς μηχανικών αντοχών.

Πολλές ακόμα είναι επιλογές για μελέτη και η έρευνα που μπορεί να πραγματοποιηθεί για αυτό το πολύπλοκο σχέδιο. Για την ολοκλήρωση αυτού του εγχειρήματος χρειάζεται η συμμετοχή ενός μεγάλου αριθμού επιστημόνων και ερευνητών οι οποίοι θα παίξουν ο καθένας τον ρόλο του για την επιτυχία αυτού βήματος της ανθρωπότητας.

Βιβλιογραφία

- [1] Α. Μοροπούλου, Γ. Μπατής, Δομικά υλικά, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010, σελ. 65
- [2] ΜΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΤΕΧΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ Δομη-Ιδιοτητες-Τεχνολογια-Εφαρμογες, Δημήτρης Ι. Παντελής, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 1996
- [3] Ι. Σιμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, Λ. Ζουμπουλάκης, “ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010, σελ. Α΄ μέρους 1 – 105, σελ. Β΄ μέρους 11 – 59
- [4] Ι. Σιμιτζής, “ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ (ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ)”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010, σελ. 2 – 13.
- [5] ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, “ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΚΑΙ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2007, σελ. 17 – 27, 65 – 69.
- [6] Μαρία Όξενκιουν – Πετροπούλου, “ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ”, Β΄ Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, (2008), σελ. 269 – 279, 321 – 347.
- [7] Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, “ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ”, 2η έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, (2008), σελ. 593 – 610.
- [8] Φυλλάδιο Εργαστηριακής Άσκησης “Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-χ scanning electron microscope with energy dispersive x-ray spectrometer (sem-edax)” Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου.
- [9] “Combustion synthesis of materials addresses current and future industrial challenges” Review Galina Xanthopoulou PhD, DSc , XI International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis
- [10] COMBUSTION SYNTHESIS OF CERAMIC COMPOSITES FROM LUNAR SOIL SIMULANT, K.S. Martirosyan and D.Luss, Department of Chemical Engineering, University of Houston

[11] Demonstration of concept for fabrication of lunar physical assets utilizing lunar regolith simulant and a geothermite reaction, Eric J. Faierson, Kathryn V. Logan, Brian K. Stewart, Michael P. Hunt, Acta Astronautica Volume 67, Issues 1-2, July-August 2010, Pages 38-45

[12] SHS production of structural units of lunar regolith simulant, K. Arvanitis, G. Xanthopoulou, G. Vekinis, L. Zoumpoulakis, Th. Katsaros and Th. Ganetsos, XI International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis

[13] NMR, NQR, EPR and Mossbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry, R.V.Parish, Ellis Horwood L.t.d. (1990)

[14] The Mossbauer Effect and its Applications to Chemistry, V.I.Gol'danskii, Van Nostrand Applied Science Library (1963)

[15] <http://www.geo.auth.gr/106/>

[16] <http://www.shimz.co.jp/english/theme/dream/lunaring.html>

[17] <http://www.shimz.co.jp/english/theme/dream/moonbase.html>

[18] Γκαλίνα Ξανθοπούλου, «Βασικές αρχές και σύνθεση καταλυτών και φορέων με βάση καθαρές ουσίες», 1997

[19] J. Subrahmanyam, M. Vijayakumar «Review Self-propagating high-temperature synthesis» Journal of Materials Science 27, 1992, 6249-6273

[20] J.J Moore and H.J Feng, «Combustion synthesis in advanced materials», vol.39, 1995

[21] G.Xanthopoulou and G. Vekinis.”Environmental applications of controlled combustion synthesis” In the book “Advanced Technologies based on Self-Propagating and Mechanochemical Reactions for Environmental Protection”,2003:1-16.

[22] Umberto Anselmi-Tamburini, Filippo Maglia, Giorgio Spinolo, Zuhair A Munir, «Combustion Synthesis: an Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials», Science and Technology, Chimica & Industria, 2000.

- [23] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Ulman, 'Introduction to ceramics', 2nd edition, John Wiley & Sons, 1975
- [24] Λ. Ζουμπουλάκης, 'Παραγωγή και ιδιότητες κεραμικών υλικών', ΕΜΠ, Αθήνα, 2009
- [25] Α.Μοροπούλου, Δ.Υφαντής, Ι.Σιμιτζής, Λ. Ζουμπουλάκης, 'Επιστήμη και τεχνική υλικών', ΕΜΠ, Αθήνα, 2009
- [26] Faierson et al., Acta Astronautica 67 (2010), Progress on geothermite reactions utilizing lunar regolith simulant, K.V. Logan, Ed., 2008
- [27] Martirosyan, K.S. et al., 37th Lunar and Planetary Science Conference (2006), Combustion synthesis of ceramic composites from Lunar soil simulant
- [28] White et al. 49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition (2011)
- [29] Taggart, J.E. Analytical methods for chemical analysis of geologic and other materials, U.S. Geological Survey, Open-File Report 02-223, U.S. Department of the Interior, 2002
- [30] G. Xanthopoulou, R. Abdulkarimova, E. Baimukhamedov and V. Sergienko, SHS-Produced Light-Weight High-Temperature Refractories in combustion of condensed systems, Alma-Ata: Izd. Kazakh. State Univ., 1989, pp. 86-90
- [31] G. Xanthopoulou, E. Baimukhamedov and A. Sherinkhanov, SHS of High-Temperature Light Refractories, J. Eng. Phys. Thermophys., 1993, vol. 65, no. 4, pp. 1024-1025
- [32] G. Xanthopoulou and G. Vekinis, MgO/MgAl₂O₄ Refractories by SHS, Int. J. SHS, 2002, vol. 11, no. 1, pp 117-130