



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Επίδρασης των συνθηκών παραγωγής στις τελικές ιδιότητες πυρίμαχων υλικών.

Υποψήφια Διδάκτορας: Ιωάννα Κατσαβού
Συμβουλευτική Επιτροπή: Ι. Ζιώμας (επιβλέπων)
Ζ. Μαρούλης
Μ. Κροκίδα
Ημερομηνία Έναρξης: 21/12/05

Αντικείμενο - Στόχοι της Διατριβής

Η παρούσα διατριβή έχει ως αντικείμενο την ανάπτυξη αλουμινούχων πυρίμαχων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες, που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως εσωτερική επένδυση σε βιομηχανικές καμίνους.

Στόχο της διατριβής αποτελεί η μελέτη και η σύγκριση των υλικών με σκοπό την ανάπτυξη βάσης δεδομένων των τελικών ιδιοτήτων καθώς και γενικευμένου μαθηματικού προτύπου, που να συνδέει τις δομικές και μηχανικές ιδιότητες με τις συνθήκες παρασκευής και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών.

Σημερινό Επίπεδο Γνώσεων Διεθνώς - Συμβολή της Διατριβής

Τα αλουμινούχα και τα μαγνησιακά πυρίμαχα αποτελούν τις βασικότερες κατηγορίες πυρίμαχων υλικών που βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία ως εσωτερική επένδυση σε καμίνους και αναμείκτες. Πρόκειται για πολυφασικά, πολυσυστατικά και πορώδη κεραμικά υλικά, που εμφανίζουν αυξημένες ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες. Για την παρασκευή των αλουμινούχων πυρίμαχων οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι ο βωξίτης, το κορούνδιο, η εμπορική αλούμινα, το σαμμότ και ο μουλλίτης, εκ των οποίων ο βωξίτης και το βωξιτικό σαμμότ είναι εκείνα που έχουν την ευρύτερη χρήση στις ελληνικές και διεθνείς βιομηχανίες. Τα βωξιτικά πυρίμαχα ανήκουν στην κατηγορία των αργιλοπυριτικών πυρίμαχων με περιεκτικότητα σε Al_2O_3 και SiO_2 75-90% και 3-20% αντίστοιχα, ενώ η περιεκτικότητά τους σε Fe_2O_3 είναι χαμηλότερη του 5% [1]. Το σαμμότ αποτελεί μια οικονομική, προεξημένη πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται τις τελευταίες δεκαετίες για παρασκευή πυρίμαχων πλίνθων και οι κύριες φάσεις της σε υψηλές θερμοκρασίες είναι ο μουλλίτης, το κορούνδιο και ένα ποσοστό 5-7% υαλώδης φάση [2].

Η κύρια αιτία αντικατάστασης των πυρίμαχων υλικών είναι η φθορά τους λόγω εκτριβής ή θραύσης, ιδιότητες που συνδέονται με το πορώδες, την πυκνότητα, την πυριμαχικότητα, τη σκληρότητα των πυρίμαχων και την αντοχή σε προσβολή από σκωρίες, ενώ επηρεάζονται από την κοκκομετρία, το είδος των πρώτων υλών και την παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται. Τα βωξιτικά πυρίμαχα εμφανίζουν πολύ υψηλή αντοχή θραύσης εν ψυχρώ, φαινόμενο πορώδες χαμηλότερο του 20%, πυκνότητα υψηλότερη των μουλλιτικών πυρίμαχων [1] κι έτσι κρίθηκε σκόπιμο να εξετασθεί η συγκεκριμένη κατηγορία. Το βωξιτικό σαμμότ αντίθετα, εμφανίζει μεγαλύτερο πορώδες και άρα έχει αυξημένη μονωτική ικανότητα, όμως οδηγεί σε μικρότερη αντοχή σε απότριψη και αλληλεπίδρα με τις σκωρίες. Το νερό αποτελεί το παραδοσιακό υγρό συνδετικό υλικό που προστίθεται σε ποσοστό 5-8% και τα πυρίμαχα

απαιτούν υψηλή θερμοκρασία έψησης έως 1600-1800°C [1]. Οι ρητίνες, σε υγρή μορφή προσφέρουν μεγαλύτερη συνοχή στα μόρια κατά τη μορφοποίηση, ενώ κατά την έψηση απομακρύνονται και αναπτύσσεται ο κεραμικός δεσμός [3]. Η ρητίνες που επιλέγονται θα πρέπει να εμφανίζουν μεγάλη διαβρεχτική ικανότητα, δηλαδή μικρό ιξώδες και επιφανειακή τάση και να έχουν μεγάλο χρόνο αυτοπολυμερισμού. Τα κριτήρια αυτά εκπληρούν οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης, οι οποίες κατατάσσονται σε θερμοσκληρυνόμενες (Resole) και σε θερμοπλαστικές (Novolac). Οι ρητίνες τύπου Novolac που θα χρησιμοποιηθούν εμφανίζουν λόγο φορμαλδεΰδης προς φαινόλη μικρότερο της μονάδας και σχηματίζοντας στερεά προϊόντα, στα οποία προστίθεται διαλύτης. Συχνά χρησιμοποιούνται συνδυαστικά με γραφίτη, ο οποίος εξασφαλίζει μικρότερη φθορά και μειώνει τη συρρίκνωση κατά την έψηση [4]. Η κοκκομετρία των πρώτων υλών επηρεάζει το μέτρο ελαστικότητας, την πυκνότητα και το πορώδες [5]. Λεπτόκοκκη πρώτη ύλη αντιστοιχεί σε χαμηλό πορώδες, υψηλή πυκνότητα, μειωμένο ρυθμό απότριψης [6] και αυξημένη σκληρότητα. Αναφέρεται επίσης [7] ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό των χοντρόκοκκων υλικών τόσο μικρότερη είναι η αντοχή σε απότριψη, η οποία οφείλεται τόσο σε θραύση στα όρια των κόκκων όσο και κατά μήκος αυτών.

Παρά την εκτεταμένη έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί [8-10] στον τομέα των αλουμινούχων πυρίμαχων δεν έχει πραγματοποιηθεί επαρκώς συσχέτιση των τελικών ιδιοτήτων των υλικών με τις αρχικές συνθήκες παρασκευής τους. Ο Perepelitsyn [11] στην εργασία του παρουσίασε μία θεωρητική μόνο εκτίμηση της αντοχής σε απότριψη για ορισμένα οξείδια, συμπεριλαμβανομένου του Al_2O_3 , με βάση την ενέργεια Gibbs. Εξάιρεση αποτελεί η εργασία που αναφέρεται σε πρωτοβάθμια μοντέλα συσχέτισης της αντοχής σε εκτριβή ως συνάρτηση του μέτρου ελαστικότητας, της αντοχής σε θραύση και του πορώδους [12]. Η αντοχή σε απότριψη αυξάνεται με αύξηση του πορώδους, ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογη της αντοχής σε θραύση και του μέτρου ελαστικότητας.

Η χρήση μη καταστροφικών μεθόδων ανάλυσης, όπως η χρήση υπέρηχων, παρέχει πληροφορίες σχετικές με τη μικροδομή, τις φυσικές και τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Συγκεκριμένα, η ταχύτητα διάδοσης των υπέρηχων στα πυρίμαχα υλικά συνδέεται με την πυκνότητα και τις ελαστικές σταθερές, ενώ η εξασθένιση του σήματος εξαρτάται από τα ελαττώματα στη μικροδομή και στο κρυσταλλικό πλέγμα. Γνωρίζοντας τα δύο προαναφερθέντα μεγέθη μπορούν να προκύψουν ποσοτικές μετρήσεις της σκληρότητας, η οποία απεικονίζει την αντίσταση του υλικού σε τοπική διείσδυση [13,14]. Όταν η μέθοδος των υπέρηχων χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης προκύπτουν συμπεράσματα για τη σύσταση και την κοκκομετρία των πρώτων υλών [15].

Στα πυρίμαχα υλικά τόσο το φαινόμενο όσο και το ολικό πορώδες συνδέεται άμεσα με τις ιδιότητες του υλικού. Μικρό πορώδες αντιστοιχεί σε μεγάλη πυκνότητα και αντίστροφα [2]. Όμως πολύ χαμηλές τιμές πορώδους παρόλο που αυξάνουν τη σκληρότητα μειώνουν την αντοχή σε θραύση κι έτσι απαιτείται η εύρεση της οριακής τιμής. Το πορώδες καθορίζεται από την κοκκομετρία των πρώτων υλών και από την πίεση μορφοποίησης. Στην περίπτωση των μονωτικών πυρίμαχων [16,17] απαιτείται υψηλό πορώδες για επίτευξη χαμηλής αγωγιμότητας, που οδηγεί σε προϊόντα χαμηλής πυκνότητας, μεγάλου όγκου και μικρού βάρους.

Μελέτες [1,18,19] έχουν δείξει ότι η αντοχή σε θραύση εν ψυχρώ αποτελεί βασικό μέγεθος που χαρακτηρίζει το χρόνο ζωής των πυρίμαχων και αναφέρεται μαζί με το πορώδες, την πυκνότητα και την περιεκτικότητα σε αλούμινα, από τα οποία επηρεάζεται. Η αντοχή σε θραύση εν ψυχρώ αυξάνεται κατά την έψηση καθώς σχηματίζεται ο κεραμικός δεσμός. Συγκεκριμένα, τα βωξίτικα πυρίμαχα τα οποία θα εξετασθούν έχει αποδειχθεί [18] ότι εμφανίζουν υψηλή αντοχή σε θραύση σε σχέση με εκείνα που παρασκευάζονται από μείγμα αλουμινούχων υλικών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρουσία προσμίξεων στον βωξίτη, οι οποίες αυξάνουν την υγρή φάση κατά την πυροσυσσωμάτωση και μειώνουν το πορώδες, με αποτέλεσμα τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων.

Από τις παραπάνω αναφορές προκύπτει η τάση που χαρακτηρίζει τη μεταβολή των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων των πυρίμαχων υλικών. Κρίνεται όμως απαραίτητη η ανάπτυξη γενικευμένων

μαθηματικών προτύπων των τελικών ιδιοτήτων, για την πρόβλεψή τους από τις συνθήκες παραγωγής και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών, καθώς και για τη μεταξύ τους συσχέτιση.

Χρονοδιάγραμμα Κυρίων Φάσεων Διατριβής

- Φάση I: Βιβλιογραφική ανασκόπηση
 Φάση II: Πειραματικός σχεδιασμός παρασκευής δοκιμίων
 α. Σχεδιασμός παραγωγικής διαδικασίας και δοκιμαστικές λειτουργίες
 β. Χρήση θερμικών μεθόδων ανάλυσης (XRD, TG, DSC) για τη μελέτη των θερμικών μεταβολών
 β. Παρασκευή και έψηση δοκιμίων
 Φάση III: Πειραματικός σχεδιασμός μέτρησης ιδιοτήτων
 α. Μέτρηση δομικών ιδιοτήτων (πυκνότητα και πορώδες)
 β. Μηχανικές δοκιμές (σκληρότητα, αντοχή σε θραύση και σε εκτριβή)
 Φάση IV: Επεξεργασία πειραματικών μετρήσεων και ανάπτυξη γενικευμένων μαθηματικών προτύπων
 Φάση V: Συγγραφή διατριβής

ΦΑΣΗ/ ΕΤΟΣ	1			2			3			4		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
I	[Bar]											
II α	[Bar]											
II β	[Bar]											
II γ	[Bar]											
III α	[Bar]											
III β	[Bar]											
IV	[Bar]											
V	[Bar]											

Αποτελέσματα Ολοκληρωμένων Φάσεων - Πρόοδος Προηγούμενου Έτους

Μετά από εκτεταμένη ανασκόπηση της βιβλιογραφίας έγινε ο πειραματικός σχεδιασμός και επιλέχθηκαν οι μεταβλητές που θα μελετηθούν λόγω της ιδιαίτερης σημασίας τους για την αύξηση του χρόνου ζωής των πυρίμαχων υλικών. Ως αργιλικές πρώτες ύλες επιλέχθηκαν ο βωξίτης και το βωξιτικό σαμμότ, ενώ ως υγρά συνδετικά υλικά το νερό και φαινολική ρητίνη. Το νερό χρησιμοποιείται συνδυαστικά με έναν αλουμινούχο συνδέτη, ενώ η ρητίνη με γραφίτη. Παράλληλα, η βιβλιογραφική ανασκόπηση οδήγησε στη δημιουργία βάσης δεδομένων, η οποία αναμένεται να αναρτηθεί στο 6^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής.

Επίσης, κατά τη διάρκεια του πρώτου έτους αναβαθμίστηκε ο εργαστηριακός εξοπλισμός για να υποστηριχθεί η διεξαγωγή των πειραμάτων. Ο σχεδιασμός της πειραματικής διαδικασίας είναι ο ακόλουθος. Καταρχάς τα υλικά αποκτούν την απαραίτητη κοκκομετρία με χρήση εργαστηριακού σφαιρόμυλου που διαθέτει το ημιβιομηχανικό εργαστήριο της σχολής. Η ανάμιξη θα πραγματοποιηθεί σε αναδευτήρα του εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών. Το εργαστήριο εξοπλίστηκε με εργαστηριακό καλούπι και φούρνο Nüve μέγιστης θερμοκρασίας έψησης 1200°C, που διαθέτει κυμαινόμενο ρυθμό θέρμανσης. Η μορφοποίηση των δειγμάτων θα πραγματοποιηθεί σε υδραυλική

χειροκίνητη πρέσσα. Μετά την παρασκευή των δοκιμίων η μέτρηση των δομικών ιδιοτήτων θα πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών, ενώ οι μηχανικές δοκιμές θα πραγματοποιηθούν σε συνεργασία με το τμήμα Αντοχής Υλικών της σχολής Πολιτικών Μηχανικών.

Στην παρούσα φάση πραγματοποιείται προετοιμασία των πρώτων υλών, ώστε να αποκτήσουν την επιθυμητή κοκκομετρία. Παράλληλα θερμικές μέθοδοι ανάλυσης χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της θερμικής κατεργασίας που θα ακολουθήσει και θα συμβάλλουν σημαντικά στη διευκρίνιση των μεταβολών που θα πραγματοποιηθούν τόσο στα οργανικά όσο και στα ανόργανα συστατικά των δειγμάτων κατά την έψηση [20,21].

Στις επόμενες φάσεις, μεγάλη σειρά δοκιμίων θα παρασκευασθεί με χρήση διαφορετικής πρώτης ύλης, υγρού συνδετικού υλικού και κοκκομετρίας. Θα ακολουθήσει η θερμική κατεργασία σε διάφορες τελικές θερμοκρασίες έψησης και με διαφορετικούς ρυθμούς έψησης ανάλογα με την πρώτη ύλη [1,3,4], ενώ η ψύξη θα πραγματοποιηθεί κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες [22]. Οι ιδιότητες δομής που θα μελετηθούν είναι το πορώδες και η πυκνότητα των δοκιμίων μετά από την έψηση και η μικροδομή με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Οι μηχανικές ιδιότητες που θα εξετασθούν είναι η ολική σκληρότητα με χρήση υπέρηχων και η αντοχή σε θραύση εν ψυχρώ και σε εκτριβή.

Βιβλιογραφία

1. Κοντόπουλος Α., «Εισαγωγή στα πυρίμαχα υλικά», Αθήνα, 236-255,1983.
2. Dolgikh S.G., Karlit A.K., Kakhmurov A.V., Refract. Ind. Ceram., **34**:116(1993).
3. Sham P.I., Nagorny S.A., Kirsanova E.A., Nagorny A.P., Refract. Ind. Ceram., **33**:397(1992).
4. Καγιάρας Ε., «Επίδραση ρητινών και βελτιωτικών προσμίξεων στη μικροδομή και τις ιδιότητες των πυρίμαχων αλούμινας – άνθρακα», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 1993.
5. Chaim R., Hefetz M., J. Mater. Sci., **39**:3057(2004).
6. Davidge, R.W., Riley F.L., Wear., **186-187**: 45(1995).
7. Cho S.J., Hockey B.J., Lawn B.R., Bennison S.J., J. Am. Ceram. Soc., **72**:1249(1989).
8. Schmitt N., Burr A., Berthaud Y., Poirier J., Mech. Mater., **34**:725(2002).
9. Caballero A., Requena J., S. de Aza, Ceram. Int., **12**:155(1986).
10. Perepelitsyn V.A., Kormina I.V., Karpets P.A., Refract. Ind. Ceram., **46**:352(2005).
11. Perepelitsyn V.A., Sivash V.G., Refract. Ind. Ceram., **44**:165(2003).
12. Koksharov V.D., Vyaznikova T.A., Bron V.A., Alekseev V.V., **19**:309(1978).
13. Carreon H., Ruiz A., Zarate J., Barrera G., 16th World Conference on Non-Destructive Technics, Montreal, Canada, 2004.
14. Basu D., Mukherjee S., Phani K.K., J. Mater. Sci., **31**:1021(1996).
15. Bridge B., Round R., Green A., J. Mater. Sci., **26**:2397(1991).
16. Degtyareva, É.V., Sandutsa T.M., Pisareva N.V., Refract. Ind. Ceram., **28**:475(1987).
17. Kozdoba V.I., Pilipchatin, L. D., Bauman, E. M., Shubin, V. I., Shabanov, V. I., Sergeeva, V. M., Gritsaenko, L. V., Ryabov, A. I., Povarova, R. S., Kozdoba, I. I., Melikhov, V. P., Batrakov, V. I., Refract. Ind. Ceram., **26**:207 (1985).
18. Kainarskii I.S., Refract. Ind. Ceram., **19**:503(1978).
19. Zawrah M.F., Ceram. Int., **33**:751(2007).
20. Emmerich W.D., Janoschek J., Kaiserberger E., J. Therm. Anal., **35**:1067(1989).
21. Klopogge J.T., Ruan H.D., Frost R.L., J. Mater. Sci., **37**:1121(2002).
22. Pitak N.V., Fedoruk R.M., Khmelenko T.P., Zhukova Z.D., Korobka L.A., Refract. Ind. Ceram., **23**:122(1982).