



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ**

# **ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΑΥΤΟΠΡΟΩΘΟΥΜΕΝΗΣ ΚΑΥΣΗΣ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ (S.H.S)**

---

*ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ*

**ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΣ ΛΕΩΝΙΔΑΣ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

---

.....

*Λεωνίδας Ζαφειρόπουλος*

Μηχανολόγος Μηχανικός Ε.Μ.Π.

.....

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια των προπτυχιακών σπουδών μου στη σχολή των Μηχανολόγων Μηχανικών στον Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου προς τον Καθηγητή κ. Δ. Μανωλάκο για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου αναθέτοντάς μου τη μελέτη και τη διεκπεραίωση της διπλωματικής αυτής εργασίας, αλλά και για την πολύτιμη και ουσιαστική συμβολή τους καθόλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Γεώργιο Κούζιλο για την καθοδήγηση και την άμεση βοήθειά του, καθώς και την παροχή επιστημονικού υλικού απαραίτητου για τη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Αθήνα, Οκτώβριος 2010

Λεωνίδα Ζαφειρόπουλος

Μηχανολόγος Μηχανικός Ε.Μ.Π.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>3</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>4</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ</b> .....	<b>5</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</b> .....	<b>10</b>
1.1. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ .....	10
1.2. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ .....	12
1.3. ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ .....	13
1.4. ΝΕΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ.....	15
1.5. ΑΤΟΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ .....	17
1.5.1 ΙΟΝΤΙΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ .....	17
1.5.2 ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ.....	17
1.5.3 ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ .....	17
1.5.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ ΔΕΣΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ .....	18
1.5.5 ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ.....	18
1.5.6 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	18
1.5.7 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	21
1.6. ΧΗΜΕΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ .....	23
1.6.1 Η ΑΤΟΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΤΟΥ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ .....	23
1.6.2 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΑΣ ΠΙΕΣΗΣ, ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΜΙΑΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ, ΛΟΓΩ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΗΣ.....	24
1.6.3 ΑΣΘΕΝΕΙΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ VAN DER WAALS ΠΡΟΚΑΛΟΥΝ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΜΟΡΙΩΝ ΥΓΡΩΝ Ή ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΑΠΟ ΣΤΕΡΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ .....	24
1.6.4 Η ΔΙΑΒΡΟΧΗ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΠΡΟΚΑΛΕΣΕΙ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΜΕΤΑΞΥ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΥΓΡΟΥ .....	25
1.6.5 ΑΣΘΕΝΕΙΣ ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΠΡΟΚΑΛΟΥΝ ΠΡΟΣΚΟΛΛΗΣΗ ΜΟΡΙΩΝ ΣΕ ΜΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΚΑΙ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΜΙΚΡΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	26
1.7. ΠΥΡΙΤΙΚΑ .....	27
1.7.1 ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΚΕΚΡΙΜΕΝΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ.....	27
1.7.2 ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΜΕΓΑΛΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΑΝΙΟΝΤΩΝ.....	28
1.7.3 ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΑ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΑ ΔΙΚΤΥΩΤΑ ΠΥΡΙΤΙΚΑ.....	30

---

---

1.8.	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	32
1.8.1	ΜΑΖΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΜΙΞΗ .....	32
1.8.2	ΘΡΑΥΣΗ ΚΑΙ ΑΛΕΣΗ .....	32
1.8.3	ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ .....	33
1.8.4	ΞΗΡΑΝΣΗ .....	34
1.8.5	ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΨΗΣΗΣ.....	36
1.8.6	ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΚΑΙ ΜΕΓΕΝΘΥΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ .....	37
1.8.7	ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ.....	38
1.8.8	ΕΙΔΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ.....	40
1.9.	ΚΥΡΙΟΙ ΡΥΠΟΙ ΤΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ.....	42
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....</b>	<b>44</b>
2.1.	ΓΕΝΙΚΑ .....	44
2.2.	ΣΙΔΗΡΟΣ .....	45
2.2.1	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ.....	45
2.2.2	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ .....	46
2.2.3	ΙΣΟΤΟΠΑ .....	46
2.3.	ΧΑΛΚΟΣ.....	47
2.3.1	ΙΣΤΟΡΙΑ.....	47
2.3.2	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ .....	47
2.3.3	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ.....	47
2.3.4	ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	48
2.3.5	ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	48
2.3.6	ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ.....	48
2.3.7	ΧΡΗΣΕΙΣ.....	49
2.3.8	ΚΡΑΜΑΤΑ .....	50
2.4.	ΑΡΓΙΛΙΟ .....	51
2.4.1	ΙΣΤΟΡΙΑ.....	51
2.4.2	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	52
2.4.3	ΧΡΗΣΕΙΣ.....	52
2.4.4	ΠΑΡΑΓΩΓΗ.....	53
2.4.5	ΙΣΟΤΟΠΑ .....	54
2.4.6	ΧΗΜΕΙΑ .....	54
2.5.	ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ .....	55

---

2.5.1	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ.....	55
2.5.2	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ.....	55
2.5.3	ΙΣΟΤΟΠΑ.....	56
2.5.4	ΒΙΟΛΟΓΙΑ.....	56
2.5.5	ΧΡΗΣΕΙΣ.....	58
2.5.6	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	59
2.6.	ΤΙΤΑΝΙΟ.....	60
2.6.1	ΙΣΤΟΡΙΑ.....	61
2.6.2	ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ.....	64
2.6.3	ΙΣΟΤΟΠΑ.....	65
2.7.	ΜΑΓΝΗΣΙΟ.....	66
2.7.1	ΙΣΤΟΡΙΑ.....	67
2.7.2	ΙΣΟΤΟΠΑ.....	67
2.7.3	ΠΑΡΑΓΩΓΗ.....	67
2.7.4	ΑΞΙΟΣΗΜΕΙΩΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ.....	69
2.7.5	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	70
2.7.6	ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ.....	73
2.8.	ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	74
2.8.1	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ 74	
2.8.2	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΥΜΠΑΓΟΥΣ ΥΛΙΚΟΥ.....	75
2.8.3	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΜΟΡΦΩΣΗΣ ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΕΛΑΣΜΑΤΟΣ.....	78
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....</b>		<b>80</b>
3.1.	ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ.....	80
3.1.1	ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....	81
3.1.2	ΜΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....	82
3.1.3	ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΣΕ ΦΟΡΕΙΣ.....	83
3.1.4	ΟΙ ΣΠΙΝΕΛΙΟΙ.....	84
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕ ΑΥΤΟΠΡΟΩΘΟΥ-ΜΕΝΗ ΚΑΥΣΗ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ (SHS).....</b>		<b>87</b>
4.1.	ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ.....	87
4.2.	ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	89
4.3.	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ SHS-ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ.....	91
4.4.	ΑΡΧΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ SHS.....	92

4.4.1	ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ .....	92
4.4.2	ΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ .....	92
4.5.	Η ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ SHS ΚΑΙ Ο ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΥΤΗΣ .....	93
4.5.1	Η ΚΑΥΣΗ ΣΤΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ SHS .....	93
4.5.2	ΕΝΑΡΞΗ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ .....	93
4.5.3	ΤΡΟΠΟΙ ΠΡΟΩΘΗΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ .....	93
4.5.4	ΘΕΡΜΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΥΣΗΣ .....	94
4.5.5	ΜΕΤΩΠΟ, ΚΥΜΑ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ .....	94
4.5.6	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	94
4.5.7	ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ SHS .....	95
4.6.	ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ ΤΟΥ ΚΥΜΑΤΟΣ ΚΑΥΣΗΣ .....	97
4.7.	ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕ ΚΑΥΣΗ .....	98
4.8.	ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕ ΚΑΥΣΗ .....	105
4.8.1	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....	105
4.8.2	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....	107
4.8.3	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΝΑΥΣΗΣ .....	109
4.8.4	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ .....	111
4.8.5	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕ ΚΑΥΣΗ 112	
4.9.	ΠΡΟΪΟΝΤΑ .....	113
4.9.1	ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΔΟΜΗ .....	113
4.9.2	ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ .....	113
4.9.3	ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ .....	113
4.9.4	ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ .....	113
4.10.	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ SHS .....	115
4.11.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ SHS .....	116
4.11.1	ΠΡΟΪΟΝΤΑ SHS .....	116
4.11.2	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ SHS .....	116
4.11.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ .....	116
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ SHS .....</b>		<b>118</b>
5.1.	ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΚΑΙ ΦΟΡΕΙΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ SHS .....	118
5.2.	ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΦΟΡΕΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ SHS .....	119



---

5.3.	ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ SHS ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΦΟΡΕΩΝ.....	121
5.4.	ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ SHS ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ.....	123
5.4.1	ΨΕΥΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....	123
5.4.2	ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....	123
5.4.3	ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	123
5.5.	ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ SHS ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ.....	125
5.6.	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ SHS ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ.....	126
5.6.1	ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ.....	126
5.6.2	Ο ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΣ ΔΙΜΕΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ.....	129
5.7.	Η ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ - ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ.....	132
5.7.1	ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	132
5.7.2	ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	133
5.7.3	ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO ΜΕ SHS ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....	137
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>		<b>141</b>

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

### 1.1. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Η ιστορία της τεχνολογίας των κεραμικών είναι ενδιαφέρουσα, διότι και οι διεργασίες επεξεργασίας των κεραμικών, που αναπτύχθηκαν την αρχαία εποχή και αφορούσαν υλικά, που συναντώνται στη φύση και οι πιο σύνθετες διεργασίες, που αναπτύχθηκαν πρόσφατα και αφορούν σύνθετα υλικά, χρησιμοποιούνται ευρέως και σήμερα.

Η χειρωνακτική ανάμιξη των υλικών, η μορφοποίηση των κεραμικών υλικών με το χέρι και η διακόσμηση κεραμικών υλικών, χρονολογείται από το 5000 π.Χ. Η πρώτη μηχανή μορφοποίησης κεραμικών, η οποία είναι ο τροχός του κεραμοποιού έχει αποδειχθεί ότι χρησιμοποιούνταν πριν από το 3500 π.Χ, ενώ αργότερα αναπτύχθηκε η μέθοδος συμπίεσης των υλικών σε προθερμασμένα καλούπια και στη συνέχεια έψηση αυτών σε κλειστό κλίβανο.

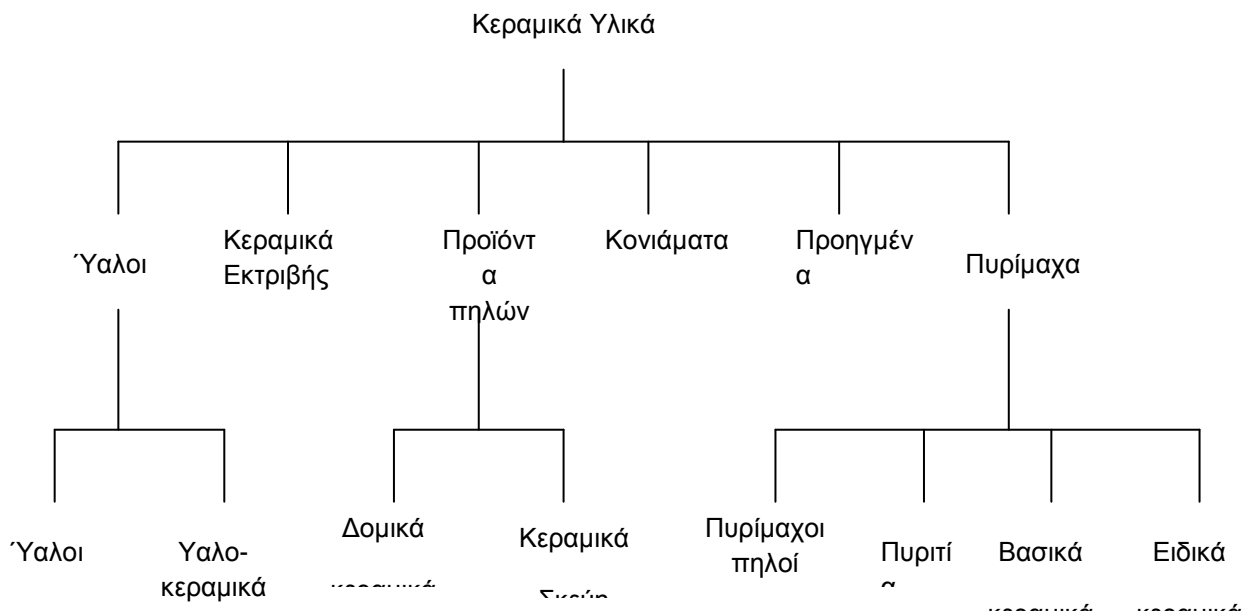
Το πιο σημαντικό επίτευγμα, νωρίς στην χριστιανική εποχή, ήταν η παραγωγή στην Κίνα μίας καθαρής λευκής πορσελάνης, υψηλής διαφάνειας. Στην δύση η αντιγραφή του επιτεύγματος της Κίνας καθυστέρησε ως το 1708, όπου οι Bottger και Von Tschirnhaus ανακάλυψαν ότι με έψηση υλικού που περιέχει θερμοάντοχο πηλό μπορεί να παραχθεί πορσελάνη υψηλής ποιότητας.

Η χρήση του ατμού το 19<sup>ο</sup> αιώνα οδήγησε στη μηχανοποίηση της ανάμιξης των πρώτων υλών, της συμπίεσης και της άλεσης αυτών. Προς το τέλος του αιώνα, με τη χρήση της οπτικής μικροσκοπίας, ταυτοποιήθηκαν διαφορετικές φάσεις της πυριτίας και καρβίδιο του πυριτίου συντέθηκε σε ηλεκτρικό κλίβανο, ενώ αναπτύχθηκαν πυρομετρικοί κώνοι για τον έλεγχο της έψησης.

Στο πρώτο μισό του 20<sup>ου</sup> αιώνα οι τεχνικές ανάλυσης με τη χρήση ακτίνων Χ αναπτύχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση της ατομικής δομής των κρυστάλλων και αργότερα η ηλεκτρονική μικροσκοπία βρήκε εφαρμογή στην μελέτη της μικροδομής πέρα από τα όρια της οπτικής. Τα συστήματα υλικών εξευγενίστηκαν και ειδικά υλικά αναπτύχθηκαν, συνετέθησαν και μορφοποιήθηκαν σε προϊόντα ακόμη και για ηλεκτρική χρήση. Επεξεργασμένες οργανικές ενώσεις αρχίζουν να προστίθενται για την βελτίωση της συμπεριφοράς κατά την επεξεργασία, ενώ η βιομηχανική παραγωγή μηχανοποιείται και ορισμένα στάδια αυτής αυτοματοποιούνται. Παράλληλα, θερμοστοιχεία χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας, κατά την έψηση.

Στο δεύτερο μισό του 20<sup>ου</sup> αιώνα, έγιναν μεγάλα βήματα μπροστά όσον αφορά την σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και την παραγωγή κεραμικών υλικών. Η ηλεκτρονική

μικροσκοπία σάρωσης (SEM), χρησιμοποιείται στην μελέτη της μικροδομής στον ποιοτικό έλεγχο στις βιομηχανίες. Διάφορες ενόργανες τεχνικές αναπτύχθηκαν για χημικές αναλύσεις μάζας με συγκεντρώσεις 1 μέρος στο εκατομμυριοστό (ppm) και επιφανειακές συγκεντρώσεις της τάξης των λίγων ατομικών στρωμάτων, όσον αφορά το πάχος. Η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων εξακριβώνεται μέσα σε λίγα λεπτά, ακόμη και για μεγέθη μικρότερα του 0,1 μm. Οι μηχανές ελέγχου και παραγωγής εξελίσσονται περισσότερο. Οι Η/Υ εισάγονται στη βιομηχανία και παρακολουθούν και απεικονίζουν τον χειρισμό του πρωτογενούς υλικού, την μεταποιητική διαδικασία και την έψηση. Στο σχήμα 1.1 φαίνεται η ταξινόμηση των κεραμικών υλικών.



**Σχήμα 1.1** Ταξινόμηση κεραμικών υλικών

## 1.2. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

*Κεραμικό υλικό* είναι κάθε ανόργανο μη μεταλλικό υλικό, το οποίο έχει υποστεί θερμικήκατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες (>1000 °C) είτε κατά το στάδιο της επεξεργασίας του είτε κατά το στάδιο της εφαρμογής του

Η παραγωγή ενός προϊόντος στηρίζεται σε παράγοντες που σχετίζονται με το υλικό και σε άλλους που δεν σχετίζονται με αυτό, όπως η οικονομία της αγοράς, η απόκριση του καταναλωτή, η ποιότητα του υλικού ή η παραγωγικότητα της βιομηχανίας. Η παραγωγή των κεραμικών αποτελεί συνδυασμό και αλληλεπίδραση των πρώτων υλών, τεχνολογικών διεργασιών, ανθρώπων και οικονομικών επενδύσεων. Οι διευθυντές διαχείρισης της παραγωγής ασχολούνται με όλες αυτές τις παραμέτρους. Οι μηχανικοί παραγωγής, σχεδιασμού διεργασιών και οι μηχανικοί που ειδικεύονται σε κεραμικά πρέπει να έχουν την απαραίτητη τεχνογνωσία της εφαρμοσμένης επιστήμης και της βιομηχανίας των κεραμικών.

Η επεξεργασία των κεραμικών ξεκινά συνήθως με ένα ή περισσότερα κεραμικά υλικά, ένα ή περισσότερα υγρά και ένα ή περισσότερα πρόσθετα, που ονομάζονται βοηθήματα επεξεργασίας. Τα αρχικά υλικά ή το σύστημα αυτών μετά την ανάμιξη, μπορεί να ωφεληθεί ως προς τις φυσικοχημικές του ιδιότητες με τη χρήση διεργασιών όπως η θραύση, η άλεση, η πλύση, η χημική διάλυση, ο μαγνητικός διαχωρισμός, η ανάμιξη, η απαέρωση, το φιλτράρισμα και η ξήρανση. Η τεχνική μορφοποίησης εξαρτάται από την συνεκτικότητα του συστήματος και από αυτή θα παραχθεί ένα συγκεκριμένου σχήματος υλικό, πριν την έψηση, με ιδιαίτερη σύσταση και μικροδομή. Η ξήρανση απομακρύνει τα υγρά επεξεργασίας. Ακολουθούν πρόσθετες διεργασίες, όπως λείανση, καθαρισμός της επιφάνειας, προσθήκη γλάσσου και στην συνέχεια πυροσυσσωμάτωση.

### 1.3. ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

Μέχρι το πρώτο μισό του 20<sup>ου</sup> αιώνα, οι μηχανικοί παραγωγής στηρίζονταν στη διαίσθησή τους και σε εμπειρικές παρατηρήσεις, για τον καλύτερο σχεδιασμό και έλεγχο της παραγωγής. Τα νέα προϊόντα θεωρούνταν ανακαλύψεις και όχι καρπός της συστηματικής έρευνας και της εξέλιξης. Τα συστήματα των υλικών ήταν πολύπλοκα και οι εργαστηριακοί έλεγχοι ήταν δύσκολοι και χρονοβόροι. Τα περιθώρια, λοιπόν, για την βελτίωση της απόδοσης και της αξιοπιστίας των προϊόντων ήταν πολύ μεγάλα.

Η χρήση νέων υλικών γίνονταν, αυτήν την περίοδο, με την επεξεργασία των υλικών και καθώς αυτά περνούσαν από την παραγωγική διαδικασία, με βάση ορισμένες επιφανειακές βασικές παραμέτρους όπως η σύσταση του μίγματος, ο χρόνος άλεσης και η πίεση συμπίεσης και συσχετίζοντας αυτές τις παραμέτρους με την αντοχή των υλικών, την διηλεκτρική σταθερά και την θερμική αγωγιμότητα, κρίνονταν αν το υλικό ήταν κατάλληλο προς χρήση. Οι εμπειρικοί αυτοί συσχετισμοί δεν μπορούσαν όμως να οδηγήσουν στην επιστημονική κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την μορφοποίηση και την επεξεργασία, γιατί ήταν μικρή η πιθανότητα κάποιος από τους συνδυασμούς υλικών να οδηγήσει στο επιθυμητό αποτέλεσμα, λόγω του άπειρου πλήθους των πιθανών συνδυασμών.

Αν θεωρήσουμε την τεχνολογία επεξεργασίας των κεραμικών ως επιστήμη μπορούμε να πούμε ότι αποτελεί μία αλληλουχία διαδικασιών που μεταβάλλει σκόπιμα και συστηματικά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες της δομής και τα χαρακτηριστικά του συστήματος. Οι στόχοι της επιστήμης των κεραμικών είναι η αναγνώριση των σημαντικών χαρακτηριστικών του συστήματος και η κατανόηση των επιπτώσεων των μεταβλητών της επεξεργασίας στην εξέλιξη αυτών των χαρακτηριστικών. Ο στόχος της μηχανικής διεργασιών είναι η σκόπιμη μεταβολή των χαρακτηριστικών του συστήματος για την βελτίωση της ποιότητας του προϊόντος. Σημαντικός παράγοντας, επίσης, για τον έλεγχο των χαρακτηριστικών είναι η χημική ταυτοποίηση των πρώτων υλών, καθώς και του συστήματος στα διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας.

Οι πρώτες ύλες σήμερα έχουν πολύ πιο απλή σύσταση. Τα σύγχρονα όργανα για την ανάλυση κεραμικών υλικών και συστημάτων είναι αυτοματοποιημένα, πιο ακριβή και τα ποσοτικά και ποιοτικά δεδομένα είναι πολύ εύκολο να συγκεντρωθούν και να αποτυπωθούν. Τα συστήματα διαχείρισης πρώτων υλών, είναι πλέον κλειστά και ελέγχονται από Η/Υ με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η ακρίβεια, η λειτουργικότητα, η υγιεινή και η ασφάλεια, κατά την επεξεργασία και την ανάμιξη των πρώτων υλών. Η πίεση και η θερμοκρασία επεξεργασίας των κεραμικών παρακολουθούνται και ελέγχονται με μεγαλύτερη ακρίβεια, ενώ υλικά με αντοχή στη φθορά χρησιμοποιούνται σε κρίσιμα σημεία για την μείωση των αναγκών συντήρησης και των κινδύνων επιμόλυνσης. Παράλληλα, πραγματοποιείται σε

πρώτο χρόνο παρακολούθηση των διαφόρων σταδίων επεξεργασίας της παραγωγικής διαδικασίας.

Οι αρχές της επιστήμης των διεργασιών μπορούν να δώσουν απαντήσεις στην συμπεριφορά των υλικών και των φαινομένων, να οδηγήσουν στην εύρεση νέων διαδικασιών για την μεταβολή και τον έλεγχο των υλικών και της επεξεργασίας που υφίστανται και να αυξήσουν την παραγωγικότητα των βιομηχανιών.

#### 1.4. ΝΕΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ

Τα τελευταία 20 χρόνια έχουν αναπτυχθεί νέα κεραμικά υλικά ειδικού ενδιαφέροντος και με ξεχωριστές ιδιότητες. Τα κεραμικά αυτά παρουσιάζουν υψηλή θερμική ανθεκτικότητα, ξεχωριστές μηχανικές ιδιότητες και ειδικές ηλεκτρικές ιδιότητες.

Τα κεραμικά καθαρών οξειδίων παράγονται, σε υψηλή ομοιομορφία και με ξεχωριστές ιδιότητες, με εφαρμογές που απαιτούν ειδικά χαρακτηριστικά ηλεκτρικής συμπεριφοράς και ανθεκτικότητας στη χρήση. Τα πιο κοινά οξείδια αυτής της κατηγορίας είναι η ζirkονία, η βηρρυλία, ο φορστερίτης κ.α.

Τα πυρηνικά καύσιμα που βασίζονται στο διοξείδιο του ουρανίου χρησιμοποιούνται ευρέως. Αυτό το υλικό έχει την ξεχωριστή ικανότητα να διατηρεί τις ιδιότητες του ακόμη και μετά από μακρά χρήση του ως καύσιμο υλικό σε πυρηνικούς αντιδραστήρες.

Ηλεκτροπτικά κεραμικά παρέχουν το μέσο μέσω του οποίου η ηλεκτρική πληροφορία μετατρέπεται σε οπτική ή οι οπτικές λειτουργίες εκτελούνται υπό την προσταγή ενός ηλεκτρικού σήματος.

Μαγνητικά κεραμικά έχουν αναπτυχθεί σε μεγάλη ποικιλία συνθέσεων και εφαρμογών. Αποτελούν τη βάση μαγνητικών μονάδων μνήμης σε μεγάλους υπολογιστές. Οι ξεχωριστές ηλεκτρικές τους ιδιότητες βρίσκουν εφαρμογή στην ηλεκτρονική μικροκυμάτων υψηλής συχνότητας.

Κεραμικά νιρίλια αναπτύσσονται για ειδικές εφαρμογές με ασυνήθιστα καλές ιδιότητες.

Επικαλύψεις για αλουμίνιο έχουν επίσης αναπτυχθεί και αποτελούν σημαντικό κομμάτι της αρχιτεκτονικής βιομηχανίας.

Σύνθετα υλικά μετάλλου - κεραμικού παρασκευάζονται για τη βιομηχανία παρασκευής εργαλείων και διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλά σημεία τήξης. Κύριοι εκφραστές αυτής της ομάδας είναι καρβίδια ενωμένα με μέταλλα και μίγματα κράματος χρωμίου με οξείδιο του αργιλίου.

Κεραμικά καρβίδια, π.χ. καρβίδιο του πυριτίου και του βορίου, παρασκευάζονται και χρησιμοποιούνται ως στιλβωτικά υλικά.

Κεραμικά βορίδια που αναπτύχθηκαν παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και αντίσταση στην οξείδωση.

Μοριακά κόσκινα με παρόμοιες ιδιότητες με τους φυσικούς ζεόλιθους, παρασκευάζονται με έλεγχο της δομής, έτσι ώστε η πλεγματική απόσταση, η οποία είναι σχετικά υψηλή σε αυτές τις δομές, να χρησιμοποιηθεί ως μέσο διαχωρισμού χημικών ειδών διαφορετικού μοριακού μεγέθους.

Τα υαλοκεραμικά είναι μια νέα ομάδα υλικών που βασίζεται στην παραγωγή κεραμικών με σχηματισμό ύαλου, πυρηνογένεση και κρυστάλλωση, για το σχηματισμό κρυσταλλικού κεραμικού υλικού.

Πολυκρυσταλλικά οξείδια, χωρίς πορώδες δημιουργήθηκαν και βασίζονται στην αλουμίνα, τη μαγνησία και άλλες ενώσεις.



## 1.5. ΑΤΟΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ

Οι δεσμοί ανάμεσα σε άτομα στερεών είναι όμοιοι με τους δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ των κοινών ατόμων, με το πρόσθετο χαρακτηριστικό ότι πολύπλοκες μονάδες ενώνονται στα κρυσταλλικά στερεά, με συγκεκριμένη περιοδικότητα, που ελαχιστοποιεί τις ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις και επιτρέπει στα στερεά να σχηματίζονται δεσμοί με ευνοϊκούς ενεργειακούς όρους (γωνίες και αποστάσεις). Για τα μόρια, όμως, οι ενδιάμεσες περιπτώσεις είναι συχνές. Το κυριότερο χαρακτηριστικό που καθορίζει την ενέργεια και τον τύπο του δεσμού είναι η κατανομή των ηλεκτρονίων γύρω από τα άτομα και τα μόρια.

### 1.5.1 ΙΟΝΤΙΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

Στους ιοντικούς κρυστάλλους η κατανομή των ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων είναι παρόμοια με αυτή που εμφανίζεται στους μεμονωμένους ιοντικούς δεσμούς. Σε ένα κρύσταλλο, όμως, κάθε θετικό ιόν περιβάλλεται, από διάφορα αρνητικά ιόντα και κάθε αρνητικό ιόν, από διάφορα θετικά ιόντα. Στη δομή του χλωριούχου νατρίου, κάθε ιόν περιβάλλεται από έξι ιόντα αντίθετου φορτίου.

### 1.5.2 ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

Κάθε ένας δεσμός σε ομοιοπολικό κρύσταλλο είναι παρόμοιος με το δεσμό μεταξύ ατόμων υδρογόνου. Ένα ζεύγος ηλεκτρονίων εντοπίζεται στο κενό ανάμεσα στα άτομα. Οι ομοιοπολικοί κρύσταλλοι σχηματίζονται, όταν είναι εφικτή η δημιουργία επαναληπτικής δομής, η οποία να συμβαδίζει με την ισχυρή φύση της κατεύθυνσης του ομοιοπολικού δεσμού. Για παράδειγμα στην τετραεδρική διάταξη του μεθανίου ο άνθρακας σχηματίζει τέσσερις δεσμούς, διαμορφώνοντας το μόριο χωρίς να υπάρχουν διαθέσιμα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Στη δομή του διαμαντιού όμως κάθε άτομο άνθρακα περιβάλλεται από τέσσερα όμοια του και είναι δυνατή η δημιουργία ομοιοπολικού κρυστάλλου.

Οι ομοιοπολικοί κρύσταλλοι παρουσιάζουν υψηλή σκληρότητα, υψηλά σημεία τήξεως και χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

### 1.5.3 ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

Οργανικά μόρια και άτομα αδρανών αερίων ενώνονται στη στερεή φάση μέσω ασθενών δυνάμεων Van der Waals. Παρόλο που οι δυνάμεις αυτές εμφανίζονται σε όλους

τους κρυστάλλους, είναι σημαντικές μόνο όταν άλλες δυνάμεις είναι απύσες. Στα κεραμικά εμφανίζονται στη σύνδεση των φυλλοειδών δομών πυριτίας, στους αργίλους.

Οι κρύσταλλοι αυτοί είναι μαλακοί, συμπιέζονται εύκολα και παρουσιάζουν χαμηλά σημεία ζέσεως και τήξεως.

#### **1.5.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ ΔΕΣΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

Ένας ειδικός δεσμός των ανόργανων κρυστάλλων είναι ο δεσμός μεταξύ ιόντος υδρογόνου και δύο ανιόντων. Ο δεσμός υδρογόνου είναι ισχυρά ιοντικός και σχηματίζεται μεταξύ ανιόντων υψηλής ηλεκτραρνητικότητας.

#### **1.5.5 ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ**

Ένα βασικό χαρακτηριστικό των μετάλλων είναι η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα η οποία ερμηνεύεται από την υψηλή συγκέντρωση ελεύθερα κινούμενων φορέων φορτίου. Τα ηλεκτρόνια ονομάζονται ηλεκτρόνια αγωγής. Σε μια πρώτη προσέγγιση τα μέταλλα μπορεί να θεωρηθούν ως μια διάταξη θετικών ιόντων που περιβάλλεται από ένα ομοιόμορφο νέφος ηλεκτρονίων.

#### **1.5.6 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

##### **1) Πυκνότητα**

Η πυκνότητα ( $\rho$ ) ενός υλικού είναι το μέτρο της μάζας προς τον όγκο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διάφορες έννοιες όπως, κρυσταλλογραφική πυκνότητα, θεωρητική πυκνότητα κ.λ.π. Η πυκνότητα των κεραμικών υλικών ποικίλει αρκετά και εξαρτάται από τα ατομικά βάρη των συστατικών τους. Για παράδειγμα το καρβίδιο του βολφραμίου (WC) έχει πυκνότητα 15,7g/cm<sup>3</sup>, η αλουμίνα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,99g/cm<sup>3</sup>, ενώ ο γραφίτης έχει 2,27g/cm<sup>3</sup>.

##### **2) Ηλεκτρικές ιδιότητες**

Τόσο τα ιοντικά όσο και τα ομοιοπολικά κεραμικά δεν έχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια σθένους, γεγονός που τα καθιστά, γενικά, κακούς αγωγούς της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Υπάρχουν όμως και κάποιες εξαιρέσεις. Για παράδειγμα τα καρβίδια, τα νιτρίδια και τα βορίδια των στοιχείων W, V, Nb, Cr, Co, είναι καλοί αγωγοί. Επίσης, υλικά όπως Si, Ge, SiC κλπ, παρουσιάζουν ημιαγωγιμότητα, όπου έχουμε μεταπήδηση ηλεκτρονίων μεταξύ διαφορετικών σταθμών ενέργειας. Τα κεραμικά, λόγω της

---

ηλεκτρομαγνητικής τους συμπεριφοράς, βρίσκουν εφαρμογή σε συσκευές όπως κεραίες, μαγνήτες, μαγνητικές μνήμες Η/Υ, μετασχηματιστές, πυκνωτές, ηλιακοί συσσωρευτές, κλπ.

### **3) Διηλεκτρικές ιδιότητες**

Τα κεραμικά που είναι καλοί μονωτές αναφέρονται σαν διηλεκτρικά υλικά. Αν και τα υλικά αυτά δεν άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, όταν βρεθούν μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο υφίστανται μια ελαφρά αλλαγή στην ισορροπία της φόρτισης τους, δημιουργώντας ένα ηλεκτρικό δίπολο. Αυτή η ιδιότητα τα καθιστά εξαιρετικά υλικά στην χρήση τους ως πυκνωτές, για την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας.

### **4) Πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες**

Σε κάποια υλικά, οι μονοκρυστάλλοι είναι δυνατόν να παρουσιάσουν πόλωση, υπό την επίδραση φορτίου. Η μία πλευρά του κρυστάλλου έλκει ένα αρνητικά φορτισμένο ιόν, ενώ η άλλη ένα θετικά φορτισμένο ιόν. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται πιεζοηλεκτρικότητα. Η παραπάνω ιδιότητα έχει εξαπλώσει την χρήση των πιεζοηλεκτρικών κεραμικών ως μετατροπείς σε υπερηχητικές συσκευές, μικρόφωνα, επιταχυνσιόμετρα, συσκευές σόναρ, κ.α.

### **5) Μαγνητικές ιδιότητες**

Οι μαγνητικές ιδιότητες των κεραμικών είναι γνωστές εδώ και αιώνες, όμως η φύση και η πηγή του μαγνητισμού δεν μπορούσε να εξηγηθεί. Πιο πρόσφατες μελέτες έδειξαν, ότι τα οξείδια κάποιων στοιχείων έχουν ισχυρές μαγνητικές ιδιότητες, υψηλή ηλεκτρική αντίσταση και χαμηλές απώλειες. Αυτές οι ιδιότητες έδωσαν στα κεραμικά ένα σημαντικό προβάδισμα έναντι των μετάλλων, ιδιαίτερα σε συσκευές υψηλής συχνότητας. Η χρήση τους σε εφαρμογές όπως μονάδες μνήμης σε υπολογιστές, κεφαλές σε μαγνητόφωνα και μικροκυκλώματα σε τηλεοράσεις, τρανζίστορ, μικροκύματα και άλλες ηλεκτρονικές συσκευές, είναι πλέον συνήθεις.

### **6) Οπτικές ιδιότητες**

Οι οπτικές ιδιότητες ενός υλικού περιλαμβάνουν την απορρόφηση, την διαφάνεια, την διάθλαση, το χρώμα και το φωσφορισμό. Αυτές οι ιδιότητες καθορίζονται βασικά από την επίδραση μεταξύ της επικείμενης μαγνητικής ακτινοβολίας και των ηλεκτρονίων εντός του υλικού. Η επικείμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία έχει ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων και μήκων κύματος, μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο κάνοντας το να

---

μετακινηθεί από το αρχικό του ενεργειακό επίπεδο σε ένα διαφορετικό επίπεδο. Κάθε υλικό αντιδρά με διαφορετικό τρόπο σε κάθε μήκος κύματος. Ο βαθμός απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας εξαρτάται από το είδος του χημικού δεσμού και την διαθεσιμότητα ελεύθερων ηλεκτρονίων. Τα κεραμικά υλικά μπορούν να εγκλωβίζουν ορισμένα μήκη κύματος της ακτινοβολίας και να είναι διαφανή μόνο σε ένα μικρό εύρος αυτών. Έτσι βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή ως φακοί, πρίσματα, φίλτρα καθώς και ως οθόνες παλογράφων και τηλεοράσεων, λυχνίες φωτοτυπικών συσκευών κ.α.

## 7) Θερμικές ιδιότητες

Λόγω της σταθερότητας των ιοντικών και ομοιοπολικών δεσμών, τα κεραμικά εμφανίζουν υψηλά σημεία τήξης, υψηλότερα από των μετάλλων. Η *θερμοχωρητικότητα*  $c$  ορίζεται ως το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για να αυξήσει την θερμοκρασία ενός υλικού κατά ένα βαθμό. Σαν μέγεθος είναι ανεξάρτητη από την κρυσταλλική δομή ή την σύνθεση του υλικού, αλλά εξαρτάται κυρίως από το ποσοστό του πορώδους. Συνεπώς, υλικά με ελάχιστο πορώδες απαιτούν μεγαλύτερα ποσά ενέργειας από περισσότερο πορώδη υλικά, για την ίδια θερμοκρασιακή αύξηση. Η *θερμική αγωγιμότητα*  $k$  είναι ο ρυθμός ροής της θερμότητας στο εσωτερικό ενός υλικού. Στα κεραμικά υλικά συναντάμε ένα μεγάλο εύρος των τιμών της. Υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας απαντώνται σε υλικά που αποτελούνται από στοιχεία με παρόμοια ατομικά βάρη (π.χ. SiC, BeO, B<sub>4</sub>C) ή από ένα στοιχείο (διαμάντι ή γραφίτης). Υλικά όπως UO<sub>2</sub> ή ThO<sub>2</sub> με μεγάλες διαφορές στο μέγεθος και στα ατομικά βάρη των ανιόντων και των κατιόντων, εμφανίζουν μικρή θερμική αγωγιμότητα, καθώς επίσης και στοιχεία που βρίσκονται σε στερεή κατάσταση. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την αγωγιμότητα είναι οι ακαθαρσίες, το πορώδες, οι μικρορωγμές, η μη κρυσταλλικότητα, τα όρια και το μέγεθος των κόκκων. Η *θερμική διαστολή* ορίζεται ως η μεταβολή που συμβαίνει στις διαστάσεις ενός υλικού εξαιτίας της μεταβολής της θερμοκρασίας. Οι μεταβολές αυτές μετρώνται μέσω του *συντελεστή γραμμικής θερμικής διαστολής*  $\alpha$ . Τα κεραμικά με υψηλό βαθμό ιοντικού δεσμού, έχουν θερμική διαστολή παρόμοια με των μετάλλων, δηλαδή η συνολική θερμική διαστολή του μορίου ισούται με το άθροισμα των επιμέρους θερμικών διαστολών των ατόμων. Όσο οι δυνάμεις των δεσμών αυξάνουν και όσο το ποσοστό των ομοιοπολικών δεσμών αυξάνει, τόσο η θερμική διαστολή μειώνεται. Οι κρυσταλλικές δομές με κυβική συμμετρία έχουν ομοιόμορφη θερμική διαστολή κατά μήκος των τριών αξόνων και αναφέρονται σαν ιστροπικές. Οι μονοκρυσταλλοί ή οι μη κυβικές δομές έχουν ανομοιόμορφη θερμική διαστολή και ονομάζονται ανιστροπικές.

### 1.5.7 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

#### 1) Σκληρότητα & ελαστικότητα

Τα κεραμικά υλικά, κατά κανόνα, διαθέτουν ισχυρούς δεσμούς, άρα έχουν μεγάλη σκληρότητα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη του μεγέθους της ανηγμένης σκληρότητας, η οποία ορίζεται ως ο λόγος της σκληρότητας  $H$ , προς το μέτρο ελαστικότητας  $E$ . Τα κεραμικά υλικά έχουν πολύ μεγάλες τιμές σε σύγκριση με αυτές των μετάλλων. Αυτό οφείλεται στην φύση των δεσμών τους, οι οποίοι δεν επιτρέπουν σε μεγάλο βαθμό την κίνηση των διαταραχών μέσα στην μάζα του υλικού. Επίσης, οι ισχυροί δεσμοί και η πολυκρυσταλλικότητα πολλών κεραμικών είναι η αιτία για το ότι τα μέτρα ελαστικότητας τους είναι ιδιαίτερα υψηλά. Η ύπαρξη πορώδους μέσα στη δομή του υλικού επηρεάζει αρνητικά την ελαστικότητα. Η σχέση του MacKenzie μας δίνει την εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας από το ποσοστό  $P$  του πορώδους :

$$E = E_0 (1 - 1,9P + 0,9P^2)$$

Έχει παρατηρηθεί, επίσης, ότι το μέτρο ελαστικότητας των κεραμικών διατηρείται σχεδόν σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες, που σημαίνει ότι συνιστάται η χρήση τους ως εξαρτήματα που πρόκειται να λειτουργήσουν σε αυτές τις θερμοκρασίες.

#### 2) Αντοχή & στιβαρότητα

Οι ισχυροί δεσμοί που υπάρχουν στα κεραμικά, τους προσδίδουν μεγάλη στιβαρότητα. Όμως, εξαιτίας τις δυσκολίας μετακίνησης των διαταραχών μέσα στη δομή του υλικού, παρουσιάζουν μεγάλη ευθραυστότητα. Η αντοχή των κεραμικών σε σχέση με αυτή των μετάλλων, είναι αρκετά μικρότερη για θερμοκρασίες έως  $800^{\circ}\text{C}$ , όμως έχουν την τάση να διατηρούν την αντοχή τους σε αρκετά ικανοποιητικές τιμές για ένα εύρος θερμοκρασιών από  $0 - 1400^{\circ}\text{C}$ . Θα πρέπει να τονισθεί ότι η αντοχή τους σε εφελκυσμό είναι πολύ μικρότερη από την αντοχή τους σε θλίψη. Αυτό εξηγείται ως εξής : κατά τον εφελκυσμό, η αστοχία του υλικού επέρχεται από την ταχύτερη διάδοση της μεγαλύτερης ρωγμής, της οποίας η διεύθυνση είναι κάθετη στη διεύθυνση εφελκυσμού, ενώ στη θλίψη οι ρωγμές διαδίδονται αργά και σταθερά μέχρι τον σχηματισμό μιας ζώνης θραύσης. Οι ρωγμές που είναι κάθετες στην διεύθυνση θλίψης, κλείνουν. Το αυξημένο πορώδες, οι μικρορωγμές ή οι ακαθαρσίες που συνήθως υπάρχουν στα κεραμικά υλικά επιδρούν αρνητικά στην αντοχή

τους σε θραύση. Στην παρακάτω εμπειρική σχέση δίνεται η επίδραση του πορώδους στην αντοχή σε εφελκυσμό :

$$\sigma_{TS} = (\sigma_{TS})_0 \cdot e^{-nP},$$

όπου  $(\sigma_{TS})_0$  η αντοχή σε εφελκυσμό για πορώδες  $P = 0$  και  $n$  συντελεστής με συνήθεις τιμές από 4 έως 7. Επίσης, στα κεραμικά δεν έχουμε ύπαρξη πλαστικής περιοχής, γεγονός που καθιστά την διαδικασία θραύσης απρόβλεπτη. Έτσι, το όριο θραύσης είναι δύσκολο να υπολογισθεί, γι' αυτό θεωρείται σκόπιμος ένας έλεγχος της αρτιότητας τους μετά από κάθε χρήση.

### 3) Ερπυσμός

Ο όρος ερπυσμός αναφέρεται ως η παραμόρφωση υπό συνεχές φορτίο, σαν συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας. Ο ερπυσμός είναι μάλλον πλαστική παραμόρφωση και όχι ελαστική. Η κατανόηση του μηχανισμού του ερπυσμού παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ανάπτυξη των ατελειών. Ο ρυθμός ερπυσμού των κεραμικών υλικών επηρεάζεται από την θερμοκρασία, το επιβαλλόμενο φορτίο, την συμμετρικότητα της κρυσταλλικής δομής, την μικροδομή (μέγεθος κόκκων, πορώδες, όρια κόκκων), το ιζώδες (για τα μη κρυσταλλικά κεραμικά), την σύνθεση τους, την στοιχειομετρία και το περιβάλλον. Ο ερπυσμός εκδηλώνεται όταν η θερμοκρασία στην οποία χρησιμοποιείται το κεραμικό υπερβεί το 1/3 περίπου της θερμοκρασίας τήξης του ( $T_m$ ), η οποία για τα προηγμένα κεραμικά είναι της τάξης των 2000°C.

## 1.6. ΧΗΜΕΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε επιφάνειες και διεπιφάνειες διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο στην επεξεργασία των κεραμικών, καθώς τα συστήματα των κονιαμάτων έχουν σχετικά υψηλό λόγο επιφάνειας ανά μονάδα μάζας και η απορρόφηση και η κατανομή των φάσεων των πρόσθετων ουσιών στις επιφάνειες μπορούν να επηρεάσουν την δομή και την συμπεριφορά των υλικών κατά την επεξεργασία τους.

### 1.6.1 Η ΑΤΟΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΤΟΥ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ

Οι επιφάνειες υγρών και στερεών έχουν ξεχωριστές ιδιότητες αφού αποτελούν τα όρια της κάθε φάσης. Ένα άτομο σε μία ελεύθερη επιφάνεια συνδέεται με μικρότερο αριθμό γειτονικών ατόμων από ότι ένα άτομο εντός του σωματιδίου. Επειδή με τη δημιουργία δεσμών μειώνεται η διαθέσιμη ενέργεια, τα επιφανειακά άτομα παρουσιάζουν πλεόνασμα ενέργειας, η οποία ονομάζεται επιφανειακή και μπορεί να μειωθεί με μικρή αλλαγή της σύστασης, καλύτερη τοποθέτηση των σωματιδίων και δημιουργίας δεσμών μεταξύ επιφανειακών ατόμων. Παρόλα αυτά τα άτομα ή ιόντα της επιφάνειας είναι πιο ενεργά.

Σε όρους θερμοδυναμικής, η επιφανειακή τάση  $\gamma$  δίνεται από την εξίσωση  $\gamma = (\theta_G / \theta_A)_{P,T,N_i}$ , όπου  $G$  είναι η ελεύθερη κατά Gibbs ενέργεια,  $A$  η επιφάνεια στην οποία πραγματοποιείται η μεταβολή, και  $P, T, N_i$ , η θερμοκρασία, η πίεση και ο αριθμός των ειδών του συστήματος αντίστοιχα, τα οποία παραμένουν σταθερά κατά την μεταβολή. Η επιφανειακή τάση αποτελεί ιδιότητα της επιφάνειας και δεν πρέπει να συνδέεται με την ελαστική τάση.

Αν θεωρήσουμε ότι μεταξύ δύο πλακών υπάρχει υγρό, αυτό μπορεί να μειώσει την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια όταν τα άτομα κινηθούν προς την κύρια μάζα του υγρού, μειώνοντας το εμβαδόν της επιφάνειας. Η επιφανειακή τάση θα είναι  $\gamma = F/2l$ , όπου  $F$  η δύναμη και  $l$  το ύψος του φιλμ του υγρού. Στα υγρά, στα οποία δεν εφαρμόζονται εξωτερικές δυνάμεις, η επιφανειακή τάση θα προκαλέσει τον σχηματισμό σφαιρικών σταγονιδίων, καθώς αυτό το σχήμα έχει μικρότερο λόγο εμβαδού επιφάνειας προς μονάδα όγκου.

Η επιφανειακή τάση σε κρυστάλλους ποικίλει ανάλογα με την κρυσταλλογραφική διεύθυνση των όψεων. Οι πιο σταθερές μορφές είναι αυτές με την μικρότερη ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια, οι οποίες παρουσιάζουν και μεγαλύτερη πυκνότητα. Η απορρόφηση ατόμων και ιόντων μπορεί να μεταβάλλει την τιμή της επιφανειακής τάσης σε αυτές τις περιπτώσεις.

Η επιφανειακή τάση στα κεραμικά, λόγω της αμφίβολης καθαρότητας της επιφάνειας και των τεχνικών που χρησιμοποιούνται, είναι δύσκολο να μετρηθεί επακριβώς. Για τα στερεά, η επιφανειακή τάση είναι μικρότερη των 100 mN/m για τα πολυμερή, μεταξύ 100 και 2000 mN/m για τα οξειδία και μεγαλύτερη ή ίση των 1000mN/m για τα μέταλλα, τα καρβίδια και τα νιτρίδια. Για τα υγρά η επιφανειακή τάση γενικά φθίνει με την αύξηση της θερμοκρασίας.

### **1.6.2 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΑΣ ΠΙΕΣΗΣ, ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΜΙΑΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ, ΛΟΓΩ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΗΣ**

Ας θεωρήσουμε μια φυσαλίδα ακτίνας  $r$  σε κάποιο υγρό λόγω επιφανειακής τάσης θα μειωθεί η επιφάνεια και ο όγκος στο εσωτερικό της φυσαλίδας, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η εσωτερική πίεση κατά  $\Delta P$ . Στην ισορροπία το έργο συμπίεσης  $\Delta P \Delta V$  θα είναι ίσο με την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια  $\gamma \Delta A$ , από όπου προκύπτει μία ειδική περίπτωση της εξίσωσης Laplace  $\Delta P = 2\gamma/r$ . Για μία επιφάνεια με ακτίνα καμπυλότητας  $r_1$  και  $r_2$ , η εξίσωση Laplace παίρνει την μορφή  $\Delta P = \gamma(1/r_1 + 1/r_2)$ , όπου η ακτίνα  $r$  είναι αρνητική όταν η καμπυλότητα είναι κοίλη.

Το φαινόμενο της επιφανειακής καμπυλότητας μπορεί να αυξήσει το μέσο χημικό δυναμικό των ατόμων σε μικρά σωματίδια, ως προς μεγαλύτερα από αυτά σωματίδια. Παράλληλα, άτομα που βρίσκονται σε επιφάνειες θετικής καμπυλότητας παρουσιάζουν υψηλότερο χημικό δυναμικό, από ότι άτομα σε επίπεδες επιφάνειες.

Οι επιφάνειες που θεωρήσαμε είναι στην ουσία διεπιφάνειες υγρού ή στερεού και των ατμών τους. Συνέπεια της καμπυλότητας των επιφανειών είναι ότι στην ισορροπία η τάση ατμών είναι συνάρτηση της επιφανειακής ενέργειας και της επιφανειακής καμπυλότητας, η οποία δίνεται από την εξίσωση Kelvin  $\ln(P/P_0) = 2\gamma V_{\text{mol}}/rRT$ , όπου  $V_{\text{mol}}$  ο μοριακός όγκος της συμπυκνωμένης φάσης σε θερμοκρασία  $T_\alpha$  και  $P/P_0$  ο λόγος της τάσης ατμών πάνω από μία καμπύλη επιφάνεια, προς την τάση ατμών πάνω από μια επίπεδη επιφάνεια.

Η επίδραση της επιφανειακής καμπυλότητας στην επεξεργασία των κεραμικών είναι σημαντική, αφού συντελεί στην ταχύτερη εξάτμιση ή διάλυση των μικρότερων σωματιδίων σε περιοχή θετικής καμπυλότητας, συμπύκνωση σε περιοχή αρνητικής καμπυλότητας, μετατόπιση ενός καμπύλου ορίου φάσης προς το κέντρο της καμπύλης και στην εμφάνιση τριχοειδών φαινομένων.

### **1.6.3 ΑΣΘΕΝΕΙΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ VAN DER WAALS ΠΡΟΚΑΛΟΥΝ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΜΟΡΙΩΝ ΥΓΡΩΝ Ή ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ, ΑΠΟ ΣΤΕΡΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ**



Οι πρωτογενείς δεσμοί που εμφανίζονται μεταξύ μιας επιφάνειας και ενός προσροφημένου αερίου οφείλονται στην χημορρόφηση, με ταυτόχρονη μεταβολή της σύστασης και της δομής της επιφάνειας αυτής. Η χημική ρόφηση παράγει μονοστρωματική μοριακή κάλυψη, ενώ πραγματοποιείται σε υψηλότερη ή χαμηλότερη θερμοκρασία από την κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου και το αέριο μετά την προσρόφηση του είναι δύσκολο να απομακρυνθεί. Η οξειδωση των μετάλλων και η χημική ύγρανση των οξειδίων είναι παραδείγματα χημικής ρόφησης.

Γενικά, οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals προκαλούν την ρόφηση αερίων σε επιφάνεια σε θερμοκρασία μικρότερη της κρίσιμης. Αυτή η φυσική ρόφηση μπορεί να αλλάξει την επιφανειακή δομή των στερεών πολυμερών, αλλά όχι των μετάλλων και των οξειδίων. Η φυσική ρόφηση είναι ταχεία και αντιστρέψιμη και με μείωση της πίεσης ή αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να αναστραφεί. Παραδείγματα φυσικής ρόφησης στην επεξεργασία κεραμικών είναι η ρόφηση πολικών μορίων σε διαλύματα και αέρια και η εξάτμιση νερού σε σωματίδια οξειδίων. Επίσης, η φυσική ρόφηση είναι πολυστρωματική, όσον αφορά την επιφάνεια ρόφησης.

Πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία, η ρόφηση είναι γενικά μονομοριακή, εκτός αν υπάρχει ρόφηση στους πόρους. Απαραίτητη προϋπόθεση, το μέγεθος των πόρων να είναι κάποιες φορές μεγαλύτερο από το μέγεθος των προσροφούμενων μορίων. Αυτή η ρόφηση που λαμβάνει χώρα σε πόρους ονομάζεται τριχοειδής συμπύκνωση.

Στην τεχνολογία των κεραμικών, ροφημένο νερό σε κατάσταση ατμού ή άλλα αέρια προωθούν την συγκόλληση κονιών σε επιφάνειες, την μείωση της σκληρότητας φάσεων συνοχής και την συσσωμάτωση κεραμικών κονιαμάτων. Η θέρμανση σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου βρασμού είναι απαραίτητη για την ολοκληρωτική απομάκρυνση του αερίου.

#### **1.6.4 Η ΔΙΑΒΡΟΧΗ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΠΡΟΚΑΛΕΣΕΙ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΜΕΤΑΞΥ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΥΓΡΟΥ**

Το υγρό που διαβρέχει τις επιφάνειες δύο σωματιδίων θα εξαπλωθεί στην επιφάνεια και θα συγκεντρωθεί στην περιοχή επαφής, σχηματίζοντας λαιμό. Αν τα σωματίδια είναι μικρότερα των 100 μm, οι δυνάμεις επίπλευσης μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες. Όταν η ακτίνα καμπυλότητας είναι αρνητική, η διαφορά πίεσης  $\Delta P$  είναι αρνητική και εμφανίζεται τάση συμπίεσης στην περιοχή επαφής. Για σφαιρικά σωματίδια και στην περιοχή επαφής οι μετρήσεις δείχνουν ότι η πίεση συμπίεσης αυξάνει, όσο μικρότερος είναι ο όγκος του υγρού. Για σωματίδια με γωνιώδη δομή οι μετρήσεις δείχνουν ότι στο σημείο επαφής η πίεση συμπίεσης αυξάνει, όσο αυξάνει και ο όγκος του υγρού. Οι ροπές που εμφανίζονται μπορούν να προκαλέσουν περιστροφή, ολίσθηση και ένωση των επίπεδων επιφανειών.

Η διαφορά πίεσης κατά μήκος ενός καμπύλου μηνίσκου μπορεί επίσης να προκαλέσει την μετανάστευση υγρού μεταξύ πόρων διαφορετικού μεγέθους ή μετανάστευση υγρού, από περιοχές υψηλής σε περιοχές χαμηλής υγρασίας. Σε περίπτωση διαβροχής σε ένα τριχοειδές το υγρό θα ανυψωθεί, ενώ σε περίπτωση μη διαβροχής θα συμβεί το αντίθετο. Ο ρυθμός διείσδυσης ενός υγρού σε ένα αδρομερές ή μέσα σε ένα πόρο, θα είναι μεγαλύτερος για υγρό χαμηλού ιξώδους και μεγάλης επιφανειακής τάσης, καθώς και για πόρους μεγάλης διαμέτρου. Πιο μικροί πόροι προκαλούν μεγαλύτερη αναρρόφηση. Επίσης, ανύψωση της θερμοκρασίας μπορεί να επιτύχει καλύτερη διαπερατότητα.

Οι τριχοειδείς πόροι σε πακτωμένα σωματίδια διαφέρουν σε μέγεθος. Κάποιο υγρό διαβροχής θα μεταναστεύσει στο τμήμα του πόρου με τη μικρότερη διάμετρο. Η απώθηση δημιουργείται για γωνίες διαβροχής μεγαλύτερες των  $90^\circ$ .

Οι τριχοειδείς δυνάμεις προσφέρουν τον μηχανισμό για την ενίσχυση της συνοχής των διαβρεγμένων αδρομερών, την μετανάστευση των υγρών στους πόρους και την αναδιάταξη των σωματιδίων κατά την ανάμιξη.

#### **1.6.5 ΑΣΘΕΝΕΙΣ ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΠΡΟΚΑΛΟΥΝ ΠΡΟΣΚΟΛΛΗΣΗ ΜΟΡΙΩΝ ΣΕ ΜΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΚΑΙ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΜΙΚΡΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ**

Οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals προέρχονται από την ελκτική αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρικών διπόλων σε ένα μόριο και τα αναχθέντα δίπολα των γειτονικών μορίων ή την ελκτική αλληλεπίδραση μόνιμων ελκτικών διπόλων συγκεκριμένων χημικών ειδών. Στη δεύτερη περίπτωση μιλάμε για δυνάμεις διασποράς London που είναι σημαντικές κατά τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου.

Αυτές οι δυνάμεις που μπορούν να αθροιστούν για ένα γεωμετρικό σχήμα και να έχουμε μια εκτίμηση της ποσότητας της ενέργειας της αλληλεπίδρασης, εκφράζονται από ένα τύπο, που αποτελείται από μια ελκτική σταθερά και ένα γεωμετρικό όρο. Για δύο σφαιρικά σωματίδια ακτίνας  $a$  η περιεχόμενη ενέργεια είναι  $U_A = -Aa/24h$  και η ελκτική δύναμη  $F_A = Aa/24h^2$ , όταν  $h \ll a$ , όπου  $h$  η απόσταση των επιφανειών των δύο σωματιδίων και  $A$  η σταθερά έλξης του Hamaker. Η σταθερά αυτή εξαρτάται από τη σύσταση και τη μοριακή δομή των σωματιδίων, καθώς και από το υλικό που παρεμβάλλεται μεταξύ αυτών και μειώνεται όσο πιο ομοιόμορφα είναι τα σωματίδια και το παρεμβαλλόμενο υλικό.

Οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals είναι σημαντικές στην επεξεργασία κεραμικών, όπως και η ρόφηση των μορίων, γιατί προωθούν την συσσωμάτωση των ξηρών κονιών και την κροκίδωση σωματιδίων σε υγρή διασπορά.

## 1.7. ΠΥΡΙΤΙΚΑ

Τα πυριτικά που υπάρχουν στη φύση σχηματίζουν μια μεγάλη και πολύπλοκη σειρά υλικών, παρόλο που οι ιδιότητες τους περιορίζονται σε μία στενή περιοχή. Η ταξινόμηση των πυριτικών, με βάση τη χημική τους σύνθεση είναι δύσκολη λόγω :

1. Της ανομοιογένειας των δειγμάτων,
2. της ύπαρξης μεικτού δεσμού που διευκολύνει την πραγματοποίηση ισόμορφων αντικαταστάσεων και την δημιουργία πληθώρας υλικών,
3. την περίπου ίση ιοντική ακτίνα πυριτίου και αργιλίου, με την προϋπόθεση να εισέλθει κάποιο κατιόν για την εξουδετέρωση του φορτίου ή την αντικατάσταση ενός μετάλλου με άλλο μέταλλο με μεγαλύτερο αριθμό σθένους,
4. την δημιουργία οκταεδρικής δομής, κατά την αντικατάσταση του πυριτίου από το αργίλιο, ακόμα και όταν απαιτείται τετραεδρική ένταξη στα γειτονικά άτομα οξυγόνου.

Η κατάταξη των πυριτικών με βάση τις δομικές μονάδες χωρίζει τα πυριτικά στις κατηγορίες των μεμονωμένων ομάδων, αλυσίδων, φυλλοειδών και δικτυωτών. Ακόμη και αυτή η ταξινόμηση όμως, λόγω της παραμόρφωσης των συνδεόμενων πολυέδρων δεν είναι περιοριστική.

Βασική μονάδα των πυριτικών είναι το τετράεδρο της πυριτίας  $\text{SiO}_4$ , η διαμόρφωση του οποίου δικαιολογείται με την θεωρία της ηλεκτρονικής δομής. Το ιόν του πυριτίου περιστοιχίζεται τετραεδρικά από τέσσερα άτομα οξυγόνου, ενώ υπάρχει και η δυνατότητα ομοιοπολικού δεσμού  $\text{Si-O-Si}$ . Οι διαστάσεις του δεσμού  $\text{Si-O}$  και  $\text{O-O}$  είναι 0,16 και 0,27 nm, αντίστοιχα.

Η δημιουργία γέφυρας μεταξύ των οξυγόνων γειτονικών τετραέδρων, οδηγεί στην συμπύκνωση των τετραέδρων και η δομική μονάδα που προκύπτει έχει μεγαλύτερο μέγεθος και παρουσιάζει μικρότερο λόγο  $\text{Si:O}$ . Λόγω, της αποθητικής δύναμης των κατιόντων προκύπτει ότι δύο τετράεδρα μπορούν να ενωθούν μόνο κατά μία κορυφή. Ως συνέπεια αυτών, προκύπτει ότι δύο τετράεδρα δεν μπορούν να ενωθούν κατά ακμή ή επίπεδο<sup>4</sup>.

### 1.7.1 ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΚΕΚΡΙΜΕΝΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ

Τα πυριτικά που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία προκύπτουν από το απλό τετραεδρικό ιόν  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . Με τη συμπύκνωση δύο τετραεδρικών ιόντων δημιουργείται το ιόν  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ , τριών ιόντων το  $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ , τεσσάρων το  $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$  και έξι το  $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ . Η κατακορυφήν συνένωση δεν συνεχίζεται επ'άπειρον, λόγω της αύξησης της ενέργειας του πλέγματος και της αποσταθεροποίησης της δομής.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ορθοπυριτικά της ομάδας του ολιβίνη. Η ομάδα αυτή παρουσιάζει δομή ανάλογη του σπινέλιου. Άλλες ομάδες είναι του μοντισελίτη, του πυραλσπίτη, του ουγκραντίτη, του θορτβεϊτίτη, και οι μελιλίτες καθώς και η ομάδα του επιδότου.

Πυριτικά διακεκριμένων ανιόντων είναι και τα πυριτικά με ομάδες δακτυλίου  $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ , οι διακεκριμένοι δακτύλιοι  $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$  και τα πυριτικά δακτυλίου  $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ . Στην τελευταία ομάδα ανήκει η βηρρυλία και συναντώνται οι φάσεις του κορντιερίτη και του μουλίτη, που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση των ιδιοτήτων και της μικροδομής πολλών κεραμικών προϊόντων. Ο κορντιερίτης παρουσιάζει τρεις μορφές α,β και την μετασταθή.

Ο μουλίτης  $(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{AlO}_3 \cdot \text{SiO}_2)$  είναι το μόνο αργιλοπυριτικό υλικό που είναι σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στην κατασκευή πυρίμαχων και πορσελάνης καθώς το σύστημα  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  αποτελεί ένα από τα πιο ενδιαφέροντα συστήματα για την τεχνολογία υψηλών θερμοκρασιών.

Τέλος, μία ομάδα ορυκτών με ενδιαφέρον είναι η υποκορεσμένη ομάδα του κυανίτη, του σιλμανίτη και του ανδαλουσίτη που έχουν παρόμοια δομή.

### 1.7.2 ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΜΕΓΑΛΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΑΝΙΟΝΤΩΝ

#### ➤ Απλές αλυσίδες

Η συμπύκνωση των μονάδων  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  ανά δύο δίνει ακολουθία αλυσίδων που συναντάται στους πυρόξενους. Οι αλυσίδες μπορούν να δομηθούν σε κρύσταλλο και να συγκρατηθούν με ιοντικό δεσμό, συνδεόμενες με μέταλλο. Διαφοροποιήσεις στη δομή δημιουργούνται, λόγω του διαφορετικού αριθμού ένταξης του μετάλλου και της διαφοροποίησης της δόμησης της αλυσίδας.

#### ➤ Διπλές αλυσίδες

Η δημιουργία διπλών αλυσίδων πραγματοποιείται με συμπύκνωση και σύνθεση  $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$ . Στη γέφυρα συμμετέχουν κατά μέσο όρο 2,5 οξυγόνα ανά τετράεδρο. Αντιπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι οι αμφίβολοι και τα ορυκτά του αμιάντου.

#### ➤ Φυλλοειδή πυριτικά

Κατά την συμπύκνωση  $n(\text{SiO}_4)^{4-}$ , των τριών οξυγόνων στο επίπεδο του ισόπλευρου τριγώνου, προκύπτουν δυσδιάστατα φύλλα με σύνθεση  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ . Τα φύλλα αυτά

---

αποτελούν την βάση για τον σχηματισμό των περισσότερων φυλλοειδών ορυκτών που ονομάζονται άργιλοι.

Τα άτομα οξυγόνου που δεν συμμετέχουν στην γέφυρα, βρίσκονται στην κορυφή των τετραέδρων και σχηματίζουν επίπεδο πάνω από αυτό του φύλλου με αρνητικό φορτίο. Η τοποθέτηση των φύλλων που σχηματίστηκαν με διάφορους τρόπους και η είσοδος κατιόντων για την εξουδετέρωση του φορτίου του επιπέδου του οξυγόνου οδηγεί στην κατανόηση της δημιουργίας πολλών πυριτικών ορυκτών. Στα φυλλοειδή πυριτικά ορυκτά είναι συνηθισμένη η εξαγωνική διάταξη της γεωμετρίας των φύλλων.

Στα φυλλοειδή πυριτικά ανήκει η ομάδα του σερπεντίνη και του καολινίτη. Η βασική δομή είναι ένα σύνθετο επίπεδο, που αποτελείται από ένα φύλλο Si-O, από τη μία πλευρά και από την άλλη ένα επίπεδο Mg-OH, που μοιάζει με το βρουκίτη. Στις υψηλές θερμοκρασίες τα ορυκτά του σερπεντίνη αποβάλλουν το νερό και μετατρέπονται σε μείγμα πυριτικών ολιβίνη και ενσταντίτη, καθιστώντας τα ορυκτά αυτά κατάλληλα για την παραγωγή καλής ποιότητας και σταθερών τούβλων.

Ο καολινίτης ανήκει στην ομώνυμη ομάδα μαζί με τρεις ποικιλίες με την ίδια σύνθεση αλλά διαφορετική βασική μονάδα των δύο επιπέδων. Ονομάζεται κοινώς 'china clay' και προέρχεται από την αποσύνθεση αστρίων σε γρανίτες. Αποτελεί κύριο συστατικό στα σώματα πολλών κεραμικών προϊόντων και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία χαρτιού και χρωμάτων, παραγωγής καθαρής αλουμίνας και ελαστικών προϊόντων.

Σημαντική είναι και η ομάδα των τριών επιπέδων του τάλκη και του πυροφυλλίτη. Τα φύλλα είναι ηλεκτρικώς ουδέτερα και παρεμβάλλεται ένα επίπεδο ιόντων OH<sup>-</sup> μεταξύ δύο επιπέδων (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2-</sup>, με αποτέλεσμα να λείπει η συνδετική τάση και η διάταξη των φύλλων σε τριπλό επίπεδο να διευκολύνεται και να οδηγεί σε σχηματισμό μεγαλύτερων κρυστάλλων. Οι δεσμοί Van der Waals είναι ασθενείς και τα υλικά αυτά είναι μαλακά, αλλά με έψηση γίνονται σκληρά πυρίμαχα, με χαμηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς και αντίσταση στα οξέα και επιθυμητό λευκό χρώμα.

Η ομάδα της μίκας και τα ορυκτά που συναντώνται σε αυτήν, βρίσκονται συχνά στο στερεό φλοιό της γης και αποτελούν παράγωγο της δομής του πυροφυλλίτη και του τάλκη με ισόμορφη αντικατάσταση του πυριτίου με αργίλιο. Οι περισσότερες μίκες κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα με την μορφή διεσπαρμένων σωληνωτών κρυστάλλων. Μεταξύ των φύλλων υπάρχει μια τέλεια σχισμή η οποία προσφέρει στα φύλλα καλές ηλεκτρομονωτικές ιδιότητες. Τύποι μίκας είναι ο μοσχοβίτης, ο βιοτίτης και ο λεπιδόλιθος.

Τέλος, θα αναφερθεί και η σειρά των ορυκτών που προέρχονται από τις σειρές του τάλκη και της μίκας, όπως οι χλωρίτες και οι μοντμοριλονίτες.

### ➤ Αργίλοι

Ο όρος άργιλος περιγράφει μια ομάδα υλικών με πετρώδη ή χωματώδη χαρακτήρα, τα οποία περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό κόκκους μικρού μεγέθους, διαμέτρου μικρότερης των 2 nm. Τα υλικά αυτά με την προσθήκη υγρασίας είναι εύκολο να μορφοποιηθούν. Πιο επιστημονικά τεκμηριωμένος ορισμός είναι αυτός που αναφέρει, ότι τα κρυσταλλικά αργιλικά ορυκτά είναι μικροκοκκώδη υλικά, με φυλλοειδή ή αλυσιδωτά πλέγματα, που συνίστανται από φύλλα τετραέδρων πυριτίας, έχουν δομηθεί σε εξαγωνικό σχήμα και έχουν συμπυκνωθεί σε οκταεδρικά επίπεδα.

Ο ορυκτολογικός ορισμός που αναφέρθηκε πιο πάνω παραλείπει να αναφερθεί σε μία σημαντική ιδιότητα των αργιλικών υλικών, αυτήν της πλαστικότητας. Η χημική σύσταση των αργίλων, εξαρτάται από την χημική σύσταση των ορυκτών που τους απαρτίζουν και το χημικό περιβάλλον της χημικής τους ωρίμανσης. Σε βασικά εδάφη και θερμά κλίματα με την καιρική ωρίμανση απομακρύνονται τα αλκάλια και η πυριτία, όχι όμως το αργίλιο και ο σίδηρος, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται καολινίτης. Αντίθετα σε όξινα εδάφη και ήπια κλίματα, όλα τα συστατικά εκτός της πυριτίας απομακρύνονται και το έδαφος είναι φτωχό σε αργιλικά υλικά. Η ατελής καιρική ωρίμανση προκαλεί την εμφάνιση χλωριτών και μοντμοριλονιτών στους αργίλους.

Τους μικρούς εξαγωνικούς πλατύς κρυστάλλους των αργίλων περιβάλλουν μόρια νερού δίνοντας χαρακτηριστικά πάγου σε αυτούς και προκαλώντας την πλαστικότητα αυτών. Η δόμηση του νερού οδηγείται προς αυτήν την κατεύθυνση επειδή τα μεγάλα ανιόντα οξυγόνου και υδροξυλίου που σχηματίζουν τις κορυφές των τετραεδρικών φύλλων και την βάση των οκταεδρικών φύλλων αντίστοιχα, προκαλούν αρνητική φόρτιση των σωματιδίων, σε σχέση με τα μόρια νερού που τα περιβάλλουν, αφού τα ιόντα αυτά έχουν καλύψει αποτελεσματικά τα κατιόντα πυριτίου, μαγνησίου και αργιλίου στις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις στη δομή των δύο φύλλων. Έτσι, όταν τα δίπολα των μορίων νερού έλκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων σχηματίζεται υμένας με δομή πάγου. Η θεώρηση όμως αυτή δεν εξηγεί την μη πλαστική συμπεριφορά φυλλοειδών πυριτικών όπως ο τάλκης, ο πυροφυλλίτης και η μίκα που δεν δεσμεύουν ισχυρά τα μόρια νερού. Στις συνήθειες εφαρμογές οι άργιλοι περιέχουν 15-30% κατά βάρος νερό.

### **1.7.3 ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΑ ΟΜΟΙΟΠΟΙΗΚΑ ΔΙΚΤΥΩΤΑ ΠΥΡΙΤΙΚΑ**

Στα δικτυωτά πυριτικά και τα τέσσερα ιόντα οξυγόνου δημιουργούν γέφυρες με γειτονικά τετράεδρα, με αποτέλεσμα να εξουδετερώνεται το σθένος όλων των ιόντων

---

οξυγόνου και να μην υπάρχει αρνητικό φορτίο. Πρότυπα αυτών των πυριτικών είναι οι διάφοροι τύποι των ορυκτών της πυριτίας, με γενικό τύπο  $\text{SiO}_2$ .

Η δικτυωτή δομή έχει δύο χαρακτηριστικά, πρώτον η δομή είναι ανοιχτή, με μεγάλα κενά και η σταθερότητα των πολυμορφισμών δεν προσδιορίζεται από την δόμηση των ατόμων τους και δεύτερον ο αριθμός των πιθανών διατάξεων είναι μεγάλος, καθώς οι μεταβλητές όπως η τετραεδρική γωνία, η γωνία Si-O-Si, η περιστροφή και η κάμψη των τετραέδρων, μπορούν να μεταβληθούν ανάλογα με τις απαιτήσεις της κάθε δομής. Οι μορφές που ευνοούνται είναι αυτές που εμφανίζουν συμμετρία. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν η ομάδα της πυριτίας (χαλαζίας, τριδυμίτης και χριστοβαλίτης), η ομάδα των αστρίων, των αστριοειδών, των πλαγιόκλαστων και των ζεόλιθων.

## 1.8. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 1.8.1 ΜΑΖΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΜΙΞΗ

Οι διεργασίες κεραμικής επεξεργασίας ξεκινούν με την μεταφορά των πρώτων υλών, οι οποίες μπορεί να διαφέρουν ως προς την συνεκτικότητα.

Στο αρχικό μίγμα, οι πρώτες ύλες διαχωρίζονται χημικά ή φυσικά. Η ανάμιξη είναι η διεργασία κατά την οποία βελτιώνεται η χημική και φυσική ομοιομορφία του μίγματος. Η αναμιξιμότητα ενός συστήματος υλικών αναφέρεται στην κατάσταση του μίγματος που μπορεί να περιγραφεί μέσα από χημική και φυσική ανάλυση.

Η ανάμιξη προκαλείται με μηχανισμούς συναγωγής, διάτμησης και διάχυσης. Η συναγωγή μεταφέρει ύλη από μία περιοχή σε κάποια άλλη, η διάτμηση αυξάνει την διεπιφάνεια των συστατικών παραμορφώνοντας το σχήμα τους και η διάχυση μετατοπίζει μόρια και σωματίδια, τυχαία, ανάμεσα σε γειτονικές μικροσκοπικές περιοχές του μίγματος.

Κάθε υλικό σύστημα έχει συγκεκριμένη συνεκτικότητα και παρουσιάζει αντίσταση στη ροή, που μεταβάλλεται με τον χρόνο ανάμιξης και τον ρυθμό ροής. Τα συσσωματώματα στο μίγμα έχουν ένα εύρος αντοχών και ένα πλεόνασμα της ενέργειας για την ροή της μάζας, καταναλώνεται για την διασπορά αυτών. Για την ανάμιξη υλικών διαφορετικής συνεκτικότητας χρησιμοποιούνται διαφορετικοί αναμικτήρες<sup>5</sup>.

### 1.8.2 ΘΡΑΥΣΗ ΚΑΙ ΑΛΕΣΗ

Η θραύση και η άλεση χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία κεραμικών για την μείωση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων του υλικού, την απομάκρυνση ακαθαρσιών και την μείωση του πορώδους των σωματιδίων, την μεταβολή της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων, την διασπορά αδρομερών και συσσωματωμάτων, την μείωση του μέγιστου μεγέθους των σωματιδίων, την αύξηση του περιεχομένου κolloειδών και τη μεταβολή του σχήματος των σωματιδίων. Μερικές μέθοδοι άλεσης, μπορούν να προκαλέσουν πιο αποτελεσματική διασπορά και καλύτερη ανάμιξη.

Οι θραυστήρες είναι κυρίως θραυστήρες με σιαγόνες και κωνικοί θραυστήρες. Αυτοί προκαλούν συμπίεση και εμφάνιση τάσεων και χρησιμοποιούνται μεμονωμένοι ή σε σειρά, έτσι ώστε να μειωθεί το μέγεθος των χοντρών κόκκων στα 5 mm περίπου. Οι θραυστήρες κύλισης μπορούν να μειώσουν λιγότερο χονδρόκοκκη τροφοδοσία σε μέσο μέγεθος μικρότερο του 1 mm. Σε έναν σφυρόμυλο, σφυριά που περιστρέφονται, συνθλίβουν τα



σωματίδια ψαθυρών και μαλακών υλικών και εξωθούν τα λεπτά σωματίδια να διέλθουν από στενές οπές. Οι σφυρόμυλοι μπορούν να προκαλέσουν μείωση μεγέθους, περίπου της τάξης του 0,1mm. Συνηθισμένοι τύποι μύλων άλεσης υλικών, για τα κεραμικά συστήματα είναι οι σφαιρόμυλοι, οι δονούμενοι μύλοι, οι μύλοι ενέργειας υγρού και οι περιστροφικοί μύλοι<sup>5</sup>.

### 1.8.3 ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ

Η μορφοποίηση μετατρέπει την τροφοδοσία σε ένα υλικό με συγκεκριμένο σχήμα, μέγεθος και επιφάνεια και καθορισμένη πυκνότητα και μικροδομή. Ο έλεγχος της μικροδομής και της πυκνότητας του κεραμικού είναι απαραίτητος, κατά την μορφοποίηση, γιατί ατέλειες που κληρονομούνται στο υλικό είναι δύσκολο να απαλειφθούν μετά την έψηση. Η εξασφάλιση λείας επιφάνειας, συνήθως είναι επιθυμητή και μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση κατάλληλης μεθόδου μορφοποίησης. Η αναπαραγωγισιμότητα των διαστάσεων των προϊόντων είναι επίσης σημαντική για την βιομηχανική παραγωγή. Το μέγεθος και η πυκνότητα παράλληλα πρέπει να ελέγχεται για την διατήρηση ενός σταθερού ρυθμού συρρίκνωσης ανάμεσα στο μορφοποιημένο και το ψημένο κεραμικό.

#### ➤ **Μέθοδοι μορφοποίησης**

Οι κύριες μέθοδοι μορφοποίησης είναι η συμπίεση, η χύτευση σε μήτρα, η εξώθηση, η έγχυση, η χύτευση εναιώρησης και η χύτευση με ταινία.

Η συμπίεση ξεκινά με την προετοιμασία της κοκκώδους τροφοδοσίας και τη συμπίεση αυτής σε σχετικά υψηλή πίεση, σε ένα άκαμπτο καλούπι. Πολύπλοκα σχήματα και μεγάλα αντικείμενα παράγονται σε ελαστικά καλούπια. Η τεχνολογία συμπίεσης είναι ευρέως διαδεδομένη και χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολλών προϊόντων.

Υλικό τροφοδοσίας που εμφανίζει πλαστική συνεκτικότητα μορφοποιείται με εξώθηση μέσα από ένα καλούπι, αν η αντοχή του υλικού μπορεί να ανταπεξέλθει στο βάρος του υλικού. Εναλλακτικά, ένα πλαστικό υλικό, που περιέχει θερμοπλαστικό πλαστικοποιητή μπορεί να εγχυθεί σε καλούπι, στην θερμοκρασία χαμηλού ιξώδους ή να θερμανθεί από το καλούπι έτσι ώστε να αποκτήσει αυξημένη αντοχή και ιξώδες και στην συνέχεια να εξαχθεί. Η έγχυση χρησιμοποιείται για την μορφοποίηση μικρών και πολύπλοκων προϊόντων.

Τροφοδοσία με διάλυμα πηλού μπορεί να μορφοποιηθεί με την χρήση μίας τεχνικής χύτευσης. Στη χύτευση εναιώρησης το διάλυμα του πηλού, χύνεται σε πορώδες καλούπι, στο οποίο η τριχοειδής αναρρόφηση αποσπά υγρό από το διάλυμα και τα σωματίδια που στερεοποιούνται στην επιφάνεια του καλουπιού σχηματίζουν ένα χυτό. Πίεση ή κενό μπορεί να επιστρατευθεί για την αύξηση του ρυθμού χύτευσης. Στη χύτευση πηγμάτων, το διάλυμα περιέχει ένα πλαστικοποιητή και αφού το καλούπι γεμίσει, αυτός πολυμερίζεται και δίνει

δύναμη στο πήγμα βοηθώντας στην στερεοποίηση του, έτσι ώστε να μην προκληθεί ζημιά στο υλικό κατά την μεταφορά και την απομάκρυνση του, από το καλούπι. Κεραμικά υποστρώματα παράγονται με μορφοποίηση περιστροφής κοκκωδών υλικών σε υψηλή πίεση ή πλαστικών σε μέτρια πίεση.

#### **1.8.4 ΞΗΡΑΝΣΗ**

Η ξήρανση συνίσταται στην απομάκρυνση υγρού από πορώδη υλικά, μέσω της μεταφοράς και της εξάτμισης αυτού προς ένα ξηρό αέριο ή κάποιο υγρό ξήρανσης. Η εξάτμιση των υγρών αποτελεί ενεργοβόρο διαδικασία και η απόδοση της ξήρανσης είναι σημαντικός παράγοντας της επεξεργασίας. Η ξήρανση πρέπει να είναι ελεγχόμενη έτσι ώστε το υλικό να μην κληρονομήσει ατέλειες, από την εφαρμογή σε αυτό πιέσεων από την διαφορική συρρίκνωση και την πίεση αερίων.

Η ξήρανση των πρώτων υλών και το κόστος αυτής αυξάνει την τιμή πώλησης και η δράση των φυσικών μέσων ξήρανσης όπως ο ήλιος και ο άνεμος λαμβάνονται σοβαρά υπόψιν κατά την εξόρυξη και την αποθήκευση. Τα πρωτογενή υλικά, που κατά την επεξεργασία τους έχουν υγρανθεί, ξηραίνονται σε μεγάλους περιστροφικούς ξηραντήρες, προσερχόμενα προς το θάλαμο ξήρανσης με ιμάντες σε σπυραειδείς ξηραντήρες, με ξήρανση ψεκασμού ή τοποθετημένα σε δοχεία κατά την ξήρανση θαλάμου. Η ροή ενός θερμού ξηρού αερίου, μέσω ενός διαπερατού υλικού, που ονομάζεται ξήρανση ρευστοποιημένης κλίνης, χρησιμοποιείται για κοκκώδη υλικά ευαίσθητα στην θερμοκρασία. Υλικό που έχει υποστεί μηχανική ξήρανση και είναι υπό την μορφή λουρίδων, δισκίων και κόκκων ξηραίνεται πιο ομοιόμορφα.

Καλούπια γύψου και πολύ μεγάλες υγρές μορφές ξηραίνονται σταδιακά με ξήρανση ανοιχτής ατμόσφαιρας. Μορφοποιημένα κεραμικά προϊόντα που απαιτούν ξήρανση, ξηραίνονται σε μεταλλικούς ξηραντήρες. Ξηραντήρες θαλάμων χρησιμοποιούνται συνήθως για την ξήρανση μικρότερων προϊόντων που τοποθετούνται σε ράφια ή στηρίζονται στο δομικό πλαίσιο βαγονιών ξήρανσης. Η ανακύκλωση του αέρα και ο έλεγχος αυτής επιτυγχάνεται με τη χρήση ανεμιστήρων. Πηγές θερμότητας αποτελούν, θερμαντήρες αέρα, έλικες ατμού, ανακυκλούμενος θερμός αέρας από κλιβάνους και υπέρυθρη και μικροκυματική ακτινοβολία.

Το υπό ξήρανση υλικό θερμαίνεται με τους μηχανισμούς της αγωγής, της συναγωγής και της ακτινοβολίας. Στην συναγωγή και κατά τη διάρκεια της ξήρανσης η θερμοκρασία του υλικού είναι μικρότερη από ότι του θερμού αέρα. Στην ξήρανση με αγωγή θερμότητας, στην οποία η θερμότητα μεταφέρεται στο υλικό από θερμαινόμενες επιφάνειες που στηρίζουν το προϊόν, ξηραίνονται συνήθως λεπτά υλικά και διαλύματα πηλού μέσα σε ξηραντήρες περιστροφικού τυμπάνου. Η μεταφορά θερμότητας με χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας, δεν διαπερνά σε μεγάλο βάθος τα διαβρεγμένα υλικά, αλλά η υπέρυθρη

ακτινοβολία απορροφάται από το υγρό και μεταφέρεται με αγωγή στο εσωτερικό του υλικού. Η υπέρυθη ακτινοβολία χρησιμοποιείται για την ξήρανση υλικών μικρού πάχους, φιλμ και στρωματικών επικαλύψεων. Η θέρμανση και ξήρανση με ακτινοβολία επιτυγχάνεται με την μοριακή δόνηση ομάδων υδροξυλίου. Ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος, όπως η μικροκυματική, διαπερνά σε βάθος τα περισσότερα κεραμικά. Η διηλεκτρική και η μικροκυματική ξήρανση χρησιμοποιούνται όταν για την ξήρανση υγρών υλικών, που απαιτείται να ξηρανθούν γρήγορα, η θερμοκρασία των στερεών πρέπει να είναι μικρή ή όταν η ακεραιότητα του υλικού είναι ευαίσθητη σε βαθμίδες συγκέντρωσης υγρασίας και τριχοειδείς πιέσεις.

### ➤ Συρρίκνωση και ατέλειες κατά την ξήρανση

Η συρρίκνωση κατά την ξήρανση πραγματοποιείται, καθώς το υγρό ανάμεσα στα σωματίδια απομακρύνεται και η απόσταση ανάμεσα στα σωματίδια μειώνεται. Όταν η συρρίκνωση είναι ισοτροπική, η γραμμική έκφραση αυτής είναι ανάλογη της μέσης μείωσης της διασωματιδιακής απόστασης και του μέσου αριθμού υγρών φιλμ, ανάμεσα στα σωματίδια, ανά μονάδα μήκους, με την προϋπόθεση η ολίσθηση και η αναδιάταξη σωματιδίων να είναι αμελητέες. Η μεταβολή των δυο αυτών μεγεθών με την διεύθυνση, λόγω σωματιδιακού προσανατολισμού ή υγρών βαθμίδων προκαλεί ανισοτροπική γραμμική συρρίκνωση. Τέλος, μεταβολή ανάλογα με τη θέση παράγει διαφορική συρρίκνωση. Για τη μείωση της συρρίκνωσης απαιτείται η μορφοποίηση του υλικού με μικρότερη ποσότητα υγρού, η αύξηση του μέσου μεγέθους σωματιδίων, καθώς και η δημιουργία χημικών δεσμών.

Κατά την ξήρανση στην αρχή του σταδίου μείωσης του ρυθμού η εμφάνιση βαθμίδας συγκέντρωσης προκαλεί διαφορική συρρίκνωση και εφελκυστικές τάσεις στην επιφάνεια. Η μετάπτωση από πλαστικό σε ελαστικό σώμα συνοδεύεται από απώλεια 5 έως 15% του όγκου της περιεχόμενης υγρασίας. Κεραμικά πριν την έψηση, συνήθως είναι ασθενή και αντέχουν πιέσεις λίγων εκατοντάδων kPa χωρίς να παραμορφωθούν ή να εμφανίσουν τοπικές ρωγμές. Επιφανειακές ρωγμές σχηματίζονται κατά την ψαθυροποίηση της επιφάνειας και την εμφάνιση πιέσεων μεγαλύτερων της εφελκυστικής αντοχής, από τη διαφορική συρρίκνωση. Οι πιέσεις που εμφανίζονται κατά την ξήρανση, αυξάνονται από την πίεση των ατμών στους πόρους. Οι παράμετροι που αυξάνουν την αντοχή του ξηρού υλικού, απαιτούν την εφαρμογή υψηλότερων τάσεων για την δημιουργία ρωγμών. Ενίσχυση του υλικού γίνεται αφού σταματήσει η επιφανειακή συρρίκνωση, αλλά υλικό του εσωτερικού με μεγαλύτερο υγρασιακό περιεχόμενο συνεχίζει να συρρικνώνεται. Η διαφορική συρρίκνωση, παράλληλα, προκαλείται και από την παρουσία βαθμίδων μεγέθους σωματιδίων.

Η διαφορική συρρίκνωση λόγω διαφορετικού περιεχόμενου υγρασίας, κατά την μορφοποίηση του υλικού και του διαφορετικού ρυθμού ξήρανσης στην επιφάνεια είναι υπεύθυνη και για την δημιουργία στρέβλωσης. Η στρέβλωση είναι απόρροια των πιέσεων

που συνοδεύουν την ασύμμετρη συρρίκνωση και παράγουν πλαστική επιμήκυνση των περιοχών με μικρότερο ρυθμό συρρίκνωσης. Το φαινόμενο εξασθενεί με αύξηση της ομοιομορφίας της ξήρανσης και με μείωση της μέσης συρρίκνωσης, λόγω ξήρανσης, του υλικού. Η ενίσχυση της τάσης εκδήλωσης στρέβλωσης στηρίζεται στην ανομοιομορφία του προσανατολισμού των σωματιδίων, των επικαλύψεων, στην μετανάστευση πλαστικοποιητών, στην ανομοιόμορφη διαπερατότητα της επιφάνειας και στην μη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας του ρεύματος αέρα.

Οι μηχανικοί περιορισμοί της συρρίκνωσης προκαλούν ρωγμές και πιέσεις. Η τριβή λόγω επαφής του υλικού, με άκαμπτο υλικό, οδηγεί στη ρηγμάτωση η οποία είναι ανάλογη του βάρους του υλικού και της τραχύτητας της επιφάνειας στήριξης.

Άλλες πηγές προβλημάτων κατά την ξήρανση είναι η μετατόπιση κολλοειδών στην επιφάνεια και η απότομη αύξηση της εσωτερικής πίεσης αερίων, λόγω ταχύτατης εξαέρωσης των υγρών και του μικρού μεγέθους των πόρων.

### ▶ Τρόποι ξήρανσης

Η ξήρανση με αγωγή και συναγωγή χρησιμοποιείται ευρέως στην κεραμική επεξεργασία. Ράφια στήριξης των υλικών θερμαίνονται για την ξήρανση αυτών. Η ξήρανση με συναγωγή χρησιμοποιείται για την θέρμανση του υλικού και την απομάκρυνση των ατμών. Η ξήρανση με υπέρυθρη ακτινοβολία βρίσκει εφαρμογή στην ξήρανση επιστρώσεων και γλάσσων που επικαλύπτουν το υλικό. Μία άλλη μέθοδος ξήρανσης, η ξήρανση με υποβοήθηση κενού μειώνει τη μερική πίεση των σχηματιζόμενων ατμών. Η ξήρανση σε περιβάλλον ελεγχόμενης υγρασίας επιτυγχάνει τον βέλτιστο ρυθμό ξήρανσης, για την αποφυγή πρόκλησης ατελειών στο υλικό. Η ξήρανση με μικροκύματα επιστρατεύεται για ξήρανση ευαίσθητων στην θερμοκρασία υλικών, πιο γρήγορη ξήρανση και για την ξήρανση υλικών που περιέχουν κολλοειδή υλικά και πηλό με μικρή διαπερατότητα σε υγρά. Η ξήρανση διαλυμάτων πηλού είναι μια άλλη μέθοδος ξήρανσης καθώς και η υπερκρίσιμη ξήρανση, η ξήρανση κατάψυξης και η ξήρανση εκνέφωσης.

### 1.8.5 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΞΗΡΑΝΣΗΣ

Τα κεραμικά υλικά και προϊόντα ψήνονται σε κλιβάνους και φούρνους, οι οποίοι λειτουργούν συνεχώς ή είναι διακοπτόμενης λειτουργίας. Ο όρος φούρνος είναι γενικότερος και αφορά θαλάμους στους οποίους παράγεται θερμότητα. Αντίθετα, ο όρος κλίβανος χρησιμοποιείται συχνά στην επεξεργασία κεραμικών. Στους κλιβάνους τα θερμά αέρια καύσης μπορούν να έρχονται σε επαφή με το υλικό ή να είναι απομονωμένα.

Όταν ψήνονται υλικά μεγάλης μάζας, το προϊόν στηρίζεται σε κινητά στηρίγματα από δύστηκτα υλικά, σε κλίνες με κοκκώδες υλικό ή σε μερικώς ψημένες πλάκες συρρίκνωσης

που μπορούν να ανταπεξέλθουν στο φαινόμενο της διαφορικής συρρίκνωσης μεταξύ του προϊόντος και του υποστηρίγματος αυτού. Υλικά, που παρουσιάζουν τάσεις παραμόρφωσης κατά τη διάρκεια της έψησης, τοποθετούνται σε υποδοχείς με περίγραμμα. Σε ειδικές συνθήκες επίσης, το υλικό τοποθετείται έτσι ώστε οι βαθμίδες συρρίκνωσης και η παραμόρφωση των διαστάσεων κατά την έψηση να αντισταθμίζει τις βαθμίδες πυκνότητας ή την υπερμεγέθυνση των διαστάσεων του ωμού προϊόντος. Τα προϊόντα με επιμήκυνση πολλές φορές αναρτώνται στους κλιβάνους, έτσι ώστε το βάρος τους να διατηρήσει την γραμμικότητα τους.

Η θερμότητα έψησης των κεραμικών παρέχεται από την καύση φυσικού αερίου, υγρών καυσίμων και με ηλεκτρική θέρμανση. Η θέρμανση με ακτινοβολία εξασφαλίζει θερμοκρασιακή ομοιομορφία στο υλικό. Κατά την έψηση με θερμά αέρια που δεν έρχονται σε επαφή με το υπό έψηση υλικό, η ακτινοβολία θα μεταφέρει τη θερμότητα στο κέντρο της εγκατάστασης, ενώ συστήματα άμεσης επαφής μεταφέρουν θερμότητα με συναγωγή. Καυστήρες υψηλής ταχύτητας, εξασφαλίζουν υψηλότερη ταχύτητα συναγωγής και πιο ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας.

Στοιχεία θέρμανσης με δύστηκτα κράματα μετάλλων χρησιμοποιούνται για την θέρμανση στους 1150°C, καρβίδιο του πυριτίου για 1550°C και ράβδοι πυριτικού μολυβδένιου για θέρμανση σε οξειδωτική ατμόσφαιρα στους 1700°C. Το μολυβδένιο, το βολφράμιο και ο γραφίτης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την θέρμανση πάνω από τους 1700°C σε αδρανή ή αναγωγική ατμόσφαιρα. Η θέρμανση με επαγωγή, με μικροκύματα και με πλάσμα έχουν διερευνηθεί επίσης.

### **1.8.6 ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΚΑΙ ΜΕΓΕΘΥΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ**

Στην ομάδα αυτή των φαινομένων συμπεριλαμβάνονται η πρωτογενής και δευτερογενής ανακρυστάλλωση και η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών. Αν και οι τρεις αυτές διεργασίες πραγματοποιούνται στα κεραμικά συστήματα, σπουδαιότερες είναι η δευτερογενής ανακρυστάλλωση και η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών.

Στην πρωτογενή ανακρυστάλλωση δημιουργούνται νέοι κρυσταλλίτες, χωρίς να εμφανίζουν τάσεις, μέσα σε κρυσταλλική μήτρα που έχει υποστεί πλαστική παραμόρφωση, μέσω του σχηματισμού πυρήνων.

Η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών λαμβάνει χώρα κατά την θερμική κατεργασία, δηλαδή κατά την έψηση και εκδηλώνεται με την αύξηση του μεγέθους αυτών.

Τέλος, κατά την δευτερογενή ανακρυστάλλωση επαυξάνεται περαιτέρω το μέγεθος των κρυσταλλιτών, με ενσωμάτωση υλικού από λεπτοκρυσταλλική, χωρίς τάσεις, μήτρα.

### 1.8.7 ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ

Η διαδικασία με την οποία αυξάνεται η πυκνότητα ενός κεραμικού ονομάζεται πυροσυσσωμάτωση. Η πυροσυσσωμάτωση συνίσταται κυρίως στην απομάκρυνση των πόρων μεταξύ των αρχικών σωματιδίων, η οποία μακροσκοπικά εμφανίζεται ως συρρίκνωση του κεραμικού, συνδυαζόμενη ταυτόχρονα με την κοινή ανάπτυξη και τη δημιουργία ισχυρών δεσμών μεταξύ γειτονικών σωματιδίων. Πριν λάβει χώρα η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης είναι απαραίτητο να πληρωθούν ορισμένα κριτήρια:

1. Πρέπει να υπάρχει ένας μηχανισμός για την μεταφορά μάζας.
2. Είναι απαραίτητη μια πηγή ενέργειας για την ενεργοποίηση της μεταφοράς μάζας και την διατήρηση αυτής.

Οι βασικοί μηχανισμοί για την μεταφορά μάζας είναι η διάχυση και η ιξώδης ροή. Για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της διαδικασίας βασική πηγή είναι η θερμότητα καθώς και οι ενεργειακές βαθμίδες που εμφανίζονται λόγω της επαφής γειτονικών σωματιδίων και της επιφανειακής τάσης.

Η καλύτερη κατανόηση της πυροσυσσωμάτωσης επιτεύχθηκε με την συγκέντρωση δεδομένων πυκνότητας και μετρήσεων συρρίκνωσης καθώς και με τη μελέτη της μικροδομής σε διάφορα στάδια της πυροσυσσωμάτωσης με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας εκπομπής και άλλων μεθόδων.

Η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιείται με διάφορους μηχανισμούς όπως ατμώδους φάσης, στερεής κατάστασης ή υγρής φάσης καθώς και πυροσυσσωμάτωσης αντιδρώντος υγρού.

#### ➤ Πυροσυσσωμάτωση ατμώδους φάσης

Η πυροσυσσωμάτωση ατμώδους φάσης βρίσκει εφαρμογή σε σχετικά μικρό αριθμό συστημάτων και για αυτό το λόγο θα αναφερθούμε σε αυτή περιληπτικά. Η κινούσα δύναμη του μηχανισμού είναι η μεταβολή της τάσης ατμών ως συνάρτηση της ακτίνας καμπυλότητας. Η πυροσυσσωμάτωση με τον συγκεκριμένο μηχανισμό οδηγεί σε αλλαγή του σχήματος των πόρων και την σύζευξη των γειτονικών σωματιδίων. Με αυτό το τρόπο αυξάνει η αντοχή του υλικού, ενώ η διαπερατότητα μειώνεται λόγω της μεταβολής του ανοιχτού πορώδους. Παρόλα αυτά όμως συρρίκνωση δεν πραγματοποιείται με αποτέλεσμα να μην αυξάνεται η πυκνότητα και να είναι απαραίτητοι άλλοι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας και μεταφοράς των πόρων προς τις εξωτερικές επιφάνειες.

### ➤ Πυροσυσσωμάτωση στερεής κατάστασης

Στην πυροσυσσωμάτωση στερεής κατάστασης η μεταφορά μάζας γίνεται με διάχυση. Η διάχυση συνίσταται στην μεταφορά ατόμων ή διακένων διαμέσου μιας επιφάνειας ή των ορίων ενός κόκκου ή ακόμη και μέσω του κύριου όγκου του υλικού. Η επιφανειακή διάχυση, όπως και στη μεταφορά ατμών φάσης δεν οδηγεί σε συρρίκνωση. Αντίθετα η διάχυση μέσω του όγκου του υλικού, είτε μέσω των ορίων του κόκκου, είτε μέσω πλεγματοπλάσμων οδηγεί σε συρρίκνωση.

Η ωθούσα δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση στερεής κατάστασης είναι η διαφορά ελεύθερης ενέργειας ή χημικού δυναμικού μεταξύ των ελευθέρων επιφανειών των σωματιδίων και των σημείων επαφής γειτνιαζόντων σωματιδίων. Έχουν αναπτυχθεί διάφορα μαθηματικά μοντέλα που προσομοιάζουν τα πειραματικά δεδομένα και συσχετίζονται με τον ρυθμό πυροσυσσωμάτωσης. Αυτά τα μαθηματικά μοντέλα, στην ουσία είναι παρόμοια και δείχνουν ότι ο ρυθμός συρρίκνωσης αυξάνει, με αύξηση της θερμοκρασίας και με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και ελλατώνεται με την πάροδο του χρόνου.

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας και του μεγέθους των σωματιδίων είναι σημαντικός για την πυροσυσσωμάτωση, ενώ ο έλεγχος του χρόνου δεν είναι σημαντικός. Τα κονιάματα με μικρότερο μέγεθος σωματιδίων πυροσυσσωματώνονται πιο γρήγορα και σε μικρότερη θερμοκρασία από ότι αυτά που συνίστανται από μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων. Πολύ σημαντικά για τις τελικές ιδιότητες του υλικού είναι το σχήμα των σωματιδίων καθώς και η κατανομή του μεγέθους αυτών. Επίσης η ομοιομορφία του συνόλου των σωματιδίων διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στις τελικές ιδιότητες του υλικού και η μη εξασφάλιση αυτής οδηγεί σε υλικό αυξημένου πορώδους το οποίο είναι δύσκολο να απαλειφθεί. Τα αδρομερή είναι μια σημαντική πηγή ανομοιομορφίας, ενώ μια άλλη πηγή αυτής είναι ο εγκλεισμός αερίου κατά την μορφοποίηση. Το μέγεθος των κόκκων επιδρά στον μηχανισμό της πυροσυσσωμάτωσης, οδηγεί στην δημιουργία γεφυρών κατά την μορφοποίηση και ως συνέπεια αυτού την εμφάνιση υπερμεγεθών ή ακανόνιστου σχήματος πόρων, οι οποίοι είναι δύσκολο να απαλειφθούν. Η επίδραση της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων, είναι ουσιαστική. Σωματίδια ίδιου μεγέθους δεν συσσωματώνονται επαρκώς. Ως αποτέλεσμα αυτού το τελικό υλικό θα εμφανίζει σημαντικό ποσοστό συρρίκνωσης, αλλά θα εμφανίζει ταυτόχρονα και αυξημένο πορώδες. Η καλύτερη συσσωμάτωση επιτυγχάνεται κατά τη συμπίεση, αλλά οι μεμονωμένοι πόροι, λόγω των γεφυρώσεων και των αδρομερών, οδηγούν σε αυξημένο πορώδες ή μεγάλο μέγεθος κόκκων μετά την πυροσυσσωμάτωση.

### ➤ Πυροσυσσωμάτωση υγρής φάσης

Η πυροσυσσωμάτωση υγρής φάσης στηρίζεται στην παρουσία ενός εξόδου υγρού στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης και αποτελεί τον πρωτεύοντα μηχανισμό αύξησης της πυκνότητας για τα πυριτικά συστήματα. Η πυροσυσσωμάτωση υγρής φάσης πραγματοποιείται καλύτερα όταν το υγρό διαβρέχει περισσότερο τα σωματίδια, στην θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Η διαδρομή του υγρού διαμέσου των καναλιών που σχηματίζουν τα σωματίδια προκαλεί τριχοειδή πίεση, η οποία υποβοηθεί την αύξηση της πυκνότητας με πολλούς τρόπους:

1. Αναδιατάσσει τα σωματίδια για την δημιουργία πιο συνεκτικού συσσωματώματος
2. Αυξάνει την πίεση επαφής μεταξύ των σωματιδίων, η οποία προκαλεί αύξηση του ρυθμού μεταφοράς μάζας μέσω διαλυτοποίησης – κατακρήμνισης, ερπυσμού και πλαστικής παραμόρφωσης, μεταφοράς ατμού και διόγκωσης των κόκκων.

Το μέγεθος της τριχοειδούς πίεσης που προκαλούν πυριτικά υγρά είναι μεγαλύτερο των 7 MPa, ενώ η τιμή αυτή αυξάνει με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, καθώς αυτά έχουν μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια και μικρή ακτίνα καμπυλότητας, συντελώντας σε μεγαλύτερη αύξηση της πυκνότητας. Τα υλικά που απαιτείται να έχουν υψηλή αντοχή και μικρό πορώδες, γενικά πρέπει να έχουν μέσο μέγεθος μικρότερο των 5 μm και ειδική επιφάνεια μικρότερη των 5 m<sup>2</sup>/g.

Ο ρυθμός πυροσυσσωμάτωσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό και από την θερμοκρασία. Για τα περισσότερα υλικά μια μικρή αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της ποσότητας του παρόντος υγρού. Η πρόβλεψη της ποσότητας του υγρού είναι απαραίτητη καθώς κάποιες φορές επιδρά θετικά στην αύξηση της πυκνότητας και σε κάποιες περιπτώσεις οδηγεί σε αυξημένο μέγεθος κόκκων. Τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων δίνουν λύση στον προσδιορισμό της ποσότητας της υγρής φάσης.

### ➤ Πυροσυσσωμάτωση αντιδρώντος υγρού

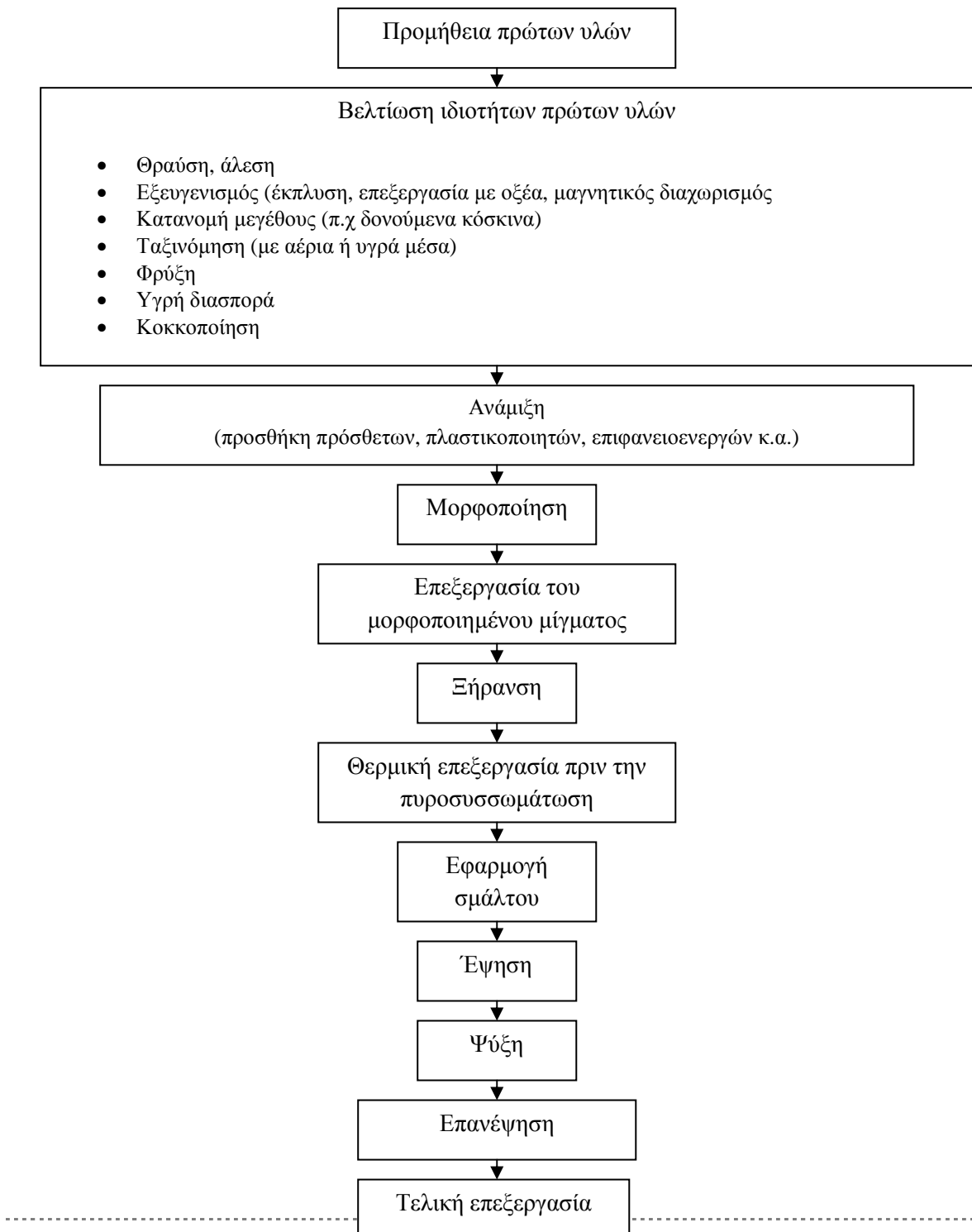
Η πυροσυσσωμάτωση αντιδρώντος υγρού αναφέρεται και ως μεταβατικού υγρού. Το υγρό είναι παρόν κατά την πυροσυσσωμάτωση, για την δημιουργία της δράσης που προκαλεί τη διαδικασία αύξησης της πυκνότητας, όπως και στην πυροσυσσωμάτωση υγρής φάσης, με τη διαφορά ότι αλλάζει η σύστασή του ή το υγρό εξαλείφεται, κατά τη διάρκεια ή το πέρας αυτής. Καθώς το υγρό καταναλώνεται στην αντίδραση το τελικό προϊόν παρουσιάζει καλές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες και σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε θερμοκρασίες υψηλότερες της πυροσυσσωματώσεως.

## 1.8.8 ΕΙΔΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

Επιπρόσθετα στις ευρέως εφαρμοζόμενες διεργασίες επεξεργασίας κεραμικών υπάρχει μια ποικιλία διεργασιών που αυξάνουν, μεταλλάσσουν, επεκτείνουν ή αντικαθιστούν αυτές



τις μεθόδους διαμόρφωσης. Οι ειδικές αυτές διεργασίες περιλαμβάνουν την εφαρμογή σμάλτου και επικαλύψεων, θερμή συμπίεση υλικών με την συνδυαζόμενη εφαρμογή πίεσης και θερμοκρασίας, μεθόδους συνένωσης μετάλλων σε κεραμικά, κρυστάλλωση ύαλου, προετοιμασία μονοκρυσταλλικών υλικών και διεργασίες εναπόθεσης ατμού. Στο σχήμα 1.2 φαίνονται διαγραμματικά τα διάφορα στάδια παραγωγής των κεραμικών υλικών.



*Σχήμα 1.2 Τα στάδια παραγωγής των κεραμικών υλικών***1.9. ΚΥΡΙΟΙ ΡΥΠΟΙ ΤΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ**

Οι πρωταρχικοί ρυπαντές, οι οποίοι σχετίζονται με την διεργασία της επεξεργασίας για την βελτίωση της πρώτης ύλης είναι τα λεπτά σωματίδια (PM) και τα λεπτά σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 10  $\mu\text{m}$  (PM-10). Τα σωματίδια αυτά εκπέμπονται κατά την κονιορτοποίηση, την ελλάτωση μεγέθους, την ταξινόμηση, την επεξεργασία, την μεταφορά και την αποθήκευση των πρώτων υλών. Επιπρόσθετα, εκπέμπονται ρύποι, από την επεξεργασία των πρώτων υλών, οι οποίοι αποτελούν προϊόντα της καύσης, όπως οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), οξείδια του θείου ( $\text{SO}_x$ ), μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC). Η ποσότητα των ρύπων σε οξείδια του θείου, εξαρτάται τόσο από το περιεχόμενο ποσό θείου στο καύσιμο, όσο και από τη ποσότητα θείου στις πρώτες ύλες. Οι εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων απορρέουν από την ατελή καύση και την εξάτμιση οργανικής ύλης, από τις πρώτες ύλες. Άλλες διεργασίες βελτίωσης και εμπλουτισμού των πρώτων υλών οι οποίες σχετίζονται με την εκπομπή ρύπων, είναι η διύλιση οξέων και η κοκκοποίηση. Εκπομπή υδροχλωρικού οξέος (HCl) ή άλλων οξέων εμφανίζεται κατά την διήθηση των πρώτων υλών. Επίσης, λεπτά σωματίδια PM και προϊόντα καύσης, εκπέμπονται από ξηραντήρες εκνέφωσης, οι οποίοι χρησιμοποιούνται κατά την κοκκοποίηση.

Η ανάμιξη συνήθως αποτελεί υγρή διεργασία. Παρόλα αυτά όμως, οι πτητικές οργανικές ενώσεις εκλύονται και σε αυτό το στάδιο της επεξεργασίας, από την εξάτμιση πλαστικοποιητών, λιπαντικών και ενώσεων συγκόλλησης. Η μορφοποίηση, γενικά, πραγματοποιείται σε κλειστά δοχεία και επίσης αποτελεί υγρή διαδικασία. Οι εκπομπές από αυτό το στάδιο είναι συνήθως αμελητέες. Παρόλα αυτά όμως οι ταινιωτές μηχανές παρασκευής χυτών, αποτελούν πηγή εκπομπής πτητικών οργανικών ενώσεων. Για κεραμικά υλικά που μορφοποιούνται σε ξηρό περιβάλλον είναι πιθανό να εμφανιστεί εκπομπή ρύπων λεπτών σωματιδίων (PM) κατά την άλεση, την συμπίεση και την πραγματοποίηση άλλων διεργασιών μηχανικής επεξεργασίας μορφοποίησης της πρώτης ύλης.

Παράλληλα, εκπομπές οι οποίες παράγονται κατά την διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας των πρώτων υλών, η οποία περιλαμβάνει την ξήρανση, την θερμική επεξεργασία πριν την πυροσυσσώματωση και την έψηση, συνίστανται από προϊόντα καύσης και λεπτά σωματίδια (PM). Οι εκπομπές λεπτών σωματιδίων, αποτελούνται από μέταλλα και ανόργανες ορυκτές ενώσεις που περιέχονται στις πρώτες ύλες. Η σύσταση της εκπομπής των προϊόντων της καύσης, εξαρτάται από τον τύπο καυσίμου, τα συστατικά των πρώτων υλών, την θερμοκρασία επεξεργασίας και άλλες παραμέτρους της επεξεργασίας.

Επίσης, κατά την έγηση, παράγονται ενώσεις του φθορίου. Το φθόριο περιέχεται στις πρώτες ύλες των κεραμικών σε ποσοστό από 0.01 ως 0.2 %.

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

### 2.1. ΓΕΝΙΚΑ

Τα **μέταλλα** είναι μια μεγάλη κατηγορία χημικών στοιχείων που εμφανίζουν ορισμένες κοινές ιδιότητες, όπως είναι η λάμψη, η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, η δυνατότητα σχηματισμού ελασμάτων (ελατά) και συρμάτων (όλκιμα). Τα περισσότερα, αλλά όχι όλα, έχουν μεγάλη πυκνότητα και είναι σκληρά και ανθεκτικά. Διακρίνονται από τα αμέταλλα, που αποτελούν επίσης τη δεύτερη μεγάλη κατηγορία των στοιχείων, τόσο από τις φυσικές όσο, κυρίως, από τις χημικές τους ιδιότητες.

Χαρακτηριστικά μέταλλα είναι ο σίδηρος, ο χαλκός, το αργίλιο (αλουμίνιο), το νάτριο, το ασβέστιο, ο ψευδάργυρος, το μαγνήσιο, το τιτάνιο και το ουράνιο.

Με εξαίρεση τον υδράργυρο όλα τα μέταλλα σε θερμοκρασία δωματίου (20° C) είναι στερεά. Έχουν επίσης το χαρακτηριστικό αργυρόλευκο χρώμα, με εξαίρεση τον χαλκό (ερυθρός) και τον χρυσό (κίτρινος).

Ο κλάδος που μελετά τις τεχνικές με τις οποίες εξάγονται τα μέταλλα από τα μεταλλεύματα καθώς και ο καθαρισμός τους όπως επίσης και όλες τις απαραίτητες εργασίες λήψης καθαρών μετάλλων ή κραμάτων ή άλλων ενώσεων αυτών ονομάζεται **μεταλλουργία**.

Τα μέταλλα προσφέρονται για την κατασκευή πλήθους προϊόντων με μεθόδους που αποτελούν το κύριο αντικείμενο της μεταλλοτεχνίας ή "μεταλλοτεχνικής" που αποτελεί ιδιαίτερο κλάδο της Μεταλλογνωσίας. Για την καλύτερη παραγωγή προϊόντων συχνά χρησιμοποιούνται αναμείξεις αυτών, τα κράματα.

## 2.2. ΣΙΔΗΡΟΣ

Το χημικό στοιχείο **Σίδηρος** είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 26 και ατομικό βάρος 55,847. Έχει θερμοκρασία τήξης 1535 °C και θερμοκρασία βρασμού 2750 °C. Το χημικό του σύμβολο είναι **Fe**.

Ο σίδηρος είναι το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στον στερεό φλοιό της γης μετά το Οξυγόνο(O), το Πυρίτιο (Si) και το Αργίλιο (Al). Επίσης, είναι το μέταλλο με την πιο ευρεία χρήση, κυρίως με τη μορφή των δύο σημαντικότερων κραμάτων του, του χάλυβα (ατσάλι εκ του λατινικού acciaio) και του χυτοσίδηρου. Ο σίδηρος έχει ανακαλύφθει από την προϊστορία, συγκεκριμένα από την Εποχή του Σιδήρου.

### 2.2.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Ο καθαρός σίδηρος είναι ένα μέταλλο αλλά βρίσκεται σπάνια με αυτήν την μορφή στην επιφάνεια της γης, επειδή οξειδώνεται εύκολα με την παρουσία οξυγόνου και υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Προκειμένου να παραλάβουμε μεταλλικό σίδηρο, το οξυγόνο πρέπει να απομακρυνθεί από τα φυσικά μεταλλεύματα – κυρίως από τον αιματίτη (μετάλλευμα σιδήρου με τύπο  $Fe_2O_3$ ) σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι ιδιότητες του σιδήρου μπορούν να τροποποιηθούν με την ανάμιξη του με τα διάφορα άλλα μέταλλα (και μερικά αμέταλλα, κυρίως άνθρακα και πυρίτιο) για να σχηματίσει ατσάλι.

Οι πυρήνες των ατόμων σιδήρου έχουν μερικές από τις υψηλότερες συνδεδετικές ενέργειες ανά πυρήνα, οι οποίες ξεπερνώνται μόνο από το ισότοπο νικελίου  $^{62}Ni$ . Παγκοσμίως το αφθονότερο των πιο σταθερών ισοτόπων είναι, παρόλα αυτά, το  $^{56}Fe$ . Αυτό σχηματίζεται από την πυρηνική σύντηξη στα αστέρια. Αν και ένα περαιτέρω μικρό ενεργειακό κέρδος θα μπορούσε να εξαχθεί από τη σύνθεση  $^{62}Ni$ , οι συνθήκες στα αστέρια είναι ακατάλληλες ώστε να ευνοηθεί αυτή η διαδικασία. Η διανομή των στοιχείων στη γη ευνοεί πολύ περισσότερο το σίδηρο παρά το νικέλιο, καθώς επίσης και πιθανώς στα στοιχεία-προϊόντα ενός υπερκαινοφανούς άστρου.

Ο σίδηρος (ως  $Fe^{2+}$ , κατιόν σιδήρου (II)) είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο που χρησιμοποιείται από σχεδόν όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Οι μόνες εξαιρέσεις είναι μερικοί οργανισμοί που ζουν σε περιβάλλον φτωχό σε σίδηρο και έχουν εξελιχθεί ώστε να χρησιμοποιούν διαφορετικά στοιχεία στις μεταβολικές τους διαδικασίες, όπως μαγγάνιο αντί για σίδηρο για την κατάλυση, ή την αιμοκυανίνη αντί για την αιμογλοβίνη. Ένζυμα που περιέχουν σίδηρο συμμετέχουν στην κατάλυση οξειδωτικών αντιδράσεων στη βιολογία, και στις μεταφορές διάφορων ευδιάλυτων αερίων.

### 2.2.2 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ

Ο σίδηρος είναι το έκτο αφθονότερο στοιχείο στο σύμπαν, που διαμορφώνεται ως τελική πράξη της νουκλεοσύνθεσης, από το πυρίτιο που συντήκεται στα ογκώδη αστέρια. Ενώ αποτελεί περίπου το 5% της επιφάνειας της γης, ο γήινος πυρήνας θεωρείται ότι αποτελείται κατά ένα μεγάλο μέρος από ένα κράμα σιδήρου-νικελίου που αποτελεί το 35% της συνολικής μάζας της γης. Ο σίδηρος είναι συνεπώς το αφθονότερο στοιχείο στη Γη, αλλά μόνο το τέταρτο αφθονότερο στοιχείο στην επιφάνειά της, μετά το αργίλιο (Al). Το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου στην επιφάνεια βρίσκεται ενωμένο με το οξυγόνο ως οξειδια σιδήρου όπως ο αιματίτης, ο γκετίτης και ο μαγνητίτης ή θειούχα (σιδηροπυρίτης).

Περίπου ένας στους 20 μετεωρίτες αποτελείται από κάποια μεταλλεύματα σιδήρου-νικελίου. Αν και σπάνιοι, οι μετεωρίτες σιδήρου είναι ο σημαντικότερος τρόπος σχηματισμού και αίτιο ύπαρξης μεταλλικού σιδήρου στην επιφάνεια της γης.

Το κόκκινο χρώμα της επιφάνειας του Άρη θεωρείται ότι προέρχεται από πετρώματα πλούσια σε σίδηρο.

### 2.2.3 ΙΣΟΤΟΠΑ

Ο φυσικός σίδηρος αποτελείται από τέσσερα ισότοπα: 5.845% από το ραδιενεργό  $^{54}\text{Fe}$  (ημιζωή:  $>3,1 \times 10^{22}$  έτη), 91,754% από το σταθερό  $^{56}\text{Fe}$ , 2,119% από το σταθερό  $^{57}\text{Fe}$  και 0,282% από το επίσης σταθερό  $^{58}\text{Fe}$ . Το  $^{60}\text{Fe}$  είναι ένα εξαφανισμένο ραδιοϊσότοπο με χρόνο ημιζωής (1,5 εκατομμύρια έτη).

## 2.3. ΧΑΛΚΟΣ

Το χημικό στοιχείο **Χαλκός** είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,546 . Έχει θερμοκρασία τήξης 1084,6 °C και θερμοκρασία βρασμού 2567 °C. Το σύμβολό του είναι **Cu**. Έχει κοκκινωπό χρώμα και είναι όλκιμος και ελατός.

### 2.3.1 ΙΣΤΟΡΙΑ

Σύμφωνα με τους αρχαιολόγους ο χαλκός είναι το πρώτο από τα μέταλλα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για την κατασκευή σκευών, εργαλείων και όπλων. Εκτιμάται ότι ο χαλκός έγινε γνωστός περίπου το 5000 π.Χ., πιθανόν επειδή απαντά ως αυτοφυής και δεν απαιτεί μεταλλουργική διαδικασία για την παρασκευή του σε καθαρή μορφή.

Το αγγλικό του όνομα *copper* προκύπτει από το λατινικό *Cuprum*, λέξη η οποία με τη σειρά της προέρχεται από το νησί της Κύπρου, όπου και εξορυσσόταν κατά την ρωμαϊκή εποχή.

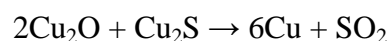
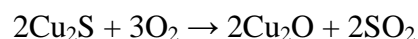
### 2.3.2 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ

Ανευρίσκεται αυτοφυής στην Φύση, ωστόσο σήμερα τα κοιτάσματα αυτοφυούς χαλκού είναι είτε περιορισμένα είτε μη οικονομικά εκμεταλλεύσιμα, όπως το αποκαλούμενο "Desseminated Copper Ore" στην Μοντάνα και άλλες Πολιτείες των ΗΠΑ.

Κυριότερα ορυκτά του χαλκού είναι ο Χαλκοπυρίτης ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), ο χαλκοσίνης, ο βορνίτης, ο κυπρίτης, ο μαλαχίτης και ο αζουρίτης (τα δύο τελευταία είναι ημιπολύτιμοι λίθοι).

### 2.3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

Συνήθως παρασκευάζεται με φρύξη μεταλλεύματος θειούχου χαλκού, οπότε παράγεται οξειδίο του χαλκού, το οποίο αντιδρά με τον θειούχο και δίνει καθαρό χαλκό:



Ο παραγόμενος χαλκός δεν έχει μεγάλο βαθμό καθαρότητας. Γι' αυτό υφίσταται ηλεκτρόλυση, οπότε η καθαρότητα φθάνει το 99,9%, ενώ στο ηλεκτρόδιο επικαθηνται σίδηρος και άργυρος.

### 2.3.4 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Είναι μέταλλο με χαρακτηριστικό χρώμα (ερυθρό του χαλκού) και χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Είναι επίσης μαλακός (σκληρότητα 2.5-3 στην Κλίμακα Mohs δύστηκτος (σ.τήξεως 1084,6° C, σημείο βρασμού 2562° C), ιδιαίτερα ελατός και όλκιμος, πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Λόγω της ιδιότητάς του όταν είναι τηγμένος να απορροφά ατμοσφαιρικό αέρα, τον οποίο αποβάλλει ψυχόμενος, δεν μπορούν να κατασκευασθούν χυτά αντικείμενα από χαλκό. Δεν εμφανίζει σχιστότητα, ενώ έχει ανώμαλη θραύση. Είναι τελείως αδιαφανής, ακόμη και σε λεπτά ελάσματα. Δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες. Σε επαφή με άλλα μέταλλα εμφανίζει διαφορά δυναμικού (φαινόμενο Galvani).

### 2.3.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ο χαλκός εμφανίζει δύο αριθμούς οξειδωσης (+1 και +2). Δεν είναι ιδιαίτερα δραστικό μέταλλο γι' αυτό και δεν αντιδρά εύκολα με άλλα στοιχεία και δεν χρησιμοποιείται ευρέως ως αναγωγικό. Στον ατμοσφαιρικό αέρα καλύπτεται αρχικά από οξειδίο του, το οποίο, με το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε ανθρακικό χαλκό, προσδίνοντάς του πρασινωπό χρώμα. Αντιδρά με οξυγόνο, θείο και αλογόνα προς τις αντίστοιχες ενώσεις. Δεν προσβάλλεται από αραιά οξέα ούτε από πυκνό θειικό οξύ, προσβάλλεται από το νιτρικό οξύ (HNO<sub>3</sub>).

Έχει δύο σταθερά ισότοπα το <sup>63</sup>Cu και το <sup>65</sup>Cu.

### 2.3.6 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ

Είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο, τόσο στα ζώα όσο και στα φυτά. Ανευρίσκεται σε ποικιλία ενζύμων, όπως την υπεροξειδάση του Κυτοχρώματος C και την υπεροξειδισμούτάση. Ορισμένα μαλάκια και αρθρόποδα έχουν ως μεταφορική ουσία των αναπνευστικών αερίων την αιμοκυανίνη (αντί της αιμοσφαιρίνης), η οποία περιέχει χαλκό<sup>[3]</sup>.

Στα ανώτερα ζώα έχει διαπιστωθεί ότι η παρουσία χαλκού διευκολύνει την απορρόφηση σιδήρου από τον οργανισμό. Η υπερβολική απόθεση χαλκού στους ιστούς προκαλεί την Νόσο του Wilson, ενώ χρόνια έλλειψη χαλκού προκαλεί δυσλειτουργία στην σύνθεση δοπαμίνης, με συνέπεια την εμφάνιση κατάθλιψης, στην σύνθεση μελανίνης από τα δερματικά κύτταρα καθώς και δυσλειτουργίες στον μεταβολισμό των λιπών και των τριγλυκεριδίων.



### 2.3.7 ΧΡΗΣΕΙΣ

#### ➤ Ηλεκτρονική

Η βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών κάνει ευρεία χρήση χαλκού, από τον οποίο κατασκευάζει πάσης φύσεως αγωγούς (καλώδια), ηλεκτρονικά εξαρτήματα, όπως πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, πηνία, ηλεκτρομαγνήτες πάσης φύσεως για ηλεκτροκινητήρες και γεννήτριες κτλ. Χρησιμοποιείται, επίσης, στις κατασκευές κυματαγωγών.

Οι υγροί συσσωρευτές θεικού οξέος (π.χ. οι μπαταρίες αυτοκινήτων) χρησιμοποιούν χαλκό σε κάθε ηλεκτροχημικό στοιχείο

Το οξείδιο βαρίου - υτρίου - χαλκού ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) φέρεται υπό την εμπορική ονομασία YBCO και αποτελεί την βάση για την κατασκευή πολλών τύπων Υπεραγωγών.

#### ➤ Χημεία

- Χρησιμοποιείται για την παρασκευή φερίγγειου υγρού για την ανίχνευση των σακχάρων και γενικότερα παρουσίας αλδεϋδικής ομάδας.
- Επίσης για την ανίχνευση ομάδας  $-\text{C} \equiv \text{CH}$ . Αν υπάρχει σχηματίζει ίζημα.
- Ο μεταλλικός χαλκός και το οξείδιό του χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, κυρίως οξείδωσης.
- Ενώσεις του χαλκού χρησιμοποιούνται για τον χρωματισμό του γυαλιού

#### ➤ Διατροφή

Ο χαλκός είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό ιχνοστοιχείο. Ο χαλκός μεταπίπτει στον ανθρώπινο ή ζωικό οργανισμό μεταξύ των μορφών του μονοθενούς χαλκού ( $\text{Cu}^{+1}$ ) και στην πλειοψηφία του δισθενούς χαλκού ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Ο χαλκός έχει την δυνατότητα να παίρνει και να δίνει εύκολα ηλεκτρόνια και αυτο εξηγεί και το σημαντικό ρόλο του στις αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής (οξειδοαναγωγικές) και τη δέσμευση των ελεύθερων ριζών. Ανευρίσκεται στο κρέας, στα καρύδια, στα οστρακόδερμα και στους σπόρους.

### ➤ Κατασκευές

Ο χαλκός είναι βιοστατικό στοιχείο, έχει, δηλ., την ιδιότητα να παρεμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνειά του. Λόγω αυτής της ιδιότητας χρησιμοποιείται για την κατασκευή βιοστατικών ινών, για πόμολα θυρών και φίλτρων σε κλιματιστικά, ιδιαίτερα σε νοσοκομειακές εγκαταστάσεις. Παλαιότερα είχε χρησιμοποιηθεί και στην ναυπηγική, επειδή δεν επέτρεπε την ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών στα ύφαλα των πλοίων.

Παλαιότερα, αλλά και σήμερα κάποιες φορές για λόγους αισθητικής προτίμησης, κατασκευάζονταν σφυρήλατα και άλλα μαγειρικά σκεύη από χαλκό (κοινώς μπακίρια). Η χρήση τους έχει εγκαταλειφθεί λόγω του ότι προκαλούσαν δηλητηριάσεις από το οξειδίο που δημιουργείται κατά το μαγείρεμα. Τα (σχετικά σπάνια σήμερα) χάλκινα μαγειρικά σκεύη επικασσιτερώνονται ή επικαλύπτονται με ανοξειδωτο χάλυβα για να αποφεύγονται οι δηλητηριάσεις. Ο χαλκός αν έρθει σε επαφή με όξινα υλικά με pH κάτω από 6.5, που μπορεί να χρησιμοποιούνται στο μαγείρεμα, και ιδιαίτερα σε ψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να διαβρωθεί και να μολύνει τις μαγειρεμένες τροφές με τοξικά οξείδια. Αντίθετα δεν υπάρχει κίνδυνος διάβρωσης όταν ο χαλκός έρχεται σε επαφή μόνο με υγρά ουδέτερου ή βασικού pH όπως το νερό του δικτύου υδροδότησης (pH 7.2 ως 7.8). Για αυτό το λόγο η χρήση του χαλκού για μαγειρικά σκεύη είναι σπάνια, αλλά χρησιμοποιείται εκτεταμένα και άφοβα, υπό μορφή κράματος, για την κατασκευή των σωληνώσεων, στροφίγγων, βρυσών κτλ στα δίκτυα υδροδότησης πόσιμου νερού.

Στην κατασκευή κτιρίων χρησιμοποιείται για στέγες και σωληνώσεις. Στις εφαρμογές του σε σωληνώσεις στα κτίρια περιλαμβάνονται εκτός από αυτές μεταφοράς θερμού ή ψυχρού νερού οικιακής χρήσης υπό πίεση, επίσης οι σωληνώσεις κεντρικής θέρμανσης με θερμαντικά σώματα με ακτινοβολία, οι σωληνώσεις θέρμανσης δαπέδων καθώς και οι σωληνώσεις φυσικού αερίου ή φωταερίου.

Είναι βασικό συστατικό στην κατασκευή νομισμάτων (κερμάτων).

### 2.3.8 ΚΡΑΜΑΤΑ

Κυριότερα κράματά του είναι ο ορείχαλκος και ο μπρούντζος, που χρησιμοποιούνται σε ποικίλες κατασκευές, όπως εργαλεία, κατασκευή όπλων, δημιουργία αγαλμάτων (Ηνίοχος των Δελφών, Άγαλμα της Ελευθερίας), διακοσμητικών σκευών, οργάνων μέτρησης και μουσικών οργάνων (τα λεγόμενα χάλκινα πνευστά).

## 2.4. ΑΡΓΙΛΙΟ

Το **αργίλιο** ή **αλουμίνιο** είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο **Al** και ατομικό αριθμό 13. Είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο στοιχείο που ανήκει στην ομάδα III<sub>A</sub> (13) του περιοδικού συστήματος μαζί με το βόριο. Είναι το πιο άφθονο μέταλλο στο φλοιό της Γης και συνολικά το τρίτο (3<sup>ο</sup>) πιο άφθονο χημικό στοιχείο συνολικά στον πλανήτη μας, μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Κατά βάρος αποτελεί περίπου το 8% του στερεού φλοιού. Ωστόσο είναι πολύ δραστικό χημικά ώστε να βρίσκεται στη φύση ως ελεύθερο μέταλλο. Αντίθετα, βρίσκεται ενωμένο σε πάνω από 270 διαφορετικά ορυκτά<sup>[1]</sup>. Η κύρια πηγή για τη βιομηχανική παραγωγή του μετάλλου είναι ο βωξίτης.

Το μεταλλικό αλουμίνιο έχει (φαινομενικά) μεγάλη ικανότητα στο να αντιστέκεται στη διάβρωση. Αυτό στην ουσία συμβαίνει γιατί με την έκθεση του μετάλλου στην ατμόσφαιρα σχηματίζει στιγμιαία ένα λεπτό επιφανειακό, μη ορατό, στρώμα οξειδίου του, που εμποδίζει τη βαθύτερη διάβρωσή του (φαινόμενο της παθητικοποίησης). Επίσης, εξαιτίας της σχετικά χαμηλής του πυκνότητας και της μεγάλης του ικανότητας να δημιουργεί μεγάλη ποικιλία κραμάτων, έγινε στρατηγικό μέταλλο για την αεροδιαστημική (και όχι μόνο) βιομηχανία. Είναι, επίσης, εξαιρετικά χρήσιμο στη χημική βιομηχανία, τόσο αυτούσιο ως καταλύτης, όσο και με τη μορφή διαφόρων ενώσεών του.

### 2.4.1 ΙΣΤΟΡΙΑ

Το άγαλμα του Αντέρωτα ως Αγγέλου της Χριστιανικής Χάρης (που συχνά συγχέεται με τον αρχαίο θεό και γιο της Αφροδίτης Έρωτα) στην Piccadilly Circus στο Λονδίνο, κατασκευάστηκε το 1893 και ήταν ένα από τα πρώτα αγάλματα που κατασκευάστηκαν από αλουμίνιο.

Οι αρχαίοι Έλληνες και Ρωμαίοι γνώριζαν τη στυπτηρία και την χρησιμοποιούσαν. Επίσης, χρησιμοποιούσαν αργιλοπυριτικές ενώσεις στην κεραμική. Το 1761 ο Γκιτόν ντε Μορβό (Guyton de Morveau) πρότεινε το όνομα «αλουμίνα» για το οξείδιο του αργιλίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Το αργίλιο ανακαλύφθηκε, ως στοιχείο, το 1808 από τον Σερ Χάμφρεϊ Ντέιβι, ο οποίος και του έδωσε το όνομα, αρχικά «αλούμιο» και αργότερα «αλουμίνιο», αφού το στοιχείο προερχόταν από το οξείδιό του, την αλουμίνα. Το 1825 ο Δανός επιστήμονας Χανς Κρίστιαν Έρστεντ (Hans Christian Ørsted) απομόνωσε πρώτη φορά το αργίλιο, όταν κατεργάστηκε άνυδρο χλωριούχο αργίλιο με αμάλγαμα καλίου<sup>[2]</sup>. Το 1827 περιγράφηκε αναλυτικά από τον Βέλερ (Woehler) μία μέθοδος παρασκευής του αργιλίου σε σκόνη από άνυδρο χλωριούχο αργίλιο και κάλιο<sup>[2]</sup>.

Ο Βέλερ γενικά πιστώνεται την απομόνωση του αργιλίου, αλλά επίσης και ο Έρστεντ πρέπει επίσης ν' αναφερθεί ως αυτός που το ανακάλυψε<sup>[3]</sup>. Επίπλέον ο Pierre Berthier ανακάλυψε ότι περιέχεται αλουμίνιο στο βωξίτη και κατόρθωσε επιτυχημένα την εξόρυξη του μετάλλου από το ορυκτό<sup>[4]</sup>. Το 1854 ο Ανρί Σεν-Κλερ Ντεβίλ (Henri St-Claire Deville), βασισμένος στις εργασίες του Βέλερ επινοεί την πρώτη εμπορική μέθοδο παραγωγής του. Αρχικά, το κόστος του αργιλίου ήταν υψηλότερο από αυτό του χρυσού και του λευκόχρυσου. Γι' αυτό το λόγο σε γεύματα του Ναπολέοντος Γ' της Γαλλίας, οι πιο σημαντικοί καλεσμένοι έτρωγαν σε πιάτα από αργίλιο<sup>[5]</sup>!

Το 1886 ήρθε η μεγάλη επανάσταση στην παραγωγή αλουμινίου, οπότε εφευρέθηκε η μέθοδος Hall-Heroult. Σε αυτή τη μέθοδο, τήγμα μίγματος κρυσταλλικού (φθοριούχο άλας του νατρίου και του αργιλίου:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) αργιλίου και οξειδίου του αργιλίου (αλουμίνα:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ηλεκτρολύεται με συνεχές ρεύμα. Το τηγμένο αργίλιο συγκεντρώνεται στο βυθό του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Όλο το αλουμίνιο που παράγεται στον κόσμο παράγεται με αυτή τη μέθοδο.

Το 1889 ο Bayer επινόησε μία μέθοδο καθαρισμού του βωξίτη προς παρασκευή αλουμίνας, με τη χρήση καυστικού νατρίου. Έτσι, άνοιξε ο δρόμος για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αλουμινίου. Το 1900 η παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου ήταν 8000 τόνοι. Έκτοτε αυξήθηκε με πολύ μεγάλους ρυθμούς, για να φτάσει το 1999 τα 24 εκατομμύρια τόνους.

#### 2.4.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι ιδιότητες που κάνουν το αλουμίνιο τόσο σημαντικό για την βιομηχανία είναι το χαμηλό του ειδικό βάρος, η υψηλή αντοχή του σε μηχανικές καταπονήσεις και η εξαιρετική αντοχή του στη διάβρωση, η οποία οφείλεται στο φαινόμενο της παθητικοποίησης. Το καθαρό αλουμίνιο είναι αρκετά μαλακό και όλκιμο. Με την προσθήκη σιδήρου, χαλκού και άλλων κραματικών στοιχείων βελτιώνονται κατά πολύ οι μηχανικές του ιδιότητες. Το αλουμίνιο υφίσταται εύκολα κατεργασία με χύτευση και με αφαίρεση υλικού. Παρουσιάζει, επίσης, πολύ καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα.

#### 2.4.3 ΧΡΗΣΕΙΣ

Τα κράματα αλουμινίου με 2,5-6,3% κ.β. χαλκό ονομάζονται ντουραλουμίνια. Περιέχουν συνήθως ως πρόσθετα κραματικά στοιχεία μαγνήσιο και σπανιότερα, μαγγάνιο και πυρίτιο. Παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται στη σκλήρυνσή τους με δημιουργία κατακρημνισμάτων και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην αεροναυπηγική, λόγω του χαμηλού τους βάρους και της εξαιρετικής τους αντοχής. Τα τελευταία χρόνια, χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική και σε άλλες εφαρμογές όπου το

---

χαμηλό βάρος και οι καλές μηχανικές ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι ζητούμενα κράματα αλουμινίου-λιθίου.

Άλλα κράματα αλουμινίου χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία, τη βιομηχανία αθλητικών ειδών και τη ναυπηγική.

Χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή των κουτιών για ποτά, του αλουμινόχαρτου και άλλων υλικών και εργαλείων της κουζίνας.

Το οξειδίο του αργιλίου, η αλουμίνα, βρίσκεται στη φύση με τη μορφή του ρουμπινιού, του ζαφειριού και του κορούνδιου. Το κορούνδιο έχει σκληρότητα στην κλίμακα Mohs ίση με 9, πράγμα που το κάνει ένα από τα σκληρότερα υλικά στη φύση. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ως λειαντικό ή συνθετική αλουμίνα. Τα οξείδια του αργιλίου χρησιμοποιούνται επίσης στην υαλουργία και την κατασκευή λείζερ. Κρύσταλλοι ρουμπινιού χρησιμοποιούνται επίσης ως αισθητήρες πίεσης για υψηλές πιέσεις.

Γραμμές μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας κατασκευάζονται επίσης συχνά από αλουμίνιο, καθώς έχει μικρότερο βάρος και κόστος από το χαλκό (αν και όχι τόσο καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα).

Οι στυπτηρίες, κρυσταλλικές ενώσεις (άλατα) του αργιλίου με το γενικό χημικό τύπο  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  χρησιμοποιούνται ως στυπτικά καθώς και στη βαφική.

#### 2.4.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Το διάγραμμα φάσεων κρυολίθου–αλουμίνας παρουσιάζει ένα ευτηκτικό σημείο για 10,5% κ.β.  $Al_2O_3$  με σημείο τήξης  $960\text{ }^\circ\text{C}$ , γεγονός που επιτρέπει την παραγωγή αλουμινίου από τήγμα των δύο ενώσεων.

Σήμερα, η παραγωγή αλουμινίου ακολουθεί σε γενικές γραμμές την ακόλουθη διαδικασία:

Πρώτα ο βωξίτης εξορύσσεται από το κοίτασμα (συνήθως επιφανειακό). Στη συνέχεια εκπλύνεται, θρυμματίζεται και διαλύεται σε πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Με αυτό τον τρόπο, οι προσμίξεις του βωξίτη (κυρίως οξείδια του σιδήρου και του πυριτίου) απομακρύνονται και παραμένει στο διάλυμα το καυστικό νάτριο με το οξειδίο του αργιλίου. Στη συνέχεια απομακρύνεται και το καυστικό νάτριο και παραμένει μόνο το ένυδρο οξειδίο του αργιλίου, το οποίο πυρώνεται στους  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  έτσι, ώστε να απομακρυνθεί το νερό.

Ακολουθεί η ηλεκτρόλυση. Το οξείδιο του αργιλίου διαλύεται σε τήγμα κρυολίθου, το οποίο βρίσκεται σε ηλεκτρολυτική λεκάνη με άνοδο ηλεκτρόδιο άνθρακα και κάθοδο την επένδυση της λεκάνης από ανθεκτικό μέταλλο. Στη συνέχεια διαβιβάζεται μέσα από αυτό συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα χαμηλής τάσης αλλά εξαιρετικά υψηλής έντασης (περίπου 150000 Αμπέρ). Το τηγμένο αλουμίνιο συλλέγεται από το βυθό της λεκάνης. Το παραγόμενο κατά την ηλεκτρόλυση οξυγόνο κατευθύνεται προς την άνοδο από άνθρακα, τον οποίο καίει, (γι' αυτό και τα ηλεκτρόδια της ανόδου αντικαθίστανται τακτικά) διατηρώντας έτσι την θερμοκρασία του τήγματος σε υψηλά επίπεδα. Παράλληλα, όμως, παράγεται και φθόριο (προερχόμενο από τον κρυόλιθο), το οποίο συλλέγεται με ειδικό κάλυμμα της λεκάνης και, κατευθυνόμενο σε ειδική μονάδα ανακυκλώνεται, ώστε να μην καταλήξει στην ατμόσφαιρα.

Η ηλεκτρόλυση είναι μια διεργασία η οποία είναι εξαιρετικά ηλεκτροβόρα. Ένα τυπικό εργοστάσιο παραγωγής αλουμινίου καταναλώνει ρεύμα όσο μια μικρή πόλη. Ενδεχόμενη διακοπή ρεύματος για παραπάνω από 4 ώρες σημαίνει στερεοποίηση των τηγμάτων στις λεκάνες και, συνεπώς, καταστροφή τους. Γι' αυτό το λόγο, τα περισσότερα εργοστάσια είτε παράγουν επιτόπου την ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνουν είτε συνδέονται με παραπάνω από μία πηγές ενέργειας (έχουν δηλαδή απευθείας διεθνείς συνδέσεις).

Εκτός από το βωξίτη, το αργίλιο βρίσκεται στη φύση στα ορυκτά της αργίλου και στους κρυστάλλους του ρουμπινιού, του ζαφειριού και του κορουνδίου αλλά και σε πολύ μεγάλο αριθμό πυριτικών, κυρίως, ορυκτών. Μεγάλος αριθμός βιομηχανικών ορυκτών περιέχει αργίλιο.

#### 2.4.5 ΙΣΟΤΟΠΑ

Το μοναδικό ισότοπο του αργιλίου το οποίο βρίσκεται στη φύση είναι το  $^{27}\text{Al}$ .

#### 2.4.6 ΧΗΜΕΙΑ

Συνηθισμένες οξειδωτικές καταστάσεις του αργιλίου είναι οι καταστάσεις 0 και +3.

Το αργίλιο οξειδώνεται πολύ γρήγορα από τον αέρα, με σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος οξειδίου το οποίο σταματά την περαιτέρω οξείδωση. Αντιδρά επίσης με τα αλογόνα προς σχηματισμό των αντίστοιχων αλάτων. Τα οξέα προσβάλλουν το αλουμίνιο, όπως και τα πυκνά διαλύματα ισχυρών βάσεων. Στην τελευταία περίπτωση δημιουργείται  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

## 2.5. ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Το χημικό στοιχείο **Ψευδάργυρος** είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38 . Έχει θερμοκρασία τήξης 419,58 C° και θερμοκρασία βρασμού 907 C°. Το σύμβολό του είναι **Zn**. Είναι γνωστός επίσης και ως *τσίνκος*, από το γερμανικό zink (αγγλικά zinc, ιταλικά zinco).

### 2.5.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Ο ψευδάργυρος, είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο, αν και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα. Είναι κάπως λιγότερο πυκνό από το σίδηρο και έχει εξαγωνική δομή κρυστάλλου.

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι σκληρός και εύθραυστος στις περισσότερες θερμοκρασίες αλλά γίνεται ελατός μεταξύ 100 και 150 °C. Ανω των 210 °C, το μέταλλο γίνεται εύθραυστο πάλι και μπορεί να καταστραφεί με ένα χτύπημα. Ο ψευδάργυρος είναι ένας καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Για μέταλλο, ο ψευδάργυρος έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (~420 °C) και βρασμού (~900 °C). Το σημείο τήξης του είναι το χαμηλότερο όλων των στοιχείων μετάπτωσης εκτός από τον υδράργυρο και το κάδμιο.

Πολλά κράματα περιέχουν ψευδάργυρο, συμπεριλαμβανομένου του ορείχαλκου, ένα κράμα ψευδάργυρου και χαλκού. Άλλα μέταλλα που είναι γνωστό ότι σχηματίζουν κράματα με τον ψευδάργυρο είναι το αργίλιο, το αντιμόνιο, το βισμούθιο, ο χρυσός, ο σίδηρος, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, ο άργυρος, ο κασσίτερος, το μαγνήσιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, το τελλούριο και το νάτριο. Ενώ ούτε ο ψευδάργυρος ούτε το ζιρκόνιο δεν είναι σιδηρομαγνητικά μέταλλα, το κράμα τους  $ZrZn_2$  παρουσιάζει σιδηρομαγνητισμό κάτω από 35 Κέλβιν (K).

### 2.5.2 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ

Ο ψευδάργυρος αποτελεί περίπου 75 ppm της επιφάνειας της γης, κάνοντάς τον το 24ο αφθονότερο στοιχείο σε αυτή. Το χώμα περιέχει 5-770 ppm ψευδαργύρου με έναν μέσο όρο 64 ppm. Το νερό της θάλασσας έχει μόνο 30 ppb ψευδαργύρου και η ατμόσφαιρα περιέχει 0.1-4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Στα μεταλλεύματα το στοιχείο βρίσκεται κανονικά σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα όπως ο χαλκός και ο μόλυβδος. Ο ψευδάργυρος έχει χαμηλή έλξη με το οξυγόνο και “προτιμά” να ενωθεί με το θείο σε εξαιρετικά αδιάλυτα σουλφίδια. Ο σφαλερίτης, που είναι μια μορφή σουλφιδίων του ψευδάργυρου, είναι το ορυκτό του μετάλλου αυτού στο

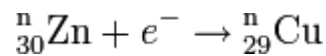
οποίο υπάρχει ο ψευδάργυρος σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, καθώς περιέχει ψευδάργυρο σε ποσοστό 60-62%.

Άλλα μεταλλεύματα, από τα οποία εξάγεται ο ψευδάργυρος περιλαμβάνουν το σμιθσονίτη (ανθρακικός ψευδάργυρος  $ZnCO_3$ ) και τον ημιμορφίτη (πυριτικό άλας ψευδάργυρου). Αυτά τα δύο μεταλλεύματα διαμορφώθηκαν ως αποτέλεσμα διαδικασιών διάβρωσης σε σουλφίδια ψευδάργυρου στα αρχέγονα χρόνια.

### 2.5.3 ΙΣΟΤΟΠΑ

Πέντε ισότοπα ψευδάργυρου εμφανίζονται στη φύση. Το  $^{64}Zn$  είναι το αφθονότερο (με ποσοστό ύπαρξης στη φύση 48.63%). Αυτό το ισότοπο έχει τόσο μακροχρόνια ημιζωή ( $4.3 \times 10^{16}$  χρόνια), που η αστάθειά του μπορεί να αγνοηθεί. Ομοίως, το  $^{70}Zn$  (0.6%), με ημιζωή  $1.3 \times 10^{16}$  χρόνια, δεν θεωρείται συνήθως ένα ραδιενεργό ισότοπο. Τα άλλα ισότοπα που βρίσκονται στη φύση είναι  $^{66}Zn$  (28%),  $^{67}Zn$  (4%) και  $^{68}Zn$  (19%).

Ο πιο κοινός τρόπος διάσπασης ενός ισότοπου του ψευδάργυρου με μαζικό αριθμό χαμηλότερο από 64 είναι η σύλληψη ηλεκτρονίων. Το προϊόν της διάσπασης ως αποτέλεσμα της σύλληψης ηλεκτρονίων είναι ένα ισότοπο του χαλκού.



Ο πιο κοινός τρόπος διάσπασης ενός ισότοπου του ψευδάργυρου με μαζικό αριθμό υψηλότερο από 64 είναι η διάσπαση βήτα ( $\beta^-$ ), η οποία παράγει ένα ισότοπο γαλλίου με ένα ηλεκτρόνιο και ένα αντινεutrino ηλεκτρονίου.



### 2.5.4 ΒΙΟΛΟΓΙΑ

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο στοιχείο για τη διατήρηση κάθε μορφής ζωής. Έχει εκτιμηθεί ότι 3000 από τις εκατοντάδες χιλιάδες πρωτεΐνες του ανθρώπινου σώματος, περιέχουν ψευδάργυρο. Επιπρόσθετα, υπάρχουν πάνω από 12 τύποι κυττάρων στο ανθρώπινο σώμα που περιέχουν ιόντα ψευδαργύρου, ο ρόλος των οποίων, στη φαρμακευτική και την υγεία, μελετάται συστηματικά τα τελευταία χρόνια. Τα εγκεφαλικά κύτταρα των θηλαστικών περιέχουν ψευδάργυρο, καθώς επίσης οι σιελογόνοι αδένες, ο προστάτης, το ανοσοποιητικό σύστημα και το έντερο.



### ➤ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

Ο ψευδάργυρος απαντάται στα οστρακοειδή και σε πολύ μικρότερο βαθμό στις ζωικές πρωτεΐνες, στα φασόλια, στα καρύδια, στα δημητριακά ολικής αλέσεως, στον πασατέμπο και στους ηλιόσπορους. Φυτικές ίνες, που βρίσκονται στο ψωμί ολικής αλέσεως, στα δημητριακά, στα λαχανικά και σε άλλα προϊόντα, βοηθούν στην καλύτερη απορρόφηση του ψευδαργύρου. Κλινικές μελέτες έχουν ανακαλύψει ότι ο ψευδάργυρος, σε συνδυασμό με άλλα αντιοξειδωτικά, μπορεί να καθυστερεί τους παράγοντες γήρανσης, αλλά η επιρροή είναι πολύ μικρή και όχι κλινικά σημαντική. Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι η εντατική παροχή ψευδαργύρου οχυρώνει τον οργανισμό έναντι του ιού της γρίπης. Η συντήρηση εδάφους αναλύει την βλαστική αναρρόφηση του φυσικού ψευδαργύρου σε πολλούς τύπους εδαφών.

### ➤ ΑΝΕΠΑΡΚΕΙΑ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου προκύπτει από την ανεπαρκή πρόσληψη ψευδαργύρου ή την ανεπαρκή απορρόφηση από το σώμα. Ενδείξεις ανεπάρκειας ψευδαργύρου περιλαμβάνουν απώλεια μαλλιών, δερματικές κακώσεις, διάρροια, αδυνάτισμα των ιστών του σώματος, και, τελικά, θάνατο. Η όραση, η γεύση, η όσφρηση και η μνήμη συνδέονται επίσης με τον ψευδάργυρο και μια ανεπάρκεια σε ψευδάργυρο μπορεί να προκαλέσει δυσλειτουργίες σε αυτές τις αισθήσεις και στα σχετικά όργανα. Συγγενείς ανωμαλίες οι οποίες προκαλούν ανεπάρκεια ψευδαργύρου μπορούν να οδηγήσουν σε μια αρρώστια η οποία καλείται Acrodermatitis enteropathica.

Η λήψη επαρκούς ποσότητας ψευδαργύρου κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης και από μικρά παιδιά αποτελεί πραγματικό πρόβλημα, ειδικά μεταξύ αυτών που δεν έχουν τη δυνατότητα για μια σωστή ποικίλη διαίτα. Η εγκεφαλική ανάπτυξη εμποδίζεται από ανεπάρκεια ψευδαργύρου μέσα στην μήτρα και κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης. Τα έφηβα αγόρια χρειάζονται 11 mg ψευδαργύρου.

### ➤ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

Παρ' όλο που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί, επίσης, να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου. Από την άλλη, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα είναι υψηλής τοξικότητας για τα φυτά, τα ασπόνδυλα, και ακόμα και για τα σπονδυλωτά ψάρια. Το Μοντέλο Δραστηριότητας Ελεύθερου Ιόντος (Free Ion Activity Model, FIAM), που είναι πολύ καθιερωμένο στη βιβλιογραφία, δείχνει ότι απλές μικρομοριακές ποσότητες των ελεύθερων ιόντων θανατώνουν μερικούς οργανισμούς. Ένα πρόσφατο παράδειγμα 6 μικρομορίων τα οποία σκοτώνουν 93% όλων των *daphnia* στο νερό βρίσκεται στο Muysen, (Aquat Toxicol. 2006).

---

Το να καταπιεί κάποιος ένα αμερικανικό νόμισμα του ενός cent (98% ψευδάργυρος) μπορεί επίσης να προκαλέσει βλάβη στη γράμμωση του στομαχιού λόγω της υψηλής διαλυτότητας του ψευδαργύρου στο όξινο γαστρικό υγρό (Bothwell and Mair, PEDIATRICS 2003).

### ➤ ΑΝΟΣΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Τα άλατα ψευδαργύρου είναι αποτελεσματικά εναντίον των παθογόνων μικροοργανισμών. Πεπτικές μολύνσεις είναι επίσης δυνατό να μετριαστούν με την κατάποση ψευδαργύρου. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να υφίσταται λόγω της άμεσης αντιμικροβιακής δράσης των ιόντων ψευδαργύρου στην πεπτική οδό ή στην απορρόφηση ψευδαργύρου και την απελευθέρωση του από τα ανοσοποιητικά κύτταρα ή και στα δύο.

Η άμεση επίδραση του ψευδαργύρου στα βακτήρια και στους ιούς είναι επίσης πολύ γνωστή, και έχει χρησιμοποιηθεί τουλάχιστον από το 2000 π.Χ., όταν τα άλατα ψευδαργύρου και οι ανακουφιστικές αλοιφές έχουν καταγραφεί για πρώτη φορά. Παρ' όλα αυτά, ακριβώς πως πρέπει να επιδοθούν τα άλατα ψευδαργύρου εναντίον παθογόνων μικροοργανισμών χωρίς να τραυματιστούν οι ιστοί είναι κάτι το οποίο ερευνάται ακόμη.

## 2.5.5 ΧΡΗΣΕΙΣ

### ➤ ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Ο ψευδάργυρος συνήθως χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας. Η επικάλυψη με ψευδάργυρο, που χρησιμοποιείται στο σίδηρο ή το χάλυβα για να προστατεύσει τα μέταλλα από τη διάβρωση, είναι η πιο γνωστή μορφή που χρησιμοποιείται ο ψευδάργυρος κατά αυτόν τον τρόπο. Το 2006 στις Ηνωμένες Πολιτείες, το 56% (773 κίλοτόνοι) του μεταλλικού ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε για αυτού του είδους την επικάλυψη, ενώ παγκοσμίως το 47% χρησιμοποιήθηκε για αυτόν το λόγο.

### ➤ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ

Ο ψευδάργυρος, έχοντας σταθερό ηλεκτροδιακό δυναμικό (  $-0.76$  βολτ), χρησιμοποιείται ως υλικό ανόδων για τις μπαταρίες. (το λίθιο που είναι περισσότερο δραστικό χρησιμοποιείται για τις ανόδους στις μπαταρίες λιθίου). Ο κονιοποιημένος ψευδάργυρος χρησιμοποιείται κατά αυτόν τον τρόπο στις αλκαλικές μπαταρίες και τα φύλλα του μεταλλικού ψευδαργύρου διαμορφώνουν τις περιπτώσεις για την άνοδο και λειτουργούν ως άνοδοι στις μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα.

---

---

## ➤ ΚΡΑΜΑΤΑ

Ένα κράμα που χρησιμοποιείται ευρέως και περιέχει ψευδάργυρο είναι ο ορείχαλκος, στον οποίο ο χαλκός αναμιγνύεται με ένα ποσοστό μεταξύ 3% και 45% ψευδαργύρου, ανάλογα με τον τύπο του ορείχαλκου. Ο ορείχαλκος είναι γενικά πιο όλκιμος και ισχυρότερος από το χαλκό και έχει ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση. Αυτές οι ιδιότητες τον καθιστούν χρήσιμο στον εξοπλισμό επικοινωνίας, το υλικό μέρος του υπολογιστή (hardware), τα μουσικά όργανα, και τις βαλβίδες νερού.

### 2.5.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η παραγωγή για τα σουλφιδικά μεταλλεύματα ψευδάργυρου παράγει μεγάλα ποσά διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>) και κάδμιο σε αέρια μορφή. Η σκουριά των χυτηρίων και άλλα υπολείμματα της διαδικασίας περιέχουν επίσης σημαντικές ποσότητες βαριών μετάλλων. Περίπου 1.1 μεγατόνοι (1 μεγατόνος = 1.000.000 τόνοι) μεταλλικού ψευδάργυρου και 130 κιλοτόνοι (1 κιλοτόνος = 1.000 τόνοι) μολύβδου εξήχθησαν και τήχθηκαν στις βελγικές πόλεις La Calamine και Plombières μεταξύ 1806 και 1882. Τα απόβλητα προηγούμενων διαδικασιών μεταλλείας αφήνουν στο περιβάλλον σημαντικά ποσά ψευδάργυρου και καδμίου, και, κατά συνέπεια, ο πυθμένας του ποταμού Geul περιέχει σημαντικές ποσότητες βαριών μετάλλων. Περίπου δύο χιλιάδες χρόνια πριν, εκπομπές ψευδάργυρου από τη μεταλλεία και το λιώσιμο των μεταλλευμάτων για το διαχωρισμό τους παρείχαν συνολικά 10 κιλοτόνους ετησίως. Αφού αυξήθηκε 10 φορές από το 1850, οι εκπομπές ψευδάργυρου αυξήθηκαν σε 3.4 μεγατόνους το χρόνο στη δεκαετία του '80 και μειώθηκαν σε 2.7 μεγατόνους στη δεκαετία του '90, αν και μια μελέτη του 2005 της αρκτικής τροπόσφαιρας διαπίστωσε ότι οι συγκεντρώσεις εκεί δεν απεικόνιζαν τη μείωση. Οι ανθρωπογενείς και φυσικές εκπομπές εμφανίζονται σε μια αναλογία 20 προς 1 αντίστοιχα.

## 2.6. ΤΙΤΑΝΙΟ

Το χημικό στοιχείο **τιτάνιο** (αγγλικά : titanium) είναι πολύ ανθεκτικό, αργυρόλευκο, όλκιμο μέταλλο μικρής πυκνότητας. Ο ατομικός αριθμός του είναι 22 και η σχετική ατομική μάζα του 47,867. Το χημικό του σύμβολο είναι "**Ti**" και ανήκει στην ομάδα 4 του περιοδικού πίνακα, στην περίοδο 4 και στο d-block. Έχει θερμοκρασία τήξης 1668°C και θερμοκρασία βρασμού 3287°C.

Το τιτάνιο είναι το ένατο πιο άφθονο στοιχείο και αποτελεί περίπου το 0,6 % w/w του στερεού φλοιού της Γης. Βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα έμβια όντα, τα πετρώματα, τα υδατικά συστήματα και τα εδάφη. Αφθονότερα από το Ti είναι κατά φθίνουσα σειρά τα χημικά στοιχεία : οξυγόνο, πυρίτιο, αργίλιο, σίδηρος, ασβέστιο, μαγνήσιο, νάτριο, κάλιο.

Εμφανίζεται στη φύση πάντα ενωμένο και στα ορυκτά του υπάρχει συνήθως οξυγόνο αλλά και αλκαλιμέταλλα, μέταλλα αλκαλικών γαιών, σίδηρος, μαγγάνιο, χαλκός, πυρίτιο κ.ά. Τα κυριότερα ορυκτά από τα οποία και εξάγεται είναι το ρουτίλιο ( $\text{TiO}_2$ ) και ο ιλμενίτης ( $\text{Fe}^{++}\text{TiO}_3$ ) που είναι πολύ διασπαρμένα σε όλη τη Γη. Επίσης εξάγεται και από το λευκόξενο. Επιπλέον, σκουριά (scrap) υψηλής περιεκτικότητας σε  $\text{TiO}_2$  (75% έως 85%) παράγεται από τον ιλμενίτη στον Καναδά, τη Νορβηγία και τη Δημοκρατία της Νοτίου Αφρικής. Από τα άλλα ορυκτά του τιτανίου λίγα έχουν βιομηχανικό ενδιαφέρον και τα κυριότερα είναι ο μπρουκίτης και ο ανατάσης και τα δύο με την ίδια χημική σύσταση, οξειδίο του τιτανίου (IV),  $\text{TiO}_2$ , αλλά διαφορετικά συστήματα κρυστάλλωσης, ο περοβσκίτης,  $\text{CaTiO}_3$ , ο τιτανίτης,  $\text{CaTiSiO}_5$  κ.ά.. Οι κυριότερες χώρες παραγωγής ιλμενίτη από ορυχεία είναι η Αυστραλία, η Νότια Αφρική, η Κίνα, ο Καναδάς. Ρουτίλιο από ορυχεία εξορύσσεται κυρίως στην Αυστραλία, στη Νότια Αφρική, στη Σιέρα Λεόνε και στην Ουκρανία. Σπογγώδες τιτάνιο παρήγαγαν κυρίως η Κίνα, η Ιαπωνία, η Ρωσία και το Καζακστάν, ενώ λευκή χρωστική παράγουν κυρίως οι Η.Π.Α. και η Κίνα.

Το τιτάνιο ανακαλύφθηκε το 1791 από τον Ουίλιαμ Γκρέγκορ. Το όνομα αποδόθηκε από το Γερμανό χημικό Μάρτιν Χάινριχ Κλάπροθ το 1794 και προέρχεται από το ελληνικό μυθολογικό όνομα «Τιτάν».

Το καθαρό μέταλλο είναι ελαφρύ και έχει εξαιρετική δύναμη και αντοχή στη διάβρωση. Έχει παραπλήσια χημική συμπεριφορά με το πυρίτιο και το ζirkόνιο. Σε υψηλές θερμοκρασίες καίγεται στην ατμόσφαιρα και στο καθαρό άζωτο. Είναι όλκιμο και εύπλαστο όταν θερμαίνεται. Είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό στα πυκνά οξέα και στο βασιλικό νερό. Δεν προσβάλλεται από τις βάσεις.

Εμφανίζεται σε δύο κυρίως αλλοτροπικές μορφές την α- στις συνηθισμένες συνθήκες και τη β- που εμφανίζεται σε θερμοκρασία πάνω από τους 882°C.

Στις ενώσεις του παρουσιάζεται με δύο κυρίως αριθμούς οξείδωσης, +4 και +3.

Το τιτάνιο δεν είναι τοξικό μέταλλο. Η ευρεία χρήση του σε ιατρικές εφαρμογές αλλά και πολλές μελέτες αποδεικνύουν ότι είναι αδρανές και βιοσυμβατό τόσο για τους ανθρώπους όσο και για τα ζώα. Έχει παρατηρηθεί όμως ότι ορισμένες ενώσεις του αλλά και το ίδιο το μέταλλο, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Το τιτάνιο, επειδή συνδυάζει μικρό βάρος και ανθεκτικότητα στη διάβρωση, χρησιμοποιείται σε πολλά προϊόντα καθημερινής χρήσης όπως τρυπάνια, ποδήλατα, μπαστούνια του γκολφ, ρολόγια χειρός, φορητοί υπολογιστές, κοσμήματα, κινητά τηλέφωνα. Σχηματίζει ανθεκτικά και ελαφρά κράματα με πολλά άλλα μέταλλα όπως με το σίδηρο, το αργίλιο, το βανάδιο, το μολυβδαίνιο κ.ά. Τα κράματα αυτά χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην αεροδιαστημική βιομηχανία για την κατασκευή κινητήρων, πυραύλων και διαστημικών οχημάτων. Επίσης χρησιμοποιούνται σε στρατιωτικές και βιομηχανικές εφαρμογές, στην πετροχημική βιομηχανία, σε μονάδες αφαλάτωσης, χαρτοπολτού, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στη γεωργία, στην ιατρική για την κατασκευή ορθοπεδικών υλικών, στην οδοντιατρική για την κατασκευή εμφυτευμάτων κλπ.

Μόνο το 5% της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής ορυκτών τιτανίου προορίζεται για παραγωγή μεταλλικού Ti. Το υπόλοιπο 95% χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή λευκής χρωστικής ουσίας με τύπο TiO<sub>2</sub>. Λόγω της εξαιρετικής λευκότητας και του υψηλού δείκτη διάθλασης, το TiO<sub>2</sub> είναι η κυρίαρχη λευκή χρωστική ουσία για βαφές, χαρτί, πλαστικές ύλες, καουτσούκ, οδοντόπαστες, τρόφιμα και διάφορα άλλα υλικά..

Το τιτάνιο στη φύση έχει πέντε σταθερά ισότοπα, από το <sup>46</sup>Ti έως και το <sup>50</sup>Ti με το ισότοπο <sup>48</sup>Ti να βρίσκεται στο μεγαλύτερο ποσοστό, 73,8 %.

### 2.6.1 ΙΣΤΟΡΙΑ

Το τιτάνιο ανακαλύφθηκε το 1791 σε ένα ορυκτό στην Κορνουάλη της Αγγλίας από τον πάστορα και ερασιτέχνη γεωλόγο Ουίλιαμ Γκρέγκορ (William Gregor, 1761 – 1817) που ήταν τότε εφημέριος της ενορίας του χωριού Κριντ. Ο Γκρέγκορ, που ήταν πολύ ικανός στη χημική ανάλυση διαφόρων ουσιών και είχε ήδη αναλύσει με μεγάλη επιτυχία ουσίες όπως το ανθρακικό βισμούθιο και το τοπάζιο, ανακάλυψε σε ένα ρέμα στην κοντινή πεδιάδα της ενορίας Μάνακαν (Manaccan) μαύρη άμμο που έμοιαζε με πυρίτιδα, αποτελούνταν από κόκκους διαφόρων μεγεθών και σχημάτων και ελκύνονταν από μαγνήτη. Η ανάλυση της

άμμου που έκανε ο Γκρέγκορ έδειξε, όπως δημοσιεύθηκε την ίδια χρονιά στο γερμανικό επιστημονικό περιοδικό *Crell's Annalen*, ότι αυτή αποτελούνταν κυρίως από δύο οξειδία:

Magnetite 469/16 %, Silica 31/2 %, Reddish Brown Calx 45 %, Loss 415/16 %

Ο μαγνητίτης (magnetite), που στην πραγματικότητα είναι επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , εξηγούσε τις μαγνητικές ιδιότητες της άμμου ενώ το απροσδιόριστο οξείδιο, τα *καφεκόκκινα χαλίκια* (reddish brown calx), διαλύονταν στο θειικό οξύ δίνοντας ένα κίτρινο διάλυμα που γινόταν ιώδες όταν αναγόταν από ψευδάργυρο, σίδηρο ή κασσίτερο ενώ όταν συντήκονταν με σκόνη άνθρακα, σχηματιζόνταν ιώδη σφαιρίδια. Ο Γκρέγκορ συνειδητοποίησε ότι το απροσδιόριστο υλικό περιείχε ένα μέταλλο άγνωστο μέχρι τότε και με τη διαπίστωση αυτή συμφώνησε και ο φίλος του Χόουκινς (John Hawkins, 1761 — 1841), γεωλόγος και συγγραφέας, όταν του έδειξε την άμμο. Ο Γκρέγκορ δημοσίευσε τις ανακαλύψεις του στη Βασιλική Γεωλογική Εταιρεία της Κορνουάλης. Σκέφτηκε να ονομάσει το νέο μέταλλο *μεναχανίτη* (από το όνομα της ενορίας στην οποία το ανακάλυψε), γνώριζε όμως ότι η δημοσίευσή του δεν ήταν μια πλήρης επιστημονική ανακοίνωση αλλά μάλλον καταγραφή ασύνδετων γεγονότων. Τα αυξημένα του καθήκοντα στην ενορία τον απέτρεψαν από τη συνέχεια των ερευνών του πάνω στη μαγνητική μαύρη άμμο. Παραδόξως, ούτε και η ανακοίνωσή του τράβηξε το ενδιαφέρον των επιστημόνων της εποχής και σύντομα ξεχάστηκε. Ο ίδιος πέθανε τον Ιούνιο του 1817.

Την εποχή που ο Γκρέγκορ έκανε την ανακάλυψή του, ο Ούγγρος ορυκτολόγος Φραντς-Γιόζεφ Μίλλερ (Franz-Joseph Müller von Reichenstein, 1740 - 1825) που είχε ανακαλύψει το χημικό στοιχείο τελλούριο το 1782, παρήγαγε μια παραπλήσια ουσία με το οξείδιο του Γκρέγκορ, την οποία δε μπόρεσε να ταυτοποιήσει.

Το 1795 ο Γερμανός χημικός και φαρμακοποιός Μάρτιν Κλάπροθ (Martin Heinrich Klaproth, 1743 – 1817), που είχε ανακαλύψει το 1789 το ουράνιο, απομόνωσε ανεξάρτητα ένα νέο οξείδιο (το  $\text{TiO}_2$ ) από ρουτίλιο της περιοχής Βοϊνίκ της Ουγγαρίας και διαπίστωσε ότι περιείχε ένα νέο στοιχείο το οποίο ονόμασε *τιάνιο* από τους Τιτάνες της Ελληνικής μυθολογίας. Όταν έμαθε για την ανακάλυψη του Γκρέγκορ, προμηθεύτηκε δείγμα *μεναχανίτη* και επιβεβαίωσε ότι περιείχε τιτάνιο. Ο Κλάπροθ δικαιολόγησε το όνομα του μετάλλου ως εξής:

“Whenever no name can be found for a new fossil which indicates its peculiar and characteristic properties (in which situation I find myself at present), I think it best to choose such a denomination as means nothing of itself, and thus can give no rise to any erroneous ideas. In consequence of this, as I did in the case of uranium, I shall borrow the name for this metallic substance from mythology, and in particular from the Titans, the first sons of the earth. I therefore call this new metallic genus TITANIUM.”

(Κάθε φορά που δεν έχει προταθεί όνομα για ένα νέο στοιχείο που να υποδηλώνει τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του (κατάσταση στην οποία βρίσκομαι σήμερα), σκέφτομαι ότι είναι καλύτερα να επιλεγεί ονομασία η οποία να μην υποδηλώνει τίποτα από μόνη της και επομένως να μην δημιουργεί εσφαλμένες παραστάσεις. Ως συνέχεια αυτής (της σκέψης), όπως έκανα και στην περίπτωση του ουρανίου, γιαυτή τη μεταλλική ουσία θα δανειστώ το όνομα από τη μυθολογία και ιδίως από τους Τιτάνες, τους πρώτους γιούς της γης. Ονομάζω, συνεπώς, το νέο αυτό μέταλλο TITANIO.)

Ούτε ο Γκρέγκορ ούτε ο Κλάπροθ κατόρθωσαν να απομονώσουν το νέο μέταλλο από το οξειδίό του. Παρόλο που ο Κλάπροθ προσπάθησε να ανάγει το οξείδιο, δεν το κατόρθωσε διότι είναι αδύνατον να εξαχθεί το Ti από το TiO<sub>2</sub> με θέρμανση με άνθρακα επειδή σχηματίζεται καρβίδιο. Πολλοί διάσημοι χημικοί, που είχαν απομονώσει πολλά άλλα χημικά στοιχεία, προσπάθησαν στο πρώτο μισό του 19ου αιώνα να απομονώσουν το τιτάνιο αλλά απέτυχαν: Ο Γάλλος χημικός και φαρμακοποιός Βαυκλέν (Louis Nicolas Vauquelin), ο Γερμανός ορυκτολόγος και αναλυτικός χημικός Ρόζε (Heinrich Rose), ο Άγγλος φυσικός και χημικός Ουόλλαστον (William Hyde Wollaston), ο Σουηδός χημικός Μπερτσέλιους (Jöns Jacob Berzelius), ο Γερμανός Βόλερ (Friedrich Wöhler), ο Γάλλος Ντεβίγ (Henri Etienne Sainte-Claire Deville).

Το 1887 οι Σουηδοί Νίλσον (Lars Fredrik Nilson) και Πέττερσον (Otto Pettersson) από το Πανεπιστήμιο της Στοκχόλμης, κατόρθωσαν να παράγουν τιτάνιο καθαρότητας 95 % με αναγωγή του τετραχλωριούχου άλατος (TiCl<sub>4</sub>) με νάτριο μέσα σε αεροστεγές ατσάλινο κυλινδρικό δοχείο, ενώ το τιτάνιο που απομόνωσε ο Γάλλος Μουασάν (Ferdinand Frederick Henri Moissan) με τον ηλεκτρικό του φούρνο, ήταν καθαρότητας 98 %, δεν περιείχε άζωτο και πυρίτιο παρά μόνο 2 % άνθρακα.

Τιτάνιο καθαρότητας 99,9 % τελικά παράχθηκε το 1910 στο Πολυτεχνείο Ράνσελαρ (Rensselaer Polytechnic Institute) από τον Νεοζηλανδό μεταλλουργό και εφευρέτη Μάθιου Χάντερ (Matthew Albert Hunter, 1878-1961), σε συνεργασία με την General Electric Company. Ο Χάντερ χρησιμοποίησε μια παραλλαγή της μεθόδου των Νίλσον και Πέττερσον, θερμαίνοντας TiCl<sub>4</sub> μέσα σε χαλύβδινο δοχείο υψηλής πίεσης στους 700-800°C, δημιουργώντας έτσι τη μέθοδο *Hunder*.

Τιτάνιο, επίσης πολύ υψηλής καθαρότητας παράχθηκε σε μικρές ποσότητες, όταν οι Δανοί χημικοί Άρκελ (Anton Eduard van Arkel) και Ντε Μπερ (Jan Hendrik de Boer) επινόησαν το 1925 τη μέθοδο *ιωδιδίου* ή μέθοδο *κρυσταλλικής ράβδου* ή μέθοδο *van Arkel-de Boer* με σκοπό να παρασκευάσουν καθαρό ζιρκόνιο<sup>[15]</sup>. Η μέθοδος αυτή όμως αντικαταστάθηκε από τη μέθοδο Kroll.

Το μέταλλο δεν είχε παρά μόνο εργαστηριακή αξία μέχρι το 1932 όταν ο Λουξεμβούργιος Τζάστιν Κρολ (Justin William Kroll, 1889 - 1973), εργαζόμενος στις Η.Π.Α., απέδειξε ότι θα μπορούσε να παραχθεί εμπορικά με την αναγωγή του TiCl<sub>4</sub> με

---

ασβέστιο. Μέχρι το 1938, ο Κρολ είχε παράξει περίπου 23 Kg τιτανίου με τη διαδικασία του. Το 1940 βελτίωσε τη μέθοδό του χρησιμοποιώντας μαγνήσιο ακόμα και νάτριο κατοχυρώνοντας τη μέθοδο *Kroll*. Στη συνέχεια, το 1948, η εταιρεία DuPont ξεκίνησε τη βιομηχανική παραγωγή τιτανίου με τη μέθοδο Kroll και, παρόλο που η έρευνα συνεχίζεται προς ανεύρεση πιο αποτελεσματικών και λιγότερο δαπανηρών διεργασιών, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα για την εμπορική παραγωγή Ti και ο Κρολ αναγνωρίζεται ως ο πατέρας της σύγχρονης βιομηχανίας τιτανίου.

Τα πρώτα προϊόντα που παράχθηκαν από τιτάνιο ήταν σύρματα, φύλλα και ράβδοι. Από τη δεκαετία του 1950, η πρώην Σοβιετική Ένωση βρήκε στρατιωτικές χρήσεις για το τιτάνιο, χρησιμοποιώντας το στην κατασκευή υποβρυχίων. Την ίδια εποχή, οι Η.Π.Α. διαπίστωσαν επίσης τη χρησιμότητα του μετάλλου ειδικά στην κατασκευή κινητήρων αεροσκαφών. Από τη δεκαετία του 1960 οι επιστήμονες βρήκαν πάρα πολλές χρήσεις του τιτανίου παρόλο που το καθαρό μέταλλο εξακολουθεί να χρησιμοποιείται κυρίως στην αεροναυπηγική.

### 2.6.2 ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ

Το τιτάνιο δε βρίσκεται με τη μεταλλική του μορφή (ελεύθερο) στη φύση αλλά πάντα συνδεδεμένο με άλλα στοιχεία και γι'αυτό είναι απαραίτητο να εξαχθεί από τα ορυκτά του που είναι μεν διασπαρμένα σε όλη τη Γη αλλά σπανίως δημιουργούν κοιτάσματα μεγάλων συγκεντρώσεων. Είναι το 9ο αφθονότερο στοιχείο στο στερεό φλοιό της Γης αλλά οι περισσότερες πηγές δε συμφωνούν μεταξύ τους ως προς τη μέση περιεκτικότητά του στη λιθόσφαιρα. Αναφέρονται συγκεντρώσεις κατά μέσο όρο περίπου 0,6 % w/w ή 0,66 % w/w Ti αλλά και 0,44 % w/w, 0,56 % w/w ακόμα και 0,86 % w/w.

Το τιτάνιο είναι παρόν στα περισσότερα πυριγενή πετρώματα αλλά και στα ιζήματα που προέρχονται από αυτά. Από τα 801 είδη πυριγενών πετρώματα που αναλύθηκαν από το Γεωλογικό Ινστιτούτο των Η.Π.Α, τα 784 περιείχαν Ti.

Βρίσκεται επίσης στα έμβια όντα και στα φυσικά νερά ενώ στο θαλασσίνο νερό η συγκέντρωση είναι περίπου 0,6 - 1 μg/L. Στο καλλιεργήσιμο έδαφος η περιεκτικότητα κυμαίνεται από 0,3 έως 6 % ενώ υπάρχουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε εδάφη στα οποία έχει προστεθεί οργανικό λίπασμα. Στην ατμόσφαιρα οι συγκεντρώσεις Ti είναι πάρα πολύ μικρές.

Πολλά φυτά περιέχουν τιτάνιο συνήθως σε περιεκτικότητα 1 ppm, παρόλο που μερικά όπως η τσουκνίδα και το κοντυλόχορτο (αλογοουρά) περιέχουν μέχρι και 80 ppm.



---

Στον ανθρώπινο οργανισμό βρίσκεται στο αίμα σε κατά μέσο όρο περιεκτικότητα 0,054 mg/L, στο συκώτι 1,2 - 4,7 ppm, στους μύες 0,9 - 2,2 ppm. Ένας φυσιολογικός άνθρωπος 70 Kg περιέχει περίπου 20 mg τιτάνιο στο σώμα του.

Τιτάνιο έχει βρεθεί και στον ήλιο, στα άστρα τύπου-M και στους μετεωρίτες που έπεσαν στη γη. Τα δείγματα πετρωμάτων που έφερε η αποστολή Apollo 17 από τη Σελήνη περιείχαν περίπου 12 % Ti ενώ αναλύσεις πετρωμάτων από προηγούμενες αποστολές Apollo παρουσίαζαν χαμηλότερα ποσοστά.

### 2.6.3 ΙΣΟΤΟΠΑ

Το φυσικό τιτάνιο αποτελείται από 5 σταθερά ισότοπα :  $^{46}\text{Ti}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{48}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$  and  $^{50}\text{Ti}$ . Το  $^{48}\text{Ti}$  να είναι το πλέον άφθονο, με περιεκτικότητα στο φυσικό τιτάνιο 73,8 %. Στα πέντε αυτά σταθερά ισότοπα καταλήγουν ισότοπα των στοιχείων σκανδίου, ασβεστίου, βαναδίου μετά από  $\beta^-$  και  $\beta^+$ -διασπάσεις.

Έχουν ακόμα χαρακτηριστεί έντεκα ραδιοϊσότοπα με σταθερότερα τα :  $^{44}\text{Ti}$  με ημιζωή 63 χρόνια,  $^{45}\text{Ti}$  με ημιζωή 184,8 λεπτά,  $^{51}\text{Ti}$  με ημιζωή 5,76 λεπτά και  $^{52}\text{Ti}$  με ημιζωή 1,7 λεπτά. Τα υπόλοιπα ραδιοϊσότοπα έχουν χρόνους ημιζωής μικρότερους από 33 δευτερόλεπτα ενώ η πλειονότητα από αυτά έχουν ημιζωές μικρότερες από μισό δευτερόλεπτο.

Οι σχετικές ατομικές μάζες των ισωτόπων του τιτανίου κυμαίνονται από 39,99 amu (το  $^{40}\text{Ti}$ ) έως 57,966 amu (το  $^{58}\text{Ti}$ )

## 2.7. ΜΑΓΝΗΣΙΟ

Το **μαγνήσιο** είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό δώδεκα (12) και χημικό σύμβολο **Mg**. Ο συνηθισμένος βαθμός οξειδωσης του είναι +2. Πρόκειται για ένα μέταλλο αλκαλικών γαιών, το όγδοο (8<sup>ο</sup>) κατα σειρά αφθονίας στο φλοιό της Γης (2% κατά βάρος) και το ένατο (9<sup>ο</sup>) γενικά στο σύμπαν<sup>[2][3]</sup>. Το τελευταίο οφείλεται στο γεγονός ότι σχετικά εύκολα παράγεται από τα υπερκαινοφανή άστρα από την κύρια σειρά πυρινικών συντήξεων: υδρογόνο → ήλιο → άνθρακας → μαγνήσιο. Η μεγάλη διαλυτότητα του ιόντος του ( $Mg^{2+}$ ) στο νερό, το κάνει ακόμη το τρίτο (3<sup>ο</sup>) πιο άφθονο διαλυμένο ιόν του θαλασσινού νερού, μετά από αυτά του νατρίου ( $Na^+$ ) και του χλωρίου ( $Cl^-$ ), φυσικά. Το μαγνήσιο είναι το ενδέκατο (11<sup>ο</sup>) πιο άφθονο στοιχείο της μάζας του ανθρώπινου σώματος. Τα ιόντα του ( $Mg^{2+}$ ) είναι απαραίτητα για όλα τα ζωντανά κύτταρα, όπου διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο σημαντικών βιοχημικών λειτουργιών. Πολυφωσφορικές ενώσεις όπως ATP, του DNA και RNA, καθώς και εκατοντάδες ένζυμα, απαιτούν ιόντα μαγνησίου για να λειτουργήσουν. Τα ιόντα μαγνησίου είναι επίσης η μεταλλική καρδιά στο κέντρο της χλωροφύλλης, και είναι γι' αυτό μια κοινή πρόσθετη ύλη για τα λιπάσματα. Αρκετές ενώσεις του μαγνησίου χρησιμοποιούνται καθημερινά για, ιατρικούς λόγους, ως καθαρτικά, αντιόξινα (π.χ., το γάλα της μαγνησίας), και για σταθεροποίηση παθολογικής διέγερσης νεύρων, του αίματος και το σπασμό των αγγείων. Τα ιόντα του μαγνησίου έχουν ξινή γεύση και σε χαμηλές συγκεντρώσεις βοηθούν να αντιμετωπιστεί εν μέρει η φυσική σκληρότητα των μεταλλικών νερών. Τα ελεύθερο στοιχείο δεν βρίσκεται στη Γη, επειδή είναι πολύ δραστικό όταν παράγεται, αν και όταν εκτείνεται στην ατμόσφαιρα επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του ( $MgO$ ) που προστατεύει το εσωτερικό του από την παρά πέρα οξείδωση και γενικά περιορίζει κάπως τη δραστικότητά του. Με την έκθεσή του ωστόσο σε καθαρό οξυγόνο ( $O_2$ ) αναφλέγεται εκπέμποντας χαρακτηριστικό έντονο φως, καθιστώντας το ένα χρήσιμο συστατικό για φωτοβολίδες και πυροτεχνήματα. Το μέταλλο πλέον παράγεται κυρίως με ηλεκτρόλυση αλάτων του που παραλαμβάνονται από τη θαλάσσια άλμη και από το δολομίτη. Η κύρια εμπορική χρήση του είναι να σχηματίζει κράματα με αλουμίνιο (Al), που συχνά γι' αυτό ονομάζονται «μαγνάλια» ή «μαγνήλια» (magnalium ή magnelium). Επειδή το μαγνήσιο έχει μικρότερη πυκνότητα από το αλουμίνιο (Al) τα κράματα αυτά είναι προικισμένα με σχετικά μεγάλη ελαφρότητα και αντοχή.

Στην όψη είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο. Αποτελεί ακόμη εξαιρετικά σημαντικό αντιδραστήριο για τη συνθετική Οργανική Χημεία, γιατί αποτελεί τη βάση των οργανομαγνησιακών ενώσεων που έχουν μια μεγάλη πληθώρα συνθετικών εφαρμογών.

### 2.7.1 ΙΣΤΟΡΙΑ

Το όνομα προέρχεται από τη Μαγνησία της Θεσσαλίας. Σχετίζεται με το μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) και το μαγγάνιο (Mn), που προέρχονται από κοιτάσματα στην περιοχή και χρειάζονται διαφοροποίηση στην ονομασία τους ως διαφορετικές ουσίες.

Το μαγνήσιο είναι το έβδομο ( $7^\circ$ ) κατά μάζα και το όγδοο ( $8^\circ$ ) κατά μοριακή συγκέντρωση πιο άφθονο χημικό στοιχείο στο φλοιό της Γης<sup>[6]</sup>. Βρίσκεται σε μεγάλα αποθέματα μαγνησίτη, δολομίτη και άλλα ορυκτά και μεταλλικά νερά, καθώς το ιόν του μαγνησίου ( $\text{Mg}^{2+}$ ) είναι διαλυτό. Το 1618 ένας αγρότης από το Έπσον της Αγγλίας προσπάθησε να ποτίσει τις αγελάδες του με νερό από ένα πηγάδι. Αυτές αρνήθηκαν να πιουν, γιατί το νερό είχε πικρή γεύση. Ωστόσο ο αγρότης παρατήρησε ότι το νερό έμοιαζε να θεραπεύει γδαρσίματα και ουλές. Η φήμη για τα άλατα από το Έπσον εξαπλώθηκε. Τελικά αναγνωρίστηκε ότι περιείχαν ένυδρο θεικό μαγνήσιο ( $\text{MgSO}_4$ ).

Το ίδιο το μέταλλο πρωτοπαρασκευάστηκε επίσης στην Αγγλία από τον Σερ Χάμφρι Ντέιβι Sir Humphry Davy το 1808 με ηλεκτρόλυση ενός μίγματος οξειδίου του μαγνησίου ( $\text{MgO}$ ) και οξειδίου του υδραργύρου ( $\text{HgO}$ ). Ο Antoine Bussy το παρασκεύασε το 1831. Η πρώτη πρόταση του Sir Davy για την ονομασία του ήταν «μάγνιο» (magnium), αλλά τελικά επικράτησε το όνομα «μαγνήσιο».

### 2.7.2 ΙΣΟΤΟΠΑ

Το μαγνήσιο έχει τρία σταθερά ισότοπα:  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{26}\text{Mg}$ . Όλα υπάρχουν σε σημαντικά ποσοστά στη Γη: το  $^{24}\text{Mg}$  σε ποσοστό 78,99%, το  $^{25}\text{Mg}$  σε ποσοστό 10% και το  $^{26}\text{Mg}$  σε ποσοστό 11,01%. Το ισότοπο  $^{28}\text{Mg}$  είναι ραδιενεργό και εντός των χρόνων 1950 και 1970 χρησιμοποιούνταν σε μερικά πυρηνικά εργοστάσια για κάποια επιστημονικά πειράματα. Αυτό το ισότοπο έχει σχετικά μικρή διάρκεια ημιζωής (21 ώρες).

Το  $^{26}\text{Mg}$  χρησιμοποιείται επίσης στην ισοτοπική γεωλογία με παρόμοιο τρόπο με αυτό του αργιλίου (αλουμινίου). Το  $^{26}\text{Mg}$  παράγεται με ραδιενεργό διάσπαση από το  $^{26}\text{Al}$ , το οποίο έχει διάρκεια ημιζωής 717.000 χρόνια.

### 2.7.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ

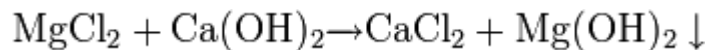
#### ➤ ΟΡΥΚΤΑ

Παρόλο που το μαγνήσιο βρέθηκε σε πάνω από 60 ορυκτά, μόνο ο δολομίτης, ο μαγνησίτης, ο βρουσίτης, ο καρναλλίτης, ο τάλκης και ο ολιβίνης έχουν εμπορική σημασία.

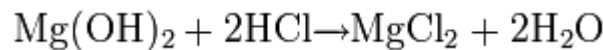
► **ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ**

Το κατιόν του μαγνησίου ( $Mg^{2+}$ ) είναι το δεύτερο ( $2^ο$ ) σε αφθονία κατιόν στο θαλασσαινό νερό (περίπου το 12% της μάζας του νατρίου). Αυτό κάνει το θαλασσαινό νερό μια ελκυστική εμπορικά πηγή παραγωγής μαγνησίου. Για την εξαγωγή του μαγνησίου από το θαλασσαινό νερό ακολουθείται η ακόλουθη διαδικασία:

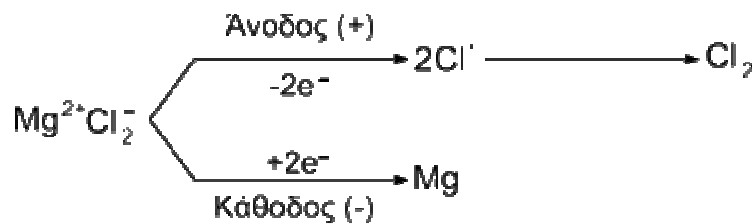
1. Προστίθεται στο θαλασσαινό νερό υδροξείδιο του ασβεστίου [ $Ca(OH)_2$ ], για να καταβυθιστεί το δυσδιάλυτο υδροξείδιο του μαγνησίου [ $Mg(OH)_2$ ]:



2. Το ίζημα του  $Mg(OH)_2$  διηθείται και κατεργάζεται με υδροχλωρικό οξύ ( $HCl$ ), οπότε λαμβλάνεται πυκνό διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου ( $MgCl_2$ ):



3. Το μεταλλικό μαγνήσιο ( $Mg$ ) λαμβάνεται με ηλεκτρόλυση τήγματος  $MgCl_2$ :

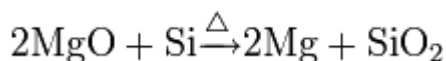


► **ΣΤΙΣ ΗΠΑ**

Οι ΗΠΑ ήταν παραδοσιακά ο μεγαλύτερος παραγωγός μαγνησίου παγκοσμίως, παρέχοντας το 45% της παγκόσμιας παραγωγής το 1995. Σήμερα πια το μερίδιό τους στην παγκόσμια αγορά μειώθηκε στο 7%, με μία μόνο εταιρεία παραγωγής που καλύπτει την εγχώρια ζήτηση του προϊόντος.

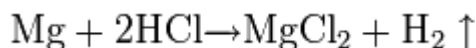
► **ΣΤΗΝ ΚΙΝΑ**

Από το 2005 η Κίνα πήρε τη θέση του μεγαλύτερου παγκοσμίου προμηθευτή μαγνησίου, καλύπτοντας το 60% της παγκόσμιας παραγωγής, ενώ το 1995 κάλυπτε μόλις το 4%. Στην Κίνα προτιμάνε σχεδόν απόλυτα μια διαφορετική μέθοδο παραγωγής μετάλλου από τα ορυκτά της ηλεκτρόλυσης, την πυριτιοθερμική μέθοδο Pidgeon, δηλαδή την αναγωγή του οξειδίου του μαγνησίου ( $MgO$ ) από πυρίτιο ( $Si$ ) σε υψηλή θερμοκρασία:



#### 2.7.4 ΑΞΙΟΣΗΜΕΙΩΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Το στοιχειακό μαγνήσιο είναι ένα αρκετά ανθεκτικό και ελαφρύ αργυρόλευκο μέταλλο, με δύο τρίτα (2/3) της πυκνότητας του αλουμινίου. Όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα αντιδρά με αυτόν, παρόλο που, σε αντίθεση με τα μέταλλα των αλκαλίων, δεν είναι απαραίτητο να φυλλάσσεται σε περιβάλλον χωρίς οξυγόνο, γιατί δημιουργεί ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου του μαγνησίου, το οποίο είναι αρκετά αδιάβροχο και δύσκολο να αφαιρεθεί. Το μαγνήσιο, όπως και το ασβέστιο που βρίσκεται από κάτω του, στην ίδια ομάδα στον περιοδικό πίνακα (2 ή II<sub>A</sub>), αντιδρά με το νερό σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά αντιδρά πολύ πιο αργά από το ασβέστιο. Όταν βυθίζεται στο νερό, φουσαλίδες αερίου υδρογόνου (H<sub>2</sub>) εμφανίζονται σχεδόν απαρατήρητα στην επιφάνεια του μαγνησίου. Η αντίδραση πραγματοποιείται ταχύτερα σε υψηλότερη θερμοκρασία. Το μαγνήσιο επίσης αντιδρά εξωθερμικά με τα περισσότερα οξέα, όπως το υδροχλωρικό οξύ (HCl). Όπως και με το αργίλιο, τον ψευδάργυρο και με τα άλλα μέταλλα που είναι ηλεκτροθετικότερα, η αντίδραση με υδροχλωρικό οξύ παράγει ένα άλας που στο θετικό μέρος του έχει το μέταλλο αυτό και στο αρνητικό του το χλώριο (Cl<sup>-</sup>) και απελευθερώνεται αέριο υδρογόνο:



Τα μέταλλα που μπορούν να πραγματοποιήσουν αυτή την αντίδραση πρέπει να είναι πιο δραστικά από το υδρογόνο (H<sub>2</sub>) (βλ.: Σειρά δραστικότητας των μετάλλων). Το μαγνήσιο είναι ένα πολύ εύφλεκτο μέταλλο, όταν είναι σε σκόνη ή μικρά κομμάτια, αλλά αναφλέγεται δύσκολα όταν βρίσκεται σε μεγάλη ποσότητα. Αφού αναφλεχθεί είναι δύσκολο να σβήσει και είναι ικανό να αναφλεχθεί και σε περιβάλλον με άζωτο (N<sub>2</sub>) [για να σχηματίσει αζίδιο του μαγνησίου (Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)] και σε περιβάλλον με διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) [για να σχηματίσει οξείδιο του μαγνησίου (MgO) και άνθρακα (C)]. Αυτή του η ιδιότητα χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή φλογοβόλων και εμπριστικών βομβών για πόλεις κατά το Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο, αφού το μόνο πρακτικό αντίμετρο είναι η κάλυψη της φλεγόμενης επιφάνειας με ξηρή άμμο, για να εμποδιστεί η παραπέρα επαφή με την ατμόσφαιρα. Κατά την καύση του σε επαφή με τον αέρα παράγει ένα εκτυφλωτικό λευκό φως και γι' αυτό η σκόνη μαγνησίου χρησιμοποιούνταν στα φλας κατά τον πρώτο καιρό της ύπαξης των φωτογραφιών. Σήμερα η σκόνη μαγνησίου χρησιμοποιείται στα πυροτεχνήματα και στις φωτοβολίδες των πλοίων, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε περίπτωση ανάγκης και απαιτούν την ύπαρξη δυνατού λευκού φωτός. Η θερμοκρασία ανάφλεξης του μαγνησίου και των κραμάτων του δεν μπορεί να ξεπεράσει τους 1.371 °C και το ύψος της φλόγας πάνω από το μέταλλο δεν μπορεί να ξεπεράσει τα 300 mm. Το μαγνήσιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί

σαν προσάναμα (καύσιμη ύλη για ανάφλεξη) για το θερμίτη, δηλαδή ένα διαφορετικά δύσκολα αναφλέξιμο μίγμα σκόνης αλουμινίου (Al) και οξειδίου του σιδήρου (FeO).

Οι (ανόργανες) ενώσεις του μαγνησίου είναι τυπικά λευκοί κρύσταλλοι. Οι περισσότερες μπορούν να διαλυθούν στο νερό αποδίδοντας το κατιόν μαγνησίου ( $Mg^{2+}$ ) με την ξυνή δυσάρεστή του γεύση. Μικρά ποσά διαλυμένων ιόντων μαγνησίου συνεισφέρουν στην οξύτητα και τη γεύση των φυσικών υδάτων. Ιόντα μαγνησίου σε μεγάλες ποσότητες χρησιμεύουν ως ήπια καθαρτικά και το θειώδες μαγνήσιο ( $MgSO_3$ ) χρησιμοποιείται συνήθως γι' αυτό το σκοπό. Το γνωστό «γάλα της μαγνησίας» είναι μία από τις πιο δυσδιάλυτες ουσίες του μαγνησίου, το υδροξείδιο του μαγνησίου [ $Mg(OH)_2$ ]. Το «γάλα της μαγνησίας» είναι μια αραιά βάση και χρησιμοποιείται συνήθως ως αντιόξινο.

### 2.7.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

#### ▶ ΚΡΑΜΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

Κυριότερα κράματα του μαγνησίου είναι τα:

- Έλεκτρον ή Ήλεκτρον
- Υδρονάλιο
- Κασσιτερομαγνήσιο
- Κορκμέταλ
- Μαγνάλιο
- Νικελομαγνήσιο
- Σιδηρομαγνήσιο
- Χαλκομαγνήσιο
- Ψευδαργυρομαγνήσιο κ.ά.

#### ▶ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

Σημαντικότερες ενώσεις του μαγνησίου είναι:

- Οξείδιο του μαγνησίου ή Μαγνησία
- Υπεροξείδιο του Μαγνησίου
- Ανθρακικό μαγνήσιο ως ουδέτερο και ως βασικό.
- Βρωμιούχο μαγνήσιο
- χλωριούχο μαγνήσιο

καθώς και διάφορες οργανομαγνησιακές ενώσεις

### ➤ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΩΣ ΕΛΕΥΘΕΡΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΚΑΙ ΣΕ ΚΡΑΜΑΤΑ

Το μαγνήσιο είναι το τρίτο (3<sup>ο</sup>) συχνότερα χρησιμοποιούμενο κατασκευαστικό μέταλλο, ακολουθώντας το χάλυβα και το αλουμίνιο. Η κύρια χρήση του είναι να σχηματίζει κράματα με το αλουμίνιο, μια ευρεία χρήση των οποίων είναι η κατασκευή μεταλλικών κουτιών για αναψυκτικά και μπύρες. Ωστόσο και το καθαρό μαγνήσιο μπορεί να συγκριθεί με το αλουμίνιο, γιατί είναι ισχυρό και ελαφρύ. Γι' αυτό χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό σε κατασκευαστικές εφαρμογές, όπως ανταλλακτικά αυτοκινήτων και φορτηγών. Ειδικά οι υψηλές ποιότητας ζάντες κράματος μαγνησίου που ονομάζονται «mag wheels». Το 1957 το μοντέλο «Corvette SS», που σχεδιάστηκε για αγώνες ταχύτητας, είχε αμάξωμα από καθαρό μαγνήσιο. Ένα άλλο σπορ μοντέλο, το «Mercedes-Benz 300 SLR» είχε αμάξωμα από το κράμα μαγνησίου «Elektron». Αυτά τα μοντέλα είχαν επιτυχίες στους αγώνες «Le Mans» και «Mille Miglia», καθώς και σε άλλους αγώνες αυτοκινήτων του 1955, αν και ένα από αυτά είχε ένα από τα χειρότερα δυστυχήματα με ανθρώπινες απώλειες στον σγώνα του «Le Mans». Η «Porsche», στη διαρκή προσπάθειά της για ελάτωση του βάρους των αυτοκινήτων της, αδηγήθηκε στη χρήση φτερών από μαγνήσιο στο διάσημο μοντέλο της «Porsche 917/053» που νίκησε τον αγώνα «Le Mans» του 1971, όπου ακόμη κρατά το απόλυτο ρεκόρ απόστασης. Το «917/30 Can-Am» επίσης είχε φτερά από μαγνήσιο, βοηθώντας έτσι την εκμετάλλευση του φιλόδοξου κινητήρα 1100-1500 ίππων της «Volkswagen Group», που επίσης χρησιμοποιούσε πολλά ανταλλακτικά από μαγνήσιο, για πολλά έτη. Για μακρά περίοδο η «Porsche» χρησιμοποίησε κράμα μαγνησίου για τους κινητήρες της, εξαιτίας φυσικά του μειωμένου βάρους του. Επίσης υπήρξε ανανεομένο ενδιαφέρον για κινητήρες από μαγνήσιο ή και κράματά του από την «BMW», από το 2006 στα μοντέλα της «325i» και «325i». Οι κινητήρες της «BMW» χρησιμοποίησαν κράμα μαγνησίου (συγκεκριμένα το «AJ62A») στα εσωτερικά τοιχώματα των κυλίνδρων τους, καθώς και στα χιτώνια ψύξης τους. Ο κινητήρας της «Corvette Z06» το 2006 είχε περίβλημα από το κράμα μαγνησίου «AE44» θεωρήθηκε μια υψηλής τεχνολογίας σχεδίαση. Όλα αυτά τα κράματα είναι πρόσφατες εξελίξεις υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής τριβής κραμάτων μαγνησίου. Η «Mitsubishi Motors» επίσης χρησιμοποιεί μαγνήσιο, μεταλλικό και σε κράματα, για τους ψτκστές της. Η γενική στρατηγική γι' αυτά τα κράματα είναι να σχηματίζουν διαμεταλλικές επαφές στα όρια κόκκων, π.χ. προσθέτοντας και μεταλλικό ασβέστιο<sup>[9]</sup>. Νέες εξελίξεις ανάπτυξης κραμάτων μαγνησίου και μειωμένα κόστη αρχίζουν να γίνονται ολοένα πιο ανταγωνιστικά για το καθαρό αλουμίνιο σε όλο και περισσότερες εφαρμογές της αυτοκίνησης.

Η δεύτερη περιοχή εφαρμογών του μαγνησίου είναι οι ηλεκτρονικές συσκευές. Εξαιτίας της μικρής του πυκνότητας και των καλών μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του, το μαγνήσιο χρησιμοποιείται ευρύτατα στην κατασκευή κινητών τηλεφώνων, φορητών υπολογιστών, φωτογραφικών μηχανών, καμερών και άλλων ηλεκτρονικών συσκευών.

Ιστορικά το μαγνήσιο ήταν ένα από τα κύρια μέταλλα κατασκευής αεροδιαστημικών σκαφών και σχετικών συστημάτων. Χρησιμοποιήθηκε από τη Γερμανία για την κατασκευή πολεμικών αεροσκαφών της από τον Πρώτο Παγκόσμιο Πόλεμο, αλλά ιδιαίτερων κατά το Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο. Κατοχήρωσαν ακόμη την ονομασία «Elektron» για το σηματικό αυτό κράμα μαγνησίου. Εξαιτίας των πιθανών ζημιών από την ανάφλεξη εξαρτημάτων μαγνησίων σε περίπτωση πυρκαγιάς η εφαρμογή του μαγνησίου στην αεροδιαστημική βιομηχανία γένικά είχε αποκλειστεί από τα εξαρτήματα των κινητήρων της. Ωστόσο πλέον η χρήση κραμάτων μαγνησίου και στον αεροδιαστημικό τομέα αυξάνεται, εξαιτίας της σημασίας της οικονομίας καυσίμων εκεί και επομένως της μείωσης του βάρους κατασκευής. Η ανάπτυξη και η έρευνα κραμάτων μαγνησίου (π.χ του «Elektron 21») συνεχίζεται επιτυχημένα στους κινητήρες, στα εσωτερικά και στα ατρακτικά εξαρτήματα. Η Ευρωπαϊκή Ένωση χρηματοδοτεί τρία (3) σχετικά ερευνητικά εγχειρίματα για την αεροδιαστημική τεχνολογία, με προτεραιότητα το «Six Framework Program».

### ➤ ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΩΣ ΕΛΕΥΘΕΡΟ ΜΕΤΑΛΛΟ

Μια ασυνήθιστη εφαρμογή του μαγνησίου ως πηγή φωτισμού, κατά τη διάρκεια σκι με σανίδα (τη νύχτα) το 1931.

Κατ' αρχήν το μαγνήσιο είναι αναφλέξιμο. Όταν καίγεται παράγει θερμοκρασία έως 3.100 °C. Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης ρινισμάτων του στον αέρα είναι ακριβώς 630 °C. Όταν καίγεται παράγει έντονο λευκό φως και θερμότητα. Η υψηλή θερμοκρασία που παράγει όταν καίγεται κάνει το μαγνήσιο θαυμάσιο εργαλείο για το επείγον άναμα φωτιάς στο ύπαιθρο αλλά και για διασκέδαση. Άλλες σχετικές εφαρμογές της ιδιότητας αυτής είναι το φλας στη φωτογραφία, φωτοβολίδες, πυροτεχνήματα και πίδακες φωτιάς για εφέ.

Άλλες χημικές εφαρμογές του μαγνησίου είναι οι ακόλουθες:

1. Για την απομέκρυνση θείου (S) από σίδηρο (Fe) και χάλυβα.
2. Για τον καθαρισμό του [[τιτάνιο|τιτανίου}] (Ti) κατά διεργασία Kroll.
3. Για φωτογραφικές πλάκες στην εκτυπωτική βιομηχανία.
4. Για την παραγωγή οργανομαγνησιακών ενώσεων που είναι χρήσιμες για τις συνθέσεις οργανικών ενώσεων.
5. Ως προσθετικό παράγοντα σε συμβατικά προωθητικά πυραύλων
6. Για την παραγωγή συνθετικό γραφίτη από χυτοσίδηρο.
7. Σαν αναγωγικό αντιδραστήριο κατά την παραγωγή ουρανίου (U) και άλλων μετάλλων από τα άλατά τους.
8. Ως ξηραντικό, αφού αντιδρά εύκολα με το νερό (H<sub>2</sub>O).
9. Ως γαλβανική άνοδος για την προστασία υπόγειων δεξαμενών, σωλήνων, υπόγειων κατασκευών και λέβητες.



### 2.7.6 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ

Εξαιτίας της μεγάλης αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων του φωσφόρου και του μαγνησίου, τα ιόντα μαγνησίου είναι απαραίτητα για τη δημιουργία των νουκλεϊκών οξέων και συνεπώς απαραίτητα σε όλα τα κύτταρα όλων των γνωστών ζωντανών οργανισμών στη γη. Πάνω από 300 ένζυμα απαιτούν την παρουσία ιόντων μαγνησίου για την καταλυτική δράση τους.

Τα φυτά έχουν ακόμα ένα τρόπο με τον οποίο χρησιμοποιούν το μαγνήσιο. Χρησιμοποιείται στη χλωροφύλλη και η ανεπάρκειά του μπορεί να προκαλέσει καθυστερημένη πτώση των κίτρινων φύλλων.

Το μαγνήσιο είναι ένα πολύ σημαντικό στοιχείο της ανθρώπινης διατροφής. Το σώμα ενός ενήλικα περιέχει περίπου 24 γραμμάρια μαγνησίου, με το 60% στο σκελετό, το 39% εντός των κυττάρων (20% στους σκελετικούς μύες) και το υπόλοιπο 1% εκτός των κυττάρων. Στο ανθρώπινο σώμα επίσης φαίνεται το μαγνήσιο να διευκολύνει την απορρόφηση του ασβεστίου. Υψηλή ή χαμηλή κατανάλωση πρωτεϊνών μπορούν να εμποδίσουν την απορρόφηση του μαγνησίου και άλλα διατροφικά στοιχεία, όπως ο φώσφορος και τα λίπη, την επηρεάζουν.

Καλές πηγές μαγνησίου είναι οι ξηροί καρποί, τα δημητριακά, ο καφές, το κακάο, το τσάι, τα μπαχαρικά και τα λαχανικά (ειδικά αυτά που έχουν πράσινα φύλλα). Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί μείωση του μαγνησίου στους ανθρώπους με μοντέρνες διατροφικές συνήθειες, καθώς ο καθαρισμός της τροφής και τα λιπάσματα μειώνουν ή “εξαφανίζουν” το υπαρκτό μαγνήσιο.

Υπάρχουν πολλά συμπληρώματα μαγνησίου. Το οξείδιο του μαγνησίου ( $MgO$ ), είναι ένα από τα πιο κατάλληλα, καθώς περιέχει μεγάλη ποσότητα μαγνησίου ανά μονάδα βάρους, αλλά είναι αυτό που υπάρχει στη μικρότερη ποσότητα στη φύση. Το όξινο κιτρικό μαγνήσιο ( $C_6H_6 O_7Mg$ ) έχει αναφερθεί ότι υπάρχει σε μεγαλύτερη ποσότητα στη φύση.

## 2.8. ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Πολλές φορές η καταλληλότητα ενός υλικού για την χρησιμοποίησή του σε κάποια εφαρμογή εξαρτάται από την ευκολία διαμόρφωσής του στο σχήμα που επιθυμείται και από το κόστος που αυτή επιφέρει. Για να δοθούν οι κατάλληλες ιδιότητες και τα επιθυμητά σχήματα σε μέταλλα ή κράματα, αυτά άλλοτε χυτεύονται κατευθείαν σε καλούπια που έχουν τις διαστάσεις του τελικού προϊόντος οπότε και στερεοποιούνται (προϊόντα χύτευσης) και άλλοτε μετά τη χύτευση σε πλινθώματα, υφίστανται περαιτέρω κατεργασία μορφοποίησης, με πρόσδωση μηχανικού έργου, με σκοπό τη λήψη τελικών προϊόντων, όπως, πλάκες, φύλλα, σύρματα, σωλήνες (προϊόντα διαμόρφωσης).

### 2.8.1 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

Οι μηχανικές κατεργασίες διαμόρφωσης των μετάλλων ή κραμάτων σε σχήματα συγκεκριμένων διαστάσεων γίνονται με βάση τον μηχανισμό της πλαστικής παραμόρφωσης. Η έλαση, η σφυρηλασία, η διέλαση και η ολκή σύρματος αποτελούν τις κυριότερες μηχανικές κατεργασίες διαμόρφωσης μετάλλων. Η παραμόρφωση του υλικού προκαλείται από μια εξωτερική δύναμη, ή τάση, το μέγεθος της οποίας είναι μεγαλύτερο από το όριο διαρροής του υλικού (yield strength). Τα περισσότερα μεταλλικά υλικά που υπόκεινται στις διεργασίες διαμόρφωσης είναι, τουλάχιστον, μετρίως όλκιμα υλικά και ικανά να υποστούν μερική μόνιμη παραμόρφωση χωρίς την δημιουργία ρωγμών ή θλίψεων. Εάν η κατεργασία μορφοποίησης με σκοπό την λήψη προϊόντων διαμόρφωσης, όπως πλάκες, φύλλα, σύρματα, κυλίνδρους ή σωλήνες, γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (εν ψυχρώ) ονομάζεται ψυχρή κατεργασία ή ψυχρηλασία (cold working). Όταν η κατεργασία γίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το ήμισυ, περίπου, του απολύτου σημείου τήξης ( $0.5 T_m$ ) του μεταλλικού υλικού, ή σε θερμοκρασία υψηλότερη από τη λεγόμενη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης του μετάλλου, τότε καλείται θερμή κατεργασία ή θερμηλασία (hot working). Η θερμηλασία είναι κατάλληλη για την κατεργασία αντικειμένων μαζικής παραγωγής και μεγάλων διαστάσεων, γιατί μπορεί να επιτευχθεί εύκολα η πλαστική τους παραμόρφωση, εφόσον λόγω των υψηλών θερμοκρασιών το μεταλλικό υλικό παραμένει μαλακό και όλκιμο και δεν υπάρχει ο κίνδυνος να σπάσει. Επίσης οι ενεργειακές απαιτήσεις για την παραμόρφωση είναι πολύ μικρότερες από εκείνες της ψυχρηλασίας. Όμως, σε πολλά μέταλλα εμφανίζεται το φαινόμενο της οξειδωσης της επιφάνειάς τους, που έχει σαν αποτέλεσμα την απώλεια του υλικού και το κακό τελείωμα των επιφανειών. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι διαταραχές μπορούν να μετακινηθούν εύκολα μέσα στον κρύσταλλο, με αποτέλεσμα το υλικό να μην σκληραίνει και το όριο διαρροής να ελαττώνεται. Αντίθετα, η διαμόρφωση εν ψυχρώ γίνεται συνήθως

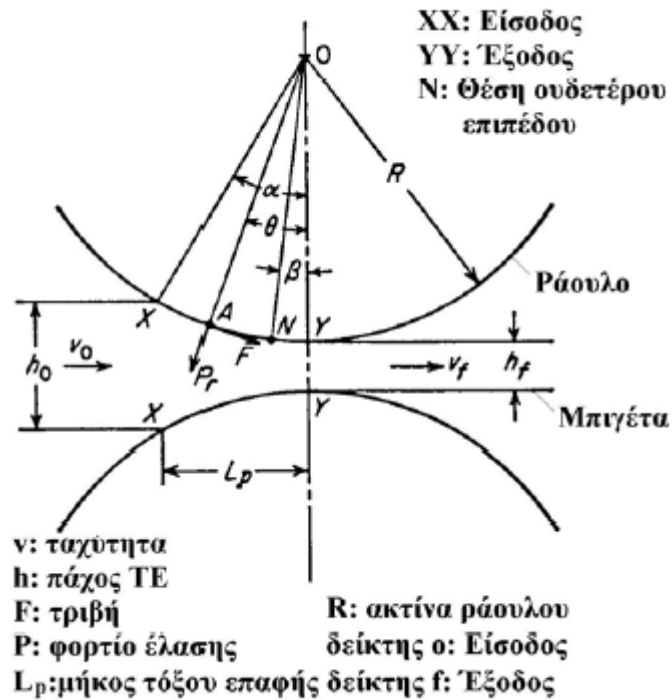
σε αντικείμενα μικρών διατομών, ενώ περιορίζεται η χρήση της σε αντικείμενα μεγάλων διαστάσεων. Με την κατεργασία των υλικών εν ψυχρώ, ένα κράμα παραμορφώνεται και συγχρόνως σκληραίνει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, άρα γίνεται και λιγότερο όλκιμο. Μετά από ψυξηλασία, παρατηρούνται αλλαγές στην κρυσταλλική δομή, άρα και στις μηχανικές ιδιότητες του μετάλλου, γιατί αυτό έχει υποστεί σκλήρυνση. Ορισμένα πλεονεκτήματα της ψυξηλασίας σε σχέση με την θερμηλασία είναι, καλύτερη ποιότητα στο τελείωμα των επιφανειών των υλικών, καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και ακριβής έλεγχος των διαστάσεων του τελικού προϊόντος. Όμως, σε περιπτώσεις κραμάτων που είναι σκληρά και εύθραυστα εν ψυχρώ, προτιμάται η εν θερμώ διαμόρφωση. Τα αποτελέσματα της σκλήρυνσης εξαφανίζονται ή μετριάζονται (δηλ. το μέταλλο ανακτά την κανονική κρυσταλλική του δομή και τις κανονικές μηχανικές ιδιότητες, που είχε πριν την σκλήρυνση), εάν μετά την εν ψυχρώ κατεργασία το θερμάνουμε για ένα ορισμένο χρόνο σε θερμοκρασία λίγο υψηλότερη από τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης, που είναι χαρακτηριστική για κάθε μέταλλο ή κράμα. Αυτή η θερμική κατεργασία ονομάζεται ανόπτηση για ανακρυστάλλωση ή απλά ανόπτηση (annealing).

Η σκλήρυνση και αύξηση της μηχανικής αντοχής του υλικού που επιτυγχάνεται με τη μηχανική κατεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος καλείται ενδοτράχυνση ή εργοσκλήρυνση. Οι μηχανικές κατεργασίες διαμόρφωσης μεταλλικών υλικών διακρίνονται στις Κατεργασίες συμπαγούς υλικού και στις Κατεργασίες επίπεδου ελάσματος.

## 2.8.2 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΥΜΠΑΓΟΥΣ ΥΛΙΚΟΥ

### ▶ ΕΛΑΣΗ

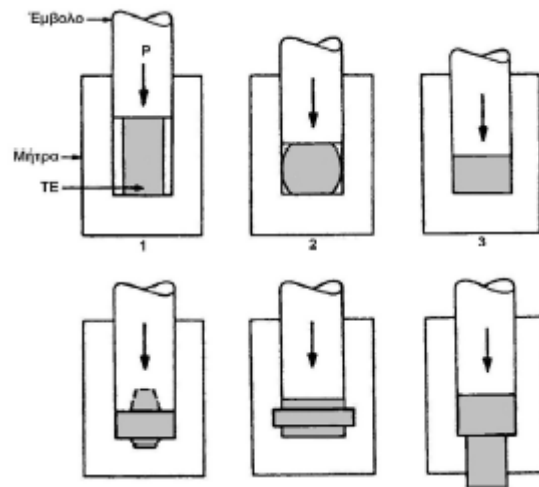
Είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική κατά την οποία ένα κομμάτι μετάλλου περνάει μεταξύ δυο κυλίνδρων (ράουλα) που απέχουν ο ένας από τον άλλον απόσταση μικρότερη από το αρχικό πάχος του μετάλλου (Σχήμα 2.1). Η μείωση του πάχους των υλικών οφείλεται στις θλιπτικές τάσεις που ασκούνται από τα ράουλα. Η κατεργασία που μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε εν θερμώ, είτε εν ψυχρώ, χρησιμοποιείται για την παραγωγή πλακών και ελασμάτων. Κυκλικά σχήματα, σχήματα στην μορφή I (μορφή αγκυλών) όπως επίσης και οι σιδηροδρομικές γραμμές διαμορφώνονται με την βοήθεια αυλακωμένων ελαστρών.



Σχήμα 2.1 Μέθοδος της έλασης

## ► ΣΦΥΡΗΛΑΤΗΣΗ

Με την σφυρηλάτηση το μέταλλο παραμορφώνεται σε σχήμα οποιασδήποτε πολύπλοκης μορφής με εφαρμογή κρούσης της σφύρας πάνω στο υλικό διαμόρφωσης (Σχήμα 2.2) Κατά τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται μια μορφοποιημένη μήτρα, το μισό μέρος της οποίας είναι προσαρμοσμένο στη σφύρα και το άλλο μισό στον άκμονα. Η σφύρα υψώνεται μηχανικά και αφήνεται να πέσει με τη βαρύτητα στο μέταλλο που θα σφυρηλατηθεί. Το μέταλλο κρατιέται στον άκμονα με λαβίδες. Καθώς η σφύρα πέφτει, σπρώχνει το μέταλλο ανάμεσα στα δυο μισά της μήτρας, με εφαρμογή πίεσης. Πρόκειται για παραλλαγή της παραπάνω μεθόδου που χρησιμοποιεί μηχανική ενέργεια για την ταυτόχρονη κίνηση και των δύο μερών της μήτρας. Η πίεση που εφαρμόζεται με την υδραυλική κίνηση και των δυο μισών μερών της μήτρας (που έχει το σχήμα του τελικού προϊόντος), είναι τέτοια ώστε το μέταλλο να παραμορφώνεται στα κοιλώματά της (Σχήμα 2.2).



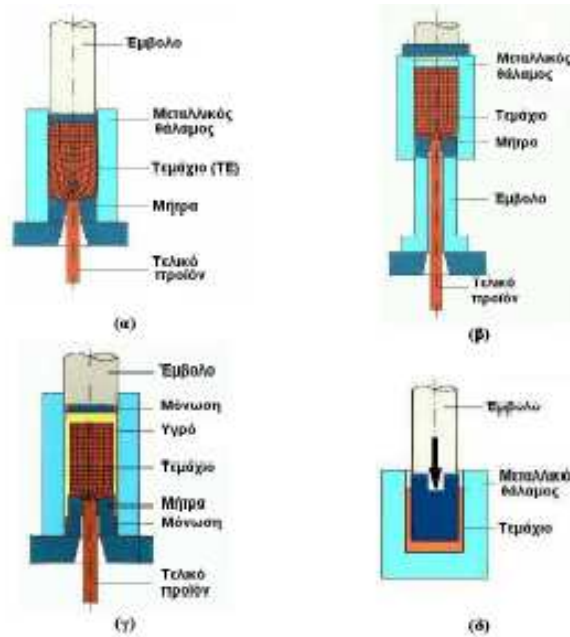
*Σχήμα 2.2 Μέθοδος της σφυρηλάτησης*

Παρόμοια, μπορεί να γίνει η κατασκευή βιδών, καρφιών ή άλλων αντικειμένων στα οποία επιδιώκεται μια αύξηση της διαμέτρου του υλικού. Με τη σφυρηλασία, η κεφαλή της βίδας έχει μεγαλύτερη αντοχή από την αντίστοιχη φτιαγμένη με μηχανική κοπή από ράβδο, γιατί με τη σφυρηλασία δεν δημιουργούνται εγκοπές.

Γαλλικά κλειδιά, τροχοί σιδηροδρομικών γραμμών και στροφαλοφόροι άξονες αυτοκινήτων είναι τυπικά αντικείμενα που διαμορφώνονται με τη τεχνική της σφυρηλάτησης.

### ► ΔΙΕΛΑΣΗ

Μια μεταλλική δοκός δέχεται την πίεση ενός εμβόλου και εισάγεται μέσα σε μια κατάλληλα διαμορφωμένη μήτρα, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3. Με την πίεση του εμβόλου, το μέταλλο παραμορφώνεται πλαστικά και εκρέει, με μειωμένη διατομή, μέσω της μήτρας. Ράβδοι και σωληνώσεις με πολύπλοκες διατομές αποτελούν προϊόντα διαμόρφωσης με την διεργασία της διέλασης.



*Σχήμα 2.3 Μέθοδος της διέλασης*

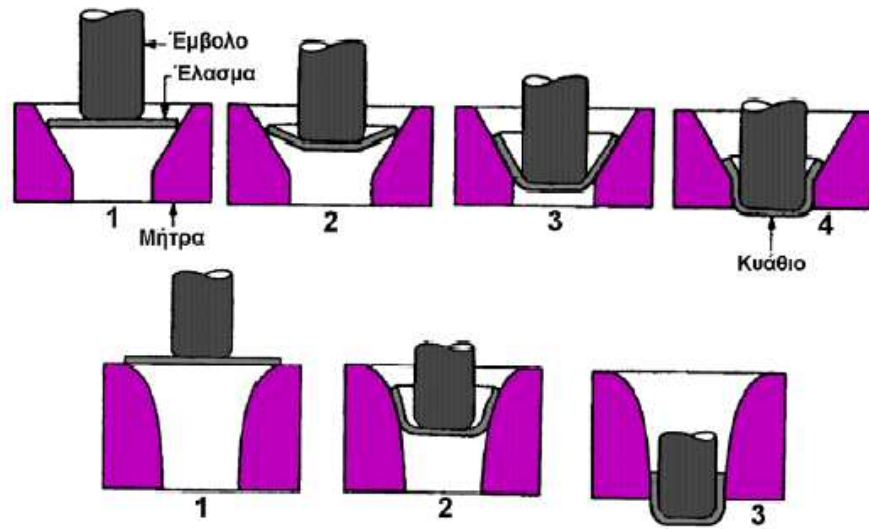
► **ΟΛΚΗ ΣΥΜΠΑΓΟΥΣ ΥΛΙΚΟΥ - ΣΥΡΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ**

Με τη βοήθεια μιας αρπάγης, μεταλλικοί ράβδοι και σωλήνες τραβιούνται μέσα από μια μήτρα κωνικής μορφής, που στενεύει βαθμιαία στο μέσον της. Το υλικό διέρχεται, με την επίδραση της εφελκυστικής τάσης που εφαρμόζεται στο άκρο του, μέσα από τη στένωση της μήτρας και εξέρχεται από αυτή με μειωμένη διατομή αλλά και αυξημένο μήκος. Ράβδοι, σωλήνες και σύρματα (ολκή σύρματος) διαμορφώνονται με την τεχνική της ολκής.

**2.8.3 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΜΟΡΦΩΣΗΣ ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΕΛΑΣΜΑΤΟΣ**

► **ΒΑΘΕΙΑ ΚΟΙΛΑΝΣΗ**

Στα σχήμα 2.4, το έμβολο πιέζει την μεταλλική δοκό και το υλικό περνάει μέσα από τη μήτρα όπου και διαμορφώνεται στην επιθυμητή μορφή. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την παραγωγή των αλουμινένιων κουτιών που χρησιμοποιούνται για την εμφιάλωση των αναψυκτικών.



Σχήμα 2.4 Μέθοδος της βαθείας κοίλανσης

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

### 3.1. ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Οι μέθοδοι παρασκευής βιομηχανικών καταλυτών, τουλάχιστον ως προς τις λεπτομέρειες αποτελούν απόρρητα των βιομηχανιών που τους παρασκευάζουν. Σε γενικές όμως γραμμές τα στάδια παρασκευής των καταλυτών αυτών περιλαμβάνουν διαδικασίες όπως καθίζηση, εμποτισμό, θέρμανση, πλύση για απομάκρυνση δηλητηρίων, ξήρανση, πύρωση κ.α.

Οι πειραματικές μέθοδοι και οι τεχνικές παρασκευής των καταλυτών έχουν ιδιαίτερη σημασία αφού εκτός των άλλων καθορίζουν παράγοντες όπως είναι: η ενεργός επιφάνεια, οι αταξίες του πλέγματος, το μέγεθος των πόρων, η δομή του σωματιδίου, η παρουσία προσμείξεων κ.α. οι οποίοι επιδρούν καθοριστικά στις φυσικοχημικές ιδιότητες και κατά συνέπεια στη δραστικότητα του καταλύτη.

Ωστόσο οι μέθοδοι παρασκευής τους μπορούν να διαφοροποιούνται ανάλογα με την χημική φύση του καταλύτη και με το αν αυτοί δρουν αυτούσιοι ή πάνω σε φορείς.

Ανάλογα με την χημική φύση τους οι καταλύτες μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο κατηγορίες:

- Τα *μέταλλα* και,
- Τους *μη μεταλλικούς καταλύτες*

Ανάλογα με την μορφή τους οι καταλύτες μπορούν να δρουν είτε αυτούσιοι, είτε χρησιμοποιώντας κατάλληλα υλικά ως “φορείς ” πάνω στους οποίους θα διασπαρθεί η καταλυτικά ενεργός ουσία.

Γι’ αυτό παράλληλα με την περιγραφή των μεθόδων παρασκευής τους, θα γίνει και μια σύντομη αναφορά των κατηγοριών των ετερογενών καταλυτών.



### 3.1.1 ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Στην κατηγορία αυτοί ανήκουν κυρίως τα *μέταλλα* της *VIIIης* (Fe, Co, Ni, Pt, Pd) και της *IB* (Cu, Ag) ομάδας του περιοδικού συστήματος. Τα μέταλλα είναι δραστικοί καταλύτες κυρίως σε αντιδράσεις προσθήκης ή απόσπασης μορίων υδρογόνου (υδρογονώσεις, αφυδρογονώσεις) αλλά και υδρογονολύσεις. Επίσης καταλύουν αντιδράσεις ισομερισμού ή αναμόρφωσης πετρελαίων, ενώ παρουσιάζουν σχετικά μικρή δραστηριότητα σε αντιδράσεις οξειδωσης.

Όπως θα δούμε και στη συνέχεια, για την περίπτωση της οξειδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα, από τα μέταλλα αυτά το Pd και ο Pt χρησιμοποιούνται αρκετά συχνά σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής λόγω της αντοχής τους στην οξειδωση σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μέταλλα.

#### ▶ **Μέθοδοι παρασκευής μεταλλικών καταλυτών.**

Οι μεταλλικοί καταλύτες ανάλογα με την φύση τους δύναται να παρασκευαστούν ως εξής:

α) **Κολλοειδείς** καταλύτες. Οι κολλοειδείς καταλύτες (gel ή πηκτώματα) χρησιμοποιούνται συχνά λόγω της μεγάλης επιφάνειας τους και του υψηλού αριθμού ενεργών κέντρων που διαθέτουν. Μεταλλικοί κολλοειδείς καταλύτες παρασκευάζονται με καθίζηση, με την μέθοδο Bredig-Schwdeberg ή με αναγωγή, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο συνήθως κιτρικό νάτριο.

β) **Σπόγγοι**. Οι σπόγγοι που είναι στερεοί καταλύτες με μακροπόρους παρασκευάζονται με χημική δράση μια ένωσης η οποία μετατρέπεται σε άλλη στερεή ένωση (μετακαθίζηση) χωρίς οι κόκκοι να χάσουν τον αρχικό τους όγκο.

γ) **Σκελετοί**. Οι μεταλλικοί καταλύτες της κατηγορία αυτής παρασκευάζονται με διάλυση του ενός συστατικού κατάλληλου κράματος. Για παράδειγμα από κράμα χαλκού και σιδήρου, παρασκευάζεται σκελετός χαλκού με διάλυση του σιδήρου με υδροχλωρικό οξύ, στο οποίο δεν διαλύεται ο χαλκός.

δ) **Κονίες**. Πρόκειται για καταλύτες σε σκόνη που παράγονται είτε με λειοτρίβιση ουσιών, είτε με καθίζηση, είτε (κυρίως οι μεταλλικές κονίες) με αναγωγή των οξειδίων με υδρογόνο.

ε) **Λεπτά υμένια**. Τα μεταλλικά υμένια που είναι στρώματα καταλύτη πολύ μικρού πάχους, παρασκευάζονται με εξάχνωση, με επίτηξη κόκκων, ή με ηλεκτρόλυση (με απόθεση, σε μη ενεργό επιφάνεια, κατάλληλου άλατος του μετάλλου ή με ανοδική διάλυση παχύτερου ελάσματος του μετάλλου).

Παραδείγματα παρασκευής μεταλλικών καταλυτών και συγκεκριμένα αυτών που χρησιμοποιούνται για την οξειδωση του CO αναφέρονται στην βιβλιογραφία. Καταλύτες Pd παρασκευάζονται συνήθως χρησιμοποιώντας  $\text{PdCl}_2$  (ή  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) το οποίο διαλύεται με προσθήκη  $\text{HCl}$  (ή  $\text{HNO}_3$ ) και σχηματίζει  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , στη συνέχεια θερμαίνεται για να αποβάλλει το χλώριο (ή τα υπολείμματα του νιτρικού οξέος), διαλύεται σε απεσταγμένο νερό και τελικά ξηραίνεται για να σχηματιστεί το μεταλλικό Pd.

Λεπτά υμένα μεταλλικού χαλκού πάνω σε γραφίτη μπορούν να παρασκευαστούν με μετατροπή άλατος του χαλκού αρχικά σε οξείδιο ( $\text{CuO}$ ) με θέρμανση, και στη συνέχεια σε μεταλλικό Cu με αναγωγή, ο οποίος στη συνέχεια αποτίθεται στον γραφίτη.

### 3.1.2 ΜΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Οι καταλύτες αυτοί ανάλογα με την μορφή τους μπορούν να συναντούνται σε σκόνες, σε σφαιρικά σωματίδια, σε κυλινδρική μορφή, σε κυψελοειδή μορφή κ.α.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν:

α) **Άλατα**, τα οποία καταλύουν ισομερισμούς και αλκυλιώσεις (π.χ.  $\text{AlCl}_3$ ) και πολυμερισμούς ( $\text{AlEt}_3$ ,  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$  κ.α.).

β) **Οξέα**, για πολυμερισμούς (κυρίως  $\text{H}_3\text{PO}_4$  πάνω σε  $\text{SiO}_2$ ).

γ) **οξείδια** μετάλλων και **θειούχες** ενώσεις μετάλλων.

Από αυτές τις κατηγορίες πιο σημαντικοί, στην οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, είναι οι καταλύτες οξειδίων των μετάλλων, τους οποίους θα μελετήσουμε στη συνέχεια και διακρίνονται σε:

i) **οξείδια ημιαγωγούς**, δηλαδή αυτοημιαγωγούς, μη στοιχειομετρικά οξείδια και ημιαγωγούς προσθήκης των μετάλλων μετάπτωσης και των αμέσως επόμενων ομάδων όπως τα  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  κ.α. Η δραστηριότητα των καταλυτών αυτών οφείλεται στο ότι διαθέτουν ευκίνητα ηλεκτρόνια ή θετικές οπές (κενά ηλεκτρονίων) τα οποία μπορούν να ανταλλάσσουν με τα μόρια που αντιδρούν. Τα οξείδια αυτής της σειράς καταλύουν αντιδράσεις ανταλλαγής ηλεκτρονίων και κυρίως οξειδώσεις, αναγωγές, αφυδρογονώσεις, κυκλοποιήσεις, αποθειώσεις και σε μικρότερο βαθμό υδρογονώσεις.

ii) **στοιχειομετρικά οξείδια**, τους μονωτές όπως  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ . Οι ενώσεις αυτές είναι οξείδια μετάλλων ή και αμετάλλων των προηγούμενων αλλά και των επόμενων των σειρών μετάπτωσης ομάδων. Τα οξείδια αυτά που αναφέρονται σαν μονωτές στερούνται d ηλεκτρονίων και δεν έχουν την δυνατότητα να παρουσιάζουν διάφορα σθένη. Η δραστηριότητα τους οφείλεται στις όξινες ή βασικές τους ιδιότητες και κατά συνέπεια τα

οξειδία αυτά καταλύουν υδατώσεις, αφυδατώσεις, αλκυλιώσεις, πυρολύσεις και αντιδράσεις ισομερισμού και πολυμερισμού [3].

➤ **Μέθοδοι παρασκευής οξειδίων των μετάλλων.**

Καταλύτες οξειδίων των μετάλλων μπορούν να χρησιμοποιούνται είτε σαν *αυτούσια οξειδία*, είτε σαν *φιλμ οξειδίου* πάνω σε *μέταλλο*.

Αυτούσια οξειδία παρασκευάζονται συνήθως με θερμική διάσπαση κατάλληλων ενώσεων. Μια από τις μεθόδους που ακολουθείται είναι η καταβύθιση υδροξειδίου του μετάλλου από υδατικό διάλυμα του άλατος του με διάλυμα αμμωνίας. Στη συνέχεια ακολουθούν τα στάδια της πλύσης και της ξήρανσης και τελικά το υδροξείδιο διασπάται σε οξείδιο με θέρμανση σε κενό ή σε ρεύμα αέρα. Η ενεργοποίηση γίνεται με θέρμανση για μερικές ώρες σε ρεύμα αέρα ή σε οξυγόνο.

Για παράδειγμα το ZnO παρασκευάζεται με διάσπαση σε κενό του  $Zn(OH)_2$  και ενεργοποίηση σε διάφορες θερμοκρασίες.

Φιλμ οξειδίου πάνω σε μέταλλο παρασκευάζονται από το μητρικό μέταλλο, που σχηματίζεται σε κόκκους, με μέθοδο που ελαχιστοποιεί το περιεχόμενο οξειδίου. Τα μέταλλα παρασκευάζονται είτε με θερμική διάσπαση κατάλληλου άλατος (π.χ. οξαλικού ή μυρμηκικού για Ni και Co αντίστοιχα) σε κενό, είτε με αναγωγή υδατικού αιωρήματος υδροξειδίου του μετάλλου (π.χ. υδροξείδιο του χαλκού με υδραζίνη). Στη συνέχεια τα μέταλλα ανάγονται αρχικά με καθαρό υδρογόνο και οξειδώνονται τελικά σε ελεγχόμενες συνθήκες για να σχηματιστεί το φιλμ του οξειδίου.

Λεπτά φιλμ οξειδίων μπορούν να παρασκευαστούν και με ελεγχόμενη οξειδωση μεταλλικών φιλμ που σχηματίστηκαν με εξάχνωση ή απόθεση του μετάλλου.

### 3.1.3 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΣΕ ΦΟΡΕΙΣ

Τόσο οι μεταλλικοί καταλύτες όσο και τα οξειδία μετάλλων μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε αυτούσια είτε πάνω σε φορείς.

Οι φορείς των καταλυτών αποτελούν ένα μέσο για να επιτύχει κανείς μεγάλη ειδική επιφάνεια με μικρές ποσότητες ενεργού συστατικού και είναι πολύ σημαντικοί ειδικά όταν το ενεργό μέσο είναι πολύ ακριβό όπως Pt, Pd, Au κ.α. Για να επιτευχθεί η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια οι φορείς κατασκευάζονται συνήθως με κανάλια, ή ως αφροί κτλ.

Οι φορείς διακρίνονται σε *αδρανείς* και σε *ενεργούς*.

- Αδρανείς φορείς χρησιμοποιούνται για να αποκτήσουν πάνω σε αυτούς οι καταλύτες μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια λόγω διασποράς, για να αποφεύγεται

η συγκόλληση των κόκκων του καταλύτη κατά την θέρμανση και για μεγαλύτερη αντοχή στην δηλητηρίαση.

- Οι ενεργοί φορείς δρουν είτε δημιουργώντας δομικές αταξίες στον καταλύτη και επιτείνοντας την επιφάνεια και των αριθμό των ενεργών κέντρων, είτε υποβοηθώντας τον καταλύτη στην πρόσδοση ή πρόσληψη ηλεκτρονίων.

### ➤ Μέθοδοι παρασκευής καταλυτών σε φορείς.

Τα στάδια παρασκευής ενός καταλύτη σε φορέα περιλαμβάνουν γενικά την επαφή του φορέα με το διάλυμα εμποτισμού, την απομάκρυνση του διαλύματος που περίσσεψε, την ξήρανση, την πύρωση και τέλος την ενεργοποίηση.

Οι καταλύτες οξειδίων των μετάλλων σε φορείς παρασκευάζονται κυρίως:

- α) με εμβάπτιση του φορέα σε αιώρημα π.χ. υδροξειδίου του μετάλλου του ή σε διάλυμα του αλάτος του και μετατροπή του σε οξείδιο με θέρμανση.
- β) με συγκαταβύθιση του διαλύματος αλάτων του μετάλλου του καταλύτη και του φορέα και μετατροπή του μίγματος των υδροξειδίων σε οξείδια με θέρμανση.

Παραδείγματα παρασκευής καταλυτών σε φορείς αναφέρονται στην βιβλιογραφία. Για παράδειγμα στην περίπτωση του συστήματος Pt/CeO<sub>2</sub>, μια μέθοδος παρασκευής μπορεί να είναι η εξής: διάλυμα του μετάλλου του λευκόχρυσου π.χ. Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O εμποτίζεται πάνω στο φορέα CeO<sub>2</sub> (impregnation) και το τελικό μίγμα ξηραίνεται αρχικά σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες για καθαρισμό (calcination). Στη συνέχεια ακολουθεί έκπλυση του μείγματος για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων χλωρίου.

Καταλύτες οξειδίου του χαλκού πάνω σε δημητρία (CuO/CeO<sub>2</sub>) μπορούν να παρασκευαστούν με εμποτισμό της δημητρίας με υδατικό διάλυμα Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ξήρανση στους 80°C και θέρμανση για καθαρισμό σε αέρα, σε θερμοκρασίες 300-500 °C για 3-4 ώρες.

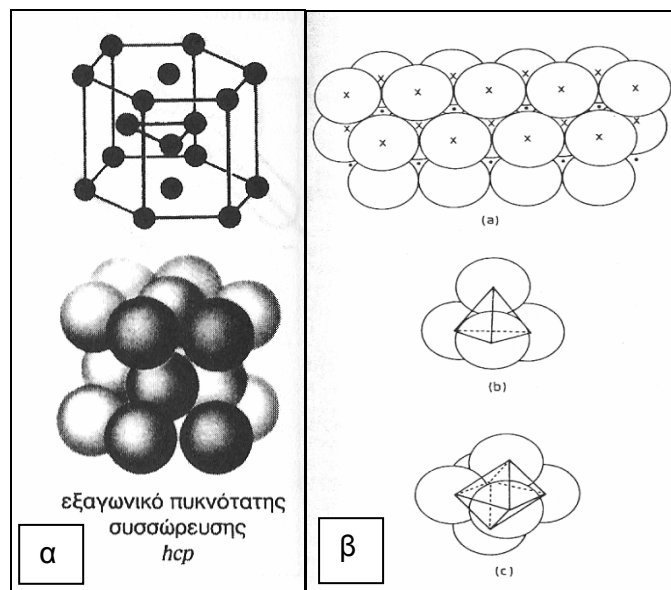
Με παρόμοια μέθοδο παρασκευάζονται και καταλύτες CuO πάνω σε φορείς YSZ και γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.1.4 ΟΙ ΣΠΙΝΕΛΙΟΙ

Μια ειδική κατηγορία καταλυτών οξειδίων των μετάλλων που χρήζει ιδιαίτερης αναφοράς είναι οι σπινέλιοι, οι οποίοι χρησιμοποιούνται πολύ σε βιομηχανίες πετρελαιοειδών και πλαστικών.

Οι σπινέλιοι που είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα είδη καταλυτών έχουν τον γενικό τύπο  $AB_2O_4$  όπου στην θέση των **A** ή **B** μπορούν να είναι δισθενή, τρισθενή ή και τετρασθενή μέταλλα.

Μεγάλο ρόλο στην δραστικότητα του σπινελίου παίζει η δομή του. Η κρυσταλλική μονάδα ενός μείγματος με την δομή του σπινελίου αποτελείται από 32 ιόντα οξυγόνου διευθετημένα σε ένα εξαγωνικό πλέγμα πυκνότητας συσσώρευσης (hcp) (σχήμα 3.1.α) με 8 από τις 64 τετραεδρικές και 16 από τις 32 οκταεδρικές θέσεις κατειλημμένες (σχήμα 3.1.β).



**Σχήμα 3.1** α) κρυσταλλικό πλέγμα σπινελίου (hcp).

β) (a) αναπαράσταση δύο στοιβάδων πλέγματος μεγίστης πυκνότητας όπου απεικονίζονται οι τετραεδρικές (x) και οκταεδρικές (•) θέσεις, οι οποίες απεικονίζονται στο (b) και (c) αντίστοιχα.

Υπάρχουν τρεις κύριες ομάδες μειγμάτων με την δομή του σπινελίου και τον χημικό τύπο  $AB_2O_4$ :

- οι σπινέλιοι τύπου II-III. Στους σπινέλιους αυτούς τα κατιόντα A είναι δισθενή ενώ τα κατιόντα B είναι τρισθενή.

Όταν τα κατιόντα A καταλαμβάνουν τις 8 τετραεδρικές θέσεις και τα κατιόντα B καταλαμβάνουν τις 16 οκταεδρικές τότε αναφερόμαστε σε **κανονικούς** σπινέλιους. Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι οι σπινέλιοι της μορφής  $MAI_2O_4$  (όπου M = Mg, Fe, Co, Ni, Mn ή Zn).

Όταν όλα τα κατιόντα A καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις τότε οι σπινέλιοι αυτοί αναφέρονται ως **αντίστροφοι** ή **ανάστροφοι** και έχουν γενική μορφή  $B(AB)O_4$ .

Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι οι  $\text{Fe}(\text{MgFe})\text{O}_4$  και  $\text{Zn}(\text{SnZn})\text{O}_4$ .

Τέλος υπάρχει και η περίπτωση κατά την οποία τόσο τα κατιόντα Α όσο και τα κατιόντα Β είναι καταναμημένα τυχαία σε τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις.

Υπάρχει μια παράμετρος που χαρακτηρίζει το αν ένας σπινέλιος είναι κανονικός, αντίστροφος ή με τυχαία κατανομή. Πρόκειται για την παράμετρο  $\eta$  η οποία εκφράζει το κλάσμα των δισθενών μεταλλικών ιόντων στις οκταεδρικές θέσεις και ισούται με 0, 1 και 0.67 αντίστοιχα για τις τρεις κατηγορίες.

- οι σπινέλιοι IV-II. Στους σπινέλιους αυτούς τα κατιόντα Α είναι τετρασθενή ενώ τα κατιόντα Β είναι δισθενή. Παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι ο  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ .
- οι "ατελείς" σπινέλιοι. Οι σπινέλιοι της ομάδας αυτής προκύπτουν με μεταβολή στο σθένος του κατιόντος και έχουν ελλείψεις στις θέσεις όπου θα έπρεπε να είναι τα κατιόντα (τόσο στις τετραεδρικές όσο και στις οκταεδρικές θέσεις).

#### ➤ Παραδοσιακές μέθοδοι παρασκευής σπινελίων

Οι παραδοσιακές μέθοδοι παρασκευής σπινελίων, αν και πολύπλοκες, είναι παρόμοιες με αυτές των οξειδίων των μετάλλων. Έτσι για παράδειγμα ο καταλύτης  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  μπορεί να παρασκευαστεί με ελεγχόμενη προσθήκη ένυδρου διαλύματος οξικού άλατος του Ζη σε υδατικό διάλυμα νιτρικού αλουμινίου και υδροθερμική ανάμειξη για μερικές ώρες σε θερμοκρασίες μέχρι 450 K, στην συνέχεια εξάτμιση, ξήρανση και πύρωση για απομάκρυνση των μολυντών.

Καταλύτες  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  και  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  μπορούν να παρασκευαστούν με ανάμειξη στοιχειομετρικών ποσοτήτων των αντιστοίχων διαλυμάτων νιτρικών αλάτων, θέρμανση για καθαρισμό, αργή εξάτμιση στους 453 K, ξήρανση για 12h και πύρωση στους 1223 K (calcination) για 24 h.

Με παρόμοια μέθοδο παρασκευάζονται και οι σπινέλιοι  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  κ.α.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕ ΑΥΤΟΠΡΟΩΘΟΥΜΕΝΗ ΚΑΥΣΗ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ (SHS)

### 4.1. ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

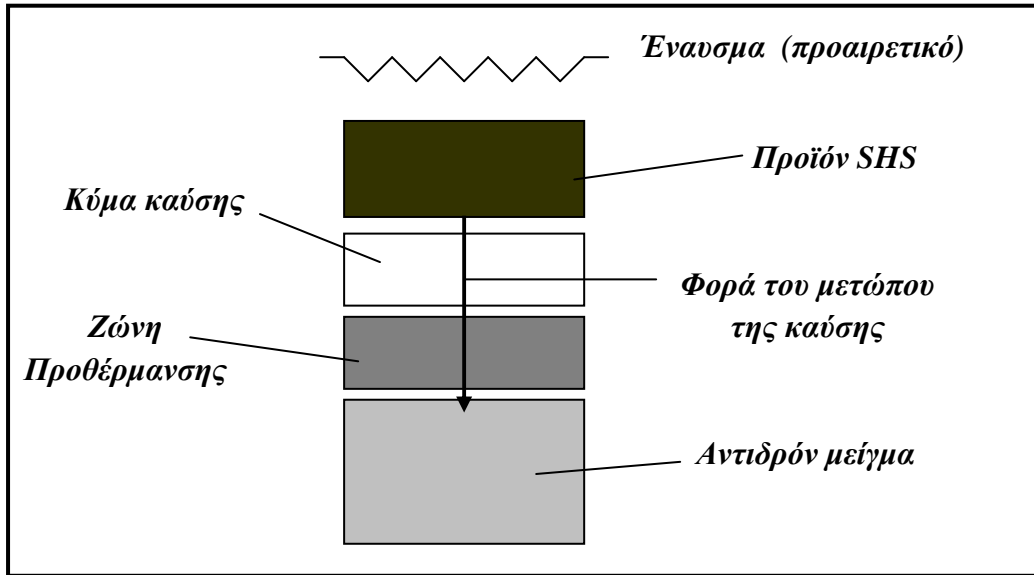
Η αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών ή αλλιώς **SHS** (Self-Propagating High-Temperature Synthesis), είναι μια προηγμένη τεχνολογία που χρησιμοποιείται για παραγωγή υλικών με ξεχωριστές φυσικοχημικές ιδιότητες και έχει ελκύσει το ενδιαφέρον χάρη στα σημαντικά πλεονεκτήματα που παρέχει έναντι των άλλων μεθόδων.

Η μέθοδος βασίζεται στις θεμελιώδεις μελέτες της μακροκινητικής δομής, στη μελέτη δηλαδή της σχέσης μεταξύ της κανονικής και της αντίστροφης ταχύτητας της χημικής αντίδρασης και της μεταφοράς μάζας και θερμότητας κατά τη διάρκεια μετατροπών της δομής.

Η μέθοδος SHS εκμεταλλεύεται την θερμότητα που απελευθερώνεται κατά τις εξώθερμες αντιδράσεις μεταξύ ακατέργαστων υλικών, μέσω ενός αυτοδιατηρούμενου κύματος καύσης το οποίο διαδίδεται μέσα από το συμπιεσμένο υλικό και από την πλευρά της έναρξης προς την αντίθετη πλευρά, "σαρώνοντας" όλο τον όγκο του δείγματος και μετατρέποντας σταδιακά τα αντιδρώντα σε προϊόντα όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.1.

Η μέθοδος ανακαλύφθηκε το 1967 από τον A.G. Merzhanov και τους συνεργάτες του στην πρώην Σοβιετική Ένωση και οι βασικές αρχές της μπορούν να συνοψιστούν παρακάτω:

- Πλήρης ή μερική εξάλειψη της εξωτερικής προσφοράς ενέργειας και αξιοποίηση της εσωτερικής θερμότητας που απελευθερώνεται κατά τις χημικές αντιδράσεις.
- Πραγματοποίηση ταχέων αντιδράσεων, με την μορφή ενός αυτοπροωθούμενου κύματος καύσης, και παραγωγή προϊόντων με επιθυμητή δομή και σύσταση.
- Έλεγχος της ταχύτητας, της θερμοκρασίας, του βαθμού μετατροπής, της σύνθεσης και δομής των προϊόντων με μεταβολή του ρυθμού με τον οποίο απελευθερώνεται και μεταφέρεται η θερμότητα.



Σχήμα 4.1 Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου SHS



## 4.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Το 1967 ο A.G. Merzhanov και οι συνεργάτες του I.P. Borovinskaya, και V.M. Shkiro ανακάλυψαν το φαινόμενο της «στερεής φλόγας» (Solid-Flame) το οποίο αποτέλεσε την βάση για μια νέα μέθοδο την «αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών » ή αλλιώς **SHS** ( **S**elf-**P**ropagating **H**igh-**T**emperature **S**ynthesis ). Η ανακάλυψη έγινε στο Κέντρο Έρευνας της Ακαδημίας Επιστημών στην πρώην Σοβιετική Ένωση, κατά την διάρκεια μιας έρευνας για ένα μοντέλο καύσης και συγκεκριμένα για το σύστημα Fe-Al με αλούμινα σαν *ballast*\*. Η «στερεή φλόγα» (**SF**) δημιούργησε τεράστιο ενδιαφέρον επειδή αποτελούσε ένα ασυνήθιστο για την εποχή φαινόμενο αφού η καύση προχωρούσε υπό μορφή κύματος, ενώ τόσο τα αντιδρώντα, όσο και τα προϊόντα παρέμεναν σε στερεή κατάσταση. Η μελέτη και η εργασία πάνω στην **SHS** έγινε μετά την ανακάλυψη της **SF** χρησιμοποιώντας αρχικά τα ίδια υλικά και μείγματα μετάλλων με βόριο, άνθρακα και πυρίτιο και στη συνέχεια επεκτάθηκε και σε άλλα συστήματα. Όπως ήταν φυσικό η μέθοδος SHS προσέλκυσε ερευνητές και από άλλες επιστήμες όπως της φυσικής, της χημείας, της μεταλλουργίας, της επιστήμης των υλικών κ.α.

Ωστόσο ως τις αρχές τις δεκαετίας του '80 η **SHS** αποτελούσε κρατικό μυστικό και εφαρμόζονταν μόνο στην πρώην Σοβιετική Ένωση για την παραγωγή πυρίμαχων μειγμάτων (βοριδίων, καρβιδίων, ενώσεων πυριτίου κ.α.), οξειδίων, πολυμερών κ.α. Στις αρχές τις δεκαετίας του '80 το σοβιετικό μονοπώλιο πάνω στην **SHS** έσπασε. Έτσι το 1982 εμφανίστηκε το πρώτο άρθρο στο εξωτερικό το οποίο σιγά σιγά τράβηξε την προσοχή ερευνητών από την Ιαπωνία, την Αμερική, την Πολωνία, την Κορέα, την Κίνα, την Ινδία και άλλες χώρες.

Μέχρι σήμερα έχουν δημοσιευθεί πάνω από 3000 επιστημονικά άρθρα, σε περισσότερες από 80 χώρες σε ολόκληρο τον κόσμο, απασχολούνται περισσότεροι από 1000 ερευνητές, εκ των οποίων οι περισσότεροι προέρχονται από την πρώην Σοβιετική Ένωση.

\* *ballast* είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται για να ελέγχει την αντίδραση με απορρόφηση της θερμότητας που εκλύεται.

Μια χρονολογική εξέλιξη της μεθόδου φαίνεται στον πίνακα 4.1.

ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΑ	ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ	ΠΡΟΪΟΝΤΑ
1967	μείγματα μεταλλικών- μη μεταλλικών σκονών	βορίδια, καρβίδια, ενώσεις πυριτίου
	στοιχεία-συστήματα αζώτου	νιτρίδια

<b>1972</b>	μείγματα μεταλλικών σκονών υγρά οργανικά μονομερή	ημιμεταλλικές ενώσεις πολυμερή
<b>1975</b>	συστήματα υδρογόνου-μετάλλου	υδρίδια
<b>1976</b>	συστήματα πολλών συστατικών	υλικά επιθυμητής σύστασης
<b>1977</b>	μείγματα σκονών μετάλλων με S, Se, P	φωσφίδια κ.α
<b>1979</b>	μείγματα απλών οξειδίων	σύνθετα οξείδια
<b>1980</b>	αλουμινοθερμικά συστήματα (τύπου SHS)	πυρίμαχες ενώσεις + αλούμινα
<b>1981</b>	μαγνησιοθερμικά συστήματα (τύπου SHS)	πυρίμαχες ενώσεις + μαγνησία
<b>1983</b>	συστήματα μετάλλου-αζιδίου	νιτρίδια
<b>1988</b>	συστήματα μετάλλου-υπεροξειδίου- οξειδίου-οξυγόνου	σύνθετα οξείδια
<b>1990</b>	μείγματα σκονών οργανικών ενώσεων	οργανικές ενώσεις

*Πίνακας 4.1 Χρονολογικό σχεδιάγραμμα τυπικών συνθέσεων της μεθόδου*

#### **4.3. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ SHS-ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ**

Η μέθοδος SHS χαρακτηρίζεται από:

- χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, λόγω του ότι είναι δυνατή η εκμετάλλευση της ίδιας της ενέργειας που παράγεται κατά την διεργασία
- χαμηλό κόστος και απλότητα της τεχνολογίας και των εφοδίων. Οι πρώτες ύλες είναι φθηνές και προσιτές (μέταλλα, οξείδια, μεταλλεύματα, απορρίμματα κ.α.) και ο μηχανολογικός εξοπλισμός είναι απλός και εύκολα διαθέσιμος.
- πολύ μικρούς χρόνους παραγωγής. Ο ολικός χρόνος ολοκλήρωσης της διαδικασίας ανέρχεται από μερικά δευτερόλεπτα μέχρι λίγα λεπτά.
- υψηλό βαθμό μετατροπής και μεγάλη παραγωγικότητα
- μεγάλους ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης.
- μικρή περιβαλλοντολογική επιβάρυνση. Η μέθοδος χαρακτηρίζεται από ελάχιστα επίπεδα εκπομπής ρύπων, παρέχει την δυνατότητα εκμετάλλευσης στερεών αποβλήτων για παραγωγή χρήσιμων προϊόντων και αποφέρει φτηνούς καταλύτες για περιβαλλοντολογική χρήση.

Αντίθετα οι συμβατικές μέθοδοι είναι σύνθετες και πολυβηματικές. Χαρακτηρίζονται από υψηλή κατανάλωση ενέργειας, ενώ ο χρόνος παραγωγής με βάση αυτές ανέρχεται από αρκετές ώρες μέχρι μερικές μέρες. Κατά συνέπεια παρουσιάζουν χαμηλή παραγωγικότητα και μικρούς βαθμούς μετατροπής. Εξάλλου παρουσιάζουν υψηλά επίπεδα ρύπανσης ενώ η ανακύκλωση αποβλήτων έχει πολύ υψηλό κόστος.

#### 4.4. ΑΡΧΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ SHS

##### 4.4.1 ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ

Τα αρχικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο της αυτοπροωθούμενης καύσης είναι σε μορφή λεπτόκοκκων κονιών, λεπτών φίλμ, υγρών και αερίων. Τα πιο κοινά αντιδραστήρια είναι:

- Μίγματα κονιών (σε ελεύθερη μορφή ή σε μορφή δισκίων, σφαιρών κ.τ.λ )
- Συστήματα αερίων – κονιών σε μορφή δισκίων

Η μέθοδος SHS μπορεί να πραγματοποιηθεί επίσης και σε συστήματα :

- Συστήματα κονιών - υγρού
- Αέριες διασπορές
- Συστήματα με στρώματα
- Συστήματα αερίου – αερίου

Η μορφολογία των αρχικών δειγμάτων πρέπει να διευκολύνει την εξέλιξη της διαδικασίας.

Το μίγμα, πριν την έψηση, μπορεί να ψηθεί σε κλιβάνους με :

- Εφαρμογή κενού
- Ανοιχτή ατμόσφαιρα
- Ατμόσφαιρα αδρανούς ή αντιδρώντος αερίου

##### 4.4.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ

Τα στοιχεία, τα ειδικά χημικά είδη και τα μίγματα αυτών, που αντιδρούν σε υψηλές θερμοκρασίες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη μέθοδο SHS, ως αντιδρώντα, ενώ αδρανή χημικά είδη, ως πληρωτικά υλικά ή διαλυτικά μέσα. Στη συνέχεια αναφέρονται τα πιο κοινά αντιδρώντα :  $H_2$ , B, Al, C,  $N_2$ ,  $O_2$ , Mg, Ti, Nb, Mo, Si, Ni, Fe,  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Fe_2O_3$ , NiO κτλ. Ορυκτές πρώτες ύλες και βιομηχανικά απόβλητα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ως αρχικά αντιδρώντα. Η επιλογή των αντιδρώντων γίνεται με βάση την εκπλήρωση ορισμένων κριτηρίων, όπως :

- Η ανάγκη η αντίδραση να είναι εξώθερμη
- Η αντίδραση πρέπει να οδηγεί στο σχηματισμό χρήσιμων στερεών προϊόντων
- Η διεργασία πρέπει να είναι τεχνικά και οικονομικά αποτελεσματική

## 4.5. Η ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ SHS ΚΑΙ Ο ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΥΤΗΣ

### 4.5.1 Η ΚΑΥΣΗ ΣΤΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ SHS

Για τα συστήματα SHS τα πιο συχνά είδη καύσης, συνήθως είναι τα ακόλουθα:

- Καύση χωρίς αέρια (για συστήματα κονιών, όπου υπάρχει πολύ μικρή ή καθόλου παραγωγή αερίων)
- Καύση υποβοηθούμενη από διήθηση (βρίσκει εφαρμογή σε συστήματα αερίου – στερεού με την παρουσία αντιδρώντος αερίου)
- Πολυφασική καύση σε πολυσυστατικά συστήματα

### 4.5.2 ΕΝΑΡΞΗ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

Η έναρξη της αντίδρασης γίνεται συνήθως στην επιφάνεια του δείγματος με ροή θερμότητας με τη χρήση θερμών καλωδίων, ηλεκτρικού σπινθήρα ή δεσμών laser υψηλής ενέργειας. Μετά την έναρξη της αντίδρασης, η διαδικασία συνεχίζεται με την μέθοδο της αυτοπροώθησης. Η διάρκεια της θέρμανσης είναι σημαντικά μικρότερη από το χρόνο αντίδρασης, δηλαδή της καύσης.

Σε μερικές περιπτώσεις, π.χ σε αντιδράσεις χαμηλής θερμικής απαίτησης, η αντίδραση μπορεί να ξεκινήσει με θέρμανση του μίγματος στον κλίβανο και να συνεχιστεί με τη μορφή θερμικής έκρηξης.

### 4.5.3 ΤΡΟΠΟΙ ΠΡΩΘΗΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

Στην πιο απλή και ταυτόχρονα πιο σημαντική περίπτωση προώθησης του κύματος καύσης, στην σταθερή προώθηση, όλα τα σημεία του μετώπου κινούνται με σταθερή και ιδανική ταχύτητα. Όταν η σταθερότητα του κύματος διαταραχθεί, το σύστημα μπορεί να υποστεί :

- Πλανητικού τύπου ταλάντωση της ταχύτητας του μετώπου καύσης (παλλόμενου τύπου καύση)
- Περιορισμό της αντίδρασης σε περιοχές ή σε θερμά σημεία, που κινούνται κατά μήκος σπειροειδούς τροχιάς (αυτοπεριστρεφόμενα κύματα)
- Χασοτική κίνηση μεγάλου αριθμού θερμών σημείων (χασοτικού τύπου φλόγες στερεών)

Σε περιπτώσεις επίσης με μεγάλες απώλειες θερμότητας, η διάδοση του κύματος δεν είναι ομοιόμορφη.

#### 4.5.4 ΘΕΡΜΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΥΣΗΣ

Τα θερμογραφήματα καύσης απεικονίζουν την εξέλιξη της θερμοκρασίας σε συγκεκριμένο σημείο φόρτισης κατά την διάρκεια της SHS. Ένα απλό θερμογράφημα έχει τη μορφή μη κανονικού σχήματος καμπάνας, ενώ πιο πολύπλοκα θερμογραφήματα παρουσιάζουν σημεία διακοπής, κλίσεις και ισοθερμικά πλατώ.

Στην περίπτωση ασταθούς καύσης, τα θερμογραφήματα απεικονίζουν ταλάντωση της θερμοκρασίας εντός της περιοχής της καμπύλης κατά την οποία αυτή αυξάνεται.

#### 4.5.5 ΜΕΤΩΠΟ, ΚΥΜΑ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Εκτός από την απελευθέρωση της θερμότητας, η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο κύμα της καύσης δίνει ώθηση σε διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες. Το κύμα καύσης εκτείνεται και υποδιαιρείται σε διάφορες ζώνες:

- Ζώνη που επηρεάζεται από την θερμότητα, ή αλλιώς η ζώνη πριν την φλόγα (επίσης γνωστή και ως ζώνη θέρμανσης)
- Ζώνη αντίδρασης
- Ζώνη μετάκαυσης
- Ζώνη δευτερευόντων διεργασιών (ψύξη και διαμόρφωση της δομής των προϊόντων της αντίδρασης)

Το κύμα καύσης αποτελεί μια ζώνη προώθησης στην οποία λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις. Το μέτωπο είναι η ιδεατή επιφάνεια που χωρίζει την ζώνη της αντίδρασης και την ζώνη που επηρεάζεται από την θερμοκρασία. Η μετάδοση του κύματος καύσης αποτελεί το πρώτο στάδιο της μεθόδου της αυτοπροωθούμενης καύσης και το δεύτερο στάδιο αυτής είναι οι δευτερεύοντες φυσικοχημικοί μετασχηματισμοί. Τα παραπάνω μας οδηγούν στην εξίσωση :

$$SHS = \text{καύση} + \text{διαμόρφωση δομής} \quad (4.1)$$

#### 4.5.6 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η διεργασία διάδοσης του κύματος χαρακτηρίζεται από :

- το όριο εξάλειψης (στο οποίο δεν πραγματοποιείται καύση ακόμη και σε έντονες συνθήκες για την έναρξη της καύσης)
-

- το όριο σταθερότητας (σταθερή ή μη σταθερή διάδοση του κύματος)
- την ταχύτητα μετάδοσης του μετώπου καύσης
- τη μέγιστη θερμοκρασία καύσης
- το ρυθμό θέρμανσης στο μέτωπο καύσης
- την παλμική συχνότητα, ταχύτητα θερμών σημείων (στη περίπτωση ασταθούς καύσης)
- την έκταση μετατροπής
- την έκταση μετασχηματισμών φάσης και δομής

Οι τυπικές παράμετροι της μεθόδου SHS δίνονται στον πίνακα 4.2:

<b>Ταχύτητα καύσης</b>	0.1–20 cm/s
<b>Θερμοκρασία καύσης</b>	2300–3800 K
<b>Ρυθμός θέρμανσης</b>	$10^3$ – $10^6$ K/s
<b>Θερμότητα ανάφλεξης</b>	10–200 cal/(cm <sup>2</sup> s)
<b>Χρόνος ανάφλεξης</b>	0.2–1.2 s
<b>Θερμοκρασία ανάφλεξης</b>	800–1200 K

*Πίνακας 4.2 Τυπικές παράμετροι SHS*

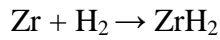
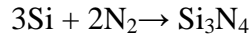
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέθοδος SHS είναι μία ακραία χημική διαδικασία.

#### **4.5.7 ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ SHS**

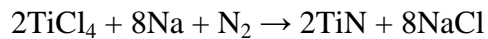
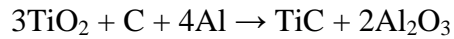
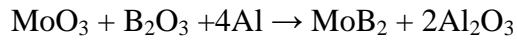
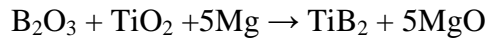
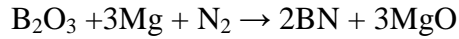
Για τις διεργασίες SHS, το είδος των αρχικών αντιδρώντων είναι ασήμαντο σε σύγκριση με τη σημασία της συσχέτισης της θερμοκρασίας που εκλύεται από την αντίδραση, από την μία πλευρά και από την άλλη, των παραμέτρων του τρόπου απελευθέρωσης και μετάδοσης της θερμότητας, το επίπεδο συσσωμάτωσης των αντιδρώντων και των προϊόντων, την κινητική των μετασχηματισμών φάσεων και δομής κ.τ.λ.

Η χημεία της μεθόδου SHS είναι πολύπλοκη. Τα πιο κοινά παραδείγματα είναι τα ακόλουθα.

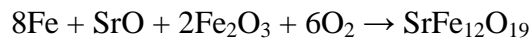
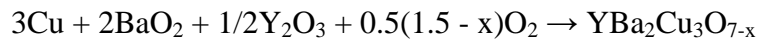
- Σύνθεση από στοιχεία  
$$\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$$
$$\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl}$$



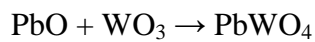
- Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις



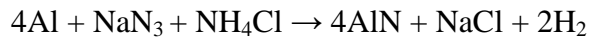
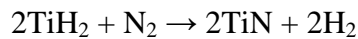
- Οξείδωση μετάλλων με πολύπλοκα οξείδια



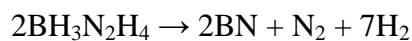
- Σύνθεση από ενώσεις



- Στοιχειακή αντίδραση με προϊόντα αποσύνθεσης



- Θερμική αποσύνθεση





#### 4.6. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ ΤΟΥ ΚΥΜΑΤΟΣ ΚΑΥΣΗΣ

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

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + Q\rho \frac{\partial n}{\partial t} - \frac{2a}{R_c}(T - T_o) - \frac{2\sigma\varepsilon}{R_c}(T^4 - T_o^4) \quad (4.2)$$

όπου  $T$  και  $n$  απεικονίζουν αντίστοιχα τη θερμοκρασία και το βαθμό μετατροπής της αντίδρασης,  $C_p$  η ειδική θερμότητα του προϊόντος,  $\rho$  η πυκνότητα,  $\chi$  η θερμική αγωγιμότητα,  $t$  ο χρόνος,  $x$  η συντεταγμένη κατά μήκος της οποίας το κύμα προωθείται,  $Q$  η ενθαλπία της αντίδρασης,  $a$  ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας,  $R_c$  η ακτίνα του κυλινδρικού δισκίου,  $\varepsilon$  ο συντελεστής ειδικής εκπομπής και  $\sigma$  η σταθερά Stefan – Boltzmann. Η σχέση Fourier περιέχει έναν όρο που απεικονίζει το ρυθμό συσσώρευσης στο κύμα (αριστερή πλευρά της εξίσωσης) και όρους (δεξιά πλευρά της εξίσωσης) που απεικονίζουν τον καθαρό ρυθμό αγωγής θερμότητας, το ρυθμό της θερμότητας που παράγεται από τη χημική διεργασία και τους ρυθμούς απωλειών θερμότητας λόγω αγωγής και ακτινοβολίας.

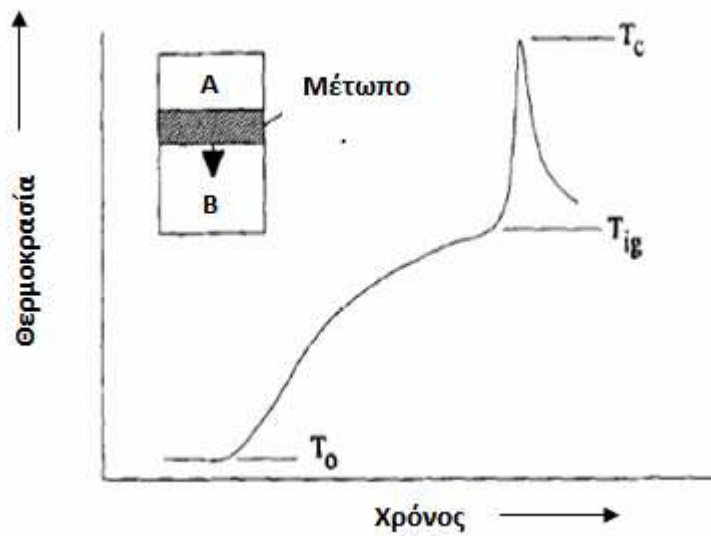
#### 4.7. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕ ΚΑΥΣΗ

Η υψηλή θερμοκρασία καύσης σε μία αντίδραση SHS, προκύπτει από την διαφορά ενθαλπίας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων. Η γενική εξίσωση (4.3) που περιγράφει το σύστημα σε αντίδραση με καύση είναι :

$$\sum n_i R_i = \sum n_j P_j \quad (4.3)$$

όπου  $R_i$ ,  $P_j$  αναφέρονται στα αντίστοιχα προϊόντα και αντιδρώντα και  $n_i$ ,  $n_j$  οι στοιχειομετρικοί συντελεστές αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης.

Η αντίδραση σύνθεσης με καύση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους : με τη μέθοδο της αυτοπροώθησης, που αναφέρεται ως SHS και με την μέθοδο της ταυτόχρονης καύσης, η οποία αναφέρεται ως θερμική έκρηξη. Με τον τρόπο καύσης με προώθηση, η αντίδραση ξεκινά από κάποιο σημείο του δείγματος και εξαπλώνεται σε όλο το δείγμα με την μορφή ενός αυτοπροωθούμενου κύματος καύσης. Το κύμα προωθείται μέσω της θερμότητας που εκλύεται από μια εξώθερμη αντίδραση και η οποία λαμβάνει χώρα σε παρακείμενο στρώμα. Σε αντίθεση με τον προηγούμενο τρόπο, κατά την ταυτόχρονη καύση η αντίδραση πραγματοποιείται ταυτόχρονα σε όλο το δείγμα, μόλις το μίγμα των αντιδρώντων θερμανθεί στην θερμοκρασία ανάφλεξης. Στην πραγματικότητα πολλές αντιδράσεις σύνθεσης με καύση βρίσκονται στην ενδιάμεση περίπτωση των δύο τρόπων που αναφέραμε πιο πάνω. Στην καύση με προώθηση μία μικρή περιοχή εκτίθεται στην πηγή θερμότητας και αναφλέγεται πρώτη. Η αντίδραση καύσης στη συνέχεια εξαπλώνεται χωρίς να απαιτείται περαιτέρω παροχή θερμότητας. Στην ταυτόχρονη καύση, η οποία πραγματοποιείται σε κλίβανο, τα αντιδρώντα θερμαίνονται όλα ταυτόχρονα.



**Σχήμα 4.2** Απεικόνιση της καμπύλης θερμοκρασίας – χρόνου κατά την διάρκεια αντίδρασης SHS (A προϊόντα, B αντιδρώντα)

Κατά την σύνθεση καύσης εμφανίζονται τέσσερα σημαντικά θερμοκρασιακά μεγέθη που μπορούν να επηρεάσουν την εξέλιξη της αντίδρασης και τις ιδιότητες των προϊόντων : η αρχική θερμοκρασία  $T_0$ , η οποία αποτελεί τη μέση θερμοκρασία των αντιδρώντων πριν την έναρξη της αντίδρασης, η θερμοκρασία ανάφλεξης  $T_{ig}$ , η οποία απεικονίζει την θερμοκρασία ενεργοποίησης της αντίδρασης SHS και πέρα από την οποία η αντίδραση συνεχίζεται, χωρίς να είναι απαραίτητη επιπρόσθετη θέρμανση, η θερμοκρασία αδιαβατικής καύσης  $T_{ad}$ , η οποία είναι η μέγιστη θερμοκρασία καύσης που μπορεί να επιτευχθεί, υπό αδιαβατικές συνθήκες και η πραγματική θερμοκρασία καύσης  $T_c$ , δηλαδή η θερμοκρασία καύσης χωρίς αδιαβατικές συνθήκες. Στο σχήμα 4.2 απεικονίζεται η καμπύλη θερμοκρασίας – χρόνου κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης με τη μέθοδο SHS.

Ας θεωρήσουμε μια εξώθερμη αντίδραση SHS, μεταξύ ενός μίγματος κονίων αντιδρώντων, σε αρχική θερμοκρασία  $T_0$ , που ξεκινά υπό αδιαβατικές συνθήκες, με τον τρόπο της προώθησης σε θερμοκρασία  $T_{ig}$ . Για την ενεργοποίηση της αντίδρασης πρέπει τα αντιδρώντα να θερμανθούν από την αρχική θερμοκρασία του μίγματος στην θερμοκρασία ανάφλεξης. Το ποσό θερμότητας  $H(R)$  που απαιτείται για την μεταβολή της κατάστασης του συστήματος δίνεται από την εξίσωση 4.4:

$$H(R) = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_i C_p(R_i) dT + \sum_{T_0-T_{ig}} n_i L(R_i) \quad (4.4)$$

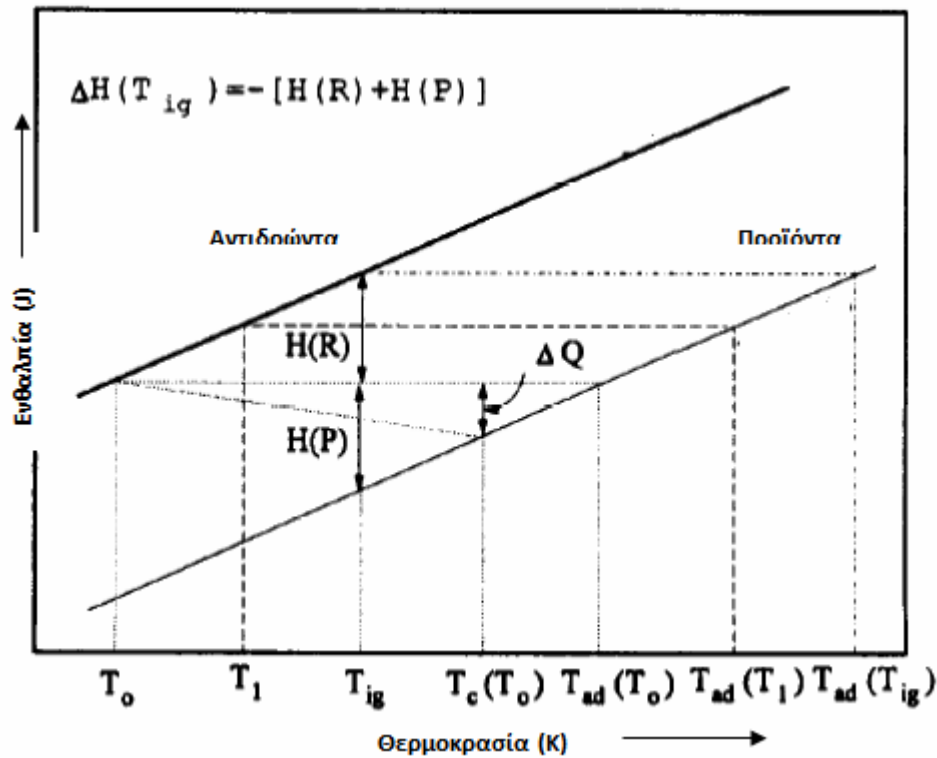
όπου  $C_p(R_i)$ ,  $L(R_i)$  η θερμοχωρητικότητα και η θερμότητα αλλαγής φάσης των αντιδρώντων, αντίστοιχα. Εφόσον η αντίδραση SHS ξεκινά στην θερμοκρασία ανάφλεξης, η θερμότητα της αντίδρασης δίνεται από την  $\Delta H(T_{ig})$ . Σε δεδομένη απόσταση από την πηγή θερμότητας στο μίγμα των αντιδρώντων επιτυγχάνεται σταθερή κατάσταση, στην οποία η θερμότητα της αντίδρασης, χρησιμοποιείται μόνο για να ανεβάσει την θερμοκρασία του γειτονικού στρώματος από  $T_0$  σε  $T_{ig}$ , ενώ δεν υπάρχει αλληλεπίδραση της εξωτερικής πηγής θερμότητας με το στρώμα που δεν αντέδρασε. Σε αυτό το σημείο, αφού η θερμότητα  $H(R)$ , χρησιμοποιείται για την ανύψωση της θερμοκρασίας των αντιδρώντων, το σύνολο της θερμότητας που είναι διαθέσιμο να απορροφηθεί από τα προϊόντα, υπό αδιαβατικές συνθήκες  $H(P)$  και χρησιμοποιώντας την συνήθη σύμβαση υπολογίζεται από την εξίσωση 4.5:

$$\Delta H(T_{ig}) = -[H(P) + H(R)] \quad (4.5)$$

Όπως προκύπτει, λοιπόν, από τα πιο πάνω η αδιαβατική θερμοκρασία καύσης θα εξαρτάται από την θερμότητα που απορροφούν τα προϊόντα. Το ποσό της θερμότητας που απαιτείται για την ανύψωση της θερμοκρασίας, από την θερμοκρασία ανάφλεξης στην αδιαβατική θερμοκρασία είναι :

$$H(P) = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}(T_0)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{T_{ig}-T_{ad}(T_0)} n_j L(P_j) \quad (4.6)$$

όπου  $C_p(P_j)$  και  $L(P_j)$  η θερμοχωρητικότητα και η ενθαλπία αλλαγής φάσης των προϊόντων, αντίστοιχα. Με αύξηση της αρχικής θερμοκρασίας από  $T_0$  σε  $T_1$  (προθέρμανση), θα μειωθεί το ποσό  $H(R)$ , θα αυξηθεί το  $H(P)$  και η αδιαβατική θερμοκρασία, από  $T_{ad}$  σε  $T_{ad}(T_1)$ . Με αύξηση της θερμοκρασίας από  $T_0$  σε  $T_{ig}$  θα μειωθεί το  $H(R)$  στο μηδέν και όλο το ποσό  $\Delta H(T_{ig})$  θα είναι διαθέσιμο προς απορρόφηση από τα προϊόντα, προκαλώντας την διαμόρφωση της αδιαβατικής θερμοκρασίας  $T_{ad}(T_{ig})$ . Υπό αυτές τις συνθήκες, η αντίδραση ξεκινά με τον τρόπο της ταυτόχρονης καύσης. Οι εξισώσεις (4.5), (4.6) συνεχίζουν να εφαρμόζονται και στην ταυτόχρονη καύση, με την προϋπόθεση ότι η θερμοκρασίες  $T_{ad}(T_1)$ ,  $T_{ad}(T_{ig})$  αντικαθιστούν στην εξίσωση (4.6), την  $T_{ad}(T_0)$ . Γίνεται επομένως κατανοητό, ότι με αύξηση της έκτασης της προθέρμανσης, αυξάνεται και η αδιαβατική θερμοκρασία καύσης, που μπορεί να επιτευχθεί με την αντίδραση καύσης. Στο σχήμα 4.3 δίνεται το διάγραμμα μεταβολής της ενθαλπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας.



**Σχήμα 4.3** Σχηματική αναπαράσταση του διαγράμματος ενθαλπίας – θερμοκρασίας, για τα αντιδρώντα και προϊόντα, σε σύστημα αντίδρασης, απουσία αλλαγής φάσης, κατά την μετάβαση από το αρχικό στο τελικό σύστημα

Επειδή οι τιμές της ενθαλπίας δίνονται συνήθως στους 298 K και κατά την σύνθεση με αντίδραση καύσης προώθησης δεν υπάρχει προθέρμανση, η  $\Delta H(T_{ig})$  μπορεί να υπολογιστεί με χρήση της παρακάτω εξίσωσης 4.7:

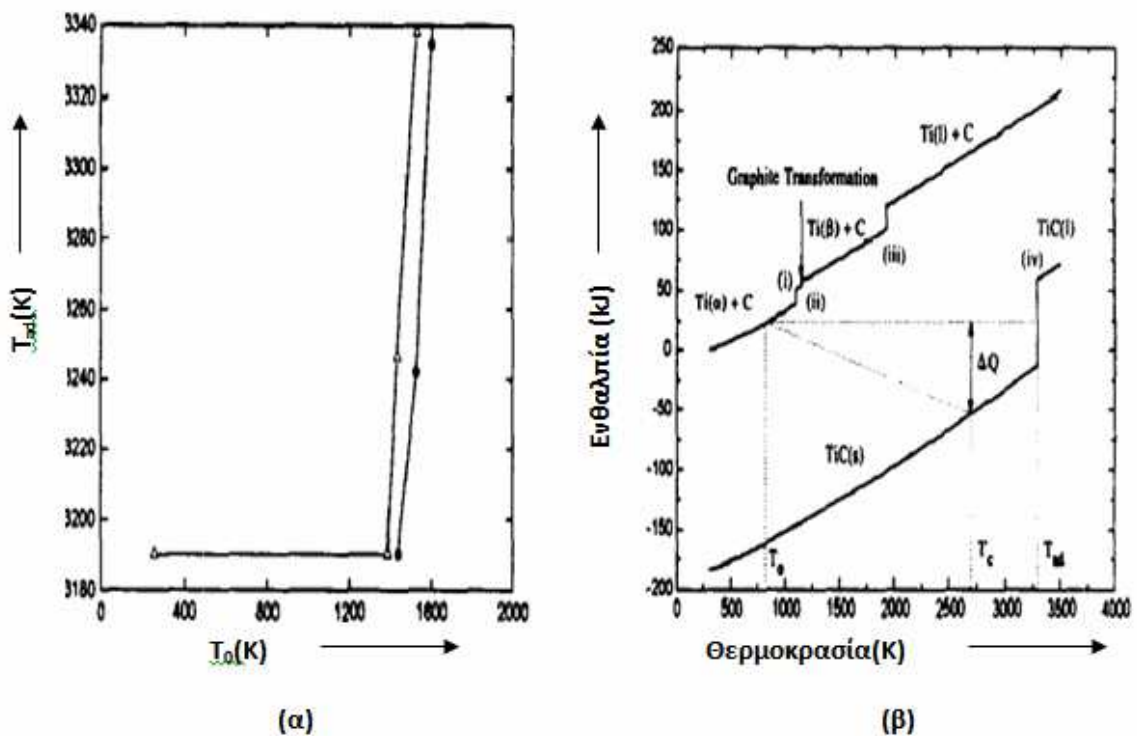
$$\Delta H(T_{ig}) = \Delta H_{(298)} + \int_{298}^{T_{ig}} \left[ \sum n_j C_p(P_j) - \sum n_i C_p(R_i) \right] dT + \left[ \sum_{298-T_{ig}} n_j L(P_j) - \sum_{298-T_{ig}} n_i L(R_i) \right] \quad (4.7)$$

όπου  $\Delta H_{(298)}$  η ενθαλπία της αντίδρασης για τους 298 K.

Με αντικατάσταση των εξισώσεων (4.4), (4.6) και (4.7), στην εξίσωση (4.5) και αναδιάταξη των όρων προκύπτει :

$$\Delta H_{(298)} + \int_{298}^{T_{ad}(298)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{298-T_{ad}(298)} n_j L(P_j) = 0 \quad (4.8)$$

Με βάση την σχετικά χαμηλή ευαισθησία της θερμοχωρητικότητας  $C_p$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, η εξέταση της εξίσωσης (4.8) δείχνει, ότι η αδιαβατική θερμοκρασία παρουσιάζει γραμμική συσχέτιση με το λόγο  $\Delta H_{(298)}/\sum n_j C_p(P_j)(298)$  σε θερμοκρασία  $T_0=298$  K, για διαφορετικές αντιδράσεις, που δεν υφίστανται αλλαγή φάσης. Για το σχηματισμό σύνθετων ενώσεων, έχει αποδειχθεί εμπειρικά, ότι η αντίδραση είναι αυτοσυντηρούμενη αν  $\Delta H_{(298)}/C_p(298) \geq 2000$  K, που ισοδυναμεί με  $T_{ad} \geq 1800$  K. Η επίδραση των αλλαγών φάσεων στα αντιδρώντα και προϊόντα στο διάγραμμα ενθαλπίας – θερμοκρασίας για την αντίδραση σύνθεσης καύσης  $Ti+C \rightarrow TiC$  απεικονίζεται στο σχήμα 4.4.



**Σχήμα 4.4** (α) Επίδραση της αρχικής θερμοκρασίας στην αδιαβατική και (β) διάγραμμα ενθαλπίας – θερμοκρασίας, για την αντίδραση SHS:  $Ti+C \rightarrow TiC$

Οι ρυθμοί πρόωθησης του κύματος, η ευστάθεια του κύματος και η μέγιστη θερμοκρασία καύσης, που επιτυγχάνονται με τις αντιδράσεις SHS, εξαρτώνται από την έκλυση θερμότητας κατά την αντίδραση και την απώλεια θερμότητας του μετώπου της αντίδρασης. Η απώλεια θερμότητας από το μέτωπο της αντίδρασης, πραγματοποιείται μέσω

έκλυσης θερμότητας στο περιβάλλον και μεταφορά θερμότητας στο γειτονικό στρώμα του μείγματος των αντιδρώντων, το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας ανάφλεξης. Οποιαδήποτε διαταραχή αυτών των παραμέτρων μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολή της ταχύτητας και της ευστάθειας του μετώπου της αντίδρασης. Πειραματικά, οι αντιδράσεις σύνθεσης με καύση διεξάγονται συνήθως υπό μη αδιαβατικές συνθήκες. Αυτή η ειδική περίπτωση ανταποκρίνεται στην καύση σύνθεσης με τη μέθοδο της προώθησης. Συνεπώς, η πραγματική θερμοκρασία καύσης  $T_c$  είναι γενικά μικρότερη από την μέγιστη θεωρητική αδιαβατική θερμοκρασία καύσης,  $T_{ad}$ . Με μείωση της παραγωγής θερμότητας (εξωθερμικότητα) και/ή αύξηση των απωλειών θερμότητας δημιουργείται αστάθεια, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση ή/και προσωρινή διακοπή της προώθησης του κύματος καύσης ή την καταστολή της αντίδρασης. Υπό οριζόντια στατική κατάσταση, το μέτωπο καύσης μετακινείται από την επιφάνεια ανάφλεξης, μέσω των αντιδρώντων, με ομοιόμορφη ταχύτητα που έχει εύρος από 1 ως 150 mm/s. Σε αντίθετη περίπτωση η ταχύτητα είναι μη ομοιόμορφη, σε συνάρτηση με το χρόνο και/ή με την απόσταση και εμφανίζεται με τρεις τρόπους : (1) τύπου ταλάντωσης, (2) περιστρεφόμενης ή σπειροειδούς τροχιάς και (3) τύπου επαναλαμβανόμενων κινήσεων μετώπου καύσης. Η επαναλαμβανόμενη καύση, συνίσταται στο πέρασμα ενός δευτέρου κύματος καύσης, από την ουσία που ήδη αντέδρασε, το οποίο ακολουθεί την προώθηση του πρώτου κύματος καύσης στα αρχικά αντιδρώντα υλικά.

Η αστάθεια του κύματος καύσης, οδηγεί τελικά στην καταστολή της αντίδρασης καύσης. Η κίνηση ταλάντωσης του κύματος καύσης, συντελεί στην στρωματική δομή των προϊόντων τα οποία μπορούν να θρυμματισθούν σε δίσκους, ενώ η σπειροειδής κίνηση μπορεί να συνδεθεί με επιφανειακή αντίδραση και επιπρόσθετα η κύρια μάζα του μείγματος να παραμείνει αναλλοίωτη από το πέρασμα του μετώπου της αντίδρασης, χωρίς να λάβει μέρος σε αυτή. Άλλες μελέτες δείχνουν ότι η σπειροειδής καύση πραγματοποιείται σε όλη τη μάζα, κυλινδρικού δείγματος, στη τροχιά του σπειροειδούς τομέα. Η επαναλαμβανόμενη καύση συσχετίζεται με την κινητική των αντιδράσεων, ειδικά στις αντιδράσεις στερεού – αερίου. Το πρώτο κύμα καύσης είναι σχετικά ταχύ και εντοπισμένο στην εξωτερική επιφάνεια, ενώ το δεύτερο κύμα είναι βραδύτερο και η ζώνη καύσης πιο πλατιά. Περιοριστική παράμετρος σε αυτή την περίπτωση είναι η διάχυση ενός συστατικού του μείγματος των αντιδρώντων στο εσωτερικό αυτών. Μετά την μελέτη της σχέσης μεταξύ της αδιαβατικής οριζόντιας ταχύτητας,  $V_{ad}$  και της ταχύτητας πριν την καταστολή της αντίδρασης,  $V_m$ , ο Zeldovich βρήκε ότι :

$$V_m \approx \frac{V_{ad}}{1.65} \quad (4.9)$$

όπου  $V_m$ , η κρίσιμη ταχύτητα στην οποία η διεργασία καύσης είναι στο όριο να σταματήσει. Η ορθότητα της σχέσης (4.9) επαληθεύεται στην περίπτωση της καύσης σε στερεή κατάσταση.



## 4.8. ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕ ΚΑΥΣΗ

### 4.8.1 ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Εφόσον οι αντιδράσεις SHS διεξάγονται με συμπαγείς κόνιες, μορφοποιημένες π.χ σε μορφή δισκίων, τα χαρακτηριστικά της πάκτωσης διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της πρωτογενούς πυκνότητας, το αρχικό μέγεθος των πόρων, την θερμική αγωγιμότητα αντιδρώντων και προϊόντων και αναπόφευκτα επιδρούν στην σταθεροποίηση και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων της αντίδρασης. Πολύ συχνά, για τον χαρακτηρισμό της πάκτωσης των σωματιδίων χρησιμοποιείται ως μοντέλο σωματιδίου, σφαίρα με συγκεκριμένο μέγεθος. Παρόλα αυτά οι περισσότερες κόνιες ποικίλουν πολύ στα χαρακτηριστικά και εμφανίζουν υπολογίσιμες διαφορές στο μέγεθος, το σχήμα, την συσσωμάτωση και την συνοχή.

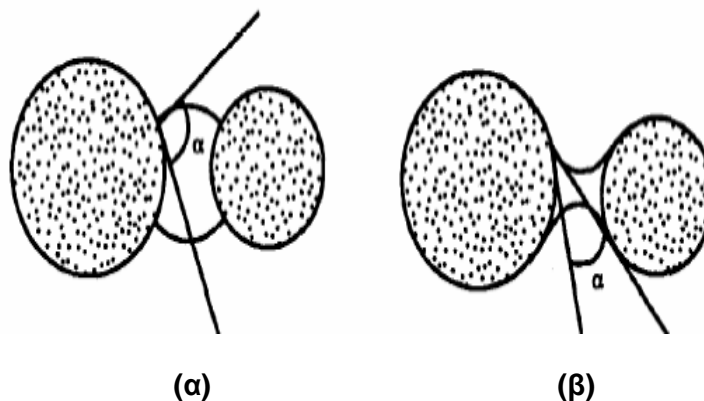
Ομοίομορφες σφαίρες μπορούν να πακτωθούν σε διάφορες διατάξεις, με μέγιστο αριθμό θεωρητικής πυκνότητας να κυμαίνεται από 52%, για κυβική πάκτωση ως και 74% για τετραεδρική και πυραμιδική πάκτωση και αυτές οι τιμές πυκνότητας δεν εξαρτώνται από το μέγεθος των σφαιρών, αν παραβλεφθεί η τριβή μεταξύ των σωματιδίων. Στην πραγματικότητα τα σωματίδια δεν πακτώνονται σε τακτικές διατάξεις, αλλά παρουσιάζουν τυχαία πάκτωση και σε αυτή τη περίπτωση η πυκνότητα κυμαίνεται από 56% ως 67%. Όταν μικρότερα σωματίδια κατανέμονται στα διάκενα μεγάλων σωματιδίων, η πυκνότητα αυξάνει και το πορώδες και το μέγεθος των πόρων μειώνεται σημαντικά. Με αυτό τον τρόπο γίνεται αντιληπτό ότι η κατανομή μεγέθους σωματιδίων επηρεάζει την τιμή της πυκνότητας  $D$  του αρχικού μίγματος. Εφόσον η διασωματιδιακή συνοχή αυξάνεται με μείωση του μεγέθους, η συσσωμάτωση είναι αυξημένη και η πάκτωση φτωχότερη με την ελάττωση του σωματιδιακού μεγέθους.

Το σχήμα του σωματιδίου και η επιφανειακή τραχύτητα επηρεάζουν την διασωματιδιακή τριβή, την γεφύρωση των σωματιδίων και αναπόφευκτα και την πυκνότητα πάκτωσης. Η πυκνότητα πάκτωσης μειώνεται καθώς το σχήμα αποκλίνει από τη σφαιρικότητα, για κόνιες με σωματίδια με ίσο μέγεθος. Παρόμοια και η πυκνότητα βελτιώνεται καθώς η επιφανειακή τραχύτητα μειώνεται. Η χρήση της δόνησης και/ή λιπαντικών μπορεί να οδηγήσει στην επίτευξη υψηλής πυκνότητας, αλλά μπορεί να προκύψουν προβλήματα, λόγω συσσωμάτωσης.

Η εφαρμογή πίεσης μπορεί να αυξήσει την πυκνότητα και την αντοχή του αρχικού μίγματος. Αυτό συμβαίνει επειδή η εξωτερικά εφαρμοζόμενη πίεση συντελεί στην ανακατανομή και στην πιο πυκνή τοποθέτηση των σωματιδίων. Ο συντονισμός των

σωματιδίων του συμπαγούς σώματος, αυξάνεται, ενόσω η περιοχή επαφής μεταξύ των σωματιδίων παραμορφώνεται και διαπλατύνεται. Η συμπαγοποίηση δεν είναι αναστρέψιμη διαδικασία καθώς η επιβαλλόμενη πίεση μεταβάλλει το σχήμα των σωματιδίων. Παρατηρείται δραματική αύξηση της ισχύος των δεσμών μεταξύ των σωματιδίων, που συνδέεται με αυξημένη συνεκτικότητα, αφού τα σημεία επαφής αυξάνονται, πλαταίνουν και αναπτύσσονται, δημιουργώντας πλανητικού τύπου, επιφάνεια επαφής. Ως αποτέλεσμα, η συμβατότητα του αρχικού συμπαγούς σώματος εξαρτάται άμεσα από τις ιδιότητες των υλικών π.χ την αντοχή, την σκληρότητα κ.α. Γενικά, σωματίδια με χαμηλότερη σκληρότητα και αντοχή επιδεικνύουν υψηλότερο βαθμό συμπίκνωσης. Αρχικά, κατά την συμπίεση, μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια παράγουν προϊόν υψηλότερης ποιότητας πάκτωσης, σε όλες τις εφαρμοζόμενες πιέσεις. Μικρότερα σωματίδια είναι πιο δύσκολο να συμπαγοποιηθούν, λόγω του αυξημένου αριθμού σημείων επαφής, υψηλότερου ρυθμού σκλήρυνσης και υψηλότερης συγκέντρωσης πιέσεων στους μικρούς πόρους. Παρόλα αυτά, μια ευρεία κατανομή μεγέθους σωματιδίων, θα αυξήσει την πυκνότητα, σε οποιαδήποτε πίεση συμπαγοποίησης.

Μια άλλη παράμετρος, είναι η αλληλεπίδραση των σωματιδίων συμπαγούς σώματος με υγρά διαβροχής, όπως στην υγρής φάσης πυροσυσσωμάτωση, τη διήθηση ή τη διείδυση υγρών μετάλλων. Η δύναμη που αναπτύσσεται μεταξύ στερεών αντικειμένων, στα οποία παρεμβάλλεται γέφυρα υγρού, εξαρτάται από την γωνία επαφής  $\alpha$  (διαβρεξιμότητα) ανάμεσα στο υγρό και στο στερεό, η οποία συνδέεται με την επιφανειακή ενέργεια και το κλάσμα όγκου του υγρού. Αν η γωνία επαφής  $\alpha$  είναι μεγάλη, το υγρό ανάμεσα στα δυο σωματίδια είναι κυρτό και η δύναμη στις δυο σφαίρες θα είναι απωθητική (Σχήμα 4.5α). Αντίθετα, ελκτική δύναμη παράγεται όταν το υγρό έχει μικρή γωνία επαφής  $\alpha$ , σε σχέση με το στερεό (Σχήμα 4.5β). Επιπρόσθετα, το κλάσμα όγκου του υγρού και η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων, θα επηρεάσουν την τριχοειδή δύναμη.



**Σχήμα 4.5** Επίδραση της διαβροχής στις δυνάμεις μεταξύ σωματιδίων: (α) απωστική δύναμη, (β) ελκτική δύναμη, ( $\alpha$  η γωνία επαφής)

---

Στην τελευταία περίπτωση, η τριχοειδής έλξη έλκει τα σωματίδια μεταξύ τους σε μια πυκνή διάταξη πάκτωσης και το υγρό διαβροχής ρυπαίνει τις επιφάνειες και βοηθά στην αναδιάταξη των σωματιδίων. Η τριχοειδής δύναμη είναι μεγάλη για συστήματα που αποτελούνται από σωματίδια μικρού μεγέθους, περιέχουν μικρή ποσότητα υγρού και εμφανίζουν μικρές γωνίες επαφής. Αυτή η δύναμη αυξάνει με την προσέγγιση των σωματιδίων και οδηγεί σε ελάχιστο ενέργειας, όταν τα διαβρεγμένα σωματίδια είναι σε επαφή μαζί τους.

Στην αντίδραση σύνθεσης με καύση, ένα ή περισσότερα από τα αντιδρώντα είναι συνήθως μέταλλο που ενδεχομένως λιώνει πριν την έναρξη της εξώθερμης αντίδρασης. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η αντίδραση μεταξύ άνθρακα και τιτανίου. Παρατηρήσεις του συστήματος αντίδρασης με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έδειξε ότι η αντίδραση SHS ενεργοποιείται από την τήξη του τιτανίου και την επακόλουθη εξάπλωση του υγρού, πάνω από την επιφάνεια των σωματιδίων άνθρακα. Ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται λόγω της υψηλότερης διάχυσης και διάλυσης στην υγρή φάση. Σε ένα τέτοιο σύστημα, έχουν αναφερθεί δύο τρόποι καύσης : (1) διάχυση και (2) τριχοειδής δράση<sup>30</sup>. Με τον τρόπο της διάχυσης η αντίδραση ελέγχεται από διεργασίες διάχυσης μεταξύ των αντιδρώντων ενώ στην τριχοειδή δράση η αντίδραση καύσης ελέγχεται από το ρυθμό τριχοειδούς εξάπλωσης της τηγμένης φάσης του μετάλλου, δια μέσω των σωματιδίων του άνθρακα. Ο βασικός μηχανισμός καύσης καθορίζεται από το μέγεθος των σωματιδίων του μετάλλου.

#### **4.8.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ**

Η συμπαγοποίηση των αρχικών κονιών, επηρεάζεται από το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, αλλά επίσης εξαρτάται σημαντικά και από την μορφοποίηση και επεξεργασία της κόνεως. Όπως αναφέρθηκε προγενέστερα το τελικό προϊόν τόσο μορφολογικά όσο και σε επίπεδο ιδιοτήτων εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, όμοια η συμπαγοποίηση των αρχικών κονιών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αντίδραση σύνθεσης με καύση. Η πλήρης ανάμειξη των αντιδρώντων κονιών είναι βασική για την περάτωση της αντίδρασης και την ομοιομορφία της δομής των προϊόντων. Οι δομικές ατέλειες των προϊόντων των αντιδράσεων SHS όπως το μικροπορώδες, η στρωματοποίηση και η ρωγμάτωση, βασικά απορρέουν από τέσσερις αιτίες : (1) την ταχεία έκλυση αερίων ακαθαρσιών ή πτητικών αντιδρώντων και/ή πτητικών προϊόντων κατά την αντίδραση καύσης, (2) τη μεταβολή του όγκου μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων, (3) το πορώδες στο αρχικό μείγμα αντιδρώντων και (4) τη διάχυση των οπών για το σχηματισμό μικροπόρων. Αυτές οι ατέλειες μπορούν να προκληθούν από οποιαδήποτε ανομοιομορφία του αρχικού συμπαγούς σώματος.

Υπάρχουν δύο τεχνικές επεξεργασίας κονιών : (1) ξηρή επεξεργασία και (2) υγρή επεξεργασία (κολλοειδής διήθηση). Στην ξηρή επεξεργασία οι κονίες σχηματίζουν συσσωματώματα μη ομοιόμορφου μεγέθους και κατανομής, λόγω των ασθενών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals που εμφανίζονται μεταξύ των σωματιδίων. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε φτωχή ατελή ανάμειξη του πολυσυστατικού συστήματος των αντιδρώντων και σε διακυμάνσεις της πυκνότητας πάκτωσης και έχει ως αποτέλεσμα ανομοιογενείς δομές, στα προϊόντα που συντίθενται με τη μέθοδο SHS. Εφόσον η διασωματιδιακές δυνάμεις αυξάνουν με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων οι ξηρές κονίες αναμιγνύονται με δόνηση ή αλέθονται σε σφαιρόμυλους, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά αυτών, με στόχο τη διασφάλιση πλήρους ανάμειξης. Το μείγμα των κονιών στη συνέχεια συμπιέζεται σε μήτρες με χρήση αξονικού ή ισοστατικού συστήματος φορτίου. Σε μερικές περιπτώσεις είναι δύσκολο να παραχθούν ομοιόμορφες μικροδομές και σχήματα υψηλής πολυπλοκότητας, έτσι η υγρή επεξεργασία χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της ανάμειξης και της μορφοποίησης. Στην υγρή επεξεργασία τα σωματίδια διασπείρονται σε υγρό και είναι ελεύθερα να κινηθούν με τρόπο ανάλογο του ιξώδους του υγρού και της συγκέντρωσης των στερεών στη διασπορά. Η παραγόμενη κολλοειδής διασπορά αναμιγνύεται με υπερήχους, κατά την έκθεση αυτής, σε στερεή, εσωτερικά δονούμενη, σε υψηλή συχνότητα, μάζα. Τέτοια ανάμειξη μπορεί να διασπάσει τα συσσωματώματα και να μειώσει το μέγεθος των σωματιδίων.

Η αρχική πυκνότητα των αντιδρώντων του συμπαγούς σώματος επηρεάζει την θερμική αγωγιμότητα και την διάχυση των αντιδρώντων ειδών. Για τις αντιδράσεις μεταξύ στερεών η μέγιστη ταχύτητα επιτυγχάνεται για ενδιάμεση αρχική πυκνότητα. Η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων των αντιδρώντων, μειώνει την ταχύτητα σχηματισμού και την πυκνότητα των προϊόντων. Η χρήση δόνησης με υπερήχους για την ανάμειξη των αρχικών δειγμάτων αυξάνει την αρχική πυκνότητα και την ταχύτητα της αντίδρασης.

Αρχικά συστήματα με σημαντικά μεγάλη ή μικρή αρχική πυκνότητα είναι δύσκολο να εναυθούν. Αυτή η επίδραση της αρχικής πυκνότητας στην ανάφλεξη και την διάδοση της καύσης έγκειται στην ισορροπία μεταξύ της εξασφάλισης της απαραίτητης επιφάνειας επαφής των σωματιδίων, για την υποβοήθηση της αντίδρασης και αρκετά μικρής επιφάνειας, στην οποία η απώλεια θερμότητας από τη ζώνη της αντίδρασης, λόγω αυξημένης θερμικής αγωγιμότητας, θα είναι μικρή.

Σε αντιδράσεις στερεού – αερίου, αρκετοί ερευνητές κατέληξαν σε συγκεκριμένα συμπεράσματα, για την επίδραση της πυκνότητας των αρχικών μειγμάτων στις αντιδράσεις SHS. Γενικά, με αύξηση της πυκνότητας των αρχικών μειγμάτων ο ρυθμός προώθησης μειώνεται λόγω αύξησης της πυκνότητας των μεταλλικών συστατικών, που αποτρέπει την πρόσβαση του αντιδρώντος αερίου.

---

Αλλαγές στην αρχική πυκνότητα επηρεάζουν την μικροδομή των προϊόντων. Η αρχική πυκνότητα φαίνεται να επηρεάζει το πορώδες του τελικού προϊόντος, τον αριθμό και την σύσταση των φάσεων, τη μορφή των κόκκων και την έκταση της αντίδρασης.

Επειδή οι ακαθαρσίες και πιθανότατα η υγρασία είναι παρούσες στην επιφάνεια των σωματιδίων των αρχικών μειγμάτων η έκλυση αερίων ειδών στο δείγμα, ειδικότερα σε υψηλές θερμοκρασίες καύσης, μπορεί να οδηγήσει σε δομικές ατέλειες. Με αυτό τον τρόπο, σχηματίζονται κανάλια αερίων, κενά, ρωγμές με κατεύθυνση προς το εσωτερικό και ακόμη μπορεί να επέλθει καταστροφή με έκρηξη. Η επεξεργασία πριν την καύση του μείγματος περιλαμβάνει θέρμανση του αρχικού σώματος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και κατάλληλη ατμόσφαιρα για χρονικό διάστημα από μερικά λεπτά ως μερικές ώρες, ανάλογα με τη μέθοδο στερεοποίησης. Χημικά και φυσικά ροφημένα είδη, μπορούν να αφαιρεθούν μερικώς ή και πλήρως από την επιφάνεια των αντιδρώντων με την εφαρμογή κενού ή με ρεύμα αέρα. Πιο ισχυρά ροφημένα είδη από το νερό είναι πιο δύσκολο να αφαιρεθούν.

Η παραμόρφωση με επιμήκυνση και η εκρηκτική αποσάθρωση των προϊόντων SHS, οφείλεται στην ταχεία διόγκωση των ροφημένων αερίων καθώς και των παγιδευμένων αερίων στα διάκενα μεταξύ των σωματιδίων. Υψηλή αρχική πυκνότητα μπορεί να επιδεινώσει την κατάσταση, αφού μειώνονται οι δίοδοι διαφυγής των αερίων. Η τήξη κάποιων από τα συστατικά αυξάνει την πίεση στους εσωτερικούς πόρους, αφού η τριχοειδής δράση μειώνει την διαπερατότητα από αέρια.

### 4.8.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΝΑΥΣΗΣ

Υπάρχουν πολλές τεχνικές για την έναυση αντιδράσεων SHS, για παράδειγμα ανάφλεξη με ακτινοβολία laser, ροή ακτινοβολίας, θερμαινόμενη αντίσταση, σπινθήρα ή χημικό φούρνο. Η διερεύνηση της αναπαραγωγιμότητας και του βαθμού ελέγχου, του κάθε μηχανισμού ανάφλεξης είναι σημαντική για την ασφάλεια και την προστασία από τον κίνδυνο φωτιάς ή έκρηξης, κατά την βιομηχανική επεξεργασία παραγωγής ενώσεων και προϊόντων με τη μέθοδο σύνθεσης με καύση.

Ένας από τους πιο δημοφιλείς τρόπους ανάφλεξης, που προτάθηκε από τον Merzhanov είναι η χρήση αναφλεγόμενων και μεταβατικών μειγμάτων, για την έναυση της αντίδρασης, η οποία αποκαλείται ανάφλεξη με κύμα καύσης. Το μέσο ανάφλεξης αποτελείται από βολφράμιο ή κράμα αλουμινίου – χρωμίου και το μίγμα ανάφλεξης από διάφορα συστατικά. Για την διεξαγωγή των αντιδράσεων SHS με τη μέθοδο της προώθησης, απαιτείται η χρήση μόνο των μέσων ανάφλεξης θερμαινόμενων με αντίσταση, για την άμεση ανάφλεξη του αντιδρώντος μίγματος SHS.

Η ανάφλεξη με ροή ακτινοβολίας, παρέχει την δυνατότητα της προτυποποίησης των συνθηκών ανάφλεξης της κάθε αντίδρασης. Η διάταξη ανάφλεξης αποτελείται από πηγή

---

---

ακτινοβολίας, ανακλαστήρα για την σύγκλιση της ακτινοβολίας, διάφραγμα για τον έλεγχο της ποσότητας της ακτινοβολίας και παράθυρο χαλαζία. Εφόσον η ενέργεια έναυσης μεταφέρεται στο αντιδρόν μίγμα, χωρίς την ανάγκη επαφής, η σύσταση του περιβάλλοντος και η ένταση της πηγής μπορούν να μεταβληθούν ανεξάρτητα. Οι μελέτες που έγιναν για διάφορα αντιδρώντα συστήματα έδειξαν, ότι τα χαρακτηριστικά της ανάφλεξης εξαρτώνται από την πυκνότητα της ροής θερμότητας, τις παραμέτρους της αντίδρασης και την περιβαλλοντική πίεση.

Η ανάφλεξη με αγωγή θερμότητας με χρήση laser, παρέχει την δυνατότητα επίτευξης υψηλών πυκνοτήτων ροής θερμότητας.

Ένας άλλος τρόπος ανάφλεξης είναι η ανάφλεξη με χρήση θερμού αερίου. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την ανάφλεξη μεταλλικών κονιών, με τη χρήση θερμών οξειδωτικών αερίων.

Παράλληλα, για ερευνητικούς σκοπούς χρησιμοποιείται και η ανάφλεξη με σπινθήρα. Η μέθοδος αρχικά χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ελάχιστης ενέργειας ανάφλεξης αέριων διασπορών σε κλειστούς θαλάμους έκρηξης.

Η διεργασία καύσης μπορεί να ξεκινήσει και να αναφλεγεί με την άμεση επαφή του συστήματος με το αντιδρόν αέριο ή υγρό, λόγω της αναπτυσσόμενης ενέργειας στα σημεία επαφής των φάσεων. Αυτή η μέθοδος ονομάζεται χημική ανάφλεξη.

Η ανάφλεξη με χρήση του χημικού φούρνου χρησιμοποιείται για την σύνθεση προϊόντων με χαμηλή εξωθερμικότητα. Τέτοια προϊόντα είναι καρβίδια, νιτρίδια και καρβονιτρίδια.

Η ηλεκτροθερμική έκρηξη προτάθηκε ως μέθοδος έναυσης από τον Shteinberg. Η μέθοδος αξιοποιεί το ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται μέσα από το αντιδρόν μίγμα, με αποτέλεσμα την ανύψωση της θερμοκρασίας αυτού στην θερμοκρασία ανάφλεξης.

Οι αντιδράσεις σύνθεσης με καύση μπορούν να εναυθούν και με τη χρήση μικροκυμάτων. Με αυτό τον τρόπο ανάφλεξης, η αντίδραση SHS αρχίζει στο κέντρο του αρχικού δείγματος, το οποίο βρίσκεται σε μορφή δισκίου, προωθούμενη προς την επιφάνεια.

Τέλος, η θέρμανση ολόκληρου του δείγματος με σταθερό ρυθμό οδηγεί στην ταυτόχρονη καύση. Κατά την διάρκεια της διεργασίας, δείγματα με αρχική πυκνότητα 20 – 80%, τοποθετούνται σε περιέκτες σταθερής πίεσης, σε περιβάλλον αδρανούς αερίου. Η αντίδραση ξεκινά σε όλη τη μάζα του δείγματος ταυτόχρονα, μόλις αυτό θερμανθεί στην θερμοκρασία ανάφλεξης.

#### 4.8.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Οι θερμοκρασίες  $T_0$ ,  $T_{ig}$ ,  $T_c$  μετρώνται απευθείας από την αντίδραση SHS, ενώ η αδιαβατική θερμοκρασία υπολογίζεται με θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, αν είναι γνωστές η αρχική θερμοκρασία και η θερμοκρασία ανάφλεξης. Για το σύστημα της αντίδρασης  $Ti + C \rightarrow TiC$ , η σταθερή αδιαβατική θερμοκρασία, για θερμοκρασία ανάφλεξης που κυμαίνεται μεταξύ 298 και 1400 K, είναι αποτέλεσμα της φάσης στην οποία βρίσκονται τα προϊόντα της αντίδρασης. Αύξηση της αρχικής θερμοκρασίας πάνω από τους 1400 K, οδηγεί στην δημιουργία φάσης, στην οποία όλα τα προϊόντα έχουν τακεί και η αδιαβατική θερμοκρασία είναι αυξημένη. Υπό μη αδιαβατικές συνθήκες, οι πραγματικές θερμοκρασίες καύσης, είναι μικρότερες από τις θεωρητικά προβλεπόμενες, λόγω απωλειών θερμότητας, προς το περιβάλλον.

Κατά την θεώρηση των απωλειών θερμότητας και της ανταλλαγής θερμότητας, η ανάφλεξη θα πραγματοποιηθεί τη στιγμή που ο ρυθμός εισόδου θερμότητας, από μια εξωτερική πηγή, θα γίνει ίσος με το ρυθμό έκλυσης θερμότητας, από την αντίδραση. Έτσι, η θερμοκρασία ανάφλεξης εξαρτάται, εκτός από την χημική σύσταση του αντιδρώντος μίγματος και από την ενέργεια του αρχικού παλμού θερμότητας, που χρησιμοποιείται για την έναρξη της αντίδρασης. Επιπρόσθετα, οι θερμοδυναμικές ιδιότητες και η φυσική κατάσταση των αντιδρώντων, αποτελούν σημαντικές παραμέτρους.

Ο ρυθμός θέρμανσης, αποτελεί επίσης σημαντική παράμετρο. Κάποιος θα περίμενε, ότι από θερμοδυναμικής σκοπιάς, η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης θα προκαλούσε και αύξηση της θερμοκρασίας ανάφλεξης. Η θερμοκρασία καύσης εξαρτάται και από την θερμοκρασία ανάφλεξης, αλλά και από την αρχική θερμοκρασία επειδή η μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης διαφέρει ανάλογα με τη θερμοκρασία ανάφλεξης. Αντιστρόφως ανάλογα με την διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας ανάφλεξης και της αρχικής θερμοκρασίας, μεταβάλλεται η θερμοκρασία καύσης. Επίσης, η θερμοκρασία ανάφλεξης φαίνεται να επιδρά και στη φύση των προϊόντων.

Οι θερμοκρασίες καύσης που επιτυγχάνονται με τη μέθοδο SHS, επηρεάζουν τον μηχανισμό της αντίδρασης, την αλληλουχία των αντιδράσεων και πιθανότατα προκαλούν ενδιάμεσες αντιδράσεις. Με βάση αυτή τη διάκριση η αντίδραση σύνθεσης με καύση, ταξινομείται σε υψηλής θερμοκρασίας καύση και χαμηλής θερμοκρασίας. Αυτές οι δύο κατηγορίες οδηγούν σε διαφορές των θερμοκινητικών παραμέτρων και της δομής των προϊόντων. Η φυσική αιτιολόγηση για την διαφοροποίηση που προκαλείται από την διαφορά αρχικής θερμοκρασίας, στηρίζεται με τη σειρά της στην διαφορά αρχικής θερμοκρασίας και θερμοκρασίας τήξης του προϊόντος,  $T_m$ , αν παράγεται ένα προϊόν. Αν  $T_c < T_m$ , τότε επικρατεί το μοντέλο της χαμηλής θερμοκρασίας καύσης, ενώ αν  $T_c > T_m$ , επικρατεί το μοντέλο της υψηλής θερμοκρασίας. Τα διαφορετικά αυτά μοντέλα, οδηγούν σε προϊόντα διαφορετικής δομής, που οφείλονται σε διαφορές των ελεγχόντων διεργασιών κατά την διαμόρφωση της δομής.

---

#### 4.8.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕ ΚΑΥΣΗ

Ο ρυθμός θέρμανσης εξαρτάται από την ισχύ ανάφλεξης και μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την αντίδραση σύνθεσης με καύση. Ο Lebrat ανέφερε ότι παρόλο που η θερμοκρασία καύσης είναι ανεξάρτητη της ισχύος ανάφλεξης, για την σύνθεση  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , ο χρόνος που απαιτείται για την θέρμανση του δείγματος πριν την ανάφλεξη, αυξάνει σημαντικά όσο μειώνεται η ισχύς της ανάφλεξης. Η μικροδομή του προϊόντος κατά την ανάφλεξη του συστήματος  $3\text{Ni}:\text{Al}$ , με χρήση θερμού σύρματος βολφραμίου, μεταβάλλεται ανάλογα με την ισχύ της ανάφλεξης. Με χρήση υψηλής ισχύος ανάφλεξη, η θερμοκρασία της επιφάνειας της κορυφής του δισκίου αυξάνεται απότομα στην θερμοκρασία ανάφλεξης, ενόσω το υπόλοιπο του δισκίου παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου. Καθώς το κύμα καύσης προωθείται, περισσότερη θερμότητα χάνεται με αγωγή προς το ψυχρό μέρος που δεν αντέδρασε, οδηγώντας σε σχηματισμό ατελούς μικροδομής, παρόμοια με αυτή που σχηματίζουν δείγματα με μικρή αρχική πυκνότητα. Με χρήση χαμηλότερης ισχύος ανάφλεξης πραγματοποιείται προθέρμανση σε ολόκληρο το δείγμα και το παραγόμενο προϊόν είναι συνήθως υψηλής πυκνότητας.



## 4.9. ΠΡΟΪΟΝΤΑ

### 4.9.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΔΟΜΗ

Τα στερεά προϊόντα της μεθόδου SHS είναι σε μορφή κονιών, σωματιδιακών συσσωματωμάτων, αφρών, συμπαγούς μάζας, ινών και κρυστάλλων. Το βάρος της μάζας εξαρτάται από τα υλικά τροφοδοσίας και τον τύπο της διεργασίας.

Στην περίπτωση ανάμιξης των αρχικών συστημάτων η μικροδομή των προϊόντων είναι ομοιόμορφη. Για συστήματα στερεού – αερίου, η σύσταση των προϊόντων μπορεί να μεταβάλλεται πάνω από την διεπιφάνεια των φάσεων του δείγματος. Σε μερικές περιπτώσεις η μικροδομή των προϊόντων γίνεται εκ προθέσεως ανομοιόμορφη, όπως σε πολυστρωματικά υλικά και λειτουργικά διαβαθμισμένα υλικά.

### 4.9.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Η χημική σύσταση και η σύσταση των φάσεων των προϊόντων της καύσης εξαρτάται από την σύσταση του αρχικού μίγματος, την έκταση της μετατροπής και τις συνθήκες ψύξης. Η επιμόλυνση του προϊόντος εξαρτάται όχι μόνο από την καθαρότητα των αρχικών αντιδρώντων, αλλά και από την έκταση της αυτοκάθαρσης κατά την καύση. Τα προϊόντα που σχηματίζονται κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες, έχουν μικρό ποσοστό προσμίξεων και ενώσεων που δεν αντέδρασαν.

### 4.9.3 ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Τα προϊόντα SHS συνήθως εμφανίζουν πολυκρυσταλλική δομή με μέγεθος κόκκων από 1 έως 5 mm. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να προκύψουν υλικά με νανοδιαστάσεις, άμορφα υλικά, ή χονδρόκοκκα προϊόντα. Το μέγεθος των κόκκων εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης και την κινητική της κρυστάλλωσης και της ανακρυστάλλωσης. Το πορώδες των προϊόντων κυμαίνεται από μηδέν για συμπαγή υλικά έως 90-95% για αφρώδη υλικά.

### 4.9.4 ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Με τη μέθοδο SHS μπορούν να παραχθούν τα εξής υλικά:

- δύστηκτα υλικά χωρίς οξυγόνο, οξειδία, διαμεταλλικά υλικά, φωσφίδια, υδρίδια κ.α.

- αναγωγικά στοιχεία (B, Ti, Mo, κ.τ.λ)
- ανόργανα σύνθετα υλικά (κεραμικά, ενισχυμένα κεραμικά, ορυκτά κεραμικά, σύνθετα υλικά κ.α)
- οργανικά σύνθετα υλικά
- πολυμερή (επεξεργασμένα με πολυμερισμό μετώπου)

#### **4.10. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ SHS**

Η παραγωγή προϊόντων με τη μέθοδο SHS έχει πολλά κοινά με την προεπεξεργασία των πρώτων υλών, την σύνθεση και την επεξεργασία των προϊόντων. Αντί της χρήσης κλιβάνων η μέθοδος SHS πραγματοποιείται σε αντιδραστήρες. Έξι τεχνολογικοί τύποι της μεθόδου είναι γνωστοί σήμερα και ταξινομούνται στους εξής:

1) Την χημική σύνθεση ή αλλιώς την τεχνολογία σκονών

Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στην προετοιμασία των αρχικών μειγμάτων και την καύση τους σε αντιδραστήρες παρουσία αδρανούς ή αντιδρώντος αερίου, ή σε αντλίες ή σε ατμοσφαιρικό αέρα.

2) Την πυροσυσσωμάτωση.

Πρόκειται για την πυροσυσσωμάτωση προσχηματισμένων ταμπλετών η οποία γίνεται σε θερμικούς θαλάμους-αντλίες ή ειδικά δοχεία σταθερής πίεσης ή σε ατμοσφαιρικό αέρα.

3) Την εξαναγκαστική συμπίεση.

Η τεχνολογία αυτή αφορά στην συμπίεση θερμών προϊόντων με πίεση, εξώθηση, έκρηξη και άλλες μεθόδους.

4) Την τεχνολογία των τήξεων σε υψηλή θερμοκρασία (μεταλλουργία SHS).

Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στην καύση μειγμάτων μεταλλικών οξειδίων υψηλού θερμικού περιεχομένου με αναγωγικά μέσα (Al, Mg, Ti κ.α.) και μη μέταλλα (C, B, Si, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> κ.α.) και στην παραγωγή προϊόντων με επιθυμητή δομή.

5) Την συγκόλληση SHS.

Η τεχνολογία αυτή εκτελείται στο διάκενο των προς συγκόλληση υλικών και χρησιμοποιείται για την παραγωγή υλικών που συνδυάζουν αντιφατικές ιδιότητες όπως θερμική αντοχή, ανθεκτικότητα, δύναμη κ.α.

6) Την τεχνολογία μεταφοράς αερίων SHS.

Η τεχνολογία αυτή αφορά στην εναπόθεση λεπτών επικαλύψεων (5-150μm) οι οποίες μεταφέρονται από την αέρια φάση στην επιφάνεια υλικών με σκοπό να προσδώσουν σε αυτά αντοχή στην φθορά και στην διάβρωση.

---

## **4.11. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ SHS**

### **4.11.1 ΠΡΟΪΟΝΤΑ SHS**

Τα προϊόντα της μεθόδου SHS βρίσκουν εφαρμογή στην μεταλλουργία, χημική βιομηχανία, ηλεκτρική και ηλεκτρονική μηχανική, διαστημική βιομηχανία, βιομηχανία παραγωγής δομικών υλικών, στην ιατρική κ.α.

### **4.11.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ SHS**

Στην πρώην Σοβιετική ένωση η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή θερμαντήρων υψηλών θερμοκρασιών, κονιών καρβιδίου του τιτανίου και κατάλληλων στιλβωτικών παστών, νιτριδίων σιδηροκραμάτων, νιτριδίων του πυριτίου και κονιών νιτριδίου του τιτανίου, μονωτών υψηλών θερμοκρασιών κ.α.

Στη Ρωσία, υπάρχουν πιλοτικά προγράμματα παραγωγής προϊόντων με την μέθοδο SHS στο ISMAN (ISMAN, Chernogolovka, Moscow), στο κέντρο έρευνας και εκπαίδευσης της Μόσχας ( MISIS–ISMAN Research and Educational Center Moscow) και στο κέντρο μηχανικής SHS στη Σαμάρα (Samara).

Στη Κίνα, οι ατσάλινοι αγωγοί με κεραμική επικάλυψη, που παράγονται με την μέθοδο SHS, χρησιμοποιούνται για την διακίνηση μεταλλευμάτων και κάρβουνου<sup>16</sup>.

Στην Ιαπωνία και στις ΗΠΑ ορισμένος αριθμός εταιρειών παρασκευάζει προϊόντα με την μέθοδο SHS.

Στην Ισπανία, επίσης, υπάρχει βιομηχανία παραγωγής κονιών νιτριδίου του πυριτίου (α-φάσης) και νιτριδίου του βορίου.

### **4.11.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ**

Τα οικονομικά πλεονεκτήματα και η αποτελεσματικότητα της μεθόδου SHS, απορρέουν από την αξιοποίηση της παραγόμενης από την αντίδραση θερμότητας αντί της χρήσης της ηλεκτρικής ενέργειας, την υψηλή θερμοκρασία καύσης και ταχύτητα καύσης, την απλότητα των απαιτούμενων εγκαταστάσεων και την υψηλή ποιότητα των προϊόντων. Η μέθοδος SHS είναι και μία μέθοδος ανακύκλωσης υλικών.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ SHS**

### **5.1. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΚΑΙ ΦΟΡΕΙΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ SHS**

Ο σχεδιασμός δραστικών καταλυτών και η προηγμένη τεχνολογία για την παρασκευή τους είναι η πιο σημαντική συνθήκη για την ανάπτυξη των Χημικών, Πετροχημικών και Φαρμακευτικών βιομηχανιών, την οικονομία της εξάντλησης των πηγών των υδρογονανθράκων και της λύσης των παγκόσμιων οικολογικών προβλημάτων.

Ένα σημαντικότατο ρόλο για τον σχεδιασμό νέων καταλυτών και φορέων και για την μεταβολή στην τεχνολογία της παρασκευής τους παίζει η σύνθεση με αυτοπροώθηση σε υψηλές θερμοκρασίες SHS.

Κατά την διάρκεια των τελευταίων 25 περίπου χρόνων ένα ευρύ φάσμα καταλυτών κατασκευασμένων με την αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών έχει αναγνωρισθεί και έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές διεργασίες. Ανάμεσα σε αυτές είναι και η οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα όπως θα δούμε και στη συνέχεια.

Οι πρώτες δημοσιεύσεις για την καταλυτική δραστηριότητα υλικών που είχαν παρασκευαστεί με την μέθοδο SHS έγιναν το 1978 για μια σειρά βοριδίων για την μετατροπή των υδρογονανθράκων.

Αν και τα υλικά αυτά επεδείκνυαν περιορισμένη δραστηριότητα και μικρό χρόνο ζωής σε σύγκριση με τα μετέπειτα διαθέσιμα εμπορικά μείγματα, παρόλα αυτά εγκαινίασαν ένα νέο και πολλά υποσχόμενο πεδίο.

Έκτοτε έχουν γίνει πολλές μελέτες (*Tavadyan 1978, Itin 1981, Labody 1982, Blumberg 1984, Gladoun 1986, 1988, 1990, 1991, 1992, 1997, Iskakova 1991, Borovinskaya 1992, Grigoryan 1997, Xanthopoulou and Vekinis 1997, 1998, 1999, 2000, Xanthopoulou 1999, 2000, 2001 κ.α.*) και έχουν παρασκευασθεί υλικά με μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες και υψηλή δραστηριότητα.

## 5.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΦΟΡΕΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ SHS

Τα χαρακτηριστικά και οι λεπτομέρειες της μεθόδου έχουν αναφερθεί ήδη στο προηγούμενο κεφάλαιο. Καταλύτες οξειδίων των μετάλλων, κατά την μέθοδο SHS, παρασκευάζονται με αντίδραση μεταξύ οξειδίων των μετάλλων και Al ή άλλων μεταλλικών σκονών σύμφωνα με την γενική αντίδραση:



Όπου M μπορεί να είναι ένα από τα 27 στοιχεία των ομάδων IA-IIA, IB-VIIB και VIII του περιοδικού πίνακα όπως: Na, K, Zn, Mg, Ca, Al, B, La, Ce, Sm, Si, Ti, Zr, Sn, Pb, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Pd.

Το ballast είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται για να ελέγχει την αντίδραση απορροφώντας την περίσσεια θερμότητας που εκλύεται κατά την δράση. Σαν ballast χρησιμοποιείται συνήθως αλουμίνα.

Οι καταλύτες που παρασκευάζονται με την μέθοδο SHS χαρακτηρίζονται από υψηλή θερμική και μηχανική σταθερότητα και από μεγάλη δραστικότητα σαν αποτέλεσμα των εκτεταμένων ατελειών στην δομή τους από τις υψηλές θερμοκρασίες της σύνθεσης. Κατά συνέπεια οι καταλύτες αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές διεργασίες όπως στην οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, στην αναγωγή των NO<sub>x</sub>, στην πυρόλυση του πετρελαίου, την οξείδωση του μεθανίου κ.α. αντικαθιστώντας επάξια τους συμβατικούς καταλύτες.

Μια σύγκριση της μεθόδου SHS με τις παραδοσιακές μεθόδους παρασκευής καταλυτών φαίνεται στον πίνακα 5.1.

SHS μέθοδος	Συμβατικές μέθοδοι
Μικροί χρόνοι παραγωγής (λίγα λεπτά)	Μεγάλοι χρόνοι παραγωγής (ώρες ακόμη και μέρες)
Δυνατότητα παραγωγής νέων καταλυτών βασισμένων σε πολλά στοιχεία του περιοδικού πίνακα	Αδύνατη η παραγωγή ανάλογων συνθέσεων με αυτή της SHS
Ελεγχόμενες φυσικοχημικές ιδιότητες. Το πορώδες μπορεί να μεταβάλλεται σε εύρος 20-98% για την ίδια σύνθεση	Αδύνατη η μεταβολή ιδιοτήτων για την ίδια σύσταση
Δυνατότητα παραγωγής καταλυτών και φορέων βασισμένων σε μεγάλο εύρος συνθέσεων οξειδίων με δομή σπινελίου	Περιορισμένο εύρος δυνατών συνθέσεων για παραγωγή καταλυτών

με συμπίεση ή εξώθηση	
Απλά εφόδια και τεχνολογία	Τεχνολογία πολλών βαθμίδων
Μικρή κατανάλωση ενέργειας	Υψηλή ενεργειακή κατανάλωση

**Πίνακας 5.1** Σύγκριση μεταξύ της μεθόδου SHS και των παραδοσιακών μεθόδων για την Παρασκευή καταλυτών



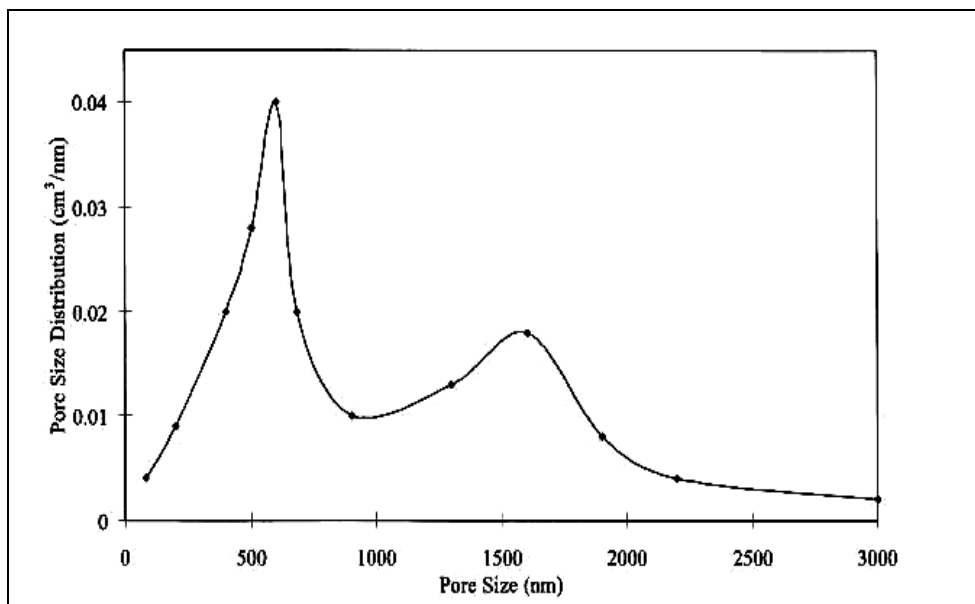
### 5.3. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ SHS ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΦΟΡΕΩΝ

Οι καταλύτες και οι φορείς που παρασκευάζονται με την αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών χαρακτηρίζονται από υψηλή καθαρότητα, που οφείλεται κυρίως στην εξάτμιση σε υψηλές θερμοκρασίες των πτητικών μολυντών, υψηλή θερμοκή σταθερότητα και ανθεκτικότητα στη διάβρωση, σε συνδυασμό με υψηλές μηχανικές ιδιότητες.

Εξάλλου υπάρχουν μείγματα που κατέχουν σημαντικές φυσικές ιδιότητες όπως: υψηλά σημεία τήξεως (έως και 4300 K), μεγάλη θερμοκή αντοχή, σκληρότητα, υπεραγωγιμότητα, διηλεκτρικές ιδιότητες, χαμηλές τιμές συντελεστή τριβής στον αέρα, χημική αντοχή κ.α. Οι ιδιότητες αυτές είναι πολύ σημαντικές για τον σχεδιασμό νέων φορέων για τους καταλύτες.

Επίσης είναι δυνατή η παραγωγή προϊόντων με επιθυμητή μορφή και μέγεθος και ελεγχόμενες φυσικοχημικές ιδιότητες οι οποίες μπορούν εύκολα να μεταβάλλονται για την ίδια σύσταση. Για παράδειγμα το πορώδες μπορεί να μεταβάλλεται σε ένα εύρος 20-98% για την ίδια σύσταση, ενώ σε μερικές περιπτώσεις η συνεισφορά των ανοιχτών πόρων φτάνει σε ποσοστό 99.7%. Μια τυπική κατανομή των πόρων για SHS καταλύτες φαίνεται στο σχήμα 5.1.

Τέλος η ειδική επιφάνεια των καταλυτών που συνθέτονται με την μέθοδο SHS φθάνει, κατά μέσον όρο, 1-5 m<sup>3</sup>/g και είναι μικρότερη από αυτήν των συμβατικών καταλυτών λόγω της μερικής τήξης στην επιφάνεια των υλικών που έχουν σαν συνέπεια το κλείσιμο των πόρων.



**Σχήμα 5.1** Τοπική κατανομή πόρων για SHS καταλύτες

## 5.4. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ SHS ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Οι καταλύτες που παρασκευάζονται με την μέθοδο SHS διακρίνονται σε:

### 5.4.1 ΨΕΥΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Οι καταλύτες αυτοί έχουν στην βάση τους:

α) βορίδια των μετάλλων μετάπτωσης όπως: μονοβορίδια (TiB, VB, NbB και TaB), διβορίδια (TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub> και TaB<sub>2</sub>) και στερεά διαλύματα διβοριδίων μίας φάσης (TiB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>-MoB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub>). Τα βορίδια χαρακτηρίζονται από υψηλή καθαρότητα και χρησιμοποιούνται σε υδρογονώσεις, οξειδώσεις, στον υδρογονοκαθαρισμό του πετρελαίου και των ελαίων κ.α.

β) καρβίδια των μετάλλων μετάπτωσης όπως: στοιχειομετρικά καρβίδια (TiC, ZrC, HfC, NbC, TaC και WC), μη στοιχειομετρικά καρβίδια (TiC<sub>x</sub>, ZrC<sub>x</sub>) και στερεά διαλύματα των μειγμάτων τους (TiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TiC-Mo<sub>2</sub>C, TiC-WC κ.α.) καθώς και μη μεταλλικά καρβίδια (B<sub>4</sub>C, SiC κ.α.), τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής και χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά υψηλά σημεία τήξεως, θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα κ.α.

γ) νιτρίδια, και συγκεκριμένα μονονιτρίδια (TiN, ZrN, HfN, VN, NbN), μη μεταλλικά νιτρίδια (BN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) και άλλα. Οι καταλύτες αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούνται κυρίως στην οξείδωση της αμμωνίας, της βενζαλδεύδης και στην εξουδετέρωση των βλαβερών μολυντών των καυσαερίων.

### 5.4.2 ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει έναν μεγάλο αριθμό διμεταλλικών καταλυτών όπως: TiAl<sub>x</sub>, NiAl<sub>x</sub>, Ni<sub>x</sub>Al<sub>3</sub>, Fe<sub>x</sub>Al<sub>3</sub>, Ge<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>, Nb<sub>x</sub>Al, NbGe<sub>x</sub>, MoAl<sub>2</sub>, WAl<sub>4</sub>, NiTi, CoTi κ.α. Οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα και υψηλή δραστηριότητα σε αντιδράσεις υδρογόνωσης, αφυδρογόνωσης, διάσπασης υδρογονανθράκων κ.α.

### 5.4.3 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Πρόκειται για μείγματα με σύνθετη δομή (σπινελίου, περοβσκίτη κ.α.) που στη βάση τους αποτελούνται από μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης όπως Cu, Cr, V, Nb, Mo, Zr κ.α. και που κατέχουν σημαντικές ηλεκτροφυσικές ιδιότητες.

Οι καταλύτες αυτοί έχουν ευρεία εφαρμογή στην Χημική και στην Πετροχημική βιομηχανία και παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα σε αντιδράσεις οξειδωσης, υδρογόνωσης, πυρόλυσης υδρογονανθράκων, διμερισμού του μεθανίου κ.α.

Ενδεικτικά αναφέρουμε την δραστηριότητα των καταλυτών αυτών σε διάφορες διεργασίες όπως π.χ. στην πυρόλυση της βενζίνης αποφέρουν 80% απόδοση στους 600°C, στην πυρόλυση του πετρελαίου στους 700 °C δίνουν H<sub>2</sub> με απόδοση 80%, στην αφυδρογόνωση του οκτανίου (500 °C) δίνουν απόδοση 100% σε υδρογόνο, στην πυρόλυση του πετρελαίου αποδίδουν 10% περισσότερο αιθυλένιο από τους κοινούς καταλύτες (31% στους 750 °C), ενώ η εναπόθεση κοκ είναι 10 φορές μικρότερη στους SHS καταλύτες.

### 5.5. ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ SHS ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Η δραστηριότητα των SHS καταλυτών οφείλεται αφενός μεν στην σύνθεσή τους, αφετέρου δε και κατά κύριο λόγο στις ατέλειες της δομής και στις αταξίες που δρουν ως ενεργά κέντρα και που δημιουργούνται από τις υψηλές θερμοκρασίες της σύνθεσης και τους ταχύτατους ρυθμούς ψύξης που κυμαίνονται μεταξύ  $10^3$ - $10^6$  °C/s.

Κατά συνέπεια καταλύτες που έχουν παρασκευαστεί με την μέθοδο SHS εκδηλώνουν σημαντική καταλυτική δραστηριότητα σε πολλές δράσεις όπως στην οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (που θα μελετήσουμε εκτενέστερα στο επόμενο κεφαλαίο), στην οξείδωση των υδρογονανθράκων, στην πυρόλυση του πετρελαίου, στην οξείδωση της αιθάλης και του μεθανίου, σε αφυδρογονώσεις, σε υδρογονώσεις, σε αντιδράσεις διμερισμού κ.α.

Μια σύγκριση μεταξύ των SHS καταλυτών με τους συμβατικούς καταλύτες για αυτές τις δράσεις φαίνεται στον πίνακα 5.2, ενώ αναλυτικότερα παραδείγματα αναφέρονται στη συνέχεια.

Διεργασία	SHS καταλύτες	Παραδοσιακοί καταλύτες (εργαστηριακές μετρήσεις)
οξείδωση του CO θερμ. για 50% μετατροπή:	Cu-Cr σπινέλιοι 410 K	0.05% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 500 K
οξείδ. του CH <sub>4</sub> στους 820-870 K:	K-8 60%	Οξείδιο σε φορέα 50%
οξείδ. του CO και του προπανίου 50% μετατροπή:	Οξυνιτρίδια 300-400 K	0.05% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 500 K
αφυδρογόνωση οκτανίου απόδοση σε H <sub>2</sub> :	K-1 100%	Ni/ZrO <sub>2</sub> 95%
σύνθεση αερίου της καύσης Θερμ.για 100% μετατροπή CO:	K-7 ειδική επιφάνεια 1.4 m <sup>2</sup> /g	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ειδική επιφάνεια 123 m <sup>2</sup> /g
πυρόλυση του πετρελαίου απόδοση σε αιθυλένιο (χωρίς ατμό):	καταλύτες οξειδ. Co 38% κοκ 0.86	KNO <sub>3</sub> σε φορέα μουλίτη 28% κοκ 3.2
οξειδωτικός διμερισμός του μεθανίου απόδοση σε αιθυλένιο:	καταλύτες οξειδ. Mn 26%	20% LiCl-Mn-O <sub>2</sub> 15%

**Πίνακας 5.2** Σύγκριση μεταξύ της μεθόδου SHS και των παραδοσιακών μεθόδων για διάφορες δράσεις

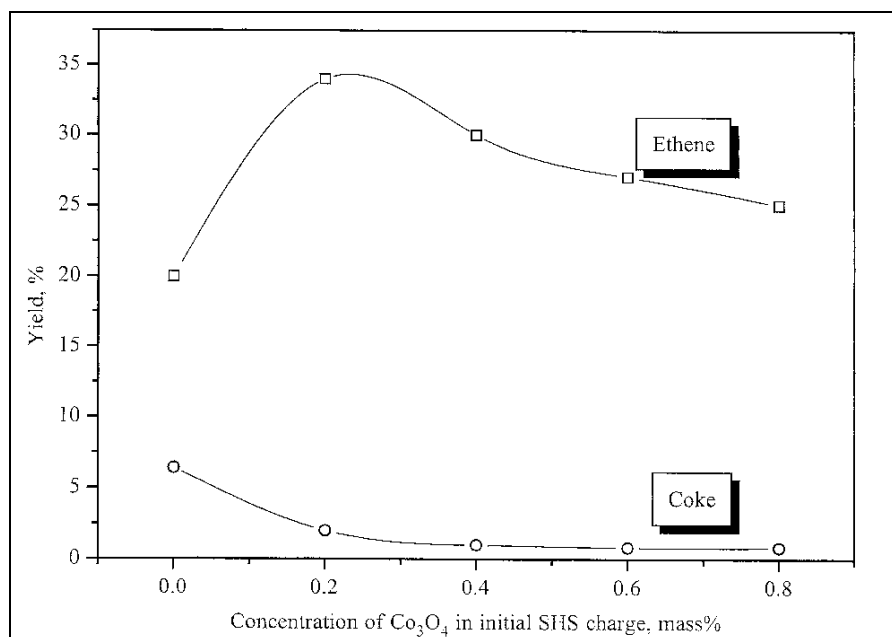
## 5.6. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ SHS ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

### 5.6.1 ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

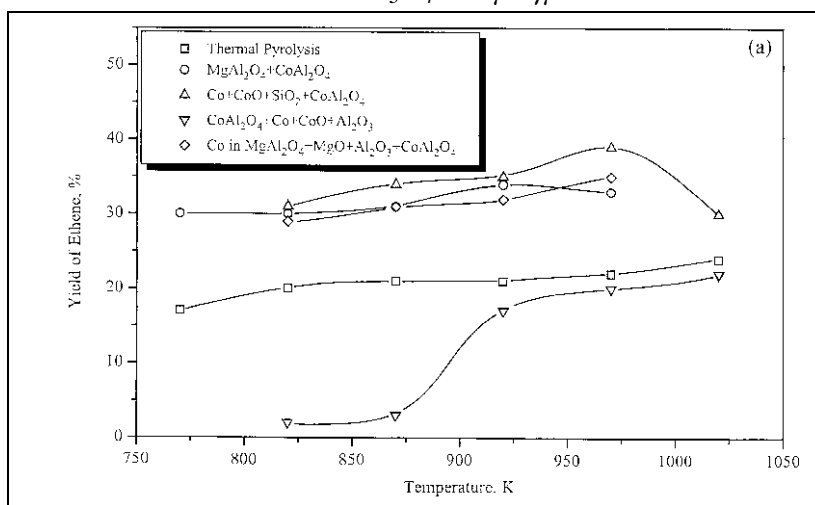
Η πυρόλυση των υδρογονανθράκων είναι αυτή τη στιγμή, όχι μόνο η κυριότερη πηγή παραγωγής αιθυλενίου και προπενίου, αλλά και βασική πηγή για την βιομηχανική παραγωγή σημαντικών άλλων υδρογονανθράκων για χημικές συνθέσεις.

Οι παραδοσιακοί καταλύτες για την πυρόλυση του φυσικού αερίου, της κηροζίνης και του πετρελαίου αποτελούνται από πυριτικά άλατα του αλουμινίου,  $KVO_3$  σε κεραμικό φορέα, χλωρίδια του μαγνησίου και οξείδια των Co, Al, Mg, ενώ οι μέθοδοι παραγωγής αυτών είναι πολύπλοκες.

SHS καταλύτες που βασίζονται σε τροποποιημένους σπινέλιους  $MgAl_2O_4$  έχουν χρησιμοποιηθεί στην πυρόλυση του πετρελαίου για παραγωγή βιομηχανικών αερίων και υγρών προϊόντων και έχουν επιδείξει σημαντική καταλυτική δραστηριότητα. Συγκεκριμένα με αντικατάσταση του Mg από Co και με χρήση  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  και MgO παρατηρήθηκε αύξηση στην απόδοση του αιθυλενίου από 23% για τους απλούς σπινέλιους  $MgAl_2O_4$  (ή για θερμική πυρόλυση), σε 37% (1023 K) με χρήση μικρού ποσοστού  $Co_3O_4$ . Την ίδια στιγμή η εναπόθεση κοκ μειώθηκε στο ελάχιστο με αύξηση της ποσότητας του προστιθέμενου  $Co_3O_4$ . Τα αποτελέσματα φαίνονται στα σχήματα 5.2 και 5.3.



**Σχήμα 5.2** Μεταβολή της απόδοσης αιθυλενίου και εναπόθεσης κοκ με το ποσοστό του  $Co_3O_4$  στο μείγμα

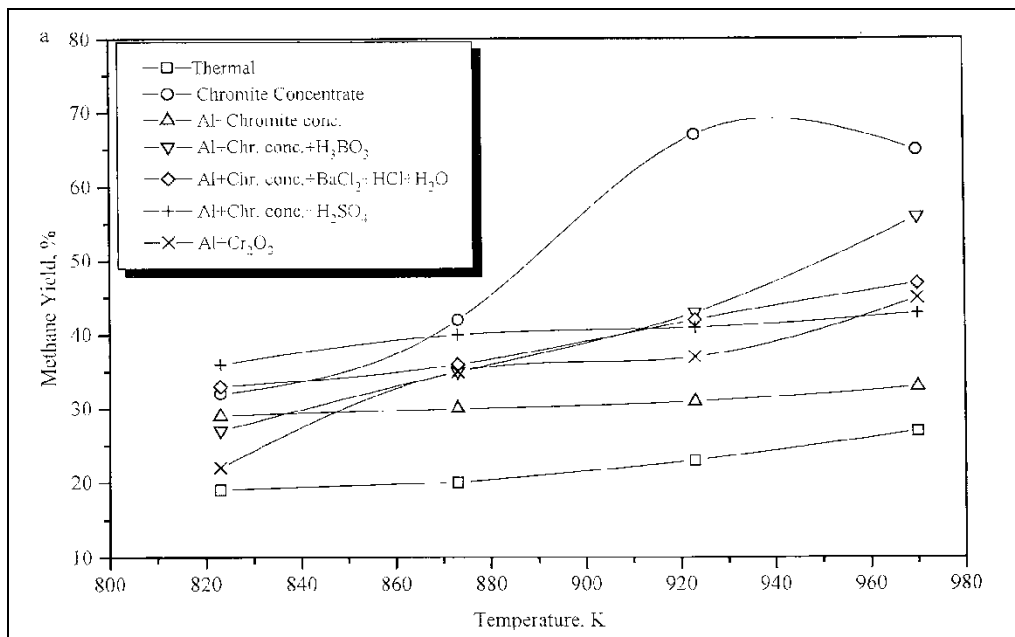


**Σχήμα 5.3** Μεταβολή της απόδοσης αιθυλενίου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για διάφορους καταλύτες

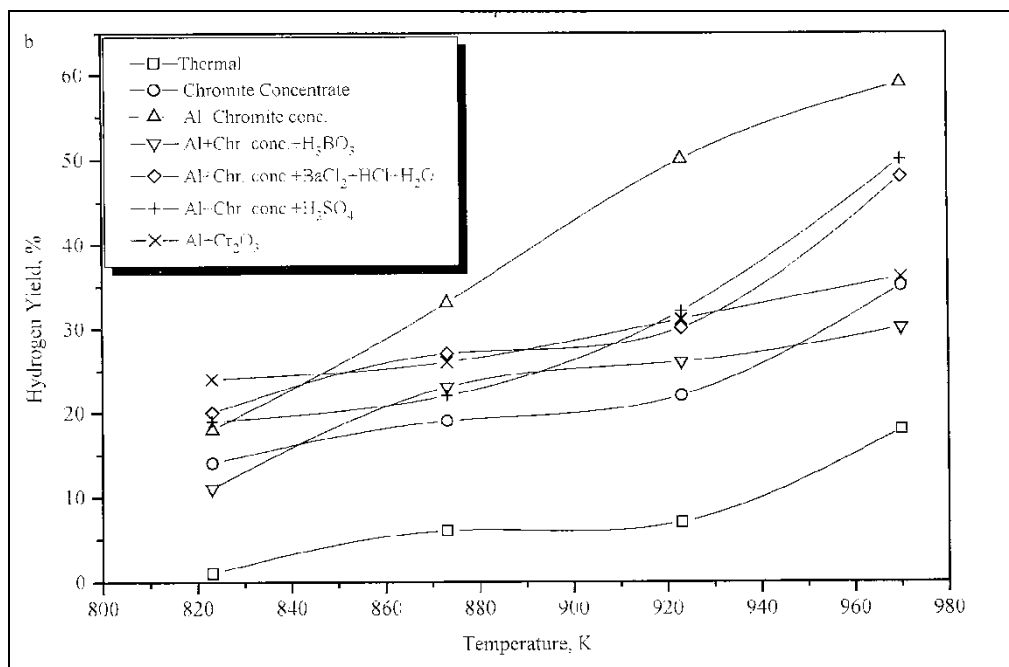
Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και σε αντίστοιχη έρευνα που έγινε για την πυρόλυση του πετρελαίου πάνω σε SHS καταλύτες οξειδίων Fe-Cr βασισμένους σε χρωμίτη  $FeCr_2O_4$ . Η δραστηριότητα των καταλυτών αυτών συγκρίθηκε πριν και μετά την κατεργασία τους με διαλύματα  $BaCl_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  και  $H_3BO_3$ , με αυτήν των συμβατικών καταλυτών  $Al+Cr_2O_3$  και της θερμικής πυρόλυσης.

Η έρευνα αυτή έδειξε ότι η κατεργασία των καταλυτών με αυτά τα διαλύματα είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης σε προϊόντα όπως:  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4-C_5$  και  $H_2$ . Μεταξύ αυτών των προϊόντων η καλύτερη απόδοση παρατηρήθηκε για το μεθάνιο και το υδρογόνο (σχήμα 5.4, 5.5 αντίστοιχα). Παράλληλα ο σχηματισμός κοκ μειώθηκε για τους SHS καταλύτες κατά μέσο όρο 8% σε σύγκριση με το 16-19% για την θερμική πυρόλυση (σχήμα 5.6).

Κατά συνέπεια διαπιστώθηκε ότι οι σε  $FeCr_2O_4$  βασισμένοι SHS καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν φθηνοί εναλλακτικοί καταλύτες για την αεριοποίηση και την αφυδρογόνωση του πετρελαίου.

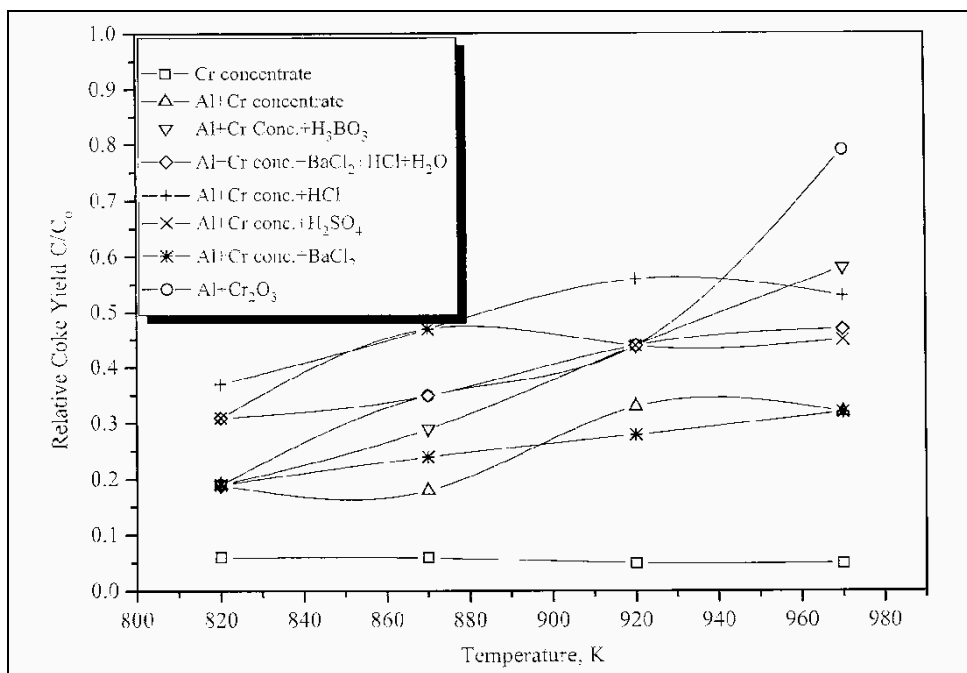


Σχήμα 5.4 Απόδοση % σε CH<sub>4</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για την πυρόλυση του πετρελαίου πάνω σε διάφορους καταλύτες



Σχήμα 5.5 Απόδοση % σε H<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για την πυρόλυση του πετρελαίου πάνω σε διάφορους καταλύτες



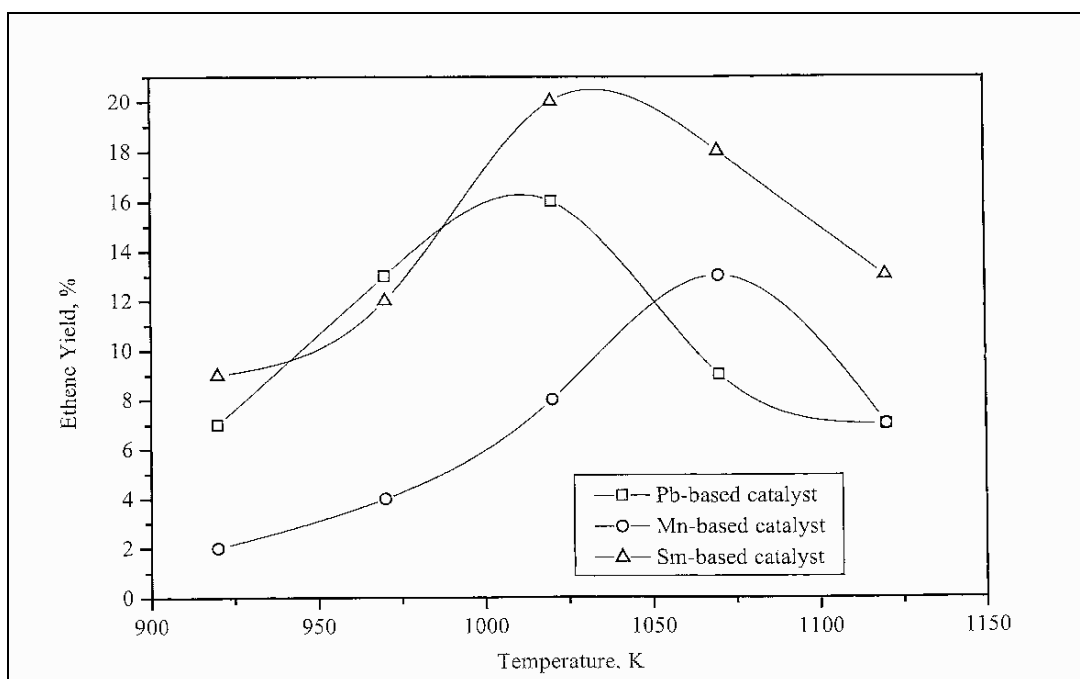


**Σχήμα 5.6** Επίδραση της θερμοκρασίας στην εναπόθεση κοκ (σχετική με αυτήν της πυρόλυσης) για την πυρόλυση του πετρελαίου πάνω σε SHS καταλύτες

### 5.6.2 Ο ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΣ ΔΙΜΕΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

Το φυσικό αέριο (που περιέχει περισσότερο από 95% μεθάνιο) έχει ευρέως αναγνωριστεί ότι είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση ως προς τους υγρούς υδρογονάνθρακες για παραγωγή του αερίου σύνθεσης, του αιθυλενίου και της μεθανόλης για την χημική βιομηχανία.

SHS υλικά έχουν επιδείξει σημαντική καταλυτική δραστηριότητα και για την μετατροπή του μεθανίου σε βιομηχανικά οργανικά μείγματα. Συγκεκριμένα σε έρευνες που έγιναν για την οξειδωτικό διμερισμό του μεθανίου πάνω σε SHS καταλύτες που βασίζονται σε μόλυβδο και σαμάριο, παρήχθησαν σημαντικές ποσότητες αιθυλενίου, αιθανίου, προπυλενίου, προπανίου και υδρογόνου. Τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασίες 920-1120 K και ανάλογα με τις συνθήκες η μετατροπή του μεθανίου έφτασε στα 24%, ενώ η απόδοση σε αιθυλένιο (σχήμα 5.7) έφτασε περίπου 20 % στους 1020 K (με επιλεκτικότητα 88 % σε μετατροπή 24.7 %). Στην περίπτωση αυτή πιο δραστικοί αποδείχθηκαν οι καταλύτες που έχουν στην βάση τους σαμάριο.

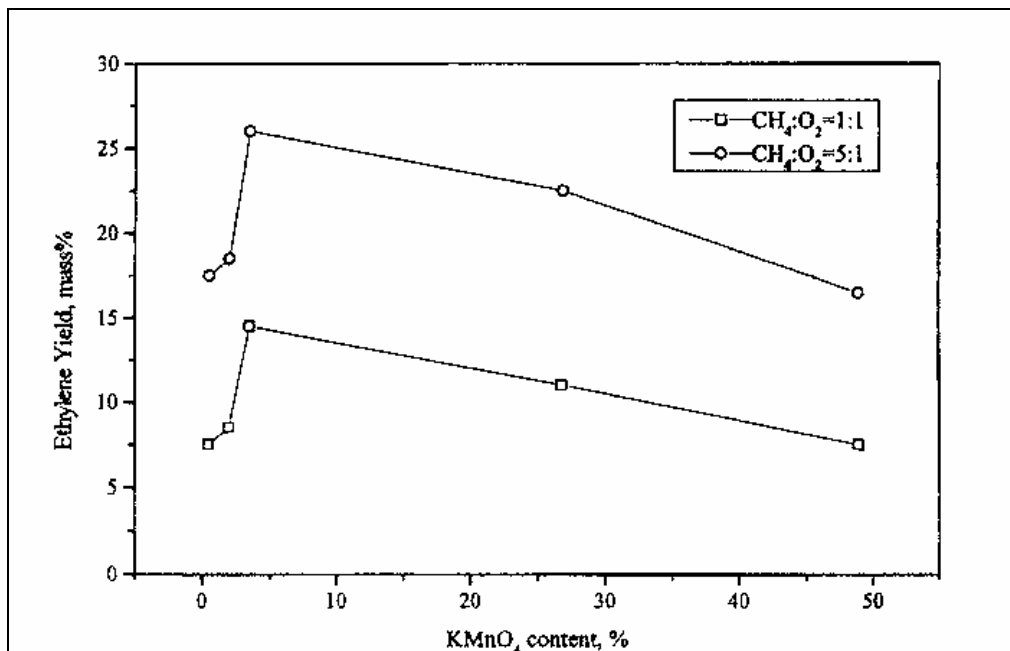


**Σχήμα 5.7** Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση του αιθυλενίου για διάφορους καταλύτες και με αναλογία οξυγόνου/μεθάνιο 1:1 με ρυθμό τροφοδοσίας  $500 \text{ h}^{-1}$

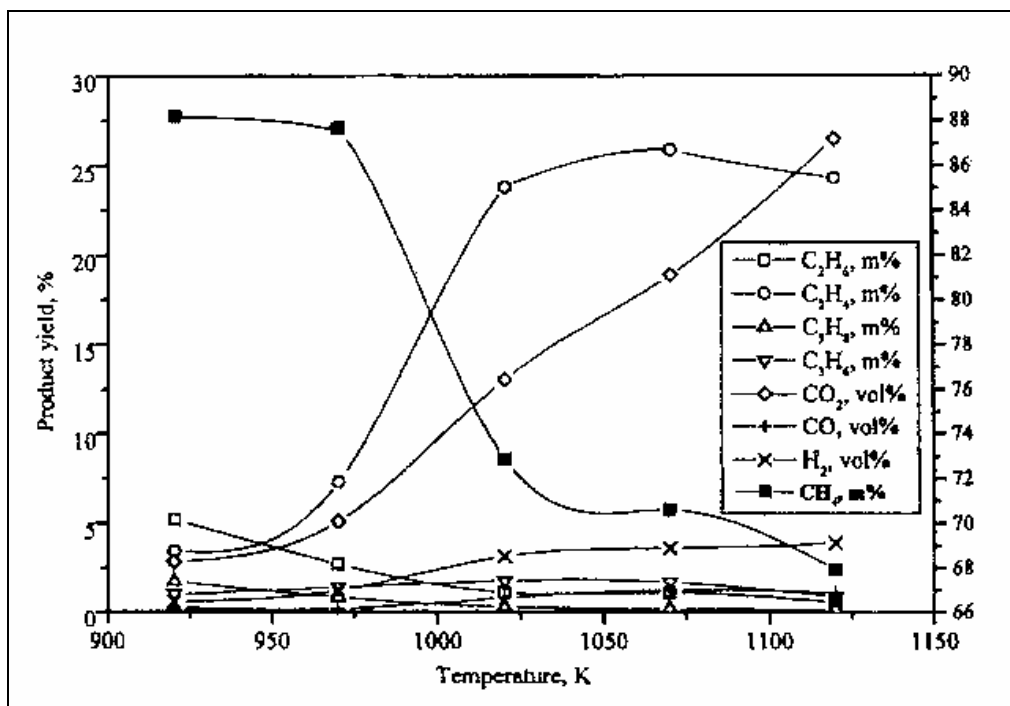
Σε νεότερη έρευνα εξάλλου για τον οξειδωτικό διμερισμό του μεθανίου πάνω σε τροποποιημένους SHS καταλύτες βασισμένους σε Mn τα αποτελέσματα ήταν ακόμη πιο ενθαρρυντικά. Σύμφωνα με τις μελέτη αυτή, SHS υλικά που παρασκευάστηκαν με ανάμειξη Al, Mg,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{KMnO}_4$  επέδειξαν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα. Η δραστηριότητα αυτή ήταν συνάρτηση του ποσοστού του  $\text{KMnO}_4$  στο αρχικό μείγμα και της αναλογίας  $\text{CH}_4/\text{οξυγόνο}$  (σχήμα 5.8).

Κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες (3.5%  $\text{KMnO}_4$  και  $\text{CH}_4/\text{οξυγόνο}$  5/1) η απόδοση σε αιθυλένιο έφτασε στα 26% με επιλεκτικότητα 85% για μετατροπή μεθανίου 30.2%, ενώ η διεργασία απέδωσε και άλλα προϊόντα όπως αιθάνιο, προπυλένιο, προπάνιο και υδρογόνο (σχήμα 5.9).

Οι καταλύτες αυτοί αν και παρουσίασαν αντίστοιχη απόδοση με τους συμβατικούς, επέδειξαν μεγαλύτερη επιλεκτικότητα σε παραγωγή αιθυλενίου, ενώ απεδείχθησαν και πιο σταθεροί.



Σχήμα 5.8 Επίδραση του λόγου CH<sub>4</sub>/οξυγόνο και του ποσοστού του KMnO<sub>4</sub> στο αρχικό μείγμα, στην απόδοση του αιθυλενίου



Σχήμα 5.9 Επίδραση της απόδοσης για διάφορα αέρια προϊόντα και της συγκέντρωσης του CH<sub>4</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον οξειδωτικό διμερισμό του μεθανίου

## 5.7. Η ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ - ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

Η καταλυτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα έχει τόσο περιβαλλοντολογική, όσο και βιομηχανική σημασία. Για την δράση αυτή έχουν γίνει πολυάριθμες μελέτες οι οποίες διαφοροποιούνται ανάλογα με την φύση των καταλυτών, το είδος των φορέων, τις μεθόδους παρασκευής των, τις πειραματικές συνθήκες κ.τ.λ.

### 5.7.1 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Οι παραδοσιακοί καταλύτες των οχημάτων, που χρησιμοποιούνται για την μετατροπή των καυσαερίων, είναι συνήθως κατασκευασμένοι από κάποιο μικρό ποσοστό (περίπου 0.05-0.1%) ευγενών μετάλλων όπως Pt ή Pd διασκορπισμένων σε φορέα αλουμίνα και χρησιμοποιώντας ως υποστήριγμα συνήθως cordierite (ορυκτό Al, Fe και Mg).

Οι πρώτοι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την οξείδωση του CO και των υδρογονανθράκων αποτελούνταν από Pt ή μείγμα αυτού με άλλα ευγενή μέταλλα πάνω σε φορέα από κεραμικό υλικό (α-αλουμίνα ή μουλίτη) με μονολιθική δομή (κυψελοειδής μορφή). Το Pd ήταν ως τις αρχές τις δεκαετίας του 1990 λιγότερο χρησιμοποιούμενο σε σχέση με τον Pt εξαιτίας της ευαισθησίας του στην δηλητηρίαση από την παρουσία μολύβδου και θείου στα καυσαέρια. Παρόλα αυτά, και παρά την μεγαλύτερη αντοχή του Pt στη δηλητηρίαση, η μείωση στα επίπεδα του μολύβδου στα καύσιμα επανέφερε το ενδιαφέρον και για χρήση του Pd. Άλλα ευγενή μέταλλα που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι τα Au, Rh, Ru, Ir, Os κ.α.

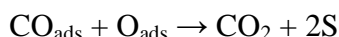
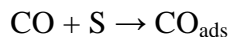
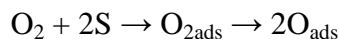
Ωστόσο πολλοί από τους καταλύτες αυτούς παρουσιάζουν διάφορα μειονεκτήματα. Όπως π.χ. ο Au έχει αποδειχθεί ότι δεν είναι κατάλληλος για υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλες ταχύτητες χώρου. Ορισμένα από τα μέταλλα αυτά σχηματίζουν πτητικά οξείδια όπως RuO<sub>2</sub>, Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και OsO<sub>4</sub> τα οποία αποτελούν δηλητήρια και εκτός αυτών οξείδια όπως το Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αντιδρούν με την αλουμίνα.

Σαν φορείς και υποστηρίγματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκτός της αλούμινας και του cordierite και άλλα υλικά όπως: γραφίτης, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κ.α.

#### ➤ Μηχανισμός οξείδωσης του CO

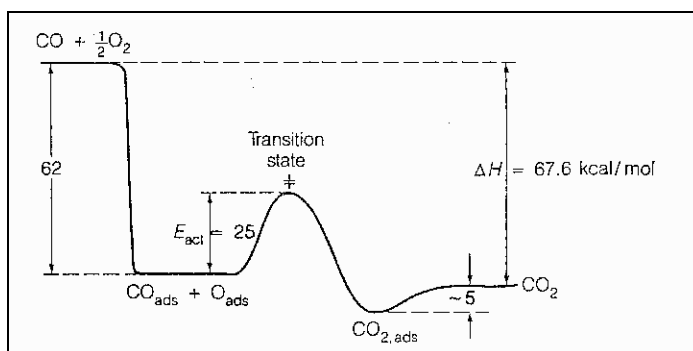
Έχει δειχθεί σε προηγούμενες μελέτες ότι η οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω σε Pd είναι γενικά μια αντίδραση ανεπηρέαστη από την δομή της επιφάνειας, που

προχωρεί με την κινητική Langmuir-Hinshelwood. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα μεταξύ του προσροφημένου οξυγόνου και του μοριακά προσροφημένου μονοξειδίου του άνθρακα στην επιφάνεια του μετάλλου όπου σχηματίζεται το CO<sub>2</sub> το οποίο και εκροφάται αμέσως μετά τον σχηματισμό του.



όπου το S υποδηλώνει τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας και ο δείκτης ads τα προσροφημένα άτομα.

Ένα ενεργειακό διάγραμμα για την οξείδωση του CO πάνω σε επιφάνεια Pd φαίνεται στο σχήμα 5.10 όπου φαίνονται επίσης και τα στοιχειώδη βήματα του μηχανισμού.



**Σχήμα 5.10** Θερμοκινητικό διάγραμμα για την οξείδωση του CO σε Pd (111) σύμφωνα με τους Engel και Ertl

## 5.7.2 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Οι σύνθετες μέθοδοι παραγωγής καταλυτών ευγενών μετάλλων σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος και τη σπανιότητα των πρώτων υλών καθιστά αυτά τα συστήματα πολύ ακριβά. Επιπλέον η ευαισθησία στην δηλητηρίαση από την παρουσία προσμείξεων στο καύσιμο, καθώς και η χαμηλή δραστηριότητα των καταλυτών αυτών σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 150-200 °C (light-off times) όπου οι εκπομπές ρύπων είναι πολύ υψηλές, κατέστησαν επιτακτική την ανάγκη εύρεσης και ανάπτυξης νέων, φθηνών και δραστικών καταλυτών βασισμένων στα οξείδια των μετάλλων (Cu, Cr, Co, Ni κ.α.).

➤ **Οξείδωση του CO με καταλύτες οξειδίων των μετάλλων**

Τα δεδομένα για τον μηχανισμό της οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω σε οξείδια των μετάλλων είναι αντιφατικά. Οι περισσότεροι ερευνητές πάντως θεωρούν ότι η αντίδραση είναι τύπου δότη ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια οι p-ημιαγωγοί είναι ανώτεροι καταλύτες για αυτού του είδους την δράση σε σχέση με τους n-ημιαγωγούς. Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξαν και οι *Schwab* και *Block* οι οποίοι μελέτησαν την οξείδωση του μονοξειδίου πάνω στο NiO και στο ZnO. Σύμφωνα με τα πειράματα τους που έγιναν σε θερμοκρασίες 250-400 °C η πρόσμειξη Li στο NiO είχε σαν αποτέλεσμα αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης (μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης) ενώ η πρόσμειξη Cr είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση της. Το βραδύτερο στάδιο δηλαδή ήταν αυτό της χημορρόφησης του CO και κατά συνέπεια η αντίδραση θα είναι δότης.

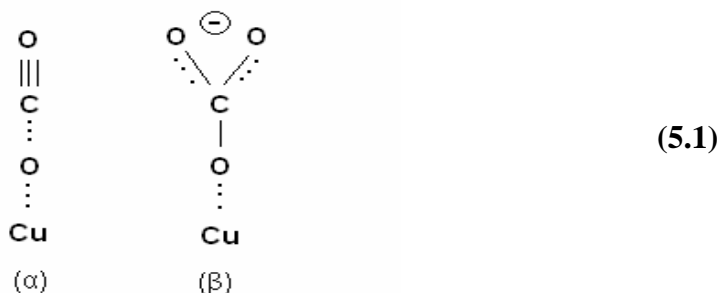
Στα ίδια πειράματα που έγιναν διαπιστώθηκε ότι η πρόσμειξη Li στο ZnO αυξάνει, ενώ η πρόσμειξη Ga μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης. Φαίνεται ότι στην περίπτωση αυτή το βραδύτερο στάδιο ήταν αυτό της χημορρόφησης του οξυγόνου και η αντίδραση είναι τύπου δέκτη. Αντίθετα όμως ήταν και τα αποτελέσματα του *Parravano* για την ίδια αντίδραση πάνω σε NiO άλλα σε θερμοκρασίες 20-250 °C. Ωστόσο υπετέθη ότι στις θερμοκρασίες αυτές τα χημορροφηθέντα αέρια μετέβαλλαν την ηλεκτρονική ισορροπία και έτσι άλλαζε το βραδύτερο στάδιο.

Φαίνεται λοιπόν ότι η οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα ακολουθεί διαφορετικούς μηχανισμούς πάνω σε διαφορετικούς καταλύτες και θερμοκρασίες. Έτσι σε θερμοκρασίες δωματίου η αντίδραση μπορεί να προχωρεί πάνω σε καταλύτες όπως NiO, CuO, MnO<sub>2</sub> με μικρή ενέργεια ενεργοποίησης (3-6 kcal/mol) ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες (200-400 °C) η ενέργεια ενεργοποίησης πάνω σε αυτούς και σε άλλους καταλύτες είναι 15-25 kcal/mol. Εξάλλου έχει αποδειχθεί ότι υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στην εξάρτηση της καταλυτικής δραστηριότητας των καταλυτών αυτών (οξειδίων των μετάλλων της 4<sup>ης</sup> περιόδου) από ορισμένες ιδιότητές τους, όπως την θέση τους στον περιοδικό πίνακα, το πλάτος της απαγορευμένης ζώνης, το έργο απόσπασης ηλεκτρονίων κ.α.

Μεταξύ των καταλυτών αυτών έχει αποδειχθεί ότι η για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα οι πιο αποδοτικοί καταλύτες είναι αυτοί που έχουν στην βάση τους οξείδια του χαλκού και του χρωμίου. Εξ αυτών ο σπινέλιος CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> έχει αποδειχθεί ότι είναι ο πιο δραστήριος.

➤ **Οξείδωση του CO με καταλύτες οξειδίων του Cu.**

Σε υψηλές θερμοκρασίες η οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα λαμβάνει χώρα με αντίδραση του προσροφημένου μορίου του CO με ένα κρυσταλλικό άτομο οξυγόνου και η επιφάνεια του οξειδίου πρώτα ανάγεται και μετά οξειδώνεται με ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Στην περίπτωση αυτή βραδύτερο στάδιο είναι αυτό της ρόφησης του CO. Έρευνες για την οξείδωση πάνω σε CuO έδειξαν ότι αντίδραση οδηγεί στον σχηματισμό ενδιάμεσων μειγμάτων, όπως επιφανειακά ανθρακικά σύμπλοκα με συμμετοχή του οξυγόνου από την επιφάνεια του οξειδίου.



Αντίθετα, σε θερμοκρασίες δωματίου (273-293 K) το CO προσροφάται στην επιφάνεια του οξειδίου σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο καρβονύλιο (α) το οποίο οξειδώνεται γρήγορα σε ανθρακικό σύμπλοκο (β) με αντίδραση με οξυγόνο από την επιφάνεια του οξειδίου και από την ατμόσφαιρα.

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες μελέτες για την οξείδωση του CO πάνω σε καταλύτες οξειδίων του Cu όπως: CuO/C, Cu<sub>2</sub>O/C, CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO/YSZ κ.α. Οι μελέτες πάνω σε αυτούς τους καταλύτες έδειξαν ότι το CuO εκδηλώνει αντίστοιχη δραστηριότητα με αυτήν των ευγενών μετάλλων. Η δραστηριότητα αυτή μπορεί να επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως την κατάσταση οξείδωσης του χαλκού, το ποσοστό του Cu στον καταλύτη, το είδος των φορέων, την προσθήκη Cr στο μείγμα, την μέθοδο παρασκευής τους κ.α.

Σύμφωνα με τους *G.G. Jernigan* και *G.A. Somorjai* ο ρυθμός οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (573 K) μειώνεται με αύξηση της οξειδωτικής κατάστασης του χαλκού (Cu > Cu<sub>2</sub>O > CuO) με αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης (Cu 9 < Cu<sub>2</sub>O 14 < CuO 17 kcal/mol).

Οι *Severino* και *Brito* αναφέρουν ότι οι καταλύτες που περιέχουν μείγμα οξειδίων Cu και Cr και είναι υποστηριγμένοι σε αλουμίνα είναι πιο δραστικοί, για την οξείδωση του CO, από τους αντίστοιχους των οξειδίων του Cu. Η δραστηριότητα αυτή ωστόσο παρατηρείται μόνο για συγκεντρώσεις των μετάλλων μεγαλύτερων από 12% κ.β.

Οι *Dow* και *Huang* έδειξαν ότι οι καταλύτες CuO που είναι υποστηριγμένοι σε σταθεροποιημένο οξείδιο του ζirkονίου (YSZ) εκδηλώνουν υψηλότερη δραστηριότητα για την οξείδωση του CO από αυτή των καταλυτών του Pt ενώ σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες των ευγενών μετάλλων η δραστηριότητα τους σε light-off συνθήκες είναι

παρόμοια. Η δραστηριότητα του καταλύτη CuO/YSZ αποδόθηκε στην έλλειψη οξυγόνου στην επιφάνεια του υποστηρικτή YSZ.

► **Οξείδωση του CO με σπινέλιους**

Έχει δειχθεί ότι η οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω στον κανονικό σπινέλιο  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  παρουσιάζει δραστηριότητα συγκρίσιμη με αυτήν των παραδοσιακών καταλυτών των ευγενών μετάλλων. Παρόλα αυτά ο σπινέλιος  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  είναι ανώτερος από αυτούς χάρη στην θερμική του σταθερότητα και την χημική του αντοχή στις ακαθαρσίες του καυσίμου, όπως είναι τα μείγματα του θείου. Ωστόσο εκτεταμένες έρευνες για τον μηχανισμό της καταλυτικής του δραστηριότητας δεν έχουν γίνει και οι αναφορές που έχουν δημοσιευθεί μέχρι τώρα είναι μάλλον αντιφατικές.

Έτσι οι αναφορές των *Rastogi* και *Boldyreva* έχουν αποδώσει την δραστηριότητα αυτή στην παρουσία οκταεδρικών ιόντων  $\text{Cr}^{+3}$ , ενώ οι *Hertl* και *Feranto* αναφέρουν ότι η δραστηριότητα που οφείλεται στην παρουσία των  $\text{Cr}^{+3}$  στις οκταεδρικές θέσεις είναι μόνο για θερμοκρασίες πάνω από 453 K ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η δραστηριότητα οφείλεται στα ιόντα  $\text{Cu}^{+2}$ .

Σε νεότερες έρευνες που έγιναν για να εξηγηθεί η καταλυτική συμπεριφορά του  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  αποδείχθη ότι η ενεργότητα των ιόντων  $\text{Cu}^{+2}$  είναι αξιοσημείωτα μεγαλύτερη όταν αυτά βρίσκονται σε τετραεδρικές από ότι σε οκταεδρικές θέσεις του πλέγματος κάτι που ήταν αντίθετο με τις μέχρι τότε μελέτες που υποστήριζαν το αντίθετο.

Συγκεκριμένα σε μελέτες για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω σε  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , όπου τα ιόντα του χαλκού έχουν αντικατασταθεί από άλλα ιόντα, έχει παρατηρηθεί ότι η καταλυτική δραστηριότητα ενός κανονικού  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  σπινελίου μειώνεται καθώς ελαττώνεται και η αναλογία  $\text{Cu}^{+2}$  στον καταλύτη. Στα συμπεράσματα αυτά κατέληξαν και οι *K.Murhty* και *G.Ghose* οι οποίοι μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά του  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  με αντικατάσταση των Cu και Cr από Mg και Al αντίστοιχα σε θερμοκρασίες μεταξύ 373 και 723 K και έδειξαν ότι η δραστηριότητα μειώνεται με οποιαδήποτε αντικατάσταση.

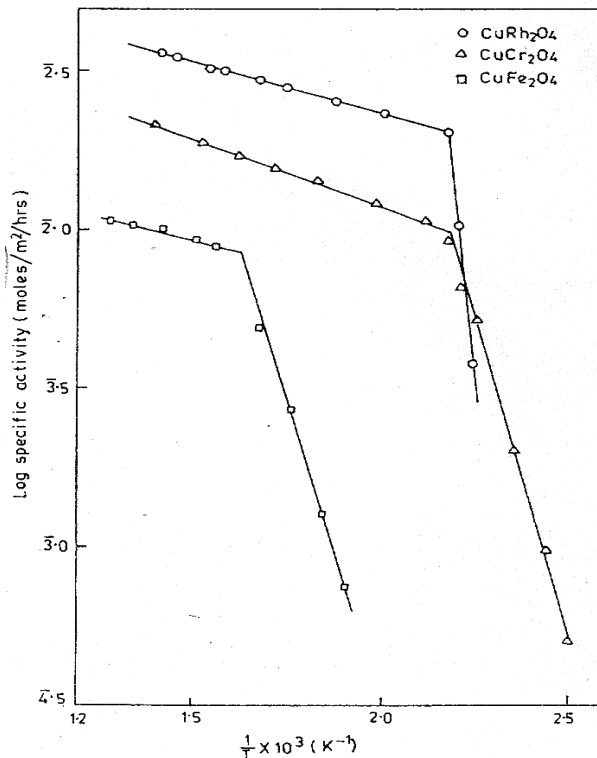
Στην περίπτωση του καταλύτη  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  η δραστηριότητα μειώνεται συστηματικά με αύξηση του x εκτός από τις τιμές για  $0.4 < x < 0.6$ . Η μείωση οφείλεται στην μείωση των ενεργών ιόντων  $\text{Cu}^{+2}$  ενώ η αύξηση για τιμές μεταξύ 0.4 και 0.6 μπορεί να αποδοθεί στην κρυσταλλογραφική μεταβολή φάσης του καταλύτη.

Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και στην περίπτωση του  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ . Κρυσταλλογραφικές έρευνες έδειξαν ότι ο σπινέλιος  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  μεταβάλλεται από κανονικός σε μερικά αντίστροφος όταν το  $\text{Cr}^{+3}$  αντικαθίσταται από  $\text{Al}^{+3}$ . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο  $\text{Cu}^{+2}$  να βρίσκεται τόσο σε τετραεδρικές όσο και σε οκταεδρικές θέσεις του πλέγματος. Έχει



αποδειχθεί ότι στη περίπτωση αυτή ο  $\text{Cu}^{+2}$  ανάγεται σε  $\text{Cu}^+$  και αυτή είναι η αιτία για την μειωμένη καταλυτική ενεργότητα.

Ένα άλλο παράδειγμα που εξηγεί την ενεργότητα των ιόντων  $\text{Cu}^{+2}$  σε τετραεδρικές θέσεις, σε σχέση με αυτήν σε οκταεδρικές θέσεις του πλέγματος των σπινελίων φαίνεται στο σχήμα 5.11. Τα πειράματα έχουν εκτελεστεί σε κανονικό σπινέλιο  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  (αντίστοιχο του  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) και σε αντίστροφο σπινέλιο  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Στον  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  τα ιόντα  $\text{Cu}^{+2}$  βρίσκονται αποκλειστικά σε τετραεδρικές θέσεις ενώ στον  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  βρίσκονται κυρίως σε τετραεδρικές θέσεις. Στο σχήμα λοιπόν φαίνεται η μεταβολή της ειδικής ενεργότητας με την απόλυτη θερμοκρασία ( $T$ ) μεταξύ 373 και 723 K για τα τρία δείγματα καταλυτών.



**Σχήμα 5.11** Λογάριθμος της ειδικής ενεργότητας συναρτήσει του  $1/T$  για τους σπινέλιους  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  και  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Μια σύγκριση των καταλυτικών ενεργοτήτων των καταλυτών αυτών με την ενεργότητα του  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  δείχνει ότι η ενεργότητα του  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  είναι συγκρίσιμη με αυτή του  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ενώ αυτή του  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  είναι αξιοσημείωτα χαμηλότερη. Στον καταλύτη αυτόν ο Cu βρίσκεται κυρίως σε οκταεδρικά κέντρα και ίσως αυτός είναι ο λόγος της μειωμένης ενεργότητας.

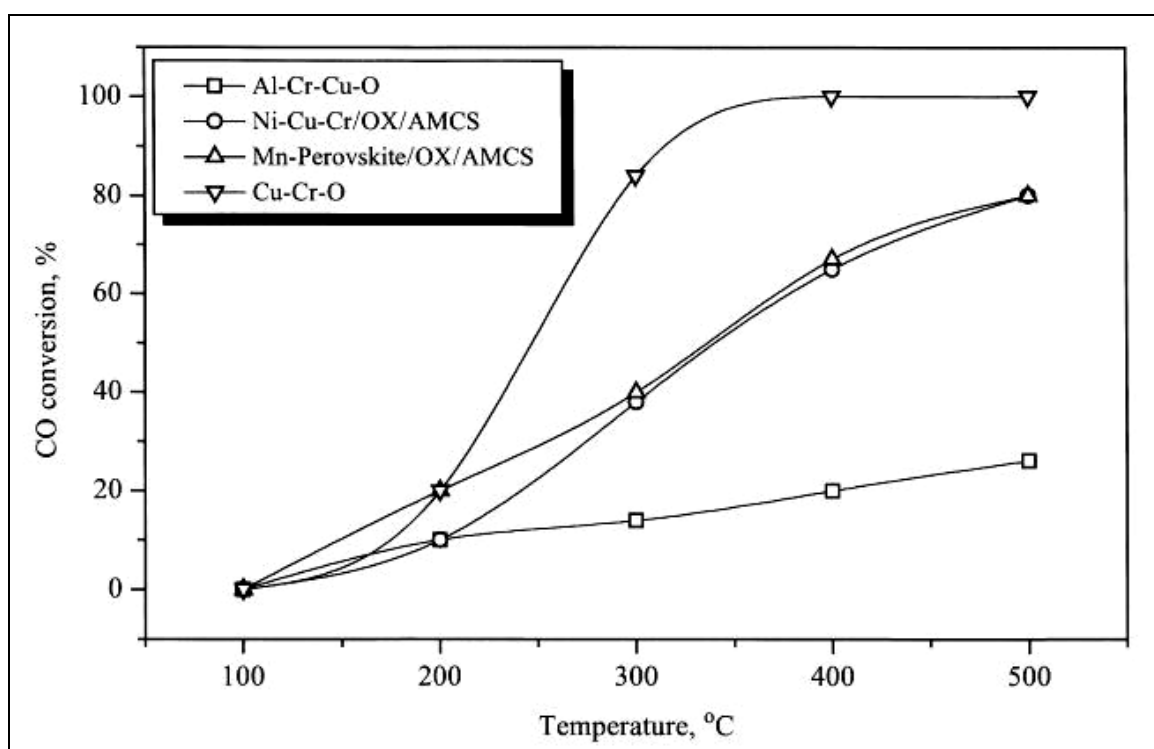
### 5.7.3 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO ΜΕ SHS ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Πολλά συστήματα καταλυτών που έχουν παρασκευαστεί με την μέθοδο SHS έχουν αναγνωρισθεί ότι είναι δραστικά για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα.

Ανάμεσα σε αυτά είναι τα Mg-Al-O, Cu-Cr-O, Mg-Cr-O, Cu-Al-O, Mn-Mg-Al-O, Mn-Al-Mg-Ce-O, Mn-perovskite, Ni-Cu-Cr, Al-Cr-Cu-O, Al-Mg-Cr-O κ.α. τα οποία έχουν αποδειχθεί δραστικά κάτω από ένα μεγάλο εύρος συστάσεων.

Η δραστικότητα αυτών των υλικών οφείλεται εκτός από την μετασταθή σύνθεσή τους και στην παρουσία ατελειών στην δομή τους, ως αποτέλεσμα των μεγάλων ρυθμών θέρμανσης και ψύξης που επιτυγχάνονται κατά την διεργασία, που δρουν ως ενεργά κέντρα.

Έχει δε αποδειχθεί, ότι το πιο ενεργό σύστημα εκ των καταλυτών που παρασκευάζονται με την SHS, για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, είναι το σύστημα Cu-Cr-O. Μια σύγκριση μεταξύ αυτών των καταλυτών φαίνεται στο σχήμα 5.12, ενώ τα τυπικά χαρακτηριστικά των καταλυτών φαίνονται στον πίνακα 5.3. Πράγματι όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.12 αν και όλα αυτά τα υλικά εκδηλώνουν κάποια σημαντική δραστικότητα στους 200°C, η μέγιστη μετατροπή και μάλιστα 100% επιτυγχάνεται μόνο για το σύστημα Cu-Cr-O (400 °C).



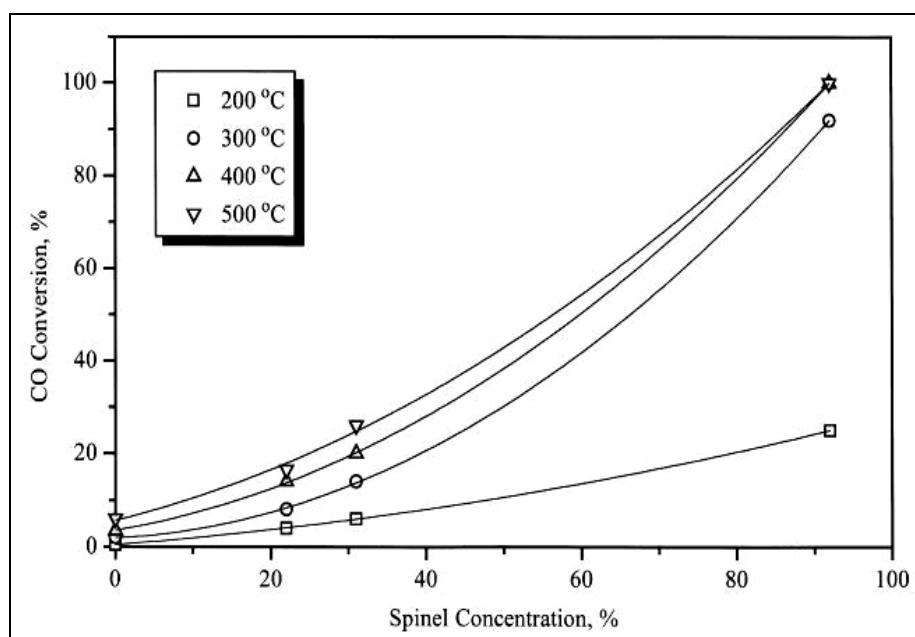
**Σχήμα 5.12** Μεταβολή της δραστικότητας για την οξείδωση του CO σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για διάφορους SHS καταλύτες (όπου AMCS: Al-Mg-Cr-O)

<b>Θερμοκρασία καύσης (K)</b>	1250-1970
<b>Ταχύτητα καύσης (cm/s)</b>	0.07-0.4
<b>Πορώδες (%)</b>	20-50
<b>Πυκνότητα (gr/cm<sup>3</sup>)</b>	2-3
<b>Ειδική επιφάνεια (m<sup>2</sup>/g)</b>	0.5-1.2
<b>Αντοχή (MPa)</b>	4-12

**Πίνακας 5.3** Τυπικές τιμές των ιδιοτήτων των SHS καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα

► **Επίδραση του ποσοστού του σπινελίου στην οξείδωση του CO.**

Οι ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD) για το προηγούμενο σύστημα έδειξε ότι το σύστημα αυτό αποτελείται κυρίως από σπινέλιο  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  και από  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ο ρόλος του  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  στην δραστηριότητα των καταλυτών έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Η επίδραση του ποσοστού του σπινελίου αυτού στην δραστηριότητα του συστήματος φαίνεται στο σχήμα 5.13. Όπως παρατηρούμε και στο σχήμα η μετατροπή του CO αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού του περιεχόμενου σπινελίου και της θερμοκρασίας. Για συγκέντρωση σπινελίου 90% η μετατροπή φτάνει στα 90% σε θερμοκρασία μόνο 300 °C, ενώ πλήρης μετατροπή για το ίδιο ποσοστό σπινελίου επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες από 400 °C και πάνω.



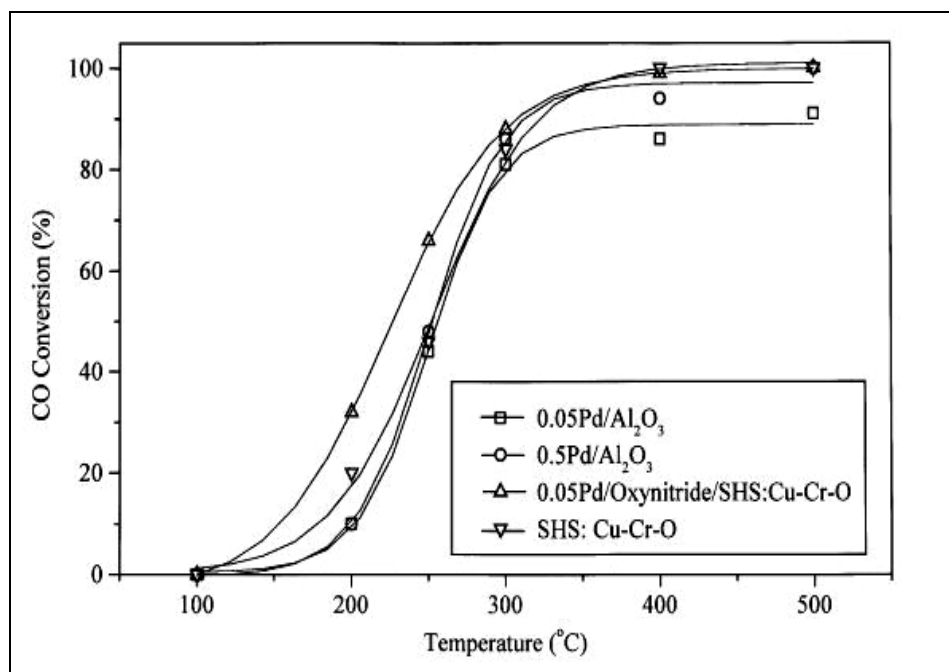
**Σχήμα 5.13** Μεταβολή της δραστηριότητας του συστήματος Cu-Cr-O σε συνάρτηση με το ποσοστό του περιεχόμενου σπινέλιου  $CuCr_2O_4$  για διάφορες θερμοκρασίες

► Σύγκριση δραστηριότητας μεταξύ SHS και παραδοσιακών καταλυτών για την οξείδωση του CO

Μια σύγκριση της καταλυτικής δραστηριότητας για την οξείδωση του CO πάνω σε παραδοσιακούς καταλύτες και σε καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο SHS φαίνεται στο σχήμα 5.14. Στο σχήμα αυτό οι SHS καταλύτες είτε αυτούσιοι με μορφή χαπιών (2-3mm), είτε ως φορείς-υποστρώματα για 0.5% Pd συγκρίνονται με τους παραδοσιακούς καταλύτες Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Από τα αποτελέσματα είναι φανερό ότι ενώ οι παραδοσιακοί καταλύτες επιτυγχάνουν μετατροπή 100% σε 500°C, οι SHS καταλύτες επιτυγχάνουν την ίδια μετατροπή σε 400 °C παρά την μικρή τους ειδική επιφάνεια (1.5m<sup>2</sup>/gr) σε σχέση με αυτήν των συμβατικών καταλυτών (πάνω από 100 m<sup>2</sup>/gr).

Αντίθετα σε μικρές έως μέσες θερμοκρασίες οι δραστηριότητες των καταλυτών είναι αντίστοιχες. Παρά την ομοιότητα στην δραστηριότητα τους, προτιμάται η χρήση SHS καταλυτών από τους συμβατικούς λόγω ευκολίας στην παρασκευή τους, μικρότερου κόστους, μη σπανιότητας των υλικών κ.α.



**Σχήμα 5.14** Σύγκριση δραστηριότητας μεταξύ SHS υλικών και παραδοσιακών καταλυτών

<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>
--------------------------------

1. Μανωλάκος Δημήτριος, “Σημειώσεις Κατεργασιών I - II”, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα 2010.
2. Παντελής Δημήτριος, “Μη μεταλλικά τεχνικά υλικά: Δομή, ιδιότητες, τεχνολογία, εφαρμογές”, εκδόσεις Παπασωτηρίου, Μάρτιος 1996.
3. Monteiro R, Dieguez L, Schmal M, “The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, Catalysis Today 65, 2001, p.77-89.
4. Jernigan G.G, Samorjai G.A, “carbon monoxide oxidation over three different oxidation states of copper: Metallic Copper, Copper (I) oxide, and Copper (II) oxide- a surface science and kinetic study”, Journal of Cat. 1994, 147, p.567-577.
5. Zheng X, Wang S, Shurong W, Shoumin.Z, Weiping H, Shihua W, “Copper oxide catalysts for low temperature CO oxidation”, Catalysis Communications 5, p.729-732, 2004
6. Jung C, Han J, Nam S, Lim T, Hong S, Lee H, “Selective oxidation of CO over CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst: effect of calcination temperature”, Catalysis Today 93-95, p.185-190, 2004.
7. Oran U, Uner D, “Mechanism of CO oxidation reaction and effect of chlorine ions on the CO oxidation over Pt/CeO<sub>2</sub> and Pt/CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, Appl. Catalysis, B environmental 54 , p. 183-191, 2004.
8. Dow W.P, Huang T.J, “Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalysts. Effect of oxygen vacancy of support on catalytic activity for CO oxidation”, Journal of Catalysis 1996, p.171-182.
9. Thomas J.M, Thomas W.J, “Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis”, VCH p.320-321, 344-345.
10. Ghose J, Murthy K.S, “Activity of Cu<sup>+2</sup> ions on the tetrahedral and octahedral sites of spinel oxide catalysts for CO oxidation”, Journal of Catalysis 162, 1996, p.359-360.
11. Severino F, Brito J.L, Laine J, Fierro J, Agudo L, “Nature of Copper Active Sites in the Carbon Monoxide Oxidation on CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Type Catalysts”, Journal Catalysis 177, 1998 , p.82-95.
12. Mehandjiev D, Naydenov A, Ivanov G, “Ozone decomposition, benzene and CO oxidation over NiMnO<sub>3</sub>-ilmenite and NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-spinel catalysts”, Applied Catalysis A: General 206, 2001, p.13-18
13. Murthy K, Ghose J, “CO Oxidation on Substituted Copper Chromite Spinel Oxide Catalysts”, Journal of Catalysis 147, 1994, p.171-176
14. Merzhanov A.G, “International Journal of self propagating high temperature synthesis”, 1997, vol. 6, No 2 p.119-161.
15. Merzhanov A.G, Institute of Structural Macrokinetics (ISMAN) Russia, Self propagating High Temperature Synthesis, (www.ism.ac.ru).

16. Merzhanov A, “5<sup>th</sup> International symposium of SHS”, Moscow, Russia, August 16-19, 1999
17. Merzhanov A.G, “The chemistry of self propagating high temperature synthesis”, *Journal of Materials Chemistry (ISMAN)* 14, 2004, p.1779-1786.
18. Xanthopoulou G, Vekinis G, “Investigation of catalytic oxidation of carbon monoxide over a Cu-Cr-oxide catalyst made by self propagating high temperature synthesis”, *Appl.Cat.B*, 1998, p.37-44
19. Xanthopoulou G, Vekinis G, “An overview of some environmental applications of self propagating high temperature synthesis”, *Advances in Environmental Research* 5, 2001, p.117-128
20. Merzhanov A.G, “History and recent developments in SHS”, *Ceramics International* 21, 1995, p.371-379.
21. Tamburini A, Maglia F, Spinolo G, Munir Z, “Combustion Synthesis: an effective tool for the synthesis of advanced materials”, *chimica and Industria*, 2000.
22. Grigoryan E.H, “International Journal of SHS”, vol. 6, No. 3, New York 1997, p.307-326.
23. Gladoun G, “Self propagating high temperature synthesis of catalysts and carriers”, Doctor of Science Dissertation, Moscow, 1991.
24. Gladoun G. et al, “Method of preparing catalysts for organic compounds synthesis”, Patent SU 1729028, 1988.
25. Gladoun G. et al, “Catalysts for deep oxidation of organic compounds”, Patent RU 5006023, 1991b.
26. Gladoun.G et al, “Catalysts for deep oxidation for deep hydrocarbon oxidation”, Patent RU 2043145, 1992.
27. Gladoun G, “self propagating high temperature synthesis of catalysts and carriers”, *International Journal of SHS* 3 (1), 1994, p.51.
28. Xanthopoulou G, “Oxide catalysts for pyrolysis of diesel fuel made by self propagating high temperature synthesis. Part.II: Fe-Cr oxide catalysts based on chromite concentrates”, *Appl.Catalysis A: general* 187, 1999, p.74
29. Xanthopoulou G, “Oxidative dehydromerization of methane using lead and samarium-based catalysts made by self propagating high temperature synthesis”, *Appl.Catalysis A general*, 1999.
30. Xanthopoulou G, “Oxidative Dehydromerization of Methane Using Manganese-based Catalysts made by Self propagating High temperature Combustion synthesis”, *WILEY-VCH, Weinheim* 2001, p.1025-1034.
31. Xanthopoulou G, “Oxide catalysts for pyrolysis of diesel fuel made by self propagating high temperature synthesis. Part. I: cobalt modified Mg-Al spinel catalysts”, *Appl.Catalysis A general* 182, 1999, p.285.
32. Kummer J.T, “Catalysis for automotive emission control”, *Energy Combustion Science* 6, 1980, p177-199.
33. Kummer J.T, “Use of noble metals in automobile exhaust catalysts”,

- J.Phys.Chem. 90, 1986, p.4747-4752.
34. Satterfield C.N, "Heterogeneous catalysis in industrial practise", 2<sup>nd</sup> edition Mc Graw Hill, New York , 1991.
  35. Hegedus, Summers L, Schlatter J, Baron K, "Poison resistant catalysts for the simultaneous control of hydrocarbon, carbon monoxide and nitrogen oxide emissions" J.Catalysis 56, 1979, p.56.
  36. Deng Y, Nevell G, Even R, Honeybourne C, Jones M, "Sulfur poisoning recovery and related phenomena over supported palladium, rhodium and iridium catalysts for methane oxidation", Appl.Catalysis A 101, 1993, p.61-62.
  37. Kang S.K, Moon S.H, You L.S, Ha Y.O, "The study of the characteristics of low temperature catalytic combustion and sulphur poisoning of noble metals" in proceedings of international Workshop on Catalytic Combustion, Tokyo 1994, p.10.
  38. Honglei L, Mingjun J, Weicheng P, Yong L, Wenxiang Z, Dazhen J, "Gold base catalysts for low temperature CO oxidation", Catalysts Communications 6, 2005, p.47-51
  39. Cotton F.A, Wilkinson G, "Advanced inorganic chemistry", 5<sup>nd</sup>. Ed. W.Ley-Interscience, New York, 1998, p.880.
  40. Shelef M, Otto K, Otto N.C, "Poisoning of automotive catalysts", adv.cat. 27, 1978, p.311-365.
  41. Shelef M, Graham G.W, "why rhodium in three way catalysts?", Catal. Rev. Sc. Eng. 36 (3) 1994, p.433-457.
  42. Bourane A, Derrouiche S, Bianchi D, "Impact of Pt dispersion on the elementary steps of CO oxidation by O<sub>2</sub> over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", Journal of Catalysis 228, 2004, p.288-297.
  43. Kawaguchi T, Sugimoto W, Murakami Y, Takasu Y, "Temperature dependence of the oxidation of carbon monoxide on carbon supported Pt, Ru, and PtRu", Electrochemistry Communication 6, 2004, p.480-483
  44. [47] Poppe J, Volkening S, Schaalk A, Schutz E, Janek J and Imbihl R, "Electrochemical promotion of catalytic CO oxidation on Pt/YSZ catalysts under low pressure conditions", Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 1999, p.5241-5249.
  45. Avgouropoulos G, Ioannides T, Papadopoulou C, Batista J, Hocavar S, Matralis H, "A comparative study of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen", Catalysis Today 75, 2002, p.157-162.
  46. Gottfried M, Christman K, "Oxidation of carbon monoxide over Au(110)-(1x2)", Surface Science 2004, 566, p.1112-1117.
  47. Liu W, Flytzani-Stefanopoulos M, "Transition metal-promoted oxidation catalysis by fluorite oxides: A study of CO oxidation over Cu-CeO<sub>2</sub>", The Chemical Engineering Journal 64, 1996, p.283-294.
  48. Martinez A, Fernandez M, Soria J, Conesa J, "Spectroscopic study of a Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts subjected to redox treatments in carbon monoxide and oxygen", Journal of

- Catalysis 182, 1999, p.366-367.
49. Dyakonov A.J, “Abatement of CO from relatively simple and complex mixtures. II. Oxidation on Pd-Cu/C catalysts”, Appl.Catalysis, Elsevier, 2003.
  50. Marino F, Descorme C, Duprez D, “Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen”, Appl. Cat. B: environmental 54, 2004, p.59-60
  51. Boudart M, Djega-Mariadasson, “Kinetics of heterogeneous catalytic reactions”, Princeton University Press 1984, p.157-163.
  52. Hightower J.W, “Catalysis”, Rice University, Houston Texas, 67, 1973, p.969-975
  53. Gates B.C, Wiley J, “Catalytic Chemistry”, Wiley, p.356-361.
  54. Stegenga S, Dekker N, Bijsterbosch, Moulijn J, “Alternatives to noble metal catalysts for automotive exhaust purification”, Catalysis Today 1993, p.273-287.
  55. Krylov O.V, “Catalysis by non metals”, translated by Delleo M.F, Happel J., Dembinski G., Weiss A., Academic Press 1970, p.168-174.
  56. Prokoppowich R, Silveston P, Hudgins R, Irish D, “oxidation of carbon monoxide over a copper (II) oxide catalyst”, React.Kinet.Lett, 1988, vol. 37, No 1, p.63-70.
  57. Dekker M, Klopper G, Blienk A, Kapteink F, Moulinj J, “Modelling Cu”, Chemical Engineering Science, 1995, p.4375-4390.
  58. Huang T, Lee K, Yang H, Dow W, “Effect of chromium addition on supported copper catalysts for carbon monoxide oxidation”, Appl. Cat. A: General 174 , 1998, p.199-20
  59. Thomas J.M, “Introduction to the principles of heterogeneous catalysis”, Academic Press New York 1984, p.367-375.
  60. Hertl W, Feranto R.J, “Journal of Catalysis” 29, 1973, p. 352.
  61. Rastogi R.P, Singh G, Dubey B, Shuckla C, “Journal of cCatalysis”, 1980, p.25.
  62. Boldyreva A.V, Mitrofanova R.P, Chufarov G, Parlykhin Y “Gorenija Vvzryna” 11, 1975, p.715.
  63. Boreskov G.K, “Advances in Catalysis and Relates Subjects”, vol.15, Acad.Press New York/London 1964, p.286.