

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**Παρασκευή πυρίμαχων μαζών από μίγματα ZrO_2 με μπεντονίτη και
προσδιορισμός των ιδιοτήτων τους.**

Διπλωματική Εργασία

Σάρρα Θ. Φλωράτου

Εξεταστική επιτροπή:

Γεώργιος Κωστάκης, Καθηγητής (επιβλέπων)

Ηλίας Σταμπολιάδης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Γεώργιος Αλεβίζος, Λέκτορας

Χανιά
Οκτώβριος, 2006

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα Εργαστήρια Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου, Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων, Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας καθώς και στο Εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Επίσης ένα μεγάλο μέρος των πειραμάτων διεξήχθη στο Ινστιτούτο Κεραμικών, Υάλου και Δομικών Υλικών του Πολυτεχνείου του Freiberg στη Γερμανία.

Ευχαριστίες εκφράζονται στο πρόσωπο του επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Γεώργιο Κωστάκη για την αμέριστη εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και ηθική συμπαράστασή του σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της επιτροπής κ. Ηλία Σταμπολιάδη και κ. Γεώργιο Αλεβίζο για την συνεργασία τους καθώς και τον Καθηγητή του Πολυτεχνείου του Freiberg κ. Χρήστο Ανεζίρη για την συνδρομή του στην εκπόνηση τούτης της εργασίας.

Ακόμη ευχαριστώ το επιστημονικό προσωπικό των Εργαστηρίων που με βοήθησαν ουσιαστικά και ιδιαίτερω τους κ.κ. Αντώνη Στρατάκη, Άννα Κρητικάκη και Jana Hubalkova, όπως επίσης τους κ.κ. Όλγα Παντελάκη, Ελένη Ρούσσου, Claudia Wenzel και Στέλιο Μαυριγιαννάκη.

Τέλος, ένα εγκάρδιο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την δυνατότητα που μου έδωσε να σπουδάσω καθώς και στον αληθινό φίλο και συνάδελφό μου Στράτο Θωμαΐδη για την στήριξή του από την πρώτη μέρα φοίτησής μας στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Στους γονείς μου

Περιεχόμενα

Πρόλογος	i
Περίληψη	vi
Abstract	vii
1. Εισαγωγή	1
1.1 Ζirkονία (ZrO_2)	1
1.1.1 Δομή του ZrO_2	2
1.1.2 Σταθεροποίηση της ζirkονίας	6
1.1.3 Μετατροπή μονοκλινούς ζirkονίας σε τετραγωνική	8
1.2 Μπεντονίτης	11
1.2.1 Γενικά	11
1.2.2 Δομή	11
1.2.3 Θερμική συμπεριφορά του μπεντονίτη	13
1.2.4 Επιλογή του μπεντονίτη ως πρόσθετο για την παρασκευή των κεραμικών μαζών	14
1.3 Μαγνησία (MgO)	15
1.4 Κυτταρίνη	16
1.5 Κεραμικά φίλτρα υγρών	17
2. Μεθοδολογία	
2.1 Παρασκευή δοκιμίων και φίλτρων	20
2.1.1 Σταθεροποίηση της ζirkονίας	20
2.1.2 Δοκίμια NSZ – μπεντονίτη	22
2.1.3 Εξώθηση φίλτρων NSZ – μπεντονίτη	23
2.1.4 Δοκίμια PSZ – μπεντονίτη	26
2.1.5 Εξώθηση φίλτρων PSZ – μπεντονίτη	27
2.2 Ξήρανση	28
2.2.1 Γενικά	28
2.2.2 Συρρίκνωση κατά την ξήρανση	30

2.3	Έψηση – Πυροσυσσωμάτωση	32
2.3.1	Γενικά	32
2.3.2	Έψηση δοκιμίων και φίλτρων NSZ – μπεντονίτη	33
2.3.3	Έψηση δοκιμίων και φίλτρων PSZ – μπεντονίτη	34
2.4	Προσδιορισμός του φαινόμενου πορώδους και της φαινόμενης πυκνότητας	36
2.4.1	Διαδικασία προσδιορισμού του πορώδους με την μέθοδο DIN EN 993 – 1	37
2.4.2	Διαδικασία προσδιορισμού του πορώδους με την μέθοδο της ποροσιμετρίας υδραργύρου	39
2.5	Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ	40
2.5.1	Γενικά	40
2.5.2	Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ για τα φίλτρα NSZ – μπεντονίτη	44
2.5.2.1	Συσκευή	44
2.5.2.2	Δοκίμια	45
2.5.3	Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ για τα δοκίμια PSZ – μπεντονίτη	45
2.5.3.1	Συσκευή	45
2.5.3.2	Δοκίμια	46
2.5.3.3	Διαδικασία	47
2.6	Περιθλασιμετρία ακτίνων – X (XRD)	47
2.7	Διαστολομετρία	51
2.8	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	53

3. Αποτελέσματα

3.1	Εξέταση των πρώτων υλών των πειραμάτων	54
3.1.1	Ζιρκονία (ZrO_2): Φυσικές και χημικές ιδιότητες	54
3.1.2	Μπεντονίτης	58
3.1.3	Μαγνησία	61
3.1.4	Κυτταρίνη	62
3.2	Ξήρανση	65
3.2.1	Δοκίμια και φίλτρα NSZ – μπεντονίτη	63
3.2.2	Δοκίμια και φίλτρα PSZ – μπεντονίτη	65
3.3	Πυροσυσσωμάτωση	67
3.3.1	Δοκίμια και φίλτρα NSZ – μπεντονίτη	67

3.3.2	Δοκίμια και φίλτρα PSZ – μπεντονίτη	71
3.4	Προσδιορισμός πορώδους	76
3.4.1	Προσδιορισμός πορώδους στα δοκίμια και στην μάζα των φίλτρων NSZ – μπεντονίτη	76
3.4.2	Προσδιορισμός πορώδους στα δοκίμια και στην μάζα των φίλτρων PSZ – μπεντονίτη	78
3.5	Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ	80
3.6	Περιθλασιμετρία ακτίνων – X (XRD)	82
3.7	Διαστολομετρία	85
3.8	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	88
4.	Συζήτηση των αποτελεσμάτων	91
5.	Συμπεράσματα	94
	Βιβλιογραφία	95
	Παράρτημα	97

Περίληψη

Η εργασία αυτή αποτελεί μια προσπάθεια για την δημιουργία κεραμικών μαζών, οι οποίες να μπορούν να χρησιμεύσουν για την παραγωγή πυρίμαχων φίλτρων κατάλληλων για χρήση στη χύτευση του χάλυβα για τον καθαρισμό του τελευταίου.

Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν μάζες διαφόρων αναλογιών ζirkονίας – μπεντονίτη . Η ζirkονία που χρησιμοποιήθηκε ήταν δύο ειδών: α) μη σταθεροποιημένη και β) μερικώς σταθεροποιημένη. Από μια σειρά αρχικών μαζών διαφόρων αναλογιών ζirkονίας – μπεντονίτη παρασκευάστηκαν δοκίμια μετά από ανάμιξη με νερό και τοποθέτηση των μαζών σε μήτρες. Μετά από ξήρανση τα δοκίμια ψήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες, μεταξύ 1000 και 1600 °C. Στα ψημένα αυτά δοκίμια εξετάσθηκε το πορώδες, η ορυκτολογική σύσταση και η διαστολή έως τους 1170 °C. Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών επελέγησαν οι μάζες εκείνες που παρουσίαζαν τις καλύτερες ιδιότητες για την παραγωγή των πυρίμαχων φίλτρων. Στη συνέχεια από τις επιλεγμένες αυτές μάζες παρασκευάσθηκαν μέσω της εξώθησης δοκίμια σπαγγετοειδών συσσωματωμάτων, στα οποία μετά από ξήρανση και έψηση σε διάφορες θερμοκρασίες από 1000 έως 1600 °C εξετάσθηκε το πορώδες, η αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ, η ορυκτολογική σύσταση και η μικροδομή των δοκιμίων.

Από τα παραπάνω προέκυψε ότι οι μάζες της αναλογίας 97% ZrO_2 – 3% μπεντονίτη, στην περίπτωση της μη σταθεροποιημένης ζirkονίας, και ότι οι μάζες της αναλογίας 90% ZrO_2 – 10% μπεντονίτη στην περίπτωση της μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας είναι κατάλληλες για την παραγωγή πυρίμαχων κεραμικών φίλτρων για τον καθαρισμό του χάλυβα κατά τη χύτευση.

Abstract

The present report is an effort which aims to the creation of ceramic masses, which could be useful at the production of refractory filters, working as restrainers for impurities and undesirable oxides in steel casting.

For this purpose there were used masses of various ratios of zirconia – bentonite.

The zirconia that was used was of two different kinds: a) non stabilized and b) partially stabilized. Samples were made from a rank of primitive masses of various ratios of zirconia – bentonite, mixed with water and then molded. The samples were dried and fired at various sintering temperatures between 1000 and 1600 °C. At the sintered samples there was a determination of the porosity, the mineralogical texture and the dilatation until the temperature of 1170 °C.

Based on the results of the previous measurements the masses that appeared to have the best qualities were selected in order to produce the refractory filters.

Then, from the chosen masses there were produced, through extrusion, pieces of spaghetti filters which were dried and fired at various temperatures between 1000 and 1600 °C. After that, the filters were examined for their porosity, cold crushing resistance, mineralogical texture and microstructure.

From the above it was concluded that the masses of the ratio 97% ZrO_2 – 3% bentonite, made by non stabilized zirconia, and the masses of the ratio 90% ZrO_2 – 10% bentonite made by partially stabilized zirconia, are probably more appropriate for the production of refractory filters as restrainers of impurities in steel casting.

1. Εισαγωγή

Ο σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι να διερευνηθεί η δυνατότητα παρασκευής πυρίμαχων μαζών από ZrO_2 και μπεντονίτη, για την παραγωγή πυρίμαχων φίλτρων κατάλληλων για χρήση στην διαδικασία χύτευσης του χάλυβα. Το οξειδίο του ζirkονίου (ZrO_2), λόγω των υψηλών αντοχών που παρουσιάζει σε υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιείται, μεταξύ άλλων για την παραγωγή κεραμικών φίλτρων για το φιλτράρισμα μετάλλων κατά την χύτευσή τους.

Ως πρώτη ύλη εκτός του ZrO_2 και τον μπεντονίτη χρησιμοποιήθηκε MgO για την σταθεροποίηση της ζirkονίας, ενώ για την παρασκευή ενός μέρους των δοκιμών που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκε κυτταρίνη.

Η χρήση των κεραμικών φίλτρων έχει καθιερωθεί προκειμένου τα τήγματα των μετάλλων να καθαρίζονται από τυχόν προσμίξεις έτσι ώστε να παράγονται καθαρά και υψηλής ποιότητας φύλλα μετάλλων ώστε παράλληλα να εξοικονομείται ενέργεια. Με τον τρόπο αυτό δεν αποσύρονται παρτίδες προϊόντων λόγω ατελειών που οφείλονται σε ακαθαρσίες, δεν υποβάλλονται για ανάτηξη αλλά οδηγούνται προς επεξεργασία και διοχέτευση στην αγορά.

1.1 Ζirkονία (ZrO_2)

Το οξειδίο του ζirkονίου απαντάται στη φύση υπό τη μορφή του ορυκτού μπαντελλείτη ο οποίος μπορεί να περιέχει και άφνιο (Hf) ή ουράνιο (U) σε πολύ μικρά ποσοστά (έως 1% HfO_2 και ως 3% U_3O_8), (Schroecke H., Weiner K.L., 1981).

Πρώτη φορά το ορυκτό ZrO_2 εξορύχθηκε στην Βραζιλία (Sao Paulo, Minas Gereas) και αναφέρεται στο οξειδίο το οποίο παρουσιάζει ιδιόμορφους κρυστάλλους, ινώδη ή στηλοειδή μορφή και είναι γνωστό ως Μπραζιλίτης. Σήμερα τα μεγαλύτερα κοιτάσματα εντοπίζονται στη Νότια Αφρική (Palabora) όπου το ορυκτό ZrO_2 ευρίσκεται σε αποθέματα χιλιάδων τόνων ως παραπροϊόν στις συγκεντρώσεις ορυκτών του χαλκού (Cu) και ουρανίου (U). Το ορυκτό ZrO_2 της Νοτίου Αφρικής μπορεί να παραχθεί σχεδόν ελεύθερο από οξειδίο του

πυριτίου (SiO_2) και με την κατάλληλη επεξεργασία να δώσει πρώτη ύλη περιεκτικότητας 96-99% ZrO_2 .

Η ζirkονία μπορεί εκτός του ZrO_2 να περιέχει και άλλες προσμίξεις και αποτελεί πηγή χημικών ενώσεων βασισμένων στο ζirkόνιο, η παραγωγή των οποίων εξαρτάται άμεσα από την καθαρότητα της ζirkονίας ως πρώτη ύλη. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται η χημική σύσταση ζirkονίας διαφόρων προελεύσεων (Stevens R., 1986) .

Πίνακας 1: Πρώτες ύλες για την παραγωγή ζirkονίου και ζirkονίας.
(Πηγή: Introduction to zirconia, R.Stevens, Magnesium Elektron Ltd.)

Χημική ανάλυση	Ζirkόνιο Αυστραλίας	Foskor N. Αφρικής	Μπαντελλείτης Foskor (καθαρό)
ZrO_2 (%)	66,90	96,00	>99,00
SiO_2 (%)	32,60	1,5	<0,5
TiO_2 (%)	0,12	1,0	<0,3
Fe_2O_3 (%)	0,04	1,0	<0,05
Al_2O_3 (%)	0,43	-	-
Ασβεστίτης (%)	Ίχνη	-	-
MgO (%)	0,03	-	-
P_2O_5 (%)	0,007	0,20	<0,03

1.1.1 Δομή του ZrO_2

Το ZrO_2 κρυσταλλώνεται σε τρία κρυσταλλογραφικά συστήματα : στην μονοκλινή, στην τετραγωνική και στην κυβική φάση, αν και έχει βρεθεί ότι κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης κρυσταλλώνεται και στην ορθορομβική.

Η μονοκλινής φάση είναι σταθερή μέχρι την θερμοκρασία των 1170 °C, στην θερμοκρασία μεταξύ 1170 °C και 2370 °C κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα ενώ από τους 2680 °C και άνω απαντάται στην κυβική δομή.

Για την εύρεση των φάσεων ποιοτικά και ποσοτικά χρησιμοποιείται η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD) στην οποία όμως πρέπει να δοθεί η δέουσα προσοχή καθώς πολύ συχνά οι κορυφές μεταξύ τετραγωνικής και κυβικής φάσης αλληλεπικαλύπτονται. Το πρόβλημα λύνεται εξετάζοντας με το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ τα ίχνη σε μεγαλύτερες γωνίες ($2\theta=74-76^\circ$) όπου η χαμηλή ένταση των ανακλάσεων καθιστά την μεν ποσοτική ανάλυση δύσκολη, όμως την ποιοτική πιο εφικτή (Stevens R., 1986).

Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και φυσικές ιδιότητες των διαφόρων μορφών του καθαρού ZrO_2 παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

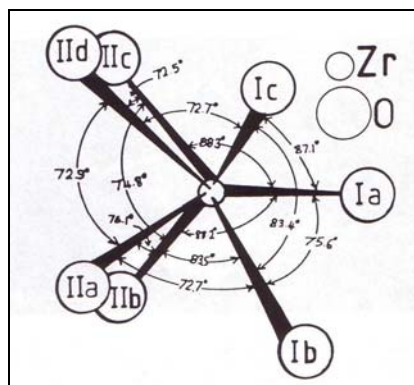
Πίνακας 2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και φυσικές ιδιότητες του καθαρού ZrO₂. (Πηγή: Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Vol 7, The MIT Press, 1986, p 5130).

Θερμοκρασία μετασχηματισμού	
Μονοκλινής προς τετραγωνική	1273 – 1473 °C
Τετραγωνική προς κυβική	2643 °C
Κυβική προς τηγμένο ZrO ₂	2953 °C
Σταθερές πλέγματος μονοκλινούς ZrO₂	
a	5.1454Å
b	5.2075Å
c	5.3107Å
β	99°14'
Σταθερές πλέγματος τετραγωνική ZrO₂	
a	3.64Å
c	5.27Å
Σταθερές πλέγματος κυβική ZrO₂	
a	5.065Å
Πυκνότητα (gr/cm³)	
Μονοκλινής	5.68
Τετραγωνική	6.10
Συντελεστής θερμικής διαστολής, 10⁻⁶/K	
Μονοκλινής	7
Τετραγωνική	12
Θερμότητα σχηματισμού (kJ/mol): -1096.73	
Σημείο βρασμού, K: 4548	
Θερμική αγωγιμότητα, (W/mK)	
Στους 100°C	1.675
Στους 1300°C	2.094
Σκληρότητα κατά Mohs: 6.5	
Δείκτης διάθλασης: 2.15	

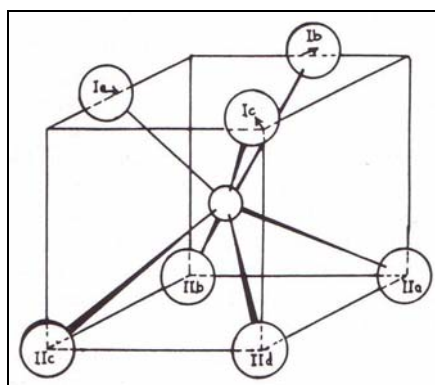
Μπαντελλείτης

Το ZrO_2 με την μορφή που εμφανίζεται στην φύση (μπαντελλείτης) βρίσκεται στην μονοκλινή φάση. Το μικρό ποσοστό Hf ή U που μπορεί να περιέχει δεν επιδρά ουσιαστικά στην κρυσταλλική δομή του μπαντελλείτη.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα του μονοκλινούς ZrO_2 , κάθε Zr^{4+} περιβάλλεται από 7 ιόντα οξυγόνου (Εικόνες 1,2). Οι γωνίες που σχηματίζουν τα ιόντα του οξυγόνου με το ιόν του ζirkονίου αποκλίνουν από τις γωνίες που απαντώνται στην τετραεδρική σύνταξη ενώ τα ιόντα του οξυγόνου ευρίσκονται σε δύο ειδών αποστάσεις (περίπου 2,07 Å και 2,21 Å) από το Zr^{4+} (Stevens R., 1986).



Εικόνα 1: Προσανατολισμός των ιόντων οξυγόνου στο συντακτικό πολύεδρο του ZrO_7 .



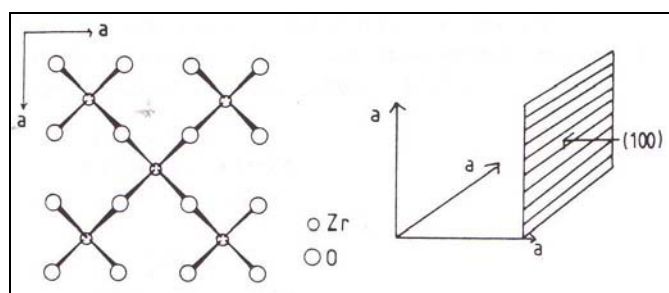
Εικόνα 2: Ιδανικό συντακτικό πολύεδρο του ZrO_7 που δείχνει τις αποστάσεις των ιόντων του οξυγόνου (O_I και O_{II}) από το Zr^{4+} ($Zr-O_I=2,07 \text{ \AA}$ και $Zr-O_{II}=2,21 \text{ \AA}$).

Τετραγωνικό ZrO₂

Στο τετραγωνικό ZrO₂ το ιόν του Zr⁴⁺ έχει αριθμό σύνταξης 8, όπου τέσσερα από τα ιόντα οξυγόνου βρίσκονται σε απόσταση 2·065 Å και τα υπόλοιπα τέσσερα σε απόσταση 2·455 Å με τη μορφή επιμηκυμένου τετραέδρου (Stevens R., 1986).

Κυβικό ZrO₂

Η κυβική φάση του ZrO₂ είναι σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες και έχει τη δομή του ολοεδρικά κεντρωμένου του τύπου CaF₂, όπου κάθε ιόν του Zr⁴⁺ έχει αριθμό σύνταξης 8 με τα ιόντα οξυγόνου να διατάσσονται σε δύο όμοια τετράεδρα (Εικόνα 3),(Stevens R., 1986).



Εικόνα 3: Προβολή στο επίπεδο (110) στρώσης ομάδων ZrO₈ στην δομή του κυβικού ZrO₂.

1.1.2 Σταθεροποίηση της ζirkονίας

Εκείνο που έχει μεγάλη σημασία σε σχέση με την μετατροπή της τετραγωνικής σε μονοκλινή ζirkονία, είναι η μεταβολή του όγκου που στην μονοκλινή φάση είναι πολύ μεγαλύτερη (αύξηση 3-5%). Η μεταβολή αυτή είναι αρκετή για την υπέρβαση των ορίων ελαστικότητας και θραύσης ακόμη και σε σχετικά μικρούς κόκκους μπαντελλείτη, πράγμα που συνεπάγεται τη θραύση. Ως συνέπεια αυτού είναι να μην είναι δυνατή η κατασκευή μεγάλων συστατικών από καθαρή ζirkονία λόγω της αυθόρμητης αστοχίας κατά την ψύξη.

Ωστόσο, η διαστολή του όγκου κατά την μετατροπή από τετραγωνική στην μονοκλινή φάση μπορεί να αποβεί σε όφελος, ώστε να βελτιώσει την σκληρότητα και την αντοχή των κεραμικών (Stevens R., 1986).

Η προσθήκη κυβικών σταθεροποιητών οξειδίων MgO , CaO και Y_2O_3 επιτρέπει την σταθεροποίηση της κυβικής ζirkονίας από θερμοκρασία δωματίου έως το σημείο τήξης. Τούτο λοιπόν αποτρέπει την επιβλαβή διαστολή του όγκου που λαμβάνει χώρα κατά την μετατροπή από την τετραγωνική στην μονοκλινή μορφή.

Είναι φανερό ότι αμφότερα η διαλυτότητα του διαλυμένου ιόντος στο στερεό διάλυμα μαζί με μία κατάλληλη ιοντική ακτίνα του ιόντος είναι αναγκαίες προϋποθέσεις για να αναπτυχθεί η τετραγωνική και η κυβική φάση. Υπάρχουν πολλά ιόντα που πληρούν τα κριτήρια της ιοντικής ακτίνας, αλλά λόγω άλλων συνθηκών όπως έλλειψη διαλυτότητας στη στερεά κατάσταση, υψηλή πίεση ατμών κ.α., το εύρος των στοιχείων αυτών εμφανίζεται να περιορίζεται στις σπάνιες γαίες. Η χρήση του Y_2O_3 ενδείκνυται τόσο, όσο και του δημήτριου σε ποσοστό 8% κατά mol, αφού αυτό είναι και το μέγιστο ποσοστό το οποίο μπορεί να διαλυθεί στο πλέγμα της ζirkονίας.

Όταν προστίθεται ποσοστό υπτρίας 3-8% κατά mol προκύπτει η μερικά σταθεροποιημένη ζirkονία (partially stabilized zirconia, PSZ) στην δομή της οποίας παρατηρείται η συνύπαρξη των τριών φάσεων (μονοκλινής – τετραγωνικής – κυβική ζirkονία). Οι παρούσες φάσεις, η ποσότητα τους, μέγεθος και διασπορά, έχουν μια προφανή επίδραση σε ένα μεγάλο εύρος στις ιδιότητες των μαζών που θα προκύψουν από την ζirkονία.

Πιο συγκεκριμένα με προσθήκη περισσότερο του 8% κατά mol υπτρίας στη ζirkονία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επιτυγχάνει κανείς την πλήρη σταθεροποίηση της ζirkονίας στην κυβική φάση (fully stabilized zirconia, FSZ) η οποία και χρησιμοποιείται κυρίως για την ιοντική αγωγιμότητα της σε ηλεκτρονικές εφαρμογές (Τσετσέκου Α., 2005).

Η ύπαρξη της κυβικής φάση παρεμποδίζει τον ολικό μετασχηματισμό της μονοκλινούς σε τετραγωνική φάση και έτσι η υφιστάμενη ελαστική παραμόρφωση αντισταθμίζει την μεταβολή στον όγκο λόγω του μετασχηματισμού. Η μερικά σταθεροποιημένη ζirkονία χαρακτηρίζεται από χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (αμετάβλητη με τη θερμοκρασία) και υψηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

Με προσθήκη χαμηλού ποσοστού Y_2O_3 (μικρότερο του 3% κατά mol) προκύπτει η τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζirkονία λεπτόκοκκης μικροδομής ($<1\mu m$) (tetragonal zirconia polycrystals, TZP).

Τόσο η τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζirkονία TZP όσο και η μερικά σταθεροποιημένη ζirkονία PSZ παρουσιάζουν πολύ καλή μηχανική αντοχή.

Βέβαια, οι οικονομικοί παράγοντες επιβάλλουν ότι εφόσον οι σπάνιες γαίες προστιθέμενες ανεβάζουν το κόστος παραγωγής των κεραμικών, η μαζική παραγωγή πρέπει να βασίζεται στην προσθήκη των λιγότερο ακριβών MgO και CaO ως σταθεροποιητές (Τσετσέκου Α., 2005).

1.1.3 Μετατροπή μονοκλινούς ζirkονίας σε τετραγωνική

Κατά τον μετασχηματισμό κονιών ζirkονίας παρατηρείται μια θερμική υστέρηση μεταξύ των κύκλων ψύξης και θέρμανσης. Ο ρυθμός μετασχηματισμού παρομοιάστηκε με αυτόν του σχηματισμού του μαρτενσίτη που αναπτύσσεται κατά την απότομη ψύξη του χάλυβα. Επακόλουθο ήταν να δειχθεί ότι η μετατροπή εξαρτάται από το μέγεθος των τεμαχιδίων, η λεπτόκοκκη κονία ZrO_2 μετατρέπεται ευκολότερα σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι η χονδρόκοκκη (Stevens R., 1986).

Σε μελέτες που έχουν γίνει (Garvie), χρησιμοποιήθηκαν καθαροί, φυσικοί μονοκρύσταλλοι ZrO_2 και εξήχθη το συμπέρασμα ότι η μετατροπή μονοκλινούς σε τετραγωνική ζirkονία είναι μια θερμοδυναμικά αντιστρεπτή διαδικασία που πραγματοποιείται στη θερμοκρασία των 1174 ± 6 °C. Επιπλέον συμπεραίνεται, βάσει της θερμοδυναμικής, μια ενδογενής επίδραση του μεγέθους που οφείλεται στην αντίστροφη σχέση μεταξύ κρυσταλλικού μεγέθους και της θερμοκρασίας.

Η Κρυσταλλογραφία της αντίδρασης έχει μελετηθεί εξονυχιστικά από τους Bansal και Heuer οι οποίοι χρησιμοποίησαν τεχνικές οπτικού μικροσκοπίου και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στην εξέταση μονοκρυστάλλων ζirkονίας. Δύο συνδυασμοί προσανατολισμού έχουν βρεθεί ότι υπάρχουν πάνω και κάτω από τους 1000 °C, εκάστοτε :

$$T > 1000^{\circ}\text{C}$$

$$(100)_m // \sim (100)_t$$

$$[010]_m // [001]_t$$

$$T < 1000^{\circ}\text{C}$$

$$(100)_m // \sim (100)_t$$

$$[001]_m // \sim [001]_t$$

Η μαρτενσιτική φύση της διαδικασίας απεικονίζεται πολύ καλά από την εξέταση λεππών ελασμάτων από ZrO_2 χρησιμοποιώντας T.E.M. .

Ένας κρύσταλλος που υποβάλλεται σε μαρτενσιτική μετατροπή υποβάλλεται σε θλίψη, η οποία μπορεί να προκαλέσει μία επίπεδη επιφάνεια είτε εσωτερικά είτε εξωτερικά, έτσι ώστε να γίνει οδοντωτή.

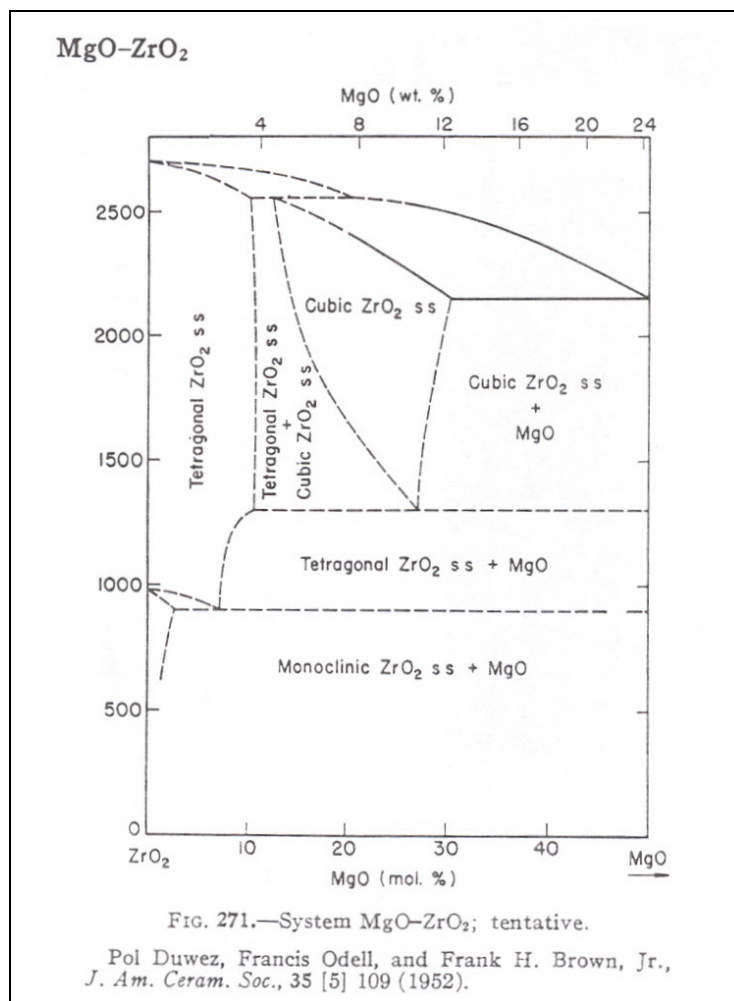
Εάν ο κρύσταλλος περιορισθεί από το να υποβληθεί σε μαρτενσιτική μετατροπή από τον περιορισμό που επιβάλλεται από τη μήτρα, μπορεί να θεωρηθεί σαν μια μεταβλητή κατάσταση.

Αν ο ελαστικός περιορισμός μπορεί να εξαλειφθεί, όπως η περιοχή μπροστά από την άκρη μιας διαδιδόμενης ρωγμής, τότε ο κρύσταλλος μπορεί να σχηματιστεί, η αντοχή σε θλίψη που αναπτύσσεται μπορεί να αντισταθεί στο να επεκταθεί η ρωγμή, και αυτό είναι το φαινόμενο το οποίο χρησιμοποιείται σε όφελος κατά την σκλήρυνση στη διάρκεια της μετατροπής.

Η Κρυσταλλογραφία της μετατροπής του μαρτενσίτη από τετραγωνική σε μονοκλινή έχει αναλυθεί με λεπτομέρεια από τους Kriven et al., η ανάλυση βασίστηκε σε ένα γεωμετρικό μοντέλο που χρησιμοποιεί κρυσταλλικό πλέγμα σταθερής θλιπτικής παραμόρφωσης και πανομοιότυπα συστήματα για τις τρεις αναφερόμενες κρυσταλλικές δομές αντιστοίχως. Είναι φανερό ότι τούτο επιδρά στις δυνάμεις του σχήματος με ένα εύρος 5-17%. Οι Kelly και Ball εφαρμόζοντας την φαινομενολογική θεωρία του μαρτενσίτη στην μετατροπή κατέληξαν ότι για τα υπό παρακολούθηση $(100)_m$ ή $(001)_m$, η ανταλλαγή δεν μπορεί να οδηγήσει σε ολοκληρωτική αλλαγή σχήματος, που μπορεί να αντιστοιχεί σε μία σταθερή επίπεδη δύναμη αν η κρυσταλλική δομή παραμορφωθεί. Συμπέραναν ότι για παρακείμενα ζεύγη, με επίπεδα σε επαφή κοντά σε συνηθισμένα επίπεδα, οι θλιπτικές τάσεις σε παρακείμενες πλευρές εξουδετερώνονται, ελαχιστοποιώντας

μεγάλο εύρος τάσεων, και ότι η συνολική αλλαγή σχήματος γίνεται σε μία σειρά με ζεύγη επιπέδων από μία σχεδόν επίπεδη τάση (Stevens R., 1986).

Οι φάσεις που σχηματίζονται σε κάθε θερμοκρασία μεταξύ του ZrO_2 και του MgO παρουσιάζονται στο διάγραμμα φάσεων του συστήματος (Εικόνα 8). Στην θερμοκρασία των $1000\text{ }^\circ\text{C}$ και άνω, και για ποσοστό 3,5% MgO , όπως φαίνεται στο διάγραμμα σχηματίζεται τετραγωνική ζιρκονία. (Levin M. Ernest, Robbin R. Carl and Mc Murdie F. Howard, 1964).



Εικόνα 8: Διάγραμμα φάσεων $ZrO_2 - MgO$.

Πηγή: Levin M. Ernest, Robbin R. Carl and McMurdie F. Howard, 1964

1.2 Μπεντονίτης

1.2.1 Γενικά

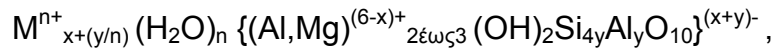
Το κυριότερο αργιλικό ορυκτό στον μπεντονίτη είναι ο μοντμοριλλονίτης. Ο όρος σμεκτίτης αποτελεί όνομα ομάδας ορυκτών, ενώ ο όρος μοντμοριλλονίτης είναι όνομα ενός από τα μέλη της ομάδος. Στους μπεντονίτες απαντούν επίσης ο σαπωνίτης (μαγνησιούχος σμεκτίτης) και ο εκτορίτης (μαγνήσιο-λιθιούχος σμεκτίτης). Οι σμεκτίτες αποτελούνται από δύο επίπεδα πλέγματα τετραέδρων διοξειδίου του πυριτίου που συνδέονται με ένα επίπεδο πλέγμα οκταέδρων. Τα μέλη της ομάδας του σμεκτίτη διαφέρουν μεταξύ τους λόγω υποκαταστάσεων πυριτίου από αργίλιο σε τετραεδρικές θέσεις και των κατιόντων σε οκταεδρικές θέσεις. Για να υπάρξει ηλεκτρική ουδετερότητα προσροφώνται ιόντα στην επιφάνεια του ορυκτού και προκαλούν περαιτέρω διαφορές στην σύσταση των σμεκτιτών. Ανταλλάξιμα κατιόντα του μπεντονίτη είναι το νάτριο, το ασβέστιο, το κάλιο, το μαγνήσιο, το λίθιο, και το υδρογόνο. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των περισσότερων μπεντονιτών κυμαίνεται από 60 έως 150 χιλιοστο-ισοδύναμα ανά 100 γραμμάρια.

Το νερό ή άλλα πολικά μόρια μπορούν να εισέλθουν ανάμεσα στα δομικά επίπεδα των αργιλικών ορυκτών, προκαλώντας μονοδιάστατη διόγκωση του πλέγματος. Αυτή η διόγκωση, και η αναστροφή της με θέρμανση, μπορεί να μελετηθεί με ακτινοσκοπικές μεθόδους (X-Ray Diffraction) και εφαρμόζεται στην μελέτη του σμεκτίτη και στην διάκριση των μελών αυτής της ομάδας από άλλα αργιλικά ορυκτά (Κατερινόπουλος Α. – Σταματάκη Μ., 1995).

1.2.2 Δομή

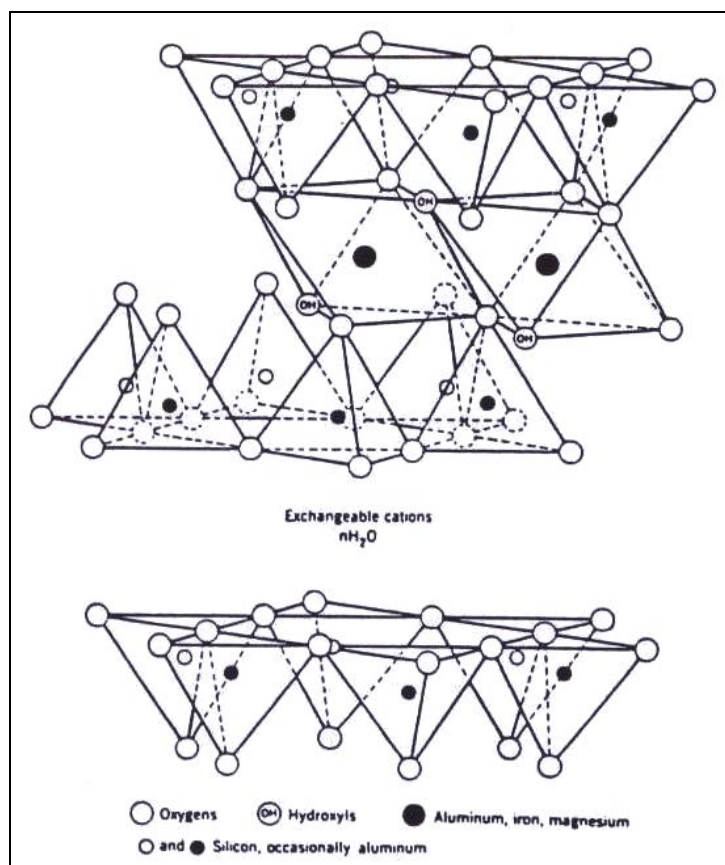
Τα ορυκτά της ομάδας του μοντμοριλλονίτη ανήκουν στο μονοκλινές σύστημα και η δομή τους περιγράφεται με βάση την δομή των φυλλοπυριτικών ορυκτών 3 στρώσεων. Η δομή αυτή δημιουργείται από στρώσεις δομικών μονάδων – δύο επίπεδων διατάξεων τετραέδρων και μίας οκταέδρων – οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ των με ενδιάμεσα κατιόντα και μόρια H_2O (Εικόνα 4).

Ο γενικός χημικός τύπος του μοντμοριλλονίτη έχει τη μορφή :



όπου M = ενδιάμεσο κατιόν.

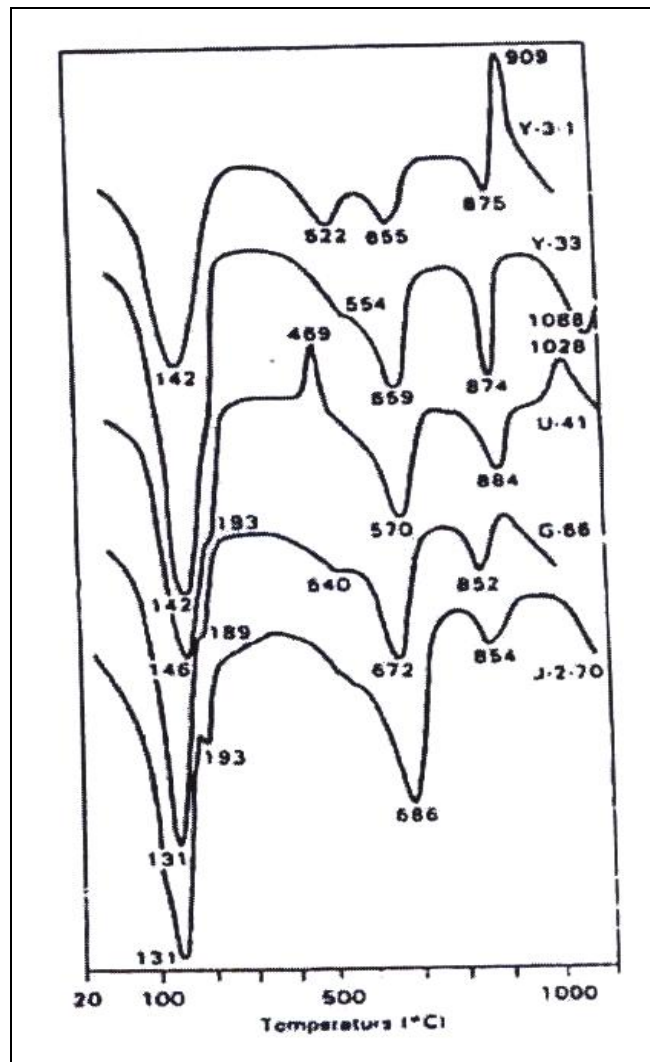
Οι μοντμοριλλονίτες με $(x+y) \approx 0,3$ είναι συνήθως τα κύρια ορυκτά των μπεντονιτών. Τόσο στις οκταεδρικές, όσο και στις τετραεδρικές θέσεις είναι δυνατή η αντικατάσταση του Al^{3+} και του Si^{4+} . Το Al^{3+} των οκταεδρικών θέσεων αντικαθίσταται με Mg^{2+} , Fe^{2+} και Fe^{3+} , ενώ το Si^{4+} των τετραεδρικών θέσεων με Al^{3+} (έως 15%). Δυνάμεις δεσμού που παραμένουν ελεύθερες από την αντικατάσταση ιόντων διαφορετικού σθένους κορέγγνυνται μόνο εν μέρει μέσα στις στρώσεις. Μεταξύ των στρώσεων μπαίνουν τα μόρια H_2O και τα μονοσθενή ή δισθενή κατιόντα, τα οποία αντισταθμίζουν τις ελεύθερες αυτές δυνάμεις δεσμού και καθιστούν δυνατή την συνοχή μεταξύ των στρώσεων. Ανάλογα με την ποσότητα των μορίων H_2O που βρίσκονται μεταξύ των πακέτων των τριών στρώσεων (2 τετραεδρικές και 1 οκταεδρική), η δομή του μοντμοριλλονίτη διογκούται προς την κατεύθυνση του κρυσταλλογραφικού άξονα c, έτσι ώστε να είναι δυνατή η αύξηση της αποστάσεως μεταξύ δύο πακέτων έως σχεδόν το τριπλάσιο. Σε αυτή την ιδιότητα οφείλεται κατά μεγάλο μέρος η πλαστικότητα των πρώτων υλών του μοντμοριλλονίτη. Μία ανάλογη ξήρανση, δηλαδή απομάκρυνση των μορίων του H_2O που βρίσκονται μεταξύ των πακέτων προκαλεί συρρίκνωση κατά την κατεύθυνση c. Τα μονοσθενή (αλκάλια) και δισθενή (αλκαλικές γαίες) ιόντα που, μέσα στα στρώματα των μορίων του H_2O , αντισταθμίζουν τα ελεύθερα φορτία των πυριτικών στρώσεων, δεν κατέχουν συγκεκριμένες θέσεις στη δομή και μπορούν να ανταλλάγουν εύκολα (Κωστάκης, 2001), (Brindley G.W., Brown G., 1980).



Εικόνα 4: Κρυσταλλική δομή του μοντμοριλλονίτη.

1.2.3 Θερμική συμπεριφορά του μπεντονίτη

Οι σμηκτίτες, που είναι το κύριο συστατικό του μπεντονίτη παρουσιάζουν κατά την θέρμανση μια σειρά θερμικών μεταβολών (Εικόνα 5). Αποδίδουν μεταξύ των 100 °C και των 200 °C το νερό που βρίσκεται μεταξύ των στρώσεων. Μεταξύ 550 °C και 800 °C αποχωρίζονται από την δομή οι ρίζες OH^- . Πάνω από τους 800 °C η δομή καταστρέφεται και σχηματίζεται σπινέλλιος, χαλαζίας και κατά περίπτωση $\gamma-Fe_2O_3$. Στους 1000 °C αρχίζει να δημιουργείται υαλώδης φάση, η περιεκτικότητα σε σπινέλλιο αυξάνεται, ενώ ο χαλαζίας αρχίζει να μετατρέπεται σε χριστοβαλλίτη. Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (γύρω στους 1300 °C) σχηματίζεται τέλος ένα γυαλί και αρχίζει ο σχηματισμός μουλλίτη. Σε σμηκτίτες πλούσιους σε Mg δημιουργείται από τους περίπου 850 °C, εκτός από σπινέλλιο, ενσταντίτης ($Mg_2[Si_2O_6]$) αντί του μουλλίτη (Κωστάκης, 2003).



Εικόνα 5: Διάγραμμα DTA του μπεντονίτη.

1.2.4 Επιλογή του μπεντονίτη ως πρόσθετο για την παρασκευή των κεραμικών μαζών

Η επιλογή του μπεντονίτη ως συστατικό στην κεραμική μάζα δεν είναι τυχαία. Συνεκτιμώντας όλες τις ανωτέρω περιγραφείσες ιδιότητες του μπεντονίτη και μετά από τα αποτελέσματα των εργαστηριακών δοκιμών τα οποία παρατίθενται στη συνέχεια της εργασίας εκτιμάται ότι ο μπεντονίτης θα μπορούσε να αποτελεί ένα χρήσιμο πρόσθετο στην κεραμική μάζα για τους εξής λόγους:

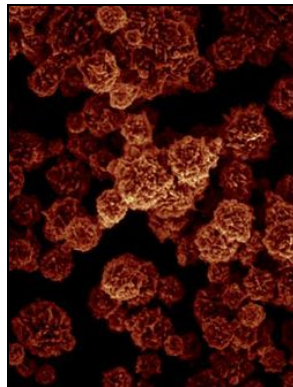
- ✓ Προσδίδει πλαστικότητα στη μάζα.
- ✓ Λόγω της τήξεως του μπεντονίτη έχουμε μείωση του πορώδους, λιγότερους πόρους, μάζα πιο συμπαγής και ανθεκτική.

- ✓ Λειτουργεί ως συλλίπασμα στη μάζα λόγω του Na^+ που περιέχει στη δομή του, δηλαδή βοηθά στο να μειωθεί το ύψος της θερμοκρασίας στο οποίο θα τελεστεί η πυροσυσσωμάτωση.
- ✓ Δεν μπορεί να αποκλεισθεί το ενδεχόμενο ότι κάποιο από τα συστατικά του μπεντονίτη (πχ CaO ή MgO) θα μπορούσε να έχει θετικές επιπτώσεις στην σταθεροποίηση της ζιρκονίας.

1.3 Μαγνησία (MgO)

Η μαγνησία προέρχεται συνήθως από κατεργασία από του μαγνησίτη ο οποίος κρυσταλώνεται στο τριγωνικό σύστημα και συνήθως είναι μικροκρυσταλλική (<50 μm) ενώ δύναται να περιέχει (εξαρτάται από το κοίτασμα) προσμίξεις Fe_2O_3 ή SiO_2 από τον μαγνησίτη πράγμα που μειώνει την αντιδραστικότητα κατά την πυροσυσσωμάτωση του MgO (Κωστάκης Γ., 2001).

Στην Εικόνα 6 απεικονίζεται η μορφή των κρυστάλλων από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).



Εικόνα 6: Κυβική εδροκεντρωμένη δομή του MgO .

Πηγή: www.wikipedia.org

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες της μαγνησίας.

Πίνακας 3: Φυσικές ιδιότητες του MgO.

(Πηγή: www.wikipedia.org)

Μοριακό βάρος	40,3044 g/mol
Σημείο τήξης	3073 K (2800 °C)
Σημείο βρασμού	3873 K (3600 °C)
Πυκνότητα	3,58 kg/dm ³
Κρυσταλλική δομή	Κυβική εδροκεντρωμένη
Διαλυτότητα	0,00062 g σε 100 g νερού
Θερμική αγωγιμότητα	42 W m ⁻¹ K ⁻¹ στους 0 °C
Σταθερά θερμικής διαστολής	10,8 x 10 ⁻⁶ /K στους 0 °C
Ειδική θερμοχωρητικότητα	877 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Διηλεκτρική σταθερά	9,65 στο 1 MHz

1.4 Κυτταρίνη

Σε αρκετές περιπτώσεις εξώθησης προηγμένων κεραμικών κόνεων, οι κόνεις δεν έχουν πλαστικά χαρακτηριστικά αλλά και η προσθήκη αργίλου για επίτευξη πλαστικότητας κρίνεται ανεπιθύμητη. Το άψητο σώμα τότε δεν μπορεί να διατηρήσει το επιθυμητό σχήμα ή να αποκτήσει την επαρκή αντοχή. Έτσι τα κεραμικά μίγματα συμπληρώνονται με συνδέτες οι οποίοι καίγονται σε θερμοκρασίες 300-500 °C, έτσι ώστε να μην επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα. Οι συνδέτες έχουν ισχυρή επίδραση στις ιδιότητες του κόκκου, όπως η πυκνότητα του κυρίως όγκου, η ρεολογική συμπεριφορά και η συμπεριφορά κατά την συμπίεση. Ο όγκος που καταλαμβάνει η φάση του συνδέτη στη μάζα προκαλεί διαχωρισμό των σωματιδίων της κεραμικής σκόνης, οδηγώντας έτσι στην παρατηρούμενη μείωση πυκνότητας με την προσθήκη του συνδέτη. Οι συνδέτες βελτιώνουν την αντοχή του υγρού αλλά και του άψητου μορφοποιημένου σώματος. Έτσι είναι δυνατή τόσο η μεταφορά όσο και η τυχόν δευτερεύουσα επεξεργασία του σχήματος των ωμών προϊόντων (Τσετσέκου Α., 2005).

1.5 Κεραμικά φίλτρα υγρών

Είναι ευρέως γνωστό ότι η διαδικασία απομάκρυνσης ανεπιθύμητων προσμίξεων αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της χύτευσης των ρευστών, όπως των τηγμένων μετάλλων (αλουμίνιο, χάλυβες κλπ).

Η ολοένα αυξανόμενη απαίτηση για βέλτιστη ποιότητα στην χύτευση έχει στρέψει το ενδιαφέρον στην τεχνολογία των κεραμικών φίλτρων.

Η κυριότερη απαίτηση από τα κεραμικά φίλτρα είναι η μεγάλη αποτελεσματικότητα κατακράτησης σκωριών, ακαθαρσιών ή προσμίξεων. Το κρίσιμο μέγεθος των προς κατακράτηση σωματιδίων γίνεται όλο και μικρότερο καθώς και οι ποιοτικές προδιαγραφές των τελικών προϊόντων γίνονται αυστηρότερες, δεδομένου ότι για τα τελευταία απαιτούνται ολοένα και λεπτότερα τοιχώματα ή πολύ μεγάλη καθαρότητα για εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας (δίσκοι Η/Υ, αεροδιαστημικές εφαρμογές). Επί πλέον απαιτήσεις είναι η αυξημένη θερμική, μηχανική και χημική αντοχή και η μικρή πτώση πίεσης έτσι ώστε να μπορούν να επιτευχθούν υψηλοί ρυθμοί χύτευσης. Για εφαρμογές σαν αυτές έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια ειδικά κεραμικά φίλτρα γνωστά ως "κεραμικοί αφροί (foam filters)". Αν και η χρησιμοποίηση κεραμικών αφρών έχει δείχθει ότι αποτελεί μία αποτελεσματική και χαμηλού κόστους μέθοδο στο φιλτράρισμα των χυτευόμενων μετάλλων, γίνονται νέες έρευνες για μηχανισμούς φιλτραρίσματος (Yang Y., Nomura H. & Takita M., 1996).

Τα κεραμικά φίλτρα αφρού είναι ανοικτές αφρώδεις κεραμικές δομές τις οποίες συνθέτουν υλικά όπως η αλούμινα, ο μουλλίτης ή το διοξείδιο του πυριτίου. Κατασκευάζονται με εμποτισμό της κεραμικής μάζας σε μία αφρώδη πλαστική μήτρα όπως είναι η πολυουρεθάνη και κατόπιν ξήρανση και έψηση.

Οι αφρώδεις αυτές κεραμικές δομές έχουν συνολικό πορώδες που μπορεί να φθάσει μέχρι και 80% και έτσι πολύ μικρότερο βάρος από τις συμπαγείς δομές. Οι προσμίξεις έχοντας μέγεθος μικρότερο από αυτό των πόρων κατακρατούνται από την διασταυρούμενη δομή του φίλτρου. Τα σωματίδια που κατακρατούνται μπορούν να είναι πολύ μικρότερα από αυτό των πόρων. Τα τυπικά μεγέθη πόρων είναι από 200-1500 μm με αποτελεσματικότητα κατακράτησης 90-95% από το φίλτρο για σωματίδια με μέγεθος 20 – 25 μm ενώ δύναται να

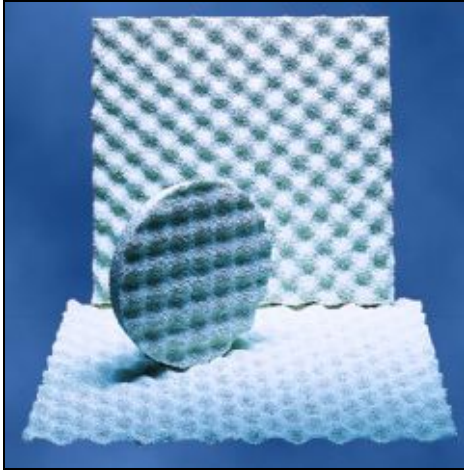
κατακρατηθούν και σωματίδια μέχρι 5 μm αλλά σε μικρότερο ποσοστό (Τσετσέκου Α., 2005).

Καθώς το τηγμένο μέταλλο περνά μέσα από το φίλτρο δυνάμεις (deeper bed) το ωθούν να ρεύσει μέσα από μία συγκεκριμένη δίοδο και έτσι υπάρχουν μεγαλύτερες πιθανότητες οι προσμίξεις να έρθουν σε επαφή με το φίλτρο και να κατακρατηθούν από αυτό. Οι προσμίξεις κατακρατούνται στην επιφάνεια του φίλτρου μέσω των πόρων καθώς το ρευστό ρέει συνεχώς μέσα στη μήτρα χύτευσης.

Οι κεραμικοί αφροί μπορούν επίσης να μειώσουν την τυρβώδη ροή διότι εξαλείφουν τις δίνες και ομαλοποιούν τη ροή. Ελαττώνοντας την τυρβώδη ροή, δυνατότητες όπως η πρόσληψη οξυγόνου από την ατμόσφαιρα από το τηγμένο μέταλλο μειώνονται, με αποτέλεσμα την ελάττωση των σκωριών του μετάλλου.

Τα πλεονεκτήματα των κεραμικών αφρών δεν σταματούν εδώ. Εκτός από την καθαρότερη χύτευση λόγω της κατακράτησης των προσμίξεων, επιτυγχάνεται και οικονομία στο χυτήριο λόγω της μείωσης της άχρηστης μάζας (σκραπ), η οποία συνδέεται με τις προσμίξεις. Επίσης επιτυγχάνεται βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες του χυτευόμενου μετάλλου καθώς και αύξηση της παραγωγικότητας στην αλυσίδα παραγωγής προϊόντων από τα μέταλλα αυτά. Τούτο εξηγείται ως εξής: με λιγότερες προσμίξεις η επιφάνεια του μετάλλου είναι καθαρότερη άρα οι εργαλειομηχανές δουλεύουν με μεγαλύτερη απόδοση οπότε αποκτούν μεγαλύτερο χρόνο ζωής, λιγότερο χρόνο επισκευών και συντήρησης άρα μεγαλύτερη παραγωγικότητα. Τέλος οι κεραμικοί αφροί κατακρατώντας τις προσμίξεις προσδίδουν στο μέταλλο μεγαλύτερη ελαστικότητα λόγω της εξάλειψης των ασυνεχειών και ρωγμών, που ειδάλλως θα προκαλούνταν σε αυτό (Adams K., Williams J.E., Kannan S., 2002).

Οι κεραμικοί αφροί (Εικόνα 7) χρησιμοποιούνται ευρύτατα στις μέρες μας και συνήθως έχουν παραλληλεπίπεδο σχήμα με μεγέθη 60 cm x 40 cm x 5 cm. Είναι ενδεικτικό ότι για τυπικό φιλτράρισμα αλουμινίου ένα τέτοιο φίλτρο μπορεί να δεχθεί μέχρι και 50 τόνους τήγματος. Οι προδιαγραφές των φίλτρων δίδονται ως ppi (pores per inch / πόροι ανά 1 ίντσα μήκους) και στο εμπόριο κυκλοφορούν προϊόντα από 10 έως 100ppi (Τσετσέκου Α., 2005).



Εικόνα 7: Κεραμικά φίλτρα αφρού σε διάφορα σχήματα και μεγέθη.

2. Μεθοδολογία

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραματικών διαδικασιών. Εν συνεχεία δίδεται ο τρόπος και οι αναλογίες παρασκευής των δοκιμίων και των φίλτρων από ζirkονία και μπεντονίτη. Κατόπιν αναφέρονται οι συνθήκες ξήρανσης και έψησης των προαναφερθέντων μαζών και τέλος γίνεται ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων τους με τη βοήθεια της μέτρησης του πορώδους, της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης, η μέτρησης της αντοχής σε θλίψη εν ψυχρώ, η θερμική διαστολή και τέλος η μικροδομή μέσω του ηλεκτρονικού σαρωτικού μικροσκοπίου.

Οι πειραματικές διαδικασίες έλαβαν χώρα στα Εργαστήρια του Ινστιτούτου Κεραμικών, Υάλου και Δομικών Υλικών καθώς και στα Εργαστήρια του Πολυτεχνείου Κρήτης.

2.1 Παρασκευή δοκιμίων και φίλτρων

2.1.1 Σταθεροποίηση της ζirkονίας

Για την σταθεροποίηση της ζirkονίας στα πειράματα που διεξήχθησαν στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε MgO σε ποσοστό 3,5% κατά βάρος. Κατόπιν το μίγμα ψήθηκε στους 1600 °C για 2 ώρες με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 3 °C/min μέσα σε χωνευτήρια από ζirkονία έτσι ώστε να μην αντιδράσει, όπως θα γινόταν με αυτές που είναι κατασκευασμένες από αλούμινα ή πορσελάνη (λόγω της υψηλής θερμοκρασίας έψησης). Με αυτό τον τρόπο το μίγμα πυροσυσσωματώθηκε και η σταθεροποίηση της ζirkονίας έγινε εφικτή. Στη συνέχεια το υλικό λειοτριβήθηκε ξανά έτσι ώστε να επανέλθει στην αρχική κοκκομετρία και να προκύψουν πλαστικές μάζες.

Εν συνεχεία το πυροσυσσωματωμένο υλικό λειοτριβήθηκε σε πλανητικό μύλο της εταιρίας FRITZCH (Εικόνα 9) έως ότου επανέλθει στην αρχική του κοκκομετρία των 11 μm κατά μέσο όρο. Ο έλεγχος αυτής πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο των σωλήνων Atteberg με H₂O ως μέσο και με παραμονή 19 min. Μετά την λήψη υγρού, την τοποθέτηση στο ξηραντήριο και την ζύγιση της

κόνεως αποδείχθη ότι από την αρχική ποσότητα των 10 gr της κόνεως προέκυψαν 9,286 gr άνω των 11 μm και 0,320 gr κάτω των 11 μm καθώς και απώλειες των 0,394 gr. Τα 0,320gr που είναι κάτω των 11 μm έχουν προκύψει λόγω της προσθήκης του ποσοστού του 3,5% MgO στο ZrO₂ προκειμένου να επιτευχθεί η σταθεροποίηση της ζirkονίας.



Εικόνα 9: Πλανητικός μύλος λειοτρίβισης του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Π.Κ. .

Προκειμένου να μελετηθούν οι ιδιότητες των κεραμικών μαζών παρασκευάστηκαν αρκετά δοκίμια σε διάφορες αναλογίες ZrO₂ – μπεντονίτη καθώς και διαφόρων ποσοστών H₂O στην μάζα έτσι ώστε να επιτύχουμε την καλύτερη πλαστικότητα.

Τα πειράματα χωρίστηκαν σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αφορά δοκίμια παρασκευασμένα από μη σταθεροποιημένη ζirkονία (NSZ) , μπεντονίτη και H₂O ενώ στην δεύτερη περίπτωση τα δοκίμια αποτελούνται από μερικά σταθεροποιημένη ζirkονία (PSZ), μπεντονίτη, H₂O και συνδέτη κυτταρίνη. Οι εργαστηριακές και πειραματικές διαδικασίες για τα δοκίμια και τα φίλτρα της NSZ διεξήχθησαν εξ ολοκλήρου στο Ινστιτούτο Κεραμικών, Υάλου και Δομικών Υλικών (IKGB) του Πολυτεχνείου του Freiberg ενώ εκείνα της PSZ στα Εργαστήρια Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου και Μηχανικής Πετρωμάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Τα δείγματα χωρίς ρωγματώσεις, με τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και πορώδες σε συνδυασμό με το ποσοστό σε ZrO₂ και μπεντονίτη επιλέχθηκαν για

να παρασκευασθούν κεραμικά φίλτρα και πιο συγκεκριμένα σπαγγετοειδείς κεραμικές μάζες στοιβαγμένες σε ακανόνιστου μορφής συσσωματώματα (Εικόνα 39 α,β), οι οποίες σχηματίζουν ειδικά δοκίμια που επιτρέπουν το φιλτράρισμα ρευστού μετάλλου δια μέσω των κενών αυτών.

2.1.2 Δοκίμια NSZ – μπεντονίτη

Αρχικά επιλέχθηκαν οι αναλογίες για τις οποίες θα παρασκευάζονταν τα δοκίμια χρησιμοποιώντας μεταλλικές μήτρες. Στη συνέχεια τα υλικά μαζί με το H₂O αναμιγνύονταν σε μικρές ποσότητες και μέσω μιας μεταλλικής μήτρας προέκυπταν ορθογώνια παραλληλεπίπεδα δοκίμια μεγέθους 24,85 mm x 5,15 mm. Κατόπιν μικρότερου μεγέθους τεμάχια αποκόπτονταν από την αρχική μάζα έτσι ώστε να γίνουν παρατηρήσεις σε όσο το δυνατόν περισσότερα δοκίμια. Στον παρακάτω Πίνακα (4) παρουσιάζονται οι αναλογίες των πλαστικών μαζών.

Πίνακας 4: Αναλογίες σύστασης παρασκευής κεραμικών μαζών για τα δοκίμια NSZ.

Αριθμός μάζας	ZrO ₂ [%]	Μπεντονίτης [%]	H ₂ O [%]
N1	50	50	23
N2	50	50	26
N3	60	40	20
N4	70	30	18
N5	80	20	18
N6	80	20	20
N7	80	20	22
N8	90	10	15
N9	90	10	18
N10	90	10	19
N11	95	5	18
N12	97	3	15
N13	98	2	13

Οι διαστάσεις των δοκιμίων δίδονται στον Πίνακα 2 του Παραρτήματος Α.

Εν συνεχεία τα δοκίμια αυτά ξηράθηκαν και ψήθηκαν, διαδικασίες που περιγράφονται εκτενέστερα στις επόμενες ενότητες.

2.1.3 Εξώθηση φίλτρων NSZ – μπεντονίτη

Από τις αναλογίες των δοκιμίων της προηγούμενης ενότητας επιλέχθηκαν για την παρασκευή δοκιμίων φίλτρων εκείνες που περιέχουν το λιγότερο ποσοστό σε H₂O για να υποβληθούν σε δοκιμασίες προσδιορισμού πορώδους και αντοχής σε θλίψη εν ψυχρώ, δεδομένου ότι οι αναλογίες αυτές δεν παρουσίασαν ρωγματώσεις κατά την ξήρανση.

Η σύνθεση των πλαστικών μαζών που επελέγησαν για περαιτέρω μελέτη, δίδονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Σύνθεση πλαστικών μαζών από τις οποίες παρασκευάστηκαν τα δοκίμια των φίλτρων NSZ – μπεντονίτη.

<i>Αριθμός μάζας</i>	<i>ZrO₂ [%]</i>	<i>Μπεντονίτης [%]</i>	<i>H₂O [%]</i>
<i>FN1</i>	97	3	12,5
<i>FN2</i>	90	10	13
<i>FN3</i>	80	20	15

Τα φίλτρα κατασκευάστηκαν με την μέθοδο της εξώθησης, όπως αναφέρεται στη συνέχεια.

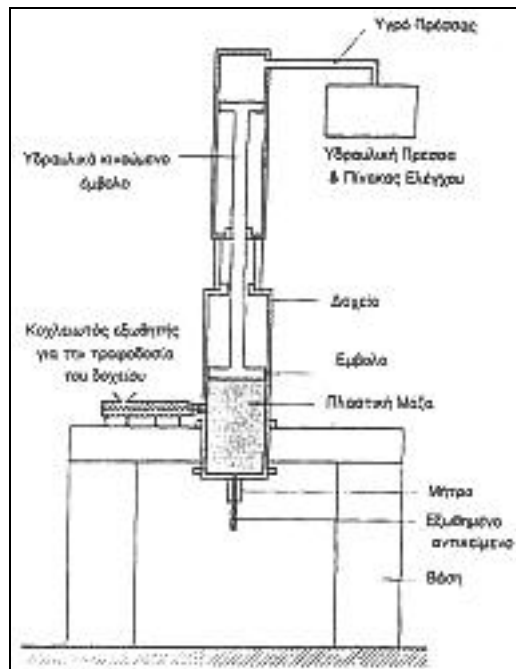
Οι πλαστικές μάζες παρασκευάστηκαν με κατευθείαν ανάμιξη των πρώτων υλών και των προσθετικών σε αναμικτήρα. Η ανάμιξη είχε διάρκεια 15min με σταθερό αριθμό στροφών του αναμικτήρα και σταδιακή προσθήκη του H₂O στο ξηρό μείγμα των κόνεων προκειμένου να επιτευχθεί ομοιογενής πλαστική μάζα και να γίνει ορθή απορρόφηση του H₂O τις κόνεις. Για την ανάμιξη χρησιμοποιήθηκε ο αναμικτήρας του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης (Π.Κ.), (Εικόνα 11).



*Εικόνα 11: Αναμικτήρας του Εργαστηρίου
Πετρολογίας και Οικονομικής
Γεωλογίας του Π.Κ. .*

Τα δοκίμια των εξεταζόμενων κεραμικών μαζών μπορούν να παρασκευασθούν είτε με τη βοήθεια μεταλλικών μητρών ή με εξώθηση. Η εξώθηση αποτελεί τη συνηθέστερη μέθοδο.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε εξωθητής εμβολικού τύπου (Εικόνα 13). Στον εξωθητή αυτό η κεραμική μάζα πιέζεται μέσα από τη μήτρα με την επιβαλλόμενη δύναμη ενός εμβόλου (Εικόνα 12). Ο εξωθητής αυτός είναι εξοπλισμένος με υδραυλική αντλία, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανάπτυξης υψηλών πιέσεων. Λόγω του απλού σχεδιασμού του εμβόλου, η φθορά που παρουσιάζει εξαιτίας χονδρόκοκκων υλικών είναι πολύ περιορισμένη στον κύλινδρο. Μειονεκτεί όμως στο ότι είναι μηχανήμα διαλείποντος έργου (batch machine) με αποτέλεσμα να παίρνει περιορισμένη ποσότητα υλικού. Η ανατροφοδοσία του κυλίνδρου με υλικό μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στη μορφή της ροής μέσα στον κύλινδρο και στη μήτρα, καθώς και παγίδευση αέρα. Ο αέρας με τη σειρά του θα προκαλέσει αλλαγές στην εξωθητική συμπεριφορά της πλαστικής μάζας και σφάλματα στα ωμά αντικείμενα .



Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση εμβολικού εξωθητή.

Οι κυριότερες παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία της εμβολικής εξώθησης είναι: η ταχύτητα εξώθησης, η πίεση εξώθησης και η περιεχόμενη υγρασία.



Εικόνα 13: Εμβολικός εξωθητής για την παρασκευή NSZ φίλτρων του ΙΚGB.

2.1.4 Δοκίμια PSZ – μπεντονίτη

Τα δοκίμια της μερικά σταθεροποιημένης ζirkονίας παρασκευάσθηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως της ενότητας 2.2.1.1 . Η διαφορά είναι ότι η μεταλλική μήτρα που χρησιμοποιήθηκε για την μορφοποίηση της πλαστικής μάζας είχε κυλινδρικό σχήμα διαμέτρου 30mm και ύψους που μεταβαλλόταν από 25 mm – 30 mm.

Οι αναλογίες ZrO_2 – μπεντονίτη – H_2O που παρασκευάσθηκαν παρατίθενται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Αναλογίες σύστασης παρασκευής κεραμικών μαζών για τα δοκίμια PSZ.

Αριθμός μάζας	ZrO_2 [%]	Μπεντονίτης [%]	H_2O [%]
P1	90	10	20
P2	90	10	19
P3	90	10	17
P4	95	5	20
P5	95	5	19
P6	95	5	18
P7	98	2	18
P8	98	2	17
P9	98	2	16
P10	98	2	15

Τα δοκίμια και σε αυτή την περίπτωση, ξηράνθηκαν, ψήθηκαν, διαδικασίες που περιγράφονται στις επόμενες ενότητες.

2.1.5 Εξώθηση φίλτρων PSZ – μπεντονίτη

Από τις μάζες των δοκιμών επιλέχθηκαν και αυτή την φορά εκείνες που περιείχαν την μικρότερη περιεκτικότητα σε H₂O προκειμένου να παραχθούν φίλτρα με την μέθοδο της εξώθησης σε «σπαγγετοειδή» μορφή και η σύσταση αυτών παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Σύνθεση πλαστικών μαζών από τις οποίες παρασκευάσθηκαν τα δοκίμια των φίλτρων PSZ – μπεντονίτη.

Αριθμός μάζας	ZrO ₂ [%]	Μπεντονίτης [%]	H ₂ O [%]
FP1	90	10	15
FP2	95	5	19
FP3	98	2	22

Κατά την διαδικασία της εξώθησης με τον εμβολικό εξωθητή του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικής και Υάλου (Εικόνα 14) του οποίου η αρχή είναι η ίδια με την περιγραφείσα στην ενότητα 2.2.1.2, παρατηρήθηκε ότι οι μάζες δεν ήταν αρκετά πλαστικές ώστε να εξωθηθούν από την μήτρα του 1,5 mm. Για τον λόγο αυτό προστέθηκε στη μάζα συνδέτης κυτταρίνη έτσι ώστε να επιτευχθεί η θεμιτή πλαστικότητα της μάζας και να προκύψουν τα φίλτρα. Ο συνδέτης δεν έχει αρνητική επίπτωση στις ιδιότητες του πορώδους και της αντοχής σε θλίψη αφού κατά την έψηση απομακρύνεται από την μάζα.

Οι διαστάσεις των μαζών των φίλτρων δίδονται στον Πίνακα 4 του Παραρτήματος Α.



Εικόνα 14: Εμβολικός εξωθητής για την παρασκευή PSZ φίλτρων, του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου του Π.Κ..

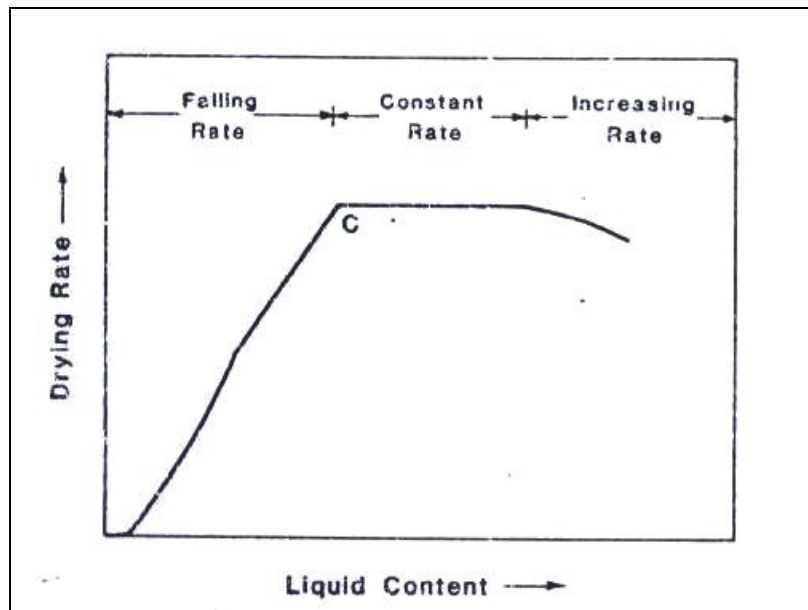
Οι μάζες μετά τη εξώθηση ξηράνθηκαν και ψήθηκαν, διαδικασίες που περιγράφονται επίσης εκτενώς στις επόμενες ενότητες.

2.2 Ξήρανση

2.2.1 Γενικά

Ξήρανση ονομάζεται η απομάκρυνση ενός υγρού από ένα πορώδες υλικό με την έννοια ότι αυτό μεταφέρεται και εξατμίζεται σε ένα ακόρεστο αέριο περιβάλλον ή σε μερικές περιπτώσεις σε υγρό αποξηραντικό (πχ ξηραντήριο). Αποτελεί σημαντική διαδικασία πριν την έψηση των ωμών πλαστικών μαζών καθώς και επικαλύψεων σε επιφάνειες.

Η διαδικασία της ξήρανσης αποτελείται από τρία στάδια ανάλογα με το ποσοστό του υγρού που απομακρύνεται και ο ρυθμός της ξήρανσης αυξάνεται, σταθεροποιείται και ελαττώνεται (Reed S.J., 1986).



Εικόνα 15: Μεταβολή στον φαινόμενο ρυθμό ξήρανσης όταν ένα προϊόν ξηραίνεται σε συνθήκες δωματίου. Το κρίσιμο σημείο C αντιστοιχεί στο πέρας της συρρίκνωσης για τις περιοχές όπου το υγρό έχει κατανεμηθεί ομοιόμορφα σε όλο τον όγκο (Reed S.J., 1986).

Σε ένα κορεσμένο υλικό αρχικά το υγρό απομακρύνεται με εξάτμιση από την τις εξωτερικές επιφάνειες. Ο ρυθμός ξήρανσης, εκφρασμένος με μείωση του βάρους ανά μονάδα χρόνου, αυξάνεται με την θέρμανση όταν η σχετική υγρασία είναι μικρότερη από 100%. Ο ρυθμός ξήρανσης είναι αυστηρά σταθερός όταν ο ρυθμός εξάτμισης και η επιφάνεια εξάτμισης είναι σταθερά.

Το υγρό που εξατμίζεται δύναται να αναπληρωθεί από ενδοσωματιδιακό υγρό που μεταφέρεται στην εξωτερική επιφάνεια μέσω ταχείας διάχυσης και τριχοειδούς ροής. Η απώλεια του ενδοσωματιδιακού υγρού που συνοδεύεται από εξωτερική τριχοειδή φόρτιση μπορεί να προκαλέσει συρρίκνωση στις διαστάσεις. Απορροφημένοι συνδέτες, συνδέτες μεγάλου μοριακού βάρους και γελοειδείς (gel) συνδέτες αντιστέκονται στην μετανάστευση τους από την μάζα μαζί με το υγρό, όμως διαλυμένα άλατα και κολλοειδή σωματίδια δύναται να μεταφερθούν στην επιφάνεια. Η σμίκρυνση και η χημική μετανάστευση είναι δυνατόν να προκαλέσουν μια αισθητή μείωση του βαθμού ξήρανσης.

Θέρμανση κατά την διάρκεια της ξήρανσης η θέρμανση αυξάνει την πίεση των ατμών του υγρού όπως και την απορροφητική ικανότητα του αέρα όπου γίνεται η ξήρανση. Η βίαιη ώθηση εξαναγκασμένη κυκλοφορία θερμού αέρα χαμηλότερης σχετικής υγρασίας διατηρεί την θερμοκρασία του προϊόντος και απομακρύνει τον

αέρα υψηλότερης υγρασίας. Ο προσκρουώμενος αέρας λεπταίνει τα εξωτερικά στρώματα και αυξάνει τον ρυθμό εξάτμισης, ιδιαιτέρως κατά τη διάρκεια της περιόδου σταθερού ρυθμού ξήρανσης. Η μορφή του προϊόντος και η κυκλοφορία του αέρα μέσα στις κοιλότητες του πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν έτσι ώστε να βελτιώνεται η ομοιομορφία της ξήρανσης όπως και η αποδοτικότητα. Η θέρμανση γίνεται πιο σημαντική από την ροή του αέρα όσο πέφτει ο ρυθμός ξήρανσης (Reed S.J., 1986).

2.2.2 Συρρίκνωση κατά την ξήρανση

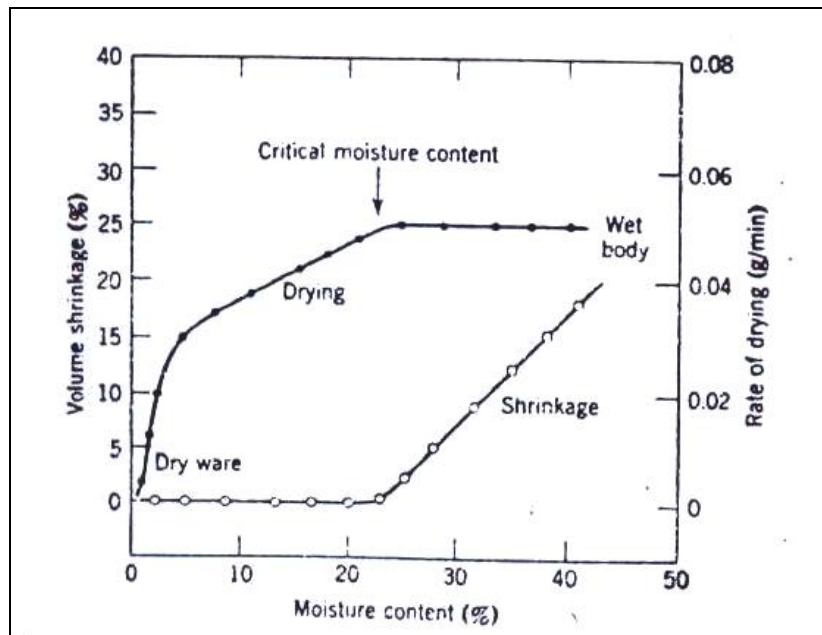
Η συρρίκνωση προκύπτει στη μάζα κατά την διάρκεια της ξήρανσης καθώς το υγρό μεταξύ των κόκκων απομακρύνεται και η ενδομοριακή απομάκρυνση ελαττώνεται. Όταν η συρρίκνωση είναι ισοτροπική, ο όγκος σμίκρυνσης ($\Delta V/V_0$) σχετίζεται με την γραμμική συρρίκνωση ($\Delta L/L_0$) σύμφωνα με την εξίσωση :

$$\Delta V/V_0 = 1 - (1 - \Delta L/L_0)^3$$

Μια παραλλαγή των N_1 ή Δl με την κατεύθυνση λόγω του προσανατολισμού των κόκκων ή των υγρών συστατικών μπορεί να προκαλέσει την γραμμική συρρίκνωση να γίνει ανισοτροπική· παραλλαγές με την θέση παράγουν μια διαφορετική συρρίκνωση.

Η συρρίκνωση κατά την διάρκεια της ξήρανσης δύναται να μειωθεί μορφοποιώντας το προϊόν με ένα λιγότερο ποσοστό νερού μειώνοντας το μέσο Δl και αυξάνοντας το μέσο μέγεθος των κόκκων έτσι ώστε να μειωθεί το N_1 . Χημικοί δεσμοί που αναπτύσσονται δύναται να μειώσουν ή να εξαλείψουν το Δl όπως και την συρρίκνωση στην ξήρανση.

Για τα συνηθισμένα προϊόντα εξώθησης και χύτευσης, η γραμμική συρρίκνωση στην ξήρανση κυμαίνεται σε ένα εύρος 1,5 – 4%. Η εξάρτηση του όγκου των δοκιμίων από το περιεχόμενο υγρό για ομοιογενή ξήρανση όπου το περιεχόμενο υγρό είναι ομοιόμορφα καταμεμημένο φαίνεται στην Εικόνα 16 όπου παρατηρείται ότι η συρρίκνωση διακόπτεται σε ένα συγκεκριμένο ποσοστό περιεχόμενου υγρού (Reed S.J., 1986).



Εικόνα 16: Μεταβολή του όγκου ενός κεραμικού σώματος κατά την διάρκεια της ξήρανσης (Reed S.J., 1986).

Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, μια βράθιση της συγκέντρωσης του υγρού, στην αρχή της περιόδου του ελαττούμενου ρυθμού μπορεί να προκαλέσει διαφορική συρρίκνωση και εντατική φόρτιση στην επιφάνεια. Η μετατροπή από μια πλαστική μάζα σε ελαστική συμβαίνει με μια απώλεια σε υγρό της τάξεως του 5-15% κατ' όγκο. Κεραμικά που δεν έχουν ψηθεί είναι συνήθως αδύναμα και μπορούν να υποστούν φορτίσεις της τάξεως των μόλις 100 kPa χωρίς να μεταβάλλεται η μορφή ή να προκύπτουν ρωγμές κατά τόπους. Μικρές ρωγμές προκαλούνται από ανομοιόμορφη συρρίκνωση σε μια μικρή περιοχή. Παράμετροι που αυξάνουν την αντοχή εν ξηρώ μπορούν να αυξήσουν την δύναμη που απαιτείται για να σχηματισθούν ρωγμές. Όταν η συρρίκνωση στην επιφάνεια του υλικού έχει ολοκληρωθεί, όμως το υλικό στο εσωτερικό που περιέχει υψηλότερο ποσοστό σε υγρό συνεχίζει να συρρικνώνεται, εμφανίζονται δυνάμεις οι οποίες μπορούν να δημιουργήσουν ρωγμές στο εσωτερικό. Η ανομοιόμορφη συρρίκνωση μπορεί να προκαλείται από διαβαθμίσεις στην κοκκομετρία του υλικού και σε συσσωματώματα διαφορετικά προσανατολισμένων.

Η ανομοιόμορφη συρρίκνωση λόγω της βράθισης της συγκέντρωσης του υγρού όταν το προϊόν έχει μορφοποιηθεί σε ένα διαφορετικό ρυθμό ξήρανσης στην επιφάνεια μπορεί επίσης να προκαλέσει ή στρέβλωση κάμψη. Ιδανική περίπτωση θα ήταν η ξήρανση να γίνεται συμμετρικά σε ένα ιστροπικό υλικό και

όλη η ξήρανση να έχει πραγματοποιηθεί πριν από την περίοδο της ελάττωσης του ρυθμού ξήρανσης (Εικόνα 15).

Άλλες πηγές ατελειών της μάζας είναι η μετανάστευση των κολλοειδών στην επιφάνεια παράγοντας έναν υμένα με διαφορετικές ιδιότητες και εσωτερικά αέρια διαφορετικής πίεσης που δημιουργούνται από την έντονη ατμοποίηση των υγρών και την μη ικανοποιητική διαπερατότητα των πόρων (Reed S.J., 1986).

Οι συνθήκες ξήρανσης για τα δοκίμια και φίλτρα παρασκευασμένα από μη σταθεροποιημένη ζirkονία – μπεντονίτη ήταν ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) για 24 ώρες και για εκείνα από μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία – μπεντονίτη ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) για 24 ώρες και παραμονή στο πυραντήριο στους 110 °C για 2 ώρες.

2.3 Έψηση – Πυροσυσσωμάτωση

2.3.1 Γενικά

Το τελικό στάδιο στην επεξεργασία των πλαστικών μαζών έτσι ώστε να μετατραπούν σε κεραμικές είναι η έψηση. Παρεμβάλλεται η ξήρανση όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα έτσι ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και κατόπιν τα δοκίμια ή προϊόντα οδηγούνται στους κλιβάνους για έψηση και ταυτόχρονα πυροσυσσωμάτωση. Στη φάση αυτή θα διαμορφωθούν όλες οι τελικές ιδιότητες, όπως μηχανική αντοχή, αλλά θα εμφανισθούν και ελαττώματα όπως ρωγματώσεις ή ατέλειες τα οποία κατά την διάρκεια της μορφοποίησης δεν ήταν εμφανή.

Κατά την έψηση λαμβάνουν χώρα διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες, ανάλογα με την σύσταση της κεραμικής μάζας, όπως για παράδειγμα θερμικές διασπάσεις (π.χ. CaCO_3 προς CaO και CO_2) ή αλλοτροπικοί μετασχηματισμοί μερικών συστατικών (π.χ. μετασχηματισμός α- χαλαζία προς β- χαλαζία). Τα θεμελιώδη φαινόμενα που συνοδεύουν πάντα την έψηση είναι η ανακρυστάλλωση, η μεγέθυνση των κρυσταλλινών και η πυροσυσσωμάτωση, κατά την οποία επέρχεται δομική διασύνδεση των κόκκων της κεραμικής κόνεως και το σώμα αποκτά μηχανική αντοχή με ταυτόχρονη συρρίκνωση του όγκου λόγω εξάλειψης των πόρων (Reed S.J., 1986).

Η πυροσυσσωμάτωση είναι η διαδικασία που εξασφαλίζει την ενδοσωματιδιακή διασύνδεση των επί μέρους συστατικών ενός κεραμικού συστήματος κατά την έψηση, με ταυτόχρονη μεταβολή στο σχήμα και το μέγεθος των πόρων. Με τη διεργασία αυτή, ένα πορώδες και χαλαρό συσσωμάτωμα μετατρέπεται σε ένα ισχυρό και συμπαγές σώμα.

Τα στάδια που παρατηρούνται κατά την πυροσυσσωμάτωση είναι τρία: το αρχικό, το ενδιάμεσο και το τελικό στάδιο. Κατά το πρώτο δημιουργούνται οι “λαιμοί” στα σημεία επαφής των τεμαχιδίων και συνήθως, αλλά όχι πάντα, τα κέντρα των τεμαχιδίων πλησιάζουν μεταξύ τους. Με τη συνέχιση του φαινομένου και καθώς οι λαιμοί μεγεθύνονται, έρχονται σε επαφή μεταξύ τους και αναπτύσσεται μια δομή με διασυνδεδεμένους πόρους και συνεχές στερεό, που ορίζεται ως το ενδιάμεσο στάδιο. Στο στάδιο αυτό ο ρυθμός της πυροσυσσωμάτωσης μειώνεται συνεχώς και ως εκ τούτου οι πόροι αρχίζουν να συγκεντρώνονται στα όρια των κόκκων. Στο τελικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης οι πόροι απομονώνονται τελείως (οι δίοδοι μεταξύ τους καταστρέφονται) και η πυκνότητα πλησιάζει στο 70 – 92% της θεωρητικής. Η μεγέθυνση των κρυσταλλινών εκδηλώνεται σε αυτό το τελευταίο της πυροσυσσωμάτωσης, κατά το οποίο οι πόροι αποκτούν σφαιρική μορφή και απομονώνονται σε φυσαλίδες μέσα στη μάζα του στερεού.

Συνήθως, κατά την διάρκεια και των τριών σταδίων, παρατηρείται ταυτόχρονα μείωση του όγκου (συρρίκνωση). Κατά το τελευταίο στάδιο, σε ορισμένες περιπτώσεις και κάτω από ορισμένες συνθήκες, είναι δυνατόν να προκύψει μεγέθυνση των πόρων και διόγκωση του σώματος (Reed S.J., 1986).

2.3.2 Έψηση δοκιμίων και φίλτρων NSZ – μπεντονίτη

Η έψηση – πυροσυσσωμάτωση τελέστηκε σε διάφορες θερμοκρασίες προκειμένου να πραγματοποιηθούν παρατηρήσεις σε ότι αφορά την αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ, το πορώδες αλλά και τις αλλαγές στις κρυσταλλικές φάσεις των κεραμικών μαζών.

Οι θερμοκρασίες έψησης ήταν 1000, 1400 και 1500 °C με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 3 K/min. Εκείνο που ήταν φανερό εκ πρώτης όψεως ήταν η μεγαλύτερη συρρίκνωση που παρουσίαζαν τα δοκίμια και τα φίλτρα ψημένα στους 1500 °C αλλά και στους 1400 °C. Επίσης σε αυτές τις θερμοκρασίες έγινε

πυροσυσσωμάτωση των κόκκων, άρα η μάζα πιο συμπαγής, με ταυτόχρονη μείωση της υαλώδους φάσης που προκύπτει από τον μπεντονίτη, φαινόμενα που αυξάνουν την αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ.

Τα αποτελέσματα της συρρίκνωσης των δοκιμίων για τις διάφορες θερμοκρασίες παρατίθενται στον Πίνακα 3 του Παραρτήματος Α.

Τα φίλτρα με την σειρά τους, μετά από ξήρανση 24 ωρών σε συνθήκες δωματίου οδηγήθηκαν προς έψηση στις θερμοκρασίες 1000, 1400 και 1500 °C. Το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης, όπως ήταν αναμενόμενο, συνέδεσε τους κόκκους, πράγμα που παρατηρείται στις εικόνες του σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) και οδήγησε σε συμπαγοποίηση της μάζας με ταυτόχρονη αύξηση του πορώδους και της αντοχής σε θλίψη, όπως αποδεικνύεται στις αντίστοιχες δοκιμές που περιγράφονται στα επόμενα κεφάλαια.

Η συρρίκνωση των φίλτρων δίδεται στον Πίνακα 3 του Παραρτήματος Α.

2.3.3 Έψηση δοκιμίων και φίλτρων PSZ – μπεντονίτη

Τα δοκίμια των μαζών PSZ – μπεντονίτη ψήθηκαν μόνο στους 1600 °C, σε κλίβανο της εταιρίας NABERTHERM του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου του Π.Κ. (Εικόνα 17) όπου και παρέμειναν για 2 ώρες προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά τους σε αυτή την θερμοκρασία αν και τα φίλτρα από τις ίδιες αναλογίες μαζών PSZ - μπεντονίτη ψήθηκαν στους 1450, 1500 και 1600 °C. Τούτο έγινε για εξοικονόμηση ενέργειας και χρόνου διότι εφόσον τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά στους 1600 °C αυτό θα σήμαινε και αναμενόμενο θετικό αποτέλεσμα στις υπόλοιπες μικρότερες θερμοκρασίες.

Στα δοκίμια εκτός από την αναμενόμενη συρρίκνωση της τάξεως του 3-4% δεν παρατηρήθηκαν ρωγμές ή σκασίματα στην επιφάνεια. Αυτό δείχνει ότι οι αναλογίες κόνεως και H₂O ήταν ορθά υπολογισμένες κατά προσέγγιση, γεγονός που οδήγησε στην ταχύτερη εξέλιξη των πειραμάτων και στον προσδιορισμό του πορώδους και της αντοχής σε θλίψη εν ψυχρώ.

Οι μετρήσεις της συρρίκνωσης των δοκιμίων παρατίθενται στους Πίνακες 5,6 και 7 του Παραρτήματος Α.

Όσον αφορά τα φίλτρα ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία ξήρανσης των δοκιμίων, με την διαφορά ότι τα φίλτρα πριν από την έψησή τους, εκτός από την παραμονή τους σε συνθήκες δωματίου για 24 ώρες οδηγήθηκαν και στο πυραντήριο για 2 ώρες στους 110 °C έτσι ώστε να έχουμε επιτυχή ξήρανση. Η διαφορά αυτή έγκειται στις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούσαν τις ημέρες εκείνες, αυξημένη υγρασία στην ατμόσφαιρα, οπότε και αναγκαστήκαμε στην αλλαγή της διαδικασίας που είχε ως τώρα τηρηθεί για όλες τις μάζες. Ακολούθησε η έψηση στον κλίβανο στους 1450, 1500 και 1600 °C με παραμονή των μαζών για 2 ώρες στην εκάστοτε θερμοκρασία. Κάτι τέτοιο επελέγη να γίνει με σκοπό να μελετηθεί η συμπεριφορά αλλά και η αντοχή των μαζών σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες και η τυχόν αλλαγή της κρυσταλλικής δομής των συστατικών τους.



Εικόνα 17: Κλίβανος έψησης δοκιμίων και φίλτρων του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου του Π.Κ. .

2.4 Προσδιορισμός του φαινομένου πορώδους και της φαινόμενης πυκνότητας

Φαινόμενο πορώδες (π_a) ονομάζεται ο λόγος του συνολικού όγκων των ανοικτών πόρων σε ένα πορώδες σώμα προς τον όγκο και εκφράζεται σε %v/v. Η φαινόμενη πυκνότητα (ρ_b) ορίζεται ως ο λόγος της μάζας ξηρού υλικού ενός πορώδους σώματος προς τον όγκο αυτού και εκφράζεται σε g/cm^3 ή kg/m^3 .

Το πορώδες των ψημένων δοκιμίων σύνθεσης NSZ – μπεντονίτη προσδιορίστηκε στα εργαστήρια του Ινστιτούτου Κεραμικών Υάλου και Δομικών Υλικών (IKGB) ενώ εκείνων παρασκευασμένων από PSZ – μπεντονίτη στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Προκειμένου να μετρηθεί το πορώδες των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος DIN EN 993-1 που προτείνει η Ευρωπαϊκή Τυποποίηση (European Standard) και η οποία έχει εγκριθεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης (European Committee for Standardization CEN) στις 15-02-1995. Μέλος της Επιτροπής αυτής είναι και η Ελλάδα. Επίσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος προσδιορισμού του πορώδους με το ποροσίμετρο υδραργύρου της εταιρίας MICROMERITICS (Autopore 9400) του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η μέθοδος αυτή αν και σύγχρονη και εξίσου ακριβής και αποτελεσματική χρησιμοποιήθηκε μόνο για την μέτρηση του πορώδους των κυλινδρικών δοκιμίων της PSZ – μπεντονίτη έτσι ώστε να επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα της μεθόδου της Παραγράφου 2.5.1 .

Σύμφωνα με τη μέθοδο DIN EN 993-1 προσδιορίζεται το βάρος της μάζας ενός ξηρού δοκιμίου, έπειτα η φαινόμενη μάζας όταν εμβαπτίζεται σε ένα υγρό με το οποίο έχει πληρωθεί σε κενό και μετά η μάζα στον αέρα ενώ είναι ακόμα διαποτισμένο με το υγρό.

Από τις τιμές αυτές και από την πραγματική πυκνότητα του υλικού (DIN EN 993-2) υπολογίζονται : η πυκνότητα, το φαινόμενο πορώδες και το πραγματικό πορώδες.

Η ακρίβεια αυτών των αποτελεσμάτων δεν χρειάζεται καμία διόρθωση για το λόγο ότι οι ζυγίσεις γίνονται στον αέρα και όχι στο κενό.

2.4.1 Διαδικασία προσδιορισμού του πορώδους με την μέθοδο DIN EN 993-1

Τα απαιτούμενα υλικά και συσκευές για την διεξαγωγή των μετρήσεων είναι τα κάτωθι:

- Πυραντήριο (ικανό για 110 ± 5 °C).
- Ζυγαριά με ακρίβεια $\pm 0,01$ g.
- Γέφυρα, η οποία τοποθετείται πάνω στον δίσκο της ζυγαριάς εφόσον χρησιμοποιείται ζυγαριά δύο δίσκων.
- Μηχανισμός κενού, ικανός να μειώνει την πίεση σε τιμή όχι μικρότερη των 2500 Pa και ένα μέσο μέτρησης της πίεσης.
- Θερμόμετρο με ακρίβεια ± 1 °C.
- Υγρό εμβαπτισμού, για υλικά που δεν αντιδρούν με το νερό δύναται να χρησιμοποιείται κρύο απεσταγμένο νερό. Για εκείνα που αντιδρούν, συνίσταται οργανικό υγρό.
- Ξηραντήριο.



Εικόνα 18: Συσκευή μέτρησης πορώδους με αντλία δημιουργίας κενού (IKGB).

Αρχικά προσδιορίζεται η μάζα του ξηρού δοκιμίου (m_1) η οποία έχει τοποθετηθεί εκ των προτέρων στο πυραντήριο για 2 ώρες.

Στη συνέχεια τοποθετούμε το ψυχρό και ξηρό δοκίμιο σε ένα ερμητικά κλειστό δοχείο και η συσκευή ελέγχεται ότι θα διατηρήσει το κενό (Εικόνα 18). Αφού σφραγισθεί το δοχείο, δημιουργείται κενό έως ότου επιτευχθεί πίεση 2500 Pa,

οπότε και διατηρείται κενό για 15 min. Για να εξασφαλισθεί ότι όλος ο αέρας έχει φύγει από τους πόρους, το δοχείο απομονώνεται ή αποσυνδέεται από την αντλία κενού και ταυτόχρονα ελέγχεται η πίεση να μην αυξηθεί κατά την αφαίρεση του αέρα από το δοκίμιο. Το δοχείο επανασυνδέεται και προοδευτικά εισάγεται το υγρό εμβαπτισμού, έτσι ώστε 3 min αργότερα το δοκίμιο να είναι καλυμμένο από υγρό κατά 20 mm. Η μειωμένη πίεση διατηρείται για 30 min και το δοχείο ανοίγεται. Στη συνέχεια υπάρχει αναμονή επιπλέον 30 min ώστε να εξασφαλισθεί ότι το υγρό έχει εισχωρήσει σε όλους τους ανοικτούς πόρους.

Το δοκίμιο ανασηκώνεται από τον δίσκο υδροστατικής ισορροπίας και ζυγίζεται. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζεται η φαινόμενης μάζας του εμβαπτισμένου δοκιμίου (m_2). Τέλος, το δοκίμιο απομακρύνεται από το υγρό και αμέσως σκουπίζεται και ζυγίζεται προσδιορίζοντας έτσι την εμβαπτισμένη μάζα m_3 .

Με την βοήθεια των παρακάτω εξισώσεων ευρίσκεται η πυκνότητα και το φαινόμενο πορώδες για τα δοκίμια οι τιμές των οποίων δίδονται στους Πίνακες 9 και 10 του Παραρτήματος Α.

- Πυκνότητα : $\rho_b = [m_1/(m_3-m_2)] \times \rho_{liq}$ (g/cm³)
- Φαινόμενο πορώδες : $\pi_a = (m_3-m_1)/(m_3-m_2) \times 100$ (%v/v)

Όπου :

m_1 : μάζα (g) του ξηρού δοκιμίου

m_2 : φαινόμενη μάζα (g) του εμβαπτισμένου δοκιμίου

m_3 : μάζα (g) του εμβαπτισμένου δοκιμίου

ρ_i : πραγματική πυκνότητα (g/cm³) του προϊόντος σύμφωνα με DIN EN 993-2

ρ_{liq} : πυκνότητα του υγρού εμβαπτισμού (g/cm³) η οποία δίδεται στον Πίνακα 8 του Παραρτήματος.

Η πυκνότητα πρέπει να εκφράζεται σε g/cm³ ή σε kg/m³ (πολλαπλασιάζοντας τα αποτελέσματα των ανωτέρω εξισώσεων με 10³). Η τιμή πρέπει να δίδεται με 3 σημαντικά ψηφία.

Οι τιμές του πορώδους πρέπει να δίνονται με το πλησιέστερο 0,1% (v/v).

2.4.2 Διαδικασία προσδιορισμού του πορώδους με την μέθοδο ποροσιμετρίας υδραργύρου

Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Ποροσιμετρίας υδραργύρου με ειδικό όργανο το ποροσίμετρο Micromeritics Autopore 9400 του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου (Εικόνα 19). Το μέσο που εισχωρεί στους πόρους είναι ο υδράργυρος. Επειδή ο υδράργυρος δεν διαβρέχει τα περισσότερα στερεά, απαιτείται εφαρμογή υψηλής πίεσης προκειμένου να εισχωρήσει μέσα στους πόρους του στερεού, και μάλιστα όσο πιο μικροί είναι αυτοί οι πόροι, τόσο πιο μεγάλη πίεση απαιτείται. Γενικά το ποροσίμετρο υδραργύρου μπορεί να ασκήσει πίεση μέχρι 228 MPa (33.000 psia) οπότε ο υδράργυρος διεισδύει σε πόρους μέχρι 0,005 μm διάμετρο.

Πριν αναλυθεί το δείγμα πρέπει να ζυγιστεί όπως επίσης και το πενετρόμετρο (δειγματοφορέας του οργάνου), το βάρος του δείγματος πρέπει να είναι περίπου 2gr. Μέσω ειδικού λογισμικού καταχωρούνται τα δεδομένα του δείγματος και ρυθμίζονται διάφοροι παράμετροι της ανάλυσης.

Ο όγκος του υδραργύρου στο στέλεχος μετράται μέσω της ηλεκτρικής χωρητικότητας του πενετρόμετρου. Χωρητικότητα είναι το σύνολο του ηλεκτρικού φορτίου που έχει αποθηκευτεί ανά μονάδα τάσης του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Η χωρητικότητα του πενετρόμετρου αλλάζει ανάλογα με το μήκος του στελέχους που είναι γεμάτο με υδράργυρο. Με την αύξηση της πίεσης ο υδράργυρος διεισδύει στους πόρους του δείγματος οπότε μειώνεται ο όγκος του υδραργύρου μέσα στο στέλεχος. Αυτή η μείωση του μήκους του στελέχους του πενετρόμετρου που είναι καλυμμένο με υδράργυρο προκαλεί μείωση στην χωρητικότητά του. Το λογισμικό του οργάνου αναλαμβάνει να μετατρέψει τις μετρήσεις χωρητικότητας σε μέτρηση διαμέτρου πόρων.



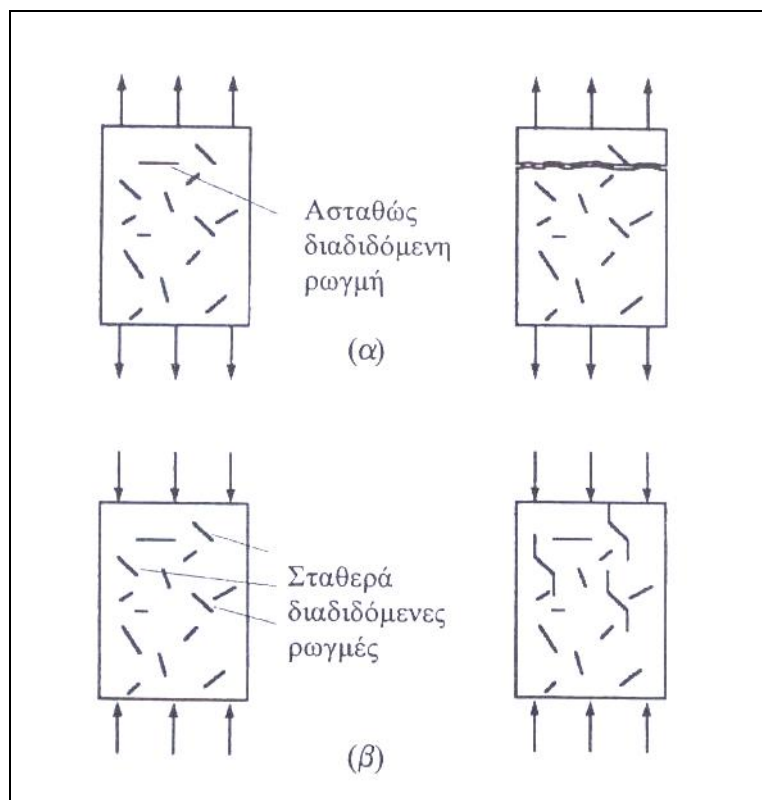
*Εικόνα 19: Ποροσίμετρο Micromeritics
(Autopore 9400) του Εργαστηρίου
Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου
του Π.Κ. .*

2.5 Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ

2.5.1 Γενικά

Χαρακτηριστικό μέγεθος για την αντοχή σε θλίψη ενός στερεού σώματος είναι το μέτρο ελαστικότητας. Το μέτρο ελαστικότητας E ορίζεται από το νόμο του Hooke που εκφράζεται με τη σχέση $\sigma = E \Delta l / l$, όπου το σ είναι μια μηχανική τάση (δύναμη ανά επιφάνεια), που εφαρμόζεται προς την κατεύθυνση του επιμήκους άξονα μιας ράβδου μήκους l ενός στερεού και Δl η επιμήκυνση που προκαλείται στη ράβδο, λόγω μηχανικής τάσης. Το μέτρο ελαστικότητας είναι ουσιαστικά ένα μέτρο της δυσκαμψίας (stiffness) του υλικού. Όταν ένα υλικό είναι δύσκαμπτο, δηλαδή έχει μεγάλη τιμή του μέτρου ελαστικότητας διατηρεί το μέγεθος και το σχήμα του ακόμα και υπό την επιβολή ισχυρού φορτίου. Χαρακτηριστικό των κεραμικών είναι ότι στο διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης που προκύπτει κατά την δοκιμή εφελκυσμού δεν παρουσιάζεται περιοχή πλαστικής παραμόρφωσης όπως στα μεταλλικά υλικά. Δεδομένου επίσης ότι η αντοχή σε εφελκυσμό των κεραμικών είναι πολύ μικρή, η δοκιμή εφελκυσμού χρησιμοποιείται ελάχιστα στην πράξη για τον χαρακτηρισμό των κεραμικών και αντικαθίσταται από την δοκιμή σε θλίψη και σε κάμψη.

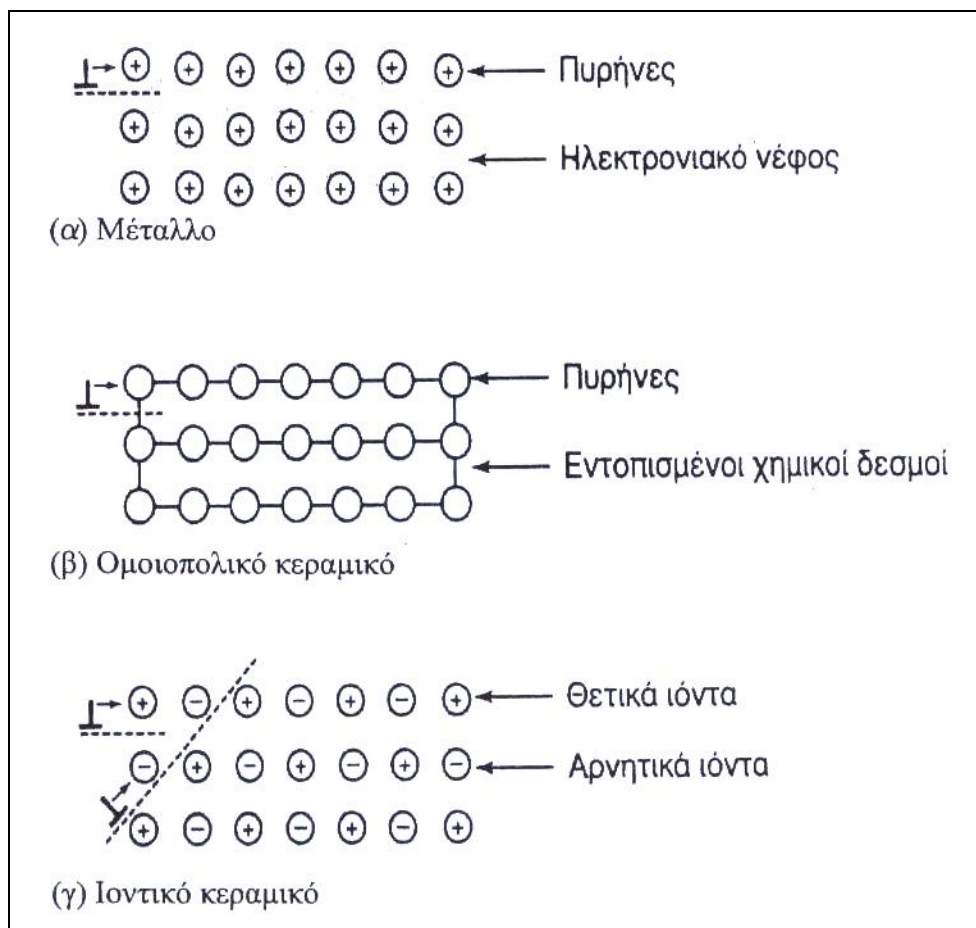
Αξιοσημείωτο είναι ότι στην περίπτωση της θλίψης η θραύση ενός κεραμικού υλικού δύναται να λάβει χώρα σε μια τάση περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τάση θραύσης κατά τον εφελκυσμό. Τούτο προσδίδει αυτή την χαρακτηριστική ιδιότητα των κεραμικών, μικρή αντοχή σε εφελκυσμό αλλά σχετικά μεγάλη σε θλίψη. Το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί σχηματικά στην Εικόνα 20. Αν το κεραμικό υλικό περιέχει μικρορωγμές, τότε κατά τον εφελκυσμό η αστοχία του κεραμικού επέρχεται από την ταχύτερη διάδοση της μεγαλύτερης ρωγμής της οποίας η διεύθυνση είναι κάθετη στην διεύθυνση εφελκυσμού (Εικόνα 20 α). Αντίθετα κατά την θλίψη, οι ρωγμές που είναι κάθετες στην διεύθυνση θλίψης κλείνουν. Σε αυτό το σημείο η θραύση δεν προκαλείται από την γρήγορη διάδοση μιας ρωγμής, αλλά από την αργή συνένωση πολλών ρωγμών που δημιουργούν μια ζώνη θραύσης (Εικόνα 20 β) (Τσετσέκου Α., 2001).



Εικόνα 20: Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών θραύσης σε ένα κεραμικό υλικό: α) κατά τον εφελκυσμό και β) κατά τη θλίψη.

Η ευθραυστότητα των κεραμικών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι συνέπεια των ισχυρών χημικών δεσμών που υπάρχουν σε πολλά κεραμικά ή της έλλειψης ενός ικανοποιητικού αριθμού ανεξάρτητων συστημάτων ολίσθησης για την

μετακίνηση των διαταραχών, έτσι ώστε να παρέχεται πλαστικότητα. Σε μέσες θερμοκρασίες μερικά οξείδια μπορεί να έχουν κάποια ολκιμότητα, όμως κεραμικά ομοιοπολικού δεσμού όπως το καρβίδιο του πυριτίου και το νιτρίδιο του πυριτίου έχουν ασήμαντη κινητικότητα των διαταραχών μέχρι και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Η ευκολία (ή η δυσκολία) μετακίνησης των διαταραχών στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι θεμελιώδους σημασίας για τον καθορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών – από αυτήν εξαρτώνται τόσο η αντοχή σε εφελκυσμό όσο και η σκληρότητα. Στα μέταλλα όταν μια διαταραχή διαδίδεται κατά την διεύθυνση των επιπέδων ολίσθησης και έχει αμελητέο αποτέλεσμα στο δεσμό μεταξύ των μη δέσμιων ηλεκτρονίων και των μεταλλικών ιόντων (Εικόνα 21).



Εικόνα 21: Μετακίνηση διαταραχών: α) σε μέταλλο , β) σε ομοιοπολικό κεραμικό και γ) σε ιοντικό κεραμικό.

Αντίθετα στα κεραμικά οι ισχυροί ιοντικοί και ομοιοπολικοί δεσμοί προσδίδουν στο πλέγμα μεγάλη αντίσταση έναντι της κίνησης των διαταραχών. Μάλιστα στα κεραμικά με ομοιοπολικούς δεσμούς τα ηλεκτρόνια που συγκεντρώνονται στην

περιοχή μεταξύ των ατόμων παρεμποδίζουν την κίνηση των διαταραχών (Εικόνα 21 β). Μια διαταραχή για να μετακινηθεί μέσα σε μια τέτοια δομή πρέπει να σπάσει πολύ ισχυρούς δεσμούς. Στην περίπτωση των ιοντικών δεσμών, η κίνηση των διαταραχών δεν συναντά την ίδια δυσκολία σε όλες τις διευθύνσεις (Εικόνα 21 γ). Διαταραχές που οδηγούν σε προσέγγιση ομώνυμων ιόντων είναι δύσκολο να προχωρήσουν, καθώς αναπτύσσονται απωστικές δυνάμεις μεταξύ των φορτίων. Διαταραχές όμως που π.χ. στην Εικόνα 21 κινούνται σε γωνία 45° , οδηγούν στην προσέγγιση ετερόνυμων ιόντων, οπότε αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις που διευκολύνουν την κίνησή τους.

Η διάδοση της ρωγμής στα πολυκρυσταλλικά υλικά, γίνεται συνήθως μέσα από τους κόκκους (διακρυσταλλική) και κατά μήκος ειδικών κρυσταλλογραφικών επιπέδων με υψηλή πυκνότητα κάλυψης με άτομα (επίπεδα σχισμού).

Αντίθετα με τις εφελκυστικές τάσεις, στην περίπτωση θλιπτικών τάσεων η ύπαρξη ατελειών μέσα στο υλικό δεν έχει ενισχυτική επίδραση στις τάσεις. Για το λόγο αυτό τα εκ φύσεως ψαθυρά κεραμικά έχουν, όπως αναφέρθηκε, πολύ υψηλότερες αντοχές στη θλίψη από ότι στον εφελκυσμό (8-20 φορές) και χρησιμοποιούνται γενικά όταν οι συνθήκες φόρτισης είναι θλιπτικές (Τσετσέκου Α., 2001).

Για τον προσδιορισμό της αντοχής σε θλίψη εν ψυχρώ χρησιμοποιήθηκαν 2 διαφορετικές συσκευές. Η πρώτη συσκευή, για τα δοκίμια μη σταθεροποιημένης ζirkονίας (NSZ) και μπεντονίτη ήταν η TIRA test 2420 και ακολουθήθηκε το πρότυπο DIN EN 1094-5 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής Τυποποίησης (CEN) εγκεκριμένο και χρησιμοποιούμενο μέχρι και σήμερα από τις 10-8-1995.

Η δεύτερη συσκευή πρόκειται για το σύστημα θλιπτικών δοκιμών MTS του Εργαστηρίου Μηχανικής Πετρωμάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης (Εικόνα 22) στην οποία υποβλήθηκαν σε δοκιμές σε μονοαξονική θλίψη τα δοκίμια της μερικά σταθεροποιημένης ζirkονίας (PSZ) και μπεντονίτη.

Για τις δύο κατηγορίες δοκιμών και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, δοκίμια συγκεκριμένων διαστάσεων τοποθετήθηκαν στη συσκευή δοκιμής θλίψης και υποβλήθηκαν σε φορτίο αυξανόμενο με συγκεκριμένο ρυθμό μέχρι το δοκίμιο είτε να συνθλιβεί, είτε το ύψος αυτού να μειωθεί κατά 90% της αρχικής του τιμής. Η

αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ υπολογίζεται από την μέγιστη δύναμη που καταγράφηκε και από τις διαστάσεις του δοκιμίου.

2.5.2 Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ για τα φίλτρα NSZ – μπεντονίτη

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται από το πρότυπο DIN EN 1094-5 το οποίο αναλύεται στη συνέχεια.

2.5.2.1 Συσκευή

Πρόκειται για μηχανή μηχανικής ή υδραυλικής θλίψης, η οποία είναι ικανή να ασκήσει φορτίο αυξανόμενο προοδευτικά και ομαλά, και με ένα σύστημα μέτρησης το οποίο θα είναι ικανό να καταγράψει την καταβαλλόμενη δύναμη στο δοκίμιο με απόκλιση $\pm 2\%$. Το εύρος της μηχανής πρέπει να είναι τέτοιο ώστε η μέγιστη καταβαλλόμενη δύναμη στη δοκιμή είναι μεγαλύτερη του 10% από την μέγιστη δύναμη που μπορεί να καταβάλλει η μηχανή. Μία από τις πλάκες της μηχανής (platten) θα πρέπει να είναι τοποθετημένη πάνω σε σφαιρική έδραση που θα εξουδετερώνει κάθε μικρό σφάλμα παραλληλισμού μεταξύ του μετώπου του δοκιμίου και της πλάκας. Οι πλάκες της μηχανής πρέπει να είναι επίπεδες και η χαμηλότερη πρέπει να είναι σημειωμένη έτσι ώστε να διευκολύνεται η τοποθέτηση του δοκιμίου στο κέντρο.

Επίσης:

- Μικρόμετρο, ή κάποιο άλλο κατάλληλο όργανο, ακρίβειας 0,1mm για να μετράται η παραμόρφωση του δοκιμίου.
- Εξοπλισμός μέτρησης, ακρίβειας 0,1mm, για να μετράται το μέγεθος κάθε δοκιμίου και να ελέγξει το γεωμετρικό του σχήμα.
- Πυραντήριο, ικανό ως τη θερμοκρασία των 110 ± 5 °C.

2.5.2.2 Δοκίμια

Ο αριθμός των αντικειμένων που θα υποστούν δοκιμή θα πρέπει να προσδιορίζεται μεταξύ των ενδιαφερομένων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση επιλέχθηκαν 2 δοκίμια φίλτρων από κάθε αναλογία (3/97,5/95,10/90) μπεντονίτη

και NSZ ψημένα σε 3 θερμοκρασίες 1000, 1400 και 1500 °C και το μέγεθος αυτών ήταν 50 mm x 50 mm.

Στις μετρήσεις που διεξήχθησαν για όλα τα δοκίμια (φίλτρα) ο ρυθμός φόρτισης ήταν 15 mm/min ή 0,25 mm/sec.

Το φορτίο συνεχίζει να αυξάνεται μέχρι που το δοκίμιο να συνθλιβεί (αστοχήσει στο να αντέξει το φορτίο) ή το ύψος του να ελαττωθεί κατά 90% από το αρχικό. Το μέγιστο φορτίο που υποδεικνύεται κατά τη διάρκεια της δοκιμής καταγράφεται.

Η αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ δίδεται σε MPa από τον τύπο:

$$S = F_{\max} / l \cdot b$$

Όπου :

F_{\max} : μέγιστο φορτίο (N)

l : μέση τιμή από τις τέσσερις μετρήσεις στο μήκος του δοκιμίου (mm)

b : μέση τιμή από τις τέσσερις μετρήσεις στο πλάτος του δοκιμίου (mm)

Οι τιμές καθώς και γραφικές παραστάσεις για τα δοκίμια (φίλτρα) παρατίθενται στην ανάλογη ενότητα του τρίτου κεφαλαίου.

2.5.3 Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ για τα δοκίμια PSZ – μπεντονίτη

Το αντικείμενο της μεθοδολογίας αυτής είναι ο προσδιορισμός της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη των κεραμικών μαζών χρησιμοποιώντας δοκίμια κανονικής γεωμετρίας. Τα αποτελέσματα των δοκιμών χρησιμοποιούνται για την ταξινόμηση και τον χαρακτηρισμό των μαζών όπως και για την σύγκριση αυτών με τα δοκίμια και φίλτρα της NSZ – μπεντονίτη.

2.5.3.1 Συσσκευή

Η συσκευή δοκιμής επιβάλλει σταθερό ρυθμό φόρτισης στο δοκίμιο και συγχρόνως έχει τη δυνατότητα να μετρήσει ή/ και να καταγράψει το επιβαλλόμενο φορτίο. Οι πλάκες φόρτισης της συσκευής χρησιμεύουν στο να μεταφέρουν το

φορτίο στο δοκίμιο και γι' αυτό πρέπει να είναι παράλληλες μεταξύ τους. Οι χαλύβδινοι δίσκοι (platens) που τοποθετούνται ανάμεσα στις πλάκες φόρτισης και στο δοκίμιο αποσκοπούν στην ελάττωση της υπερβολικής πλευρικής παραμόρφωσης του δοκιμίου λόγω δυνάμεων τριβής στα σημεία επαφής. Η σκληρότητα των δίσκων (στην κλίμακα Rockwell) πρέπει να είναι μεγαλύτερη από HRC58 και η διάμετρος τους πρέπει να είναι μεταξύ D και $D+2$ mm , όπου D η διάμετρος του δοκιμίου. Στην περίπτωση μας που τα δοκίμια ήταν τετραγωνικά υπήρξε αναγωγή του τετραγωνικού δοκιμίου σε κυλινδρικό. Το πάχος των δίσκων πρέπει να είναι τουλάχιστον 15 mm ή $D/3$ και οι παράλληλες επιφάνειες τους πρέπει να έχουν ανοχή μικρότερη από 0,005 mm. Η σφαιρική κεφαλή έδρασης πρέπει να βρίσκεται στο πάνω μέρος του δοκιμίου και να ευθυγραμμίζεται με τον άξονα του δοκιμίου και το κέντρο της πλάκας φόρτισης (Αγιουτάντης Ζ., 2002).



Εικόνα 22: Σύστημα θλιπτικών δοκιμών MTS του Εργαστηρίου Μηχανικής Πετρωμάτων του Π.Κ. .

2.5.3.2 Δοκίμια

Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε αντοχή σε θλίψη ήταν δυο σε αριθμό για κάθε διαφορετική σύνθεση [90/10 , 95/5 και 98/2 σε ZrO_2 / μπεντονίτη (%) αντίστοιχα] και για κάθε θερμοκρασία έψησης (1450, 1500 και 1600 °C). Οι διαστάσεις των δοκιμίων λόγω της ακανόνιστης μορφής των συσσωματωμάτων κυμαίνονταν σε πλάτος περί τα 4 cm (μέσος όρος μήκους των 18 δοκιμίων) και το ύψος στα 5,5 cm (μέσος όρος πλάτους των 18 δοκιμίων).

2.5.3.3 Διαδικασία

Η φόρτιση πραγματοποιήθηκε με ρυθμό μετατόπισης και ρυθμό 0,1 mm/sec. Επίσης η φόρτιση αρχικά έγινε χειροκίνητα ως 1 kN και στη συνέχεια αφού μετρήθηκε το ύψος των δοκιμίων σε τρία διαφορετικά σημεία και υπολογίζοντας των μέσο όρο εκτελέστηκε η φόρτιση από την συσκευή ως το 50% του ύψους των.

Η διαδικασία αυτή επελέγη επειδή η ιδιαίτερη σπαγγετοειδής μορφή των κεραμικών μαζών δεν έχει σταθερή επιφάνεια έτσι ώστε να ασκηθεί από την αρχή ομοιόμορφα η τάση και να υπολογισθεί σε MPa.

Η καταγραφή του φορτίου σε σχέση με την μετατόπιση γίνεται από το καταγραφικό της συσκευής θλίψης. Στη συνέχεια με επεξεργασία των αποτελεσμάτων υπολογίζεται το φορτίο σε kN και με χρήση του τύπου :

$$S = F_{\max} / l \cdot b$$

Όπου :

F_{\max} : μέγιστο φορτίο (N)

l : μέση τιμή από τις τέσσερις μετρήσεις στο μήκος του δοκιμίου (mm)

b : μέση τιμή από τις τέσσερις μετρήσεις στο πλάτος του δοκιμίου (mm)

υπολογίζουμε την αντοχή σε θλίψη σε MPa έτσι ώστε να συγκριθούν τα αποτελέσματα με εκείνα για τις κεραμικές μάζες της NSZ – μπεντονίτη.

2.6 Περιθλασιμετρία ακτίνων – X (XRD)

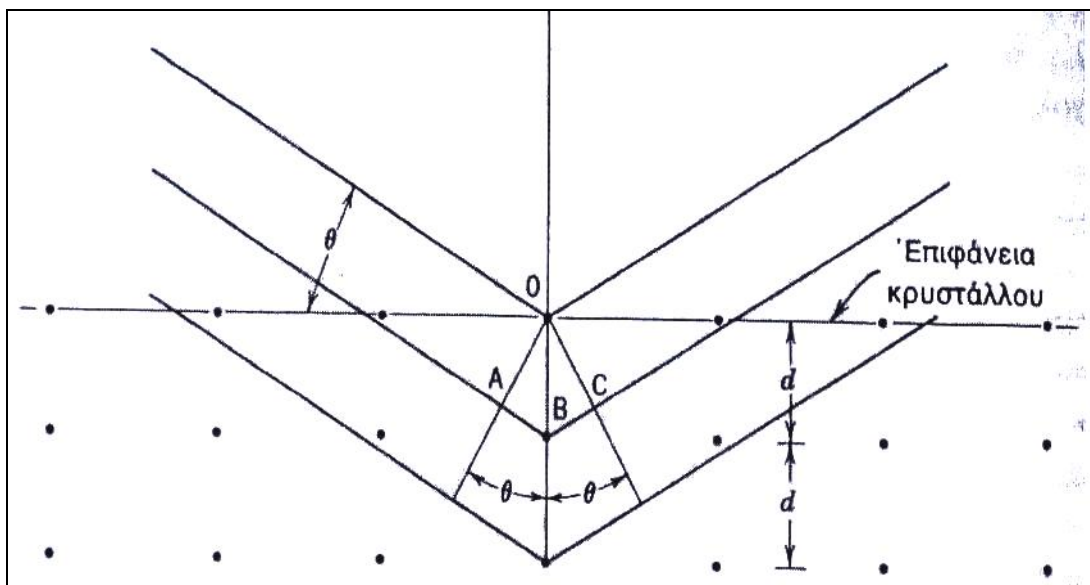
Οι κρυσταλλικές φάσεις των δοκιμίων και των φίλτρων κάθε αναλογίας προσδιορίζονται ποιοτικά με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας των ακτίνων – X και συγκεκριμένα με το περιθλασίμετρο Siemens D500 του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης (Εικόνα 24).

Η λειτουργία του οργάνου βασίζεται στην περίθλαση των ακτίνων – X πάνω στους κρυστάλλους του εκάστοτε δείγματος. Η περίθλαση των ακτίνων – X ερμηνεύεται σύμφωνα με τον W.L. Bragg ως ανάκλαση των ακτίνων – X πάνω

στους κρυστάλλους, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου, θεωρώντας ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, απόσταση καλούμενη d . Η προσπίπτουσα στον κρύσταλλο δέσμη ακτίνων – X διαπερνά ένα πολύ μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων πριν να απορροφηθεί. Η πορεία των ακτίνων – X παρουσιάζεται στην Εικόνα 23 κατά την οποία φαίνεται ότι η δέσμη των ακτίνων – X προσπίπτει με γωνία θ πάνω στην ομάδα των ισαπεχόντων πλεγματικών επιπέδων και κατά την ανάκλαση αποκτούν μια διαφορά πορείας που είναι ίση με το άθροισμα των μηκών $AB + BC = 2AB$. Με δεδομένο ότι στο ορθογώνιο τρίγωνο OAB ισχύει $AB=d\eta\mu\theta$ προκύπτει ότι $AB+BC = 2d\eta\mu\theta$. Μετρώντας τη διαφορά πορείας με μονάδα το μήκος κύματος λ των ακτίνων – X προκύπτει η σχέση:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \eta\mu\theta ,$$

γνωστή και ως εξίσωση του Bragg (Κωστάκης Γ., 2001).



Εικόνα 23: Περίθλαση ακτίνων – X από κρύσταλλο.

Το περιθλασίμετρο αποτελείται κυρίως από τα παρακάτω μέρη: μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, λυχνία ακτίνων – X, γωνιόμετρο, απαριθμητής ακτίνων – X μαζί με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων καθώς και μονάδα μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος.

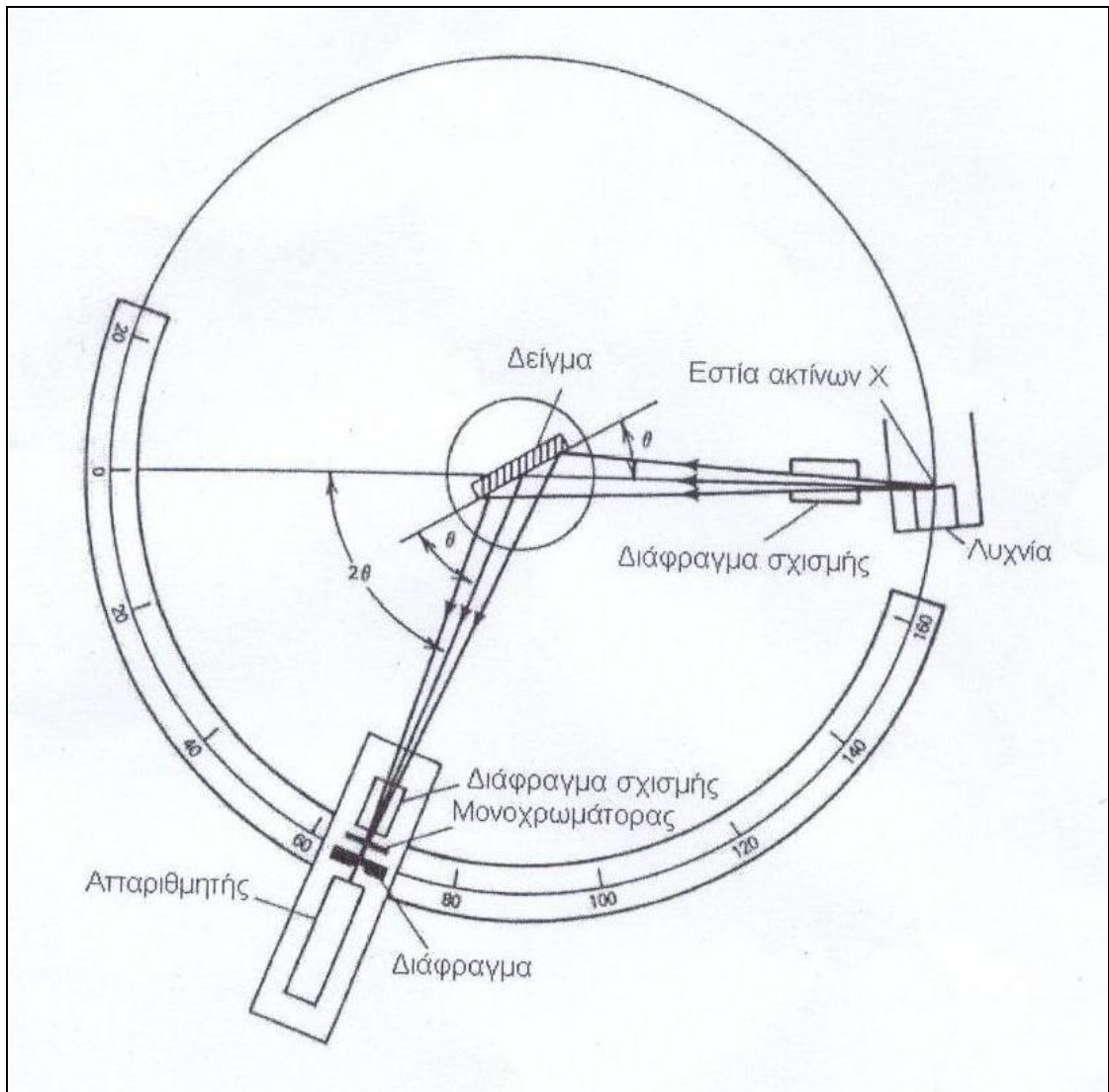


Εικόνα 24: Περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής ορυκτολογίας του Π.Κ..

Το προς εξέταση δείγμα έχει τη μορφή πολύ λεπτόκοκκης σκόνης, αποτελούμενης από κρυστάλλους που είναι προσανατολισμένοι τυχαία ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη του Bragg για όλες τις δικτυωτές αποστάσεις. Το προς εξέταση δείγμα τοποθετείται υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός πλαστικού πλακιδίου (δειγματοφορέας) κατά τρόπο τέτοιο ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Το επίπεδο αυτό παρασκευάσματος τοποθετείται στην υποδοχή του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου η οποία παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων – Χ και μάλιστα βρίσκεται πάντα κάθετα προς το επίπεδο του κύκλου (Εικόνα 25). Ταυτόχρονα το γωνιόμετρο περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ίση με το μισό αυτής του απαριθμητή ώστε με την σύγχρονη κίνηση του απαριθμητή και της περιστροφής του δείγματος να σχηματίζεται πάντα η ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως και το σημείο εξόδου των ακτίνων – Χ της λυχνίας. Κατά την περιφορά του απαριθμητή των ακτίνων – Χ με σταθερή γωνιακή ταχύτητα είναι δυνατή η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων αυτών που προέρχονται από τα πλεγματικά επίπεδα διαφόρων d και προκύπτει μια συνολική

εικόνα ανάλογη εκείνης που απεικονίζεται σε ένα φιλμ. Το ακτινογράφημα κάθε κρυσταλλικής ουσίας είναι χαρακτηριστικό για την ουσία και αποτελεί ένα είδος ταυτότητας βάση της οποίας μπορούμε να προσδιορίσουμε την ουσία.

Κατά τις ακτινοσκοπήσεις χρησιμοποιήθηκαν: λυχνία χαλκού (Cu), τάση επιτάχυνσης 40kV, ένταση 30mA και μονοχρωματιστής γραφίτη (C) (Κωστάκης Γ., 2001).



Εικόνα 25: Γεωμετρική διάταξη περιθλασιμέτρου ακτίνων – Χ.

2.7 Διαστολομετρία

Η μεταβολή των διαστάσεων ενός πυρίμαχου κεραμικού κατά την θέρμανση είναι μια από τις ιδιότητες που έχει μεγάλη σημασία κατά την χρησιμοποίησή του. Η συνηθέστερη μέθοδος προσδιορισμού της μεταβολής αυτής είναι η μέθοδος του διαστολόμετρου.

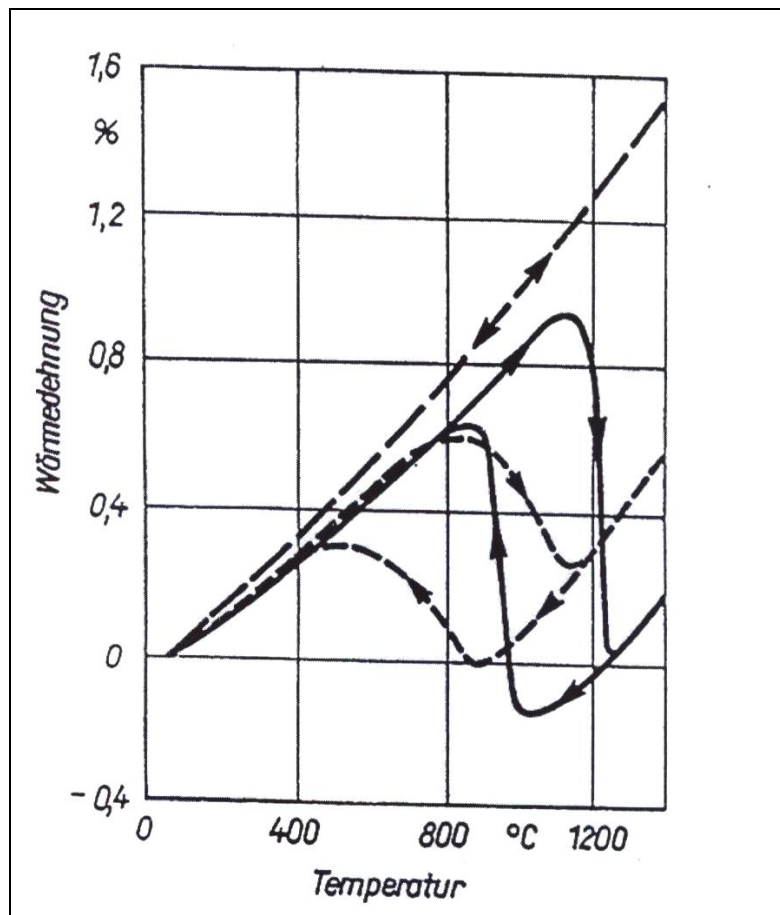
Το διαστολόμετρο καταγράφει τη συστολή ή τη διαστολή του μήκους που παρουσιάζουν τα κεραμικά αντικείμενα κατά την θέρμανσή τους. Έτσι σε ψημένο αντικείμενο το όργανο υπολογίζει τελικά τον συντελεστή θερμικής διαστολής του υλικού, ενώ όταν η μέτρηση γίνεται σε άψητο αντικείμενο συλλέγουμε πληροφορίες για την θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία λαμβάνει χώρα η πυροσυσσωμάτωση, εφόσον στην περιοχή αυτή το δείγμα υφίσταται έντονη συρρίκνωση. Ένα τέτοιο όργανο αποτελείται από ένα οριζόντιο κεραμικό σωλήνα αλούμινας κλειστό στη μία άκρη μέσα στην οποία τοποθετείται το προς ανάλυση ψημένο μορφοποιημένο κεραμικό δείγμα. Μέσα στο σωλήνα επίσης βρίσκεται ράβδος από αλούμινα η οποία εφάπτεται με το δείγμα, χωρίς όμως να είναι πακτωμένη. Οι μεταβολές του μήκους του δοκιμίου κατά τη θέρμανσή του μεταφέρονται μέσω αυτής της ράβδου σε καταγραφικό. Τέλος, ταυτόχρονα με την καταγραφή της μεταβολής του μήκους γίνεται καταγραφή της αντίστοιχης θερμοκρασίας με θερμοστοιχείο το οποίο υπάρχει μέσα στο σωλήνα (Τσετσέκου Α., 2005 , www.netzch.com).

Στην Εικόνα 26 απεικονίζεται η συσκευή διαστολομετρίας NETZSCH DIL 402C.



Εικόνα 26: Διαστολόμετρο του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου του Π.Κ. .

Παραδείγματα διαγραμμάτων διαστολομέτρου παρουσιάζονται στην Εικόνα 27 που δείχνουν τη θερμική διαστολή των τριών τύπων της ζirkονίας (πλήρως σταθεροποιημένη ζirkονία – εκτενής διακεκομμένη γραμμή, μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία – διακεκομμένη γραμμή, μη σταθεροποιημένη ζirkονία – συνεχής γραμμή). Όπως παρατηρείται, υπάρχουν μεγάλες διαφορές στη συμπεριφορά της θερμικής διαστολής μεταξύ των τριών κατηγοριών της ζirkονίας. Η θερμική διαστολή της πλήρους σταθεροποιημένης ζirkονίας μεταβαίνει γραμμικά κατά την θέρμανση και την ψύξη (με την φορά που δείχνουν τα βέλη στο σχήμα) σε αντίθεση με την μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία ή την μη σταθεροποιημένη ζirkονία οι οποίες παρουσιάζουν χαρακτηριστικές καμπύλες υστέρησης. Η υστέρηση συνδέεται με την μετατροπή της μονοκλινούς σε τετραγωνική ζirkονία. Η μετατροπή της ζirkονίας είναι μια θερμοδυναμικά αντιστρεπτή διαδικασία και εκείνο που την χαρακτηρίζει είναι η θερμοκρασία των 1175 °C περίπου.

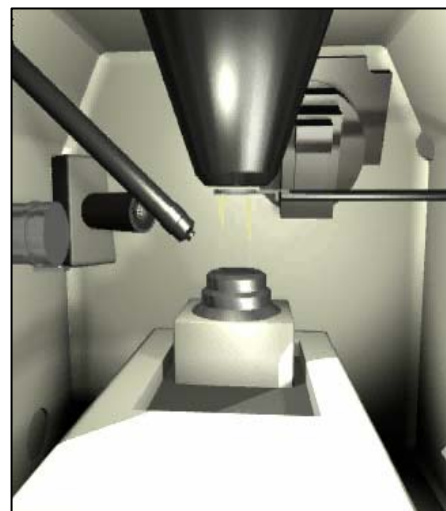
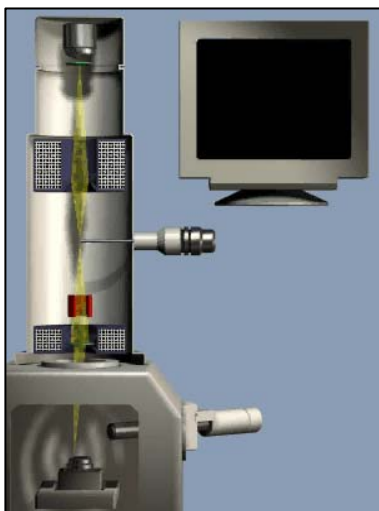


Εικόνα 27: Θερμική διαστολή της ζirkονίας.

2.8 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Προκειμένου να μελετηθεί η μικροδομή των φίλτρων μετά την πυροσυσσωμάτωση, το σχήμα και μέγεθος των κόκκων, οι διάφορες κρυσταλλικές και μη φάσεις, πιθανές ρωγμές στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό των φίλτρων κλπ χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του Ινστιτούτου Κεραμικών, Υάλου και Δομικών Υλικών του Πολυτεχνείου του Freiberg.

Η βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope) είναι η σάρωση του δείγματος με μια δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται από την θερμιονική εκπομπή ενός νήματος βολφραμίου και επιταχύνεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο με τάση από 5 – 30 kV, η οποία πρέπει να είναι καλά εστιασμένη. Καθώς η δέσμη σαρώνει το δείγμα (η οποία παράγεται από την θερμιονική εκπομπή ενός νήματος βολφραμίου και επιταχύνεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο με τάση από 5 – 30 kV), ηλεκτρόνια ανακρούονται από αυτό και συγκεντρώνονται σε μια άνοδο συλλογής, που διατηρείται σε δυναμικό μερικές εκατοντάδες βολτ θετικότερο ως προς το δείγμα. Το ρεύμα στην άνοδο συλλογής ενισχύεται και χρησιμοποιείται για να διαμορφώσει τη δέσμη ηλεκτρονίων σε καθοδικό σωλήνα, ο οποίος σαρώνεται σε συγχρονισμό με τη δέσμη του μικροσκοπίου. Ο καθοδικός σωλήνας παρουσιάζει έτσι ένα πολύ μεγεθυμένο είδωλο του αντικειμένου (Ρούσση Ε., 2005).



Εικόνα 28: Άποψη του εσωτερικού ενός σύγχρονου ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

3. Αποτελέσματα

3.1 Εξέταση των πρώτων υλών των πειραμάτων

Για την παρασκευή των κεραμικών φίλτρων στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν, όπως αναφέρθηκε, ζirkονία, μπεντονίτης, μαγνησία και κυτταρίνη.

3.1.1 Ζirkονία (ZrO_2) : Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Η ζirkονία που χρησιμοποιήθηκε για τους σκοπούς των πειραμάτων προήλθε από την εταιρία Sembach Technische Keramik (Εικόνα 28).



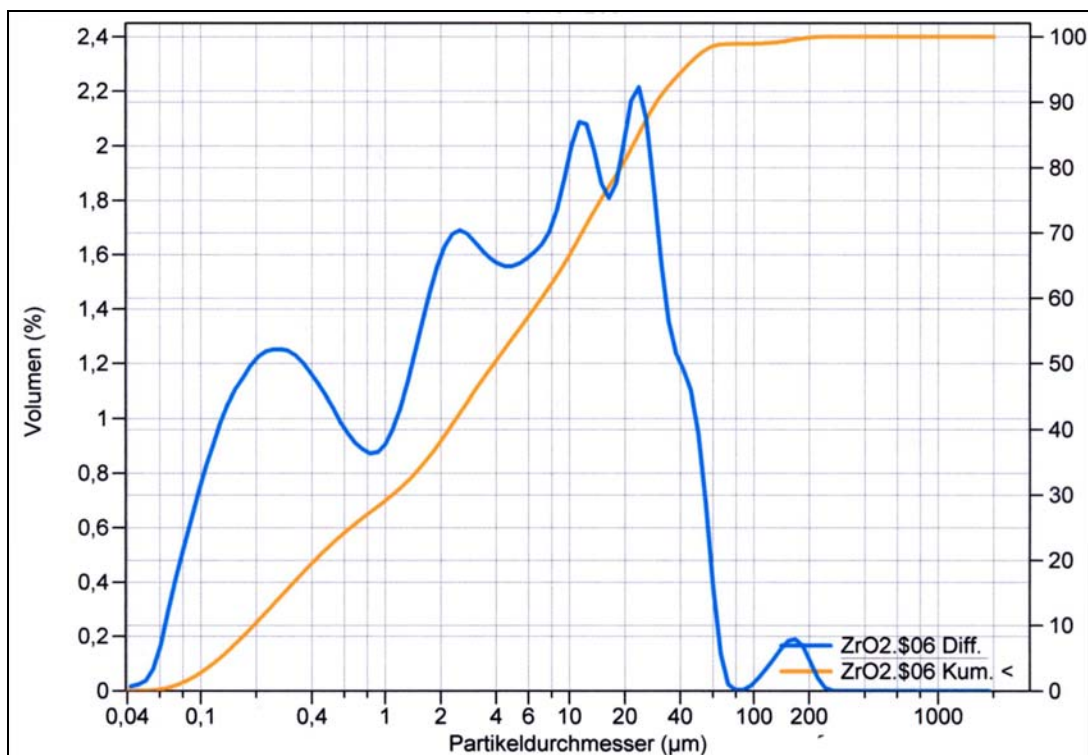
Εικόνα 29: Κονία ZrO_2 .

Το μέγεθος των κόκκων αλλά και η κατανομή αυτών παίζει σημαντικό ρόλο στην κεραμική μάζα. Αυτό γιατί όσο μικρότερους κόκκους έχουμε τόσο πιο πλαστική είναι η μάζα και τόσο καλύτερες ρεολογικές ιδιότητες παρουσιάζει κατά την διαδικασία της εξώθησης. Το μέγεθος των κόκκων μετρήθηκε με την συσκευή κοκκομετρικής ανάλυσης laser της εταιρίας Philips CFT στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας Πυριτικών του Πολυτεχνείου του Freiberg.

Η μέθοδος της συσκευής βασίζεται στο γεγονός ότι όταν κόκκοι διαφορετικού μεγέθους περνούν από μια δέσμη laser η ακτίνα της δέσμης διασκορπίζεται σε γωνίες αντιστρόφως αναλόγως του μεγέθους των κόκκων. Η κονία της οποίας το μέγεθος πρέπει να προσδιορισθεί αιωρείται μέσα σε υγρό, στην προκείμενη περίπτωση νερό, το οποίο αντλείται μέσω ενός μετρητικού κελιού και φωτίζεται

από μια δέσμη laser. Το διασκορπισμένο φως συλλέγεται από ένα ανιχνευτή και η κατανομή του μεγέθους των κόκκων υπολογίζεται από μαθηματικό αλγόριθμο. Το μέγεθος που μετράται είναι η ένταση της δέσμης των ακτίνων που διαθλάται, ενώ το εύρος του μεγέθους των κόκκων που μπορεί να μετρηθεί είναι από 0,05 – 870 μm . Από την μέτρηση λαμβάνουμε κατανομή όγκων με ακρίβεια 2%. Πιθανά σφάλματα δύνανται να προκύψουν από μη ομοιογενές μείγμα, φαινόμενα συσσώρευσης, μεγάλες διαφορές μεταξύ μεγέθους και σχήμα των κόκκων. Επίσης η τεχνική αυτή δεν πρέπει να εφαρμόζεται σε υλικά υψηλής μαγνήτισης (www.cft.philips.com).

Όπως προκύπτει από το κάτωθι διάγραμμα (Εικόνα 30), το μέσο μέγεθος των κόκκων είναι 11,39 μm ενώ το μέγιστο 23,81 μm .



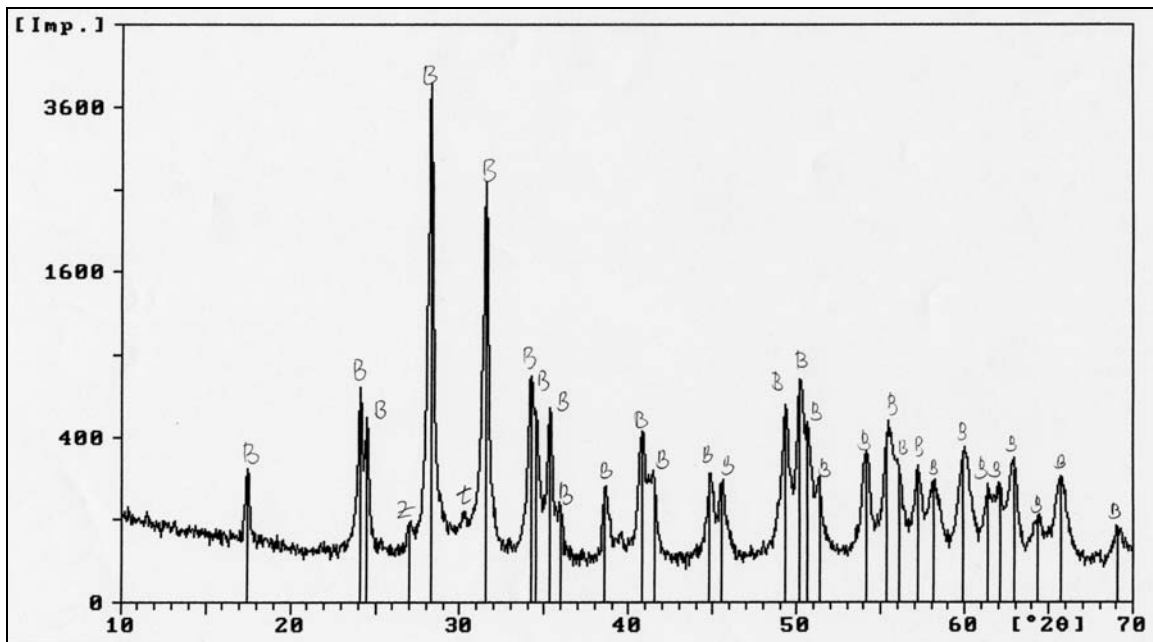
Εικόνα 30: Κοκκομετρική κατανομή της κονίας του ZrO_2 .

Η ποσοτική χημική ανάλυση της ζirkονίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας του Πολυτεχνείου του Freiberg και έδωσε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

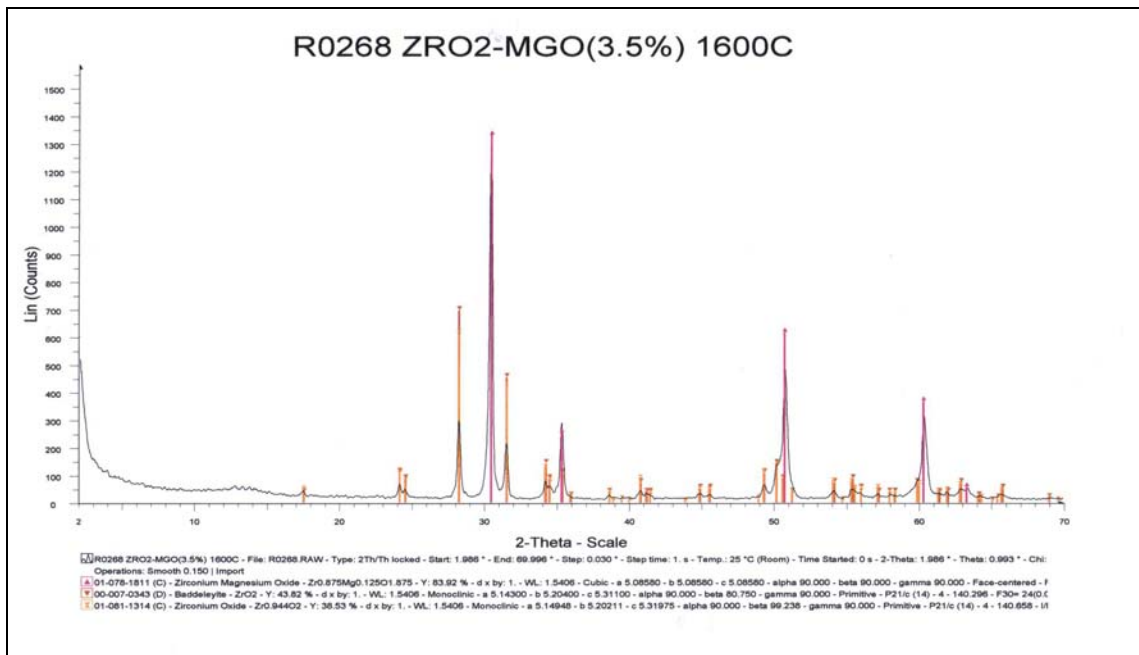
Πίνακας 3: Χημική σύσταση κονίας ZrO₂.

Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)
ZrO ₂	97,816
Fe ₂ O ₃	0,04
MgO	0,004
CaO	0,07
TiO ₂	0,19
Al ₂ O ₃	1,45
Na ₂ O	0,01
K ₂ O	-
P ₂ O ₅	0,14
SiO ₂	0,21
V ₂ O ₅	0,07

Στα διαγράμματα που έχουν προκύψει από την περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ σε σταθεροποιημένη και μη σταθεροποιημένη ζirkονία που παρασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσης εργασίας παρατηρούμε τις διαφορές στις φάσεις που περιέχονται στο υλικό. Στο ακτινογράφημα του περιθλασίμετρου ακτίνων – Χ της Εικόνα 31 η ζirkονία αποτελείται από μπαντελλείτη (B), τετραγωνική ZrO₂ (t) ενώ περιέχει και πολύ μικρή ποσότητα ZrSiO₄ (Z) ενώ στην Εικόνα 32 η μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία αποτελείται από μπαντελλείτη, ζirkόνιο και Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}. Όπως έχει αναφερθεί, η διαφορά στις ορυκτολογικές φάσεις οφείλεται στην σταθεροποίηση της ζirkονίας καθώς και στην διάσπαση του μπεντονίτη από την αύξησης της θερμοκρασίας κατά την έψηση του υλικού.



Εικόνα 31: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων – X για την κονία μη σταθεροποιημένης ζιρκονίας (NSZ). Οι κορυφές B,Z,t αντιστοιχούν στον μπαντελλείτη (μονοκλινής ζιρκονία), $ZrSiO_4$ και τετραγωνική ζιρκονία, αντίστοιχα.



Εικόνα 32: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων – X για την κονία μερικώς σταθεροποιημένης ζιρκονίας (PSZ). Οι μοβ κορυφές αντιστοιχούν στο $Zr_{0,875}Mg_{0,125}O_{1,875}$, οι πορτοκαλί στο $Zr_{0,994}O_2$ ενώ οι καφέ στον μπαντελλείτη.

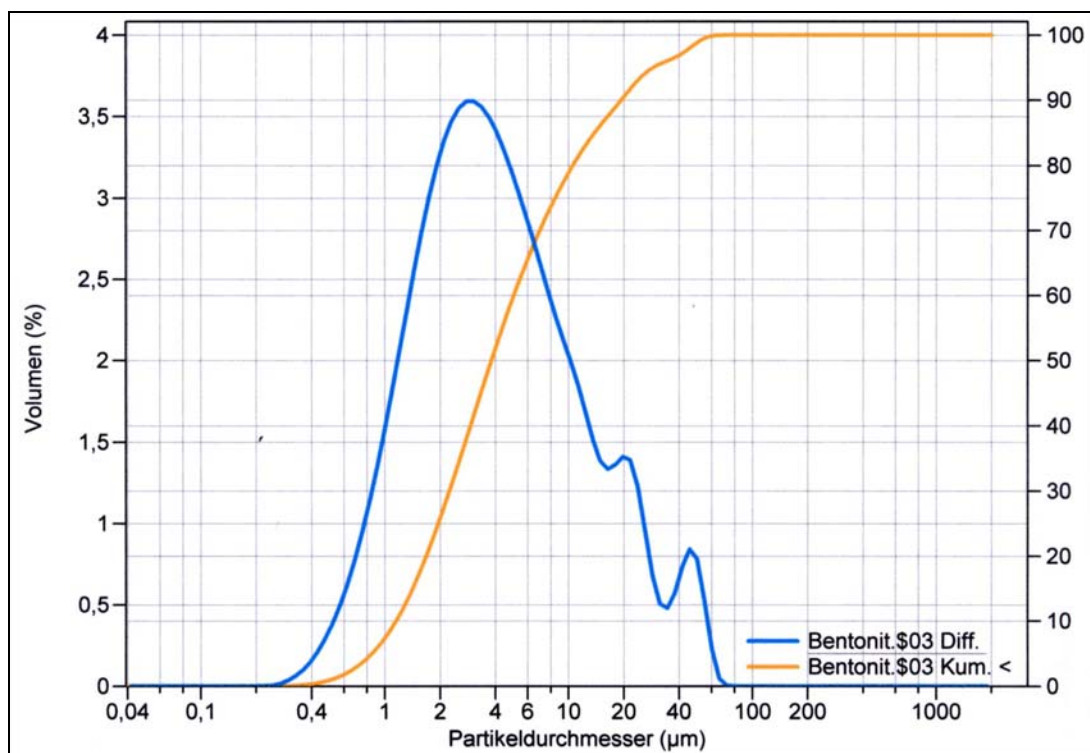
3.1.2 Μπεντονίτης

Η προέλευση του μπεντονίτη (Εικόνα 31) είναι από την εταιρία Foseco GmbH και τα στοιχεία του υλικού αυτού δίδονται στη συνέχεια (Πίνακας 8, Εικόνες 33 και 34).



Εικόνα 33: Μπεντονίτης.

Η κοκκομετρία του μπεντονίτη έχει ιδιαίτερη σημασία στην παρασκευή των πλαστικών μαζών αφού ο μπεντονίτης δίνει την πλαστικότητα στην μάζα, ενώ σημαντικό είναι το μέγεθος των κόκκων στην μάζα και για την πυροσυσσωμάτωση. Στο διάγραμμα της κοκκομετρικής ανάλυσης που ακολουθεί παρατηρείται ότι το μέσο μέγεθος των κόκκων είναι 7,66 μm ενώ το μέγιστο 2,79 μm . Η μέθοδος που έχει ακολουθηθεί είναι η ίδια που περιγράφεται στην προηγούμενη ενότητα (2.1.1) .



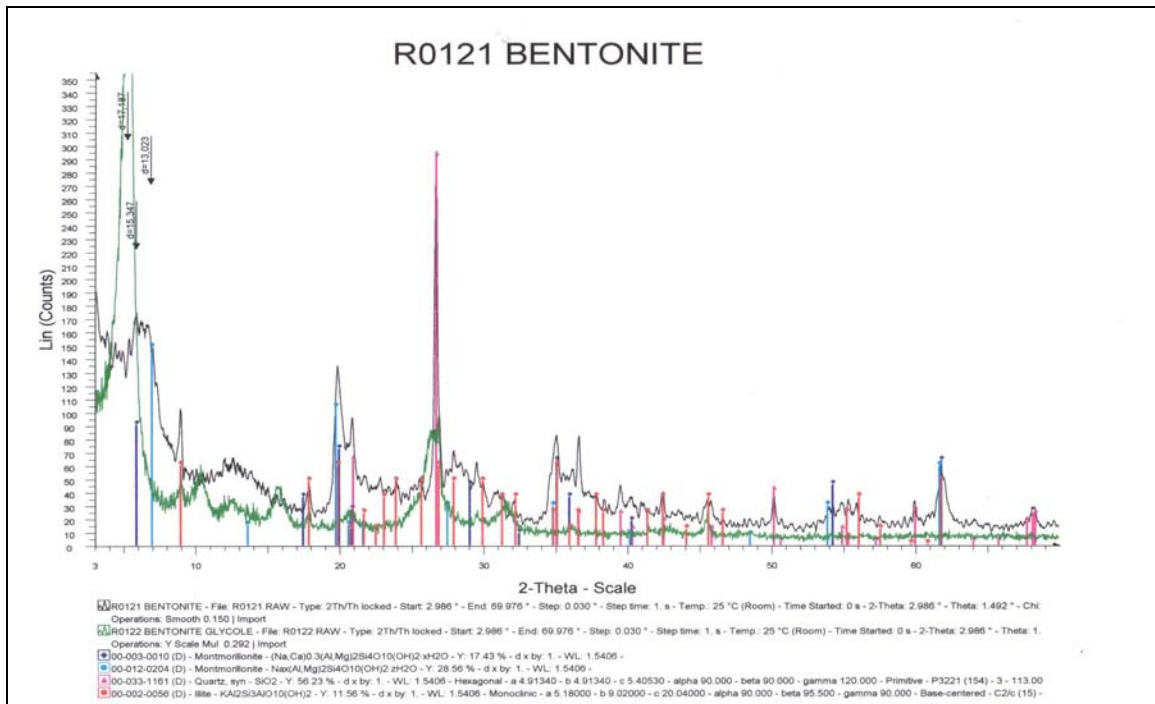
Εικόνα 34: Κοκκομετρική κατανομή κονίας μπεντονίτη.

Τα ορυκτολογικά συστατικά του μπεντονίτη που δίδονται από την εταιρία Foseco GmbH, η οποία χαρακτηρίζει το μπεντονίτη ως νατριούχο, είναι ο μοντμοριλλονίτης (80%), ο χαλαζίας, ο ασβεσίτης και ο άστριος. Εν τούτοις στο Διάγραμμα 5 που προέκυψε κατά την εξέταση του μπεντονίτη στα πλαίσια της παρούσης εργασίας φαίνεται ότι ο μπεντονίτης περιέχει και πολύ μικρό ποσοστό δολομίτη και ενδεχομένως και ιλλίτη. Στον Πίνακα 8 δίδεται η ποσοτική σύσταση του μπεντονίτη.

Πίνακας 8: Χημική σύσταση κονίας μπεντονίτη.

Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)
SiO ₂	60,4
Al ₂ O ₃	19,0
Fe ₂ O ₃	3,9
CaO	2,4
MgO	2,9
Na ₂ O	2,3
K ₂ O	0,6

Χαρακτηριστικό των νατριούχων μπεντονιτών είναι η διόγκωση. Προκειμένου να ταυτοποιήσουμε τον μπεντονίτη έγινε ανάμιξη της κονίας με γλυκόλη. Στην Εικόνα 35 παρατηρούμε το ακτινογράφημα του διογκωμένου μπεντονίτη καθώς και εκείνο του αδιόγκωτου.



Εικόνα 35: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων – Χ για τον αδιόγκωτο μπεντονίτη (μαύρη γραμμή) και για τον διογκωμένο μπεντονίτη (πράσινη γραμμή).

Ροζ: SiO₂, πορτοκαλί: ιλλίτης, μπλε: μοντμοριλλονίτης, γαλάζιο: μοντμοριλλονίτης

3.1.3 Μαγνησία

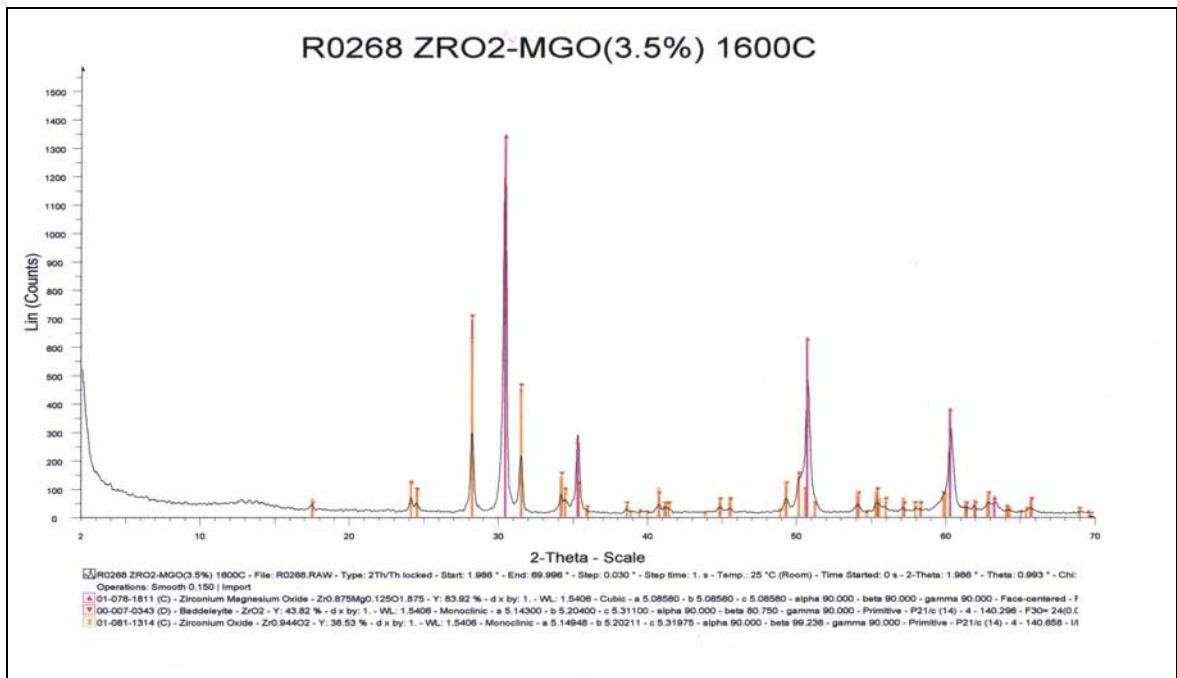
Για την σταθεροποίηση της ζirkονίας χρησιμοποιήθηκε κονία MgO (Εικόνα 36) σε ποσοστό 3,5%. Το μείγμα των δύο οξειδίων ψήθηκε στους 1600 °C για 2 ώρες με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 3 °C/min.



Εικόνα 36: Κονία MgO.

Στο ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων – X της Εικόνας 37 παρατηρούνται οι κορυφές με ροζ χρώμα αντιστοιχούν στο $Zr_{0,875}Mg_{0,125}O_{1,875}$ που προέκυψε κατά την σταθεροποίηση της ζirkονίας. Όπως παρατηρείται ιόντα Mg εισβάλλουν στη δομή της μονοκλινούς ζirkονίας (μπαντελλείτης) και προκύπτει το η κυβική δομή. Επίσης με καφέ χρώμα συμβολίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στον μπαντελλείτη (μονοκλινές ZrO_2) και με πορτοκαλί στο $Zr_{0,944}O_2$.

Η σταθεροποίηση της ζirkονίας είναι σημαντική διότι δεν επιτρέπει στο υλικό να μετασχηματίζεται με την μεταβολή της θερμοκρασίας έψησης πράγμα που όταν συμβαίνει αλλάζει η δομή του υλικού από μονοκλινής σε τετραγωνική και έτσι αλλάζει η δομή των πλεγματικών επιπέδων με αποτέλεσμα την μεταβολή στον όγκο του υλικού και τελικά την παραμόρφωσή του.



Εικόνα 37 Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων – X $ZrO_2 - MgO$ στην θερμοκρασία των $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Ροζ: $Zr_{0,875}Mg_{0,125}O_{1,875}$, *καφέ:* μπαντελλείτης, *πορτοκαλί:* $Zr_{0,944}O_2$

3.1.4 Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη που χρησιμοποιήθηκε σαν συνδέτης της μάζας ήταν η κυτταρίνη ΜΗΡC 20000 (Εικόνα 38). Η κυτταρίνη αυτή είναι μια μέθυλ – υδρόξυ – προπυλοκυτταρίνη η οποία χαρακτηρίζεται από το ιξώδες υδατικού διαλύματος με περιεκτικότητα 2% στην κυτταρίνη. Το ιξώδες αυτό για την κυτταρίνη που χρησιμοποιούμε ήταν 20000cps.



Εικόνα 38: Κυτταρίνη.

3.2 Ξήρανση

3.2.1 Δοκίμια και φίλτρα NSZ – μπεντονίτη

Προκειμένου να ευρεθούν οι αναλογίες NSZ – μπεντονίτη που έχουν τις βέλτιστες ιδιότητες παρασκευάστηκαν πλαστικές μάζες από 13 διαφορετικές αναλογίες NSZ – μπεντονίτη – νερό. Στην Εικόνα 39 παρουσιάζονται ενδεικτικά δείγματα των μαζών αυτών μετά την ξήρανση τους για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C). Στην Εικόνα 39α παρουσιάζονται οι ξηρές μάζες με περιεκτικότητα 80% NSZ – 20% μπεντονίτη και 15% H₂O. Αντίστοιχα στις εικόνες 39β και 39γ απεικονίζονται οι μάζες με σύσταση 90% NSZ – 10% μπεντονίτη – 13% H₂O και 97% NSZ – 3% μπεντονίτη – 12,5% H₂O. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 39 κατά την ξήρανση των μαζών αυτών δεν δημιουργήθηκαν ρωγμές στην επιφάνεια τους και για τον λόγο αυτό επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες αναλογίες για την παρασκευή των σπαγγετοειδών μαζών, στοιβαγμένων σε ακανόνιστης μορφής συσσωματώματα που δύναται πιθανώς να λειτουργούν ως φίλτρα.



α

β

γ

Εικόνα 39: Μάζες NSZ – μπεντονίτη μετά την ξήρανση.

α: 80%NSZ – 20% μπεντονίτης – 15% νερό

β: 90%NSZ – 10% μπεντονίτης – 13% νερό

γ: 97%NSZ – 3% μπεντονίτης – 12,5% νερό

Η συρρίκνωση των μαζών κατά την ξήρανση παρουσιάζεται στον Πίνακα 10. Αναλυτικά οι μετρήσεις της συρρίκνωσης παρατίθενται στον Πίνακα 2 του Παραρτήματος.

Πίνακας 10: Συρρίκνωση των βέλτιστων δοκιμίων μετά από ξήρανση σε θερμοκρασία 25 °C.

Αριθμός μάζας	ZrO ₂ [%]	Μπεντονίτης [%]	H ₂ O [%]	Συρρίκνωση [%]
N1	97	3	12,5	5,18
N2	90	10	13	5,11
N3	80	20	15	8,55

Η εξέταση των παραπάνω δοκιμίων έδειξε ότι αυξανόμενου του ποσοστού σε μπεντονίτη η συρρίκνωση μεγαλώνει. Τούτο οφείλεται στο γεγονός της προσρόφησης ύδατος από τον μπεντονίτη κατά την διάρκεια της παρασκευής των μαζών αλλά συνάμα στο ότι κατά την ξήρανση ο μπεντονίτης χάνει νερό με αποτέλεσμα την συρρίκνωση της μάζας.

Από τις μάζες που επελέγησαν με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα παρασκευάστηκαν, μέσω εξώθησης, φίλτρα (Εικόνα 40). Στην Εικόνα 40 (α και β) παρουσιάζονται τα φίλτρα με αναλογίες σύστασης αντίστοιχες με εκείνες των 40β και γ και κατόπιν ξήρανσης σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες.



α



β

Εικόνα 40: Φίλτρα NSZ – μπεντονίτη μετά την ξήρανση.

α: 90%NSZ – 10% μπεντονίτης – 13% νερό

β: 97%NSZ – 3% μπεντονίτης – 12,5% νερό

3.2.2 Δοκίμια και φίλτρα PSZ – μπεντονίτη

Για την μελέτη των μαζών PSZ – μπεντονίτη παρασκευάστηκαν και εξετάσθηκαν μείγματα 10 διαφορετικών αναλογιών PSZ – μπεντονίτη – νερού. Τα δοκίμια και τα φίλτρα που παρασκευάσθηκαν ξηράθηκαν όπως και τα δοκίμια NSZ – μπεντονίτη σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) για 24 ώρες. Τα δοκίμια ενός μέρους του συνολικού αριθμού των παρασκευασθέντων δοκιμίων απεικονίζονται στην Εικόνα 41. Τα δοκίμια με κωδικό Γ,Δ της Εικόνας 41 αποτελούνται από 98% ZrO_2 – 2% μπεντονίτη – 17% H_2O · Η,Ζ από 95% ZrO_2 – 5% μπεντονίτη – 19% H_2O , Κ,Λ από 90% ZrO_2 – 10% μπεντονίτη – 19% H_2O και Ο,Ξ από 98% ZrO_2 – 2% μπεντονίτη – 16% H_2O .

Από τα 10 μείγματα επελέγησαν για τα περαιτέρω 3 μείγματα. Η επιλογή των τριών αυτών μειγμάτων έγινε επειδή αυτά τα μείγματα έδωσαν πλαστικές μάζες με την βέλτιστη εργασιμότητα και συμπεριφορά κατά την ξήρανση.



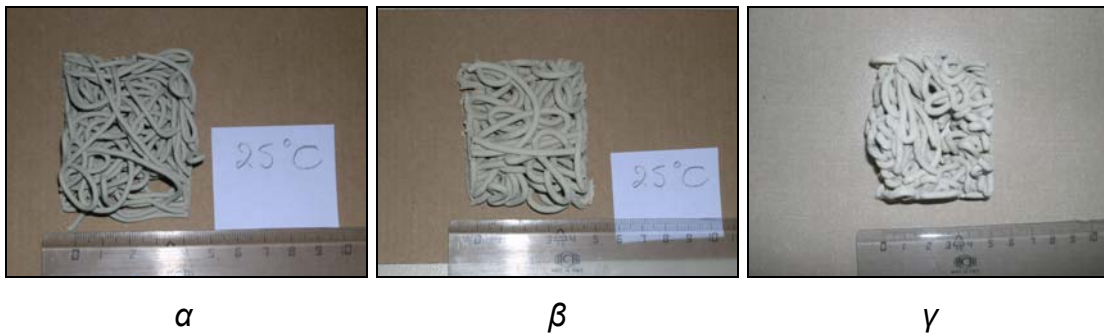
Εικόνα 41: Δοκίμια PSZ – μπεντονίτη.

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζεται η συρρίκνωση μετά την ξήρανση των τριών μαζών που έδειξαν την καλύτερη συμπεριφορά κατά την ξήρανση.

Πίνακας 11: Συρρίκνωση των δοκιμίων μετά από ξήρανση σε θερμοκρασία 25 °C.

Αριθμός μάζας	ZrO ₂ [%]	Μπεντονίτης [%]	H ₂ O [%]	Συρρίκνωση [%]
P1	90	10	17	0,57
P2	95	5	18	2,09
P3	98	2	15	0

Τα φίλτρα που προέκυψαν από την εξώθηση των παραπάνω πλαστικών μαζών απεικονίζονται στην Εικόνα 42.



Εικόνα 42: Φίλτρα PSZ – μπεντονίτη μετά την ξήρανση.

α: 90%PSZ – 10% μπεντονίτης – 15% νερό

β: 95%PSZ – 5% μπεντονίτης – 19% νερό

γ: 98%PSZ – 2% μπεντονίτης – 22% νερό

Προκειμένου να καταστεί εφικτή η εξώθηση ήταν απαραίτητη η προσθήκη κυτταρίνης και επιπλέον ποσότητας νερού δεδομένου ότι οι μάζες με μόνη προσθήκη νερού δεν έδιδαν επαρκή συνεκτικότητα της μάζας κατά την εξώθηση. Η συρρίκνωση των φίλτρων παρουσιάζεται στον Πίνακα 12.

Πίνακας 12: Συρρίκνωση των φίλτρων μετά από ξήρανση σε θερμοκρασία 25 °C.

Αριθμός μάζας	ZrO ₂ [%]	Μπεντονίτης [%]	H ₂ O [%]	Κυτταρίνη [%]	Συρρίκνωση [%]
FP1	90	10	15	4	5,59
FP2	95	5	19	1,8	5,64
FP3	98	2	22	2,95	5,34

Όπως παρατηρείται στους Πίνακες της ενότητας αυτής η συρρίκνωση δεν συμβαδίζει απόλυτα με τον κανόνα , δηλαδή για μεγαλύτερα ποσοστά μπεντονίτη στην κεραμική μάζα και μεγαλύτερες θερμοκρασίες έψησης, δεν έχουμε την βαθμιαία συρρίκνωση που αναμενόταν. Πιθανή εξήγηση στο φαινόμενο αυτό είναι:

- Η εσφαλμένη μέτρηση των διαστάσεων των συσσωματωμάτων λόγω της ακανόνιστης μορφής
- Σφάλμα κατά την μέτρηση από ανθρώπινο λάθος .

3.3 Πυροσυσσωμάτωση

Κατά την πυροσυσσωμάτωση παρατηρήθηκε, όπως ήταν αναμενόμενο, συρρίκνωση των δοκιμίων και των φίλτρων, τόσο των μαζών των μειγμάτων NSZ – μπεντονίτη όσο και PSZ – μπεντονίτη, αυξανόμενη με την άνοδο της θερμοκρασίας έψησης (πυροσυσσωμάτωσης). Επίσης με αυξανόμενο το ποσοστό του μπεντονίτη στις κεραμικές πλέον μάζες παρατηρήθηκε μεγαλύτερη συρρίκνωση. Τούτο οφείλεται προφανώς καταρχήν στην απώλεια ύδατος (κυρίως του μπεντονίτη) και στην συνέχεια στην τήξη του μπεντονίτη.

3.3.1 Δοκίμια και φίλτρα NSZ – μπεντονίτη

Όπως έδειξαν τα αποτελέσματα από την έψηση τα δοκίμια και των τριών μαζών δεν παρουσίασαν αστοχίες, π.χ. ρωγμές φουσαλίδες, αποφλοιώσεις κλπ. Στην Εικόνα 43 φαίνονται τα δοκίμια NSZ – μπεντονίτη σύστασης όμοιας εκείνων της ενότητας 3.2.1 εψημένα σε θερμοκρασίες 1000 °C , ενώ στην Εικόνα 44 εκείνα που ψήθηκαν στους 1400 °C.



α

β

γ

Εικόνα 43 : Μάζες NSZ – μπεντονίτη μετά την έψηση στους 1000°C.

α: 80%NSZ – 20% μπεντονίτης – 15% νερό

β: 90%NSZ – 10% μπεντονίτης – 13% νερό

γ: 97%NSZ – 3% μπεντονίτης – 12,5% νερό

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζεται η συρρίκνωση των εψημένων δοκιμίων στους 1000 °C. Η συρρίκνωση στα δοκίμια αυξάνει μαζί με το ποσοστό της προσθήκης σε μπεντονίτη. Το γεγονός αυτό είναι λογικό επειδή ο μπεντονίτης χάνει το προσροφημένο νερό κατά την έψηση.

Πίνακας 13: Συρρίκνωση των δοκιμίων μετά από έψηση στους 1000 °C.

Αριθμός μάζας	ZrO ₂ [%]	Μπεντονίτης [%]	H ₂ O [%]	Συρρίκνωση [%]
N1	80	20	17	2,85
N2	90	10	18	1,16
N3	97	3	15	8,77

Στην Εικόνα 44 απεικονίζονται οι μάζες των τριών μελετούμενων αναλογιών μετά από έψηση στους 1400 °C. Πρέπει να αναφερθεί ότι το χρώμα των μαζών σκουραίνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τούτο συμβαίνει επειδή η κρυσταλλική δομή του μπεντονίτη περιλαμβάνει οξειδία του σιδήρου. Έτσι με την διάσπαση του μπεντονίτη σε θερμοκρασία άνω των 1000 °C αυτά οξειδώνονται με αποτέλεσμα να προσδίδουν στη μάζα αυτό το κοκκινωπό χρώμα.



α

β

γ

Εικόνα 44 : Μάζες NSZ – μπεντονίτη μετά την έψηση στους 1400°C.

α: 80%NSZ – 20% μπεντονίτης – 15% νερό

β: 90%NSZ – 10% μπεντονίτης – 13% νερό

γ: 97%NSZ – 3% μπεντονίτης – 12,5% νερό

Ο Πίνακας 14 παρουσιάζει την συρρίκνωση των δοκιμίων στους 1400 °C. Σε αυτό τον πίνακα παρατηρείται ότι οι μάζες με μεγαλύτερο ποσοστό σε μπεντονίτη συρρικνώνονται λιγότερο. Τούτο δύναται να οφείλεται σε τυχαίο γεγονός ή σε σφάλμα κατά την μέτρηση των διαστάσεων των δοκιμίων.

Πίνακας 14: Συρρίκνωση των δοκιμίων μετά από έψηση στους 1400 °C.

<i>Αριθμός μάζας</i>	<i>ZrO₂ [%]</i>	<i>Μπεντονίτης [%]</i>	<i>H₂O [%]</i>	<i>Συρρίκνωση [%]</i>
N1	80	20	17	3,54
N2	90	10	18	3,96
N3	97	3	15	5,14

Στις επόμενες εικόνες παρατίθενται οι κεραμικές μάζες των σπαγγετοειδών μαζών στοιβαγμένες σε ακανόνιστα συσσωματώματα που προορίζονται για κεραμικά φίλτρα. Οι μάζες αυτές παρασκευάστηκαν από τις αναλογίες 90% ZrO₂ – 10% μπεντονίτη και 97%ZrO₂ – 3% μπεντονίτη. Οι θερμοκρασίες έψησης – πυροσυσσωμάτωσης σε αυτή την περίπτωση ήταν 1000, 1400 και 1500 °C.



α



β

Εικόνα 45 : Μάζες NSZ – μπεντονίτη μετά την έψηση στους 1000°C.

α: 90%NSZ – 10% μπεντονίτης – 13% νερό

β: 97%NSZ – 3% μπεντονίτης – 12,5% νερό



α



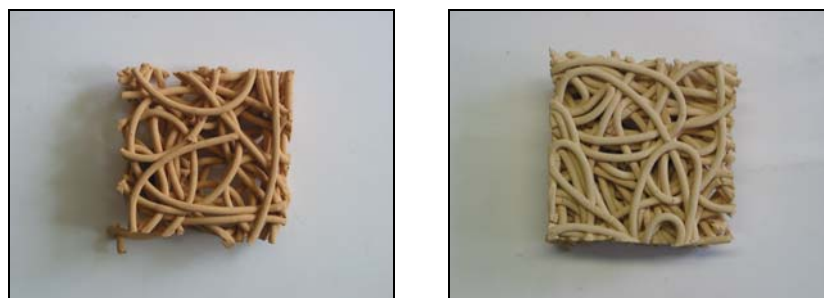
β

Εικόνα 46 : Μάζες NSZ – μπεντονίτη μετά την έψηση στους 1400°C.

α: 90%NSZ – 10% μπεντονίτης – 13% νερό

β: 97%NSZ – 3% μπεντονίτης – 12,5% νερό

Όπως παρατηρείται στις Εικόνες 46 και 47 υπάρχει μια σταδιακή αλλαγή στο χρώμα των κεραμικών μαζών με την αύξηση της θερμοκρασίας αλλά και με την αύξηση στην περιεκτικότητα του μπεντονίτη στη μάζα, η οποία οφείλεται στην απελευθέρωση οξειδίων του σιδήρου από τον μπεντονίτη και οξείδωση αυτών με αποτέλεσμα να προκύπτει το καστανό χρώμα.



α

β

Εικόνα 47 : Μάζες NSZ – μπεντονίτη μετά την έψηση στους 1500°C.

α: 90%NSZ – 10% μπεντονίτης – 13% νερό

β: 97%NSZ – 3% μπεντονίτης – 12,5% νερό

3.3.2 Δοκίμια και φίλτρα PSZ – μπεντονίτη

Τα δοκίμια των μαζών PSZ – μπεντονίτη ψήθηκαν στους 1600 °C, ενώ δοκίμια των φίλτρων που παρασκευάστηκαν από τις ίδιες αυτές μάζες ψήθηκαν στους 1450 °C, 1500 °C και 1600 °C.

Στα δοκίμια που ψήθηκαν στην θερμοκρασία των 1600 °C η μέτρηση των της συρρίκνωσης οδήγησε στον Πίνακα 15. Όπως φαίνεται στον πίνακα αυτό η αυξημένη θερμοκρασία προκάλεσε μεγάλη συρρίκνωση στον όγκο των δοκιμίων.

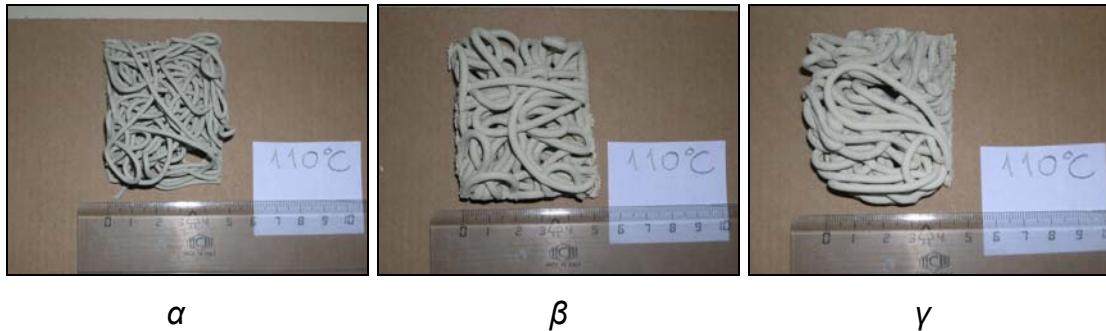
Πίνακας 15: Συρρίκνωση των δοκιμίων μετά από έψηση σε θερμοκρασία 1600 °C.

Αριθμός μάζας	ZrO ₂ [%]	Μπεντονίτης [%]	H ₂ O [%]	Συρρίκνωση [%]
P1	90	10	17	14,11
P2	95	5	18	12,08
P3	98	2	15	15,59

Στα δοκίμια των φίλτρων ακολουθήθηκε μια κατά τι διαφορετική διαδικασία σε σχέση με αυτή που ακολουθήθηκε στα δείγματα των αντίστοιχων μαζών. Συγκεκριμένα τα δοκίμια των φίλτρων, μετά την ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) για 24 ώρες τα φίλτρα τοποθετήθηκαν στο πυραντήριο στους 110 °C για 2 ώρες με σκοπό την εξασφάλιση της απώλειας του μεγαλύτερου ποσοστού ύδατος. Με αυτό τον τρόπο επιχειρήθηκε η ομαλή μετάβασή τους στις

υψηλές θερμοκρασίες του κλιβάνου έτσι ώστε να μην σχηματιστούν ρωγμές στην επιφάνεια των μαζών.

Τα φίλτρα μετά την ξήρανση στους 110 °C φαίνονται στην Εικόνα 48 ενώ η συρρίκνωση τους στον Πίνακα16.



Εικόνα 48 : Μάζες NSZ – μπεντονίτη μετά την έψηση στους 1400°C.

α: 90% PSZ – 10% μπεντονίτης – 15% νερό

β: 95% PSZ – 5% μπεντονίτης – 19% νερό

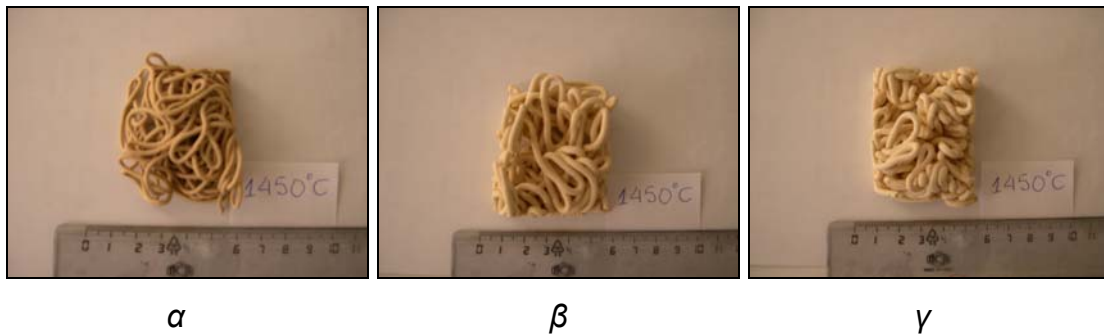
γ: 98% PSZ – 2% μπεντονίτης – 22% νερό.

Η παρατηρούμενη διαφοροποίηση της διαμέτρου των “spaghetti” των τριών αναλογιών που παρουσιάζονται στην Εικόνα 45, οφείλεται πιθανώς στο γεγονός ότι το φίλτρο με την αναλογία 90% PSZ – 10% μπεντονίτη παρασκευάστηκε και εξωθήθηκε σε διαφορετική χρονική περίοδο υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας χώρου και υγρασίας της ατμόσφαιρας. Σημειώνεται δε ότι αυτή η διαφορά μεγέθους είχε παρατηρηθεί ήδη μετά την εξώθηση και πάντως πριν την ξήρανση στους 110 °C.

Πίνακας 16: Συρρίκνωση των φίλτρων μετά από ξήρανση σε θερμοκρασία 110 °C.

Αριθμός μάζας	ZrO ₂ [%]	Μπεντονίτης [%]	H ₂ O [%]	Συρρίκνωση [%]
FP1	90	10	15	5,30
FP2	95	5	19	1,64
FP3	98	2	22	4,86

Η κατάσταση των φίλτρων μετά από την έψηση στους 1450, 1500 και 1600 °C φαίνεται στις Εικόνες 49,50 και 51 αντίστοιχα.



Εικόνα 49 : Μάζες PSZ – μπεντονίτη μετά την έψηση στους 1450 °C.

α: 90% PSZ – 10% μπεντονίτης – 15% νερό

β: 95% PSZ – 5% μπεντονίτης – 19% νερό

γ: 98% PSZ – 2% μπεντονίτης – 22% νερό.

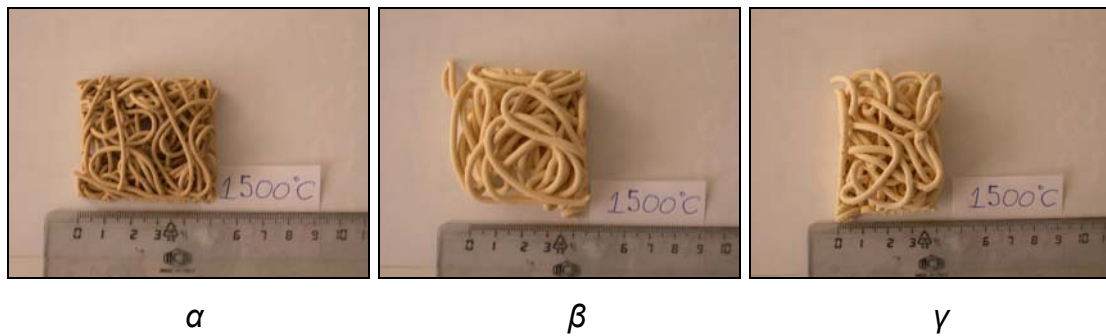
Στον Πίνακα 17 δίδεται η συρρίκνωση για τα φίλτρα της Εικόνας 49 με σύσταση 90% PSZ – 10% μπεντονίτη και εψημένα στους 1450 °C.

Πίνακας 17: Συρρίκνωση των φίλτρων μετά από έψηση σε θερμοκρασία 1450 °C.

Αριθμός μάζας	ZrO ₂ [%]	Μπεντονίτης [%]	H ₂ O [%]	Συρρίκνωση [%]
FP1	90	10	15	10,45
FP2	95	5	19	5,52
FP3	98	2	22	2,27

Παρατηρούμε ότι όσο περισσότερος είναι ο μπεντονίτης στην κεραμική μάζα τόσο μεγαλύτερη είναι η συρρίκνωση της.

Στην Εικόνα 49 παρουσιάζονται οι κεραμικές μάζες των φίλτρων 90% PSZ – 10% μπεντονίτη εψημένες στους 1500 °C.



Εικόνα 50: Μάζες PSZ – μπεντονίτη μετά την έψηση στους 1500 °C.

α: 90% PSZ – 10% μπεντονίτης – 15% νερό

β: 95% PSZ – 5% μπεντονίτης – 19% νερό

γ: 98% PSZ – 2% μπεντονίτης – 22% νερό.

Κατόπιν της έψησης υπολογίστηκε η συρρίκνωση των φίλτρων (Πίνακας 18) που όπως αποδεικνύεται, αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε μπεντονίτη έχουμε και αύξηση της συρρίκνωσης των φίλτρων.

Πίνακας 18: Συρρίκνωση των φίλτρων μετά από έψηση σε θερμοκρασία 1500 °C.

Αριθμός μάζας	ZrO ₂ [%]	Μπεντονίτης [%]	H ₂ O [%]	Συρρίκνωση [%]
FP1	90	10	15	15,65
FP2	95	5	19	5,70
FP3	98	2	22	9,22

Στην Εικόνα 51 παρατηρούνται οι κεραμικές μάζες 90% PSZ – 10% μπεντονίτη μετά από τη έψηση στους 1600 οC. Οι κεραμικές μάζες διατηρούν το σχήμα τους κατά την έψηση αν και συρρικνώνονται κατά 10 – 12% όπως φαίνεται και στον Πίνακα 19.



α

β

γ

Εικόνα 51 : Μάζες PSZ – μπεντονίτη μετά την έψηση στους 1600 °C.

α: 90% PSZ – 10% μπεντονίτης – 15% νερό

β: 95% PSZ – 5% μπεντονίτης – 19% νερό

γ: 98% PSZ – 2% μπεντονίτης – 22% νερό.

Στον ακόλουθο Πίνακα (19) παρατηρούμε ότι η συρρίκνωση των φίλτρων είναι αυξημένη μεν ως ποσοστό, αλλά σε όλες τις αναλογίες επικρατεί μια συρρίκνωση της τάξης του 10-12%.

Πίνακας 19: Συρρίκνωση των φίλτρων μετά από έψηση σε θερμοκρασία 1600 °C.

Αριθμός μάζας	ZrO ₂ [%]	Μπεντονίτης [%]	H ₂ O [%]	Συρρίκνωση [%]
FP1	90	10	15	12,10
FP2	95	5	19	12,52
FP3	98	2	22	10,01

Όπως ήταν αναμενόμενο τα φίλτρα με το μεγαλύτερο ποσοστό σε μπεντονίτη (10%) παρουσιάζουν μεγαλύτερη συρρίκνωση σε σύγκριση με εκείνα που περιέχουν μικρή περιεκτικότητα (2%). Το ίδιο συμβαίνει και με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ο λόγος είναι ότι ο μπεντονίτης καθορίζει το ποσοστό συρρίκνωσης λόγω απώλειας ύδατος και πυροσυσσωμάτωσης.

3.4 Προσδιορισμός πορώδους

3.4.1 Προσδιορισμός πορώδους στα δοκίμια και στην μάζα των φίλτρων NSZ – μπεντονίτη

Όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 2.4.1 προκειμένου να προσδιορισθεί το πορώδες των δοκιμών και φίλτρων από NSZ – μπεντονίτη χρησιμοποιήθηκε η Μέθοδος της Ευρωπαϊκής Τυποποίησης.

Με προσδιορισμό του βάρους των μαζών (Πίνακας 2 του Παραρτήματος) υπό τις οδηγίες της μεθόδου προκύπτει ο κάτωθι πίνακας που παραθέτει το φαινόμενο πορώδες και την πυκνότητα των μαζών.

Πίνακας 20: Πυκνότητα και πορώδες των μαζών NSZ – μπεντονίτη, εψημένες στις διάφορες θερμοκρασίες (Φ: μάζα φίλτρου και Δ: δοκίμιο).

Θερμοκρασία έψησης	Πυκνότητα ρ_b [g/cm ³]	Πορώδες π_a [%]
97% ZrO₂ - 3% Μπεντονίτης		
Φ-1000°C	3,35	38,95
Φ-1400°C	3,54	36,22
Φ-1500°C	3,66	33,91
Δ-1000°C	3,48	36,87
Δ-1400°C	3,75	32,42
Δ-1500°C	3,94	28,65
90% ZrO₂ - 10% Μπεντονίτης		
Φ-1000°C	3,20	37,32
Φ-1400°C	3,57	32,47
Φ-1500°C	3,79	27,32
Δ-1000°C	3,50	31,55
Δ-1400°C	3,46	23,29
Δ-1500°C	4,13	20,67
80% ZrO₂ - 20% Μπεντονίτης		
Φ-1000°C	3,06	33,33
Φ-1400°C	3,57	27,66
Δ-1000°C	3,42	25,46
Δ-1400°C	3,90	20,28

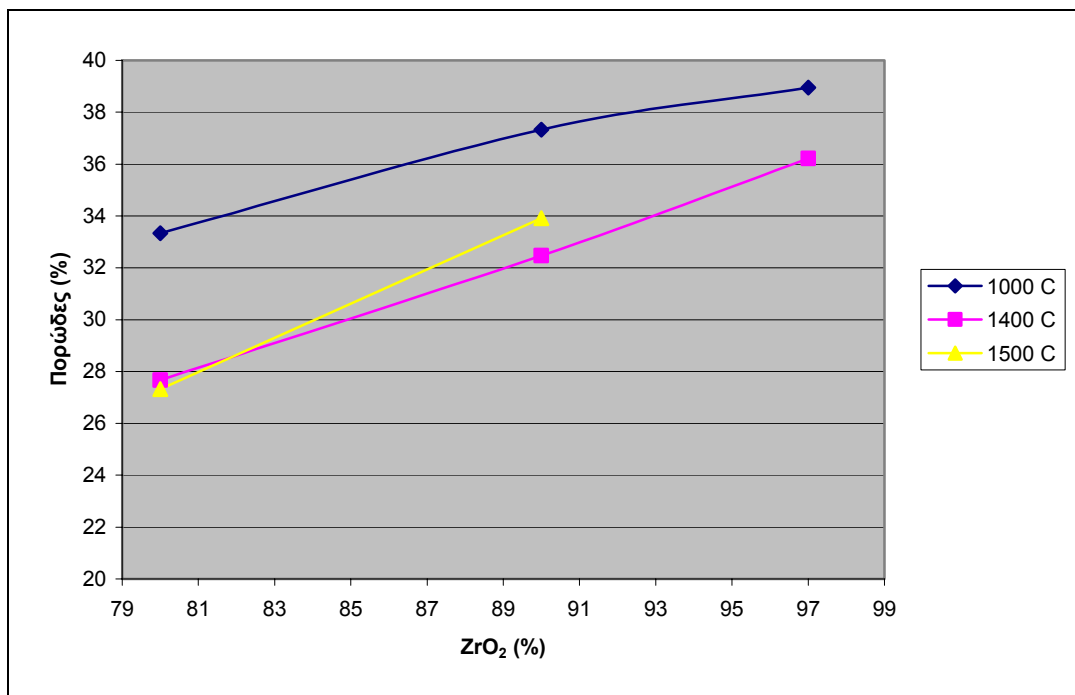
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 20 η πυκνότητα της κεραμικής μάζας παραμένει σχεδόν σταθερή για όλες τις αναλογίες και τις θερμοκρασίες έψησης. Τούτο είναι

σημαντικό διότι προσδίδει αξιοπιστία στην μέθοδο της εξώθησης ως μέθοδο μορφοποίησης των μαζών γιατί η σταθερή πυκνότητα στην μάζα αποτελεί μια σημαντική παράμετρο στην διεξαγωγή αποτελεσμάτων.

Επίσης παρατηρείται ότι οι μάζες με αυξημένο ποσοστό σε μπεντονίτη παρουσιάζουν μικρότερες τιμές πορώδους από εκείνες με χαμηλή περιεκτικότητα σε μπεντονίτη. Ακόμη σε θερμοκρασίες έψησης της τάξεως των 1000 °C οι τιμές του πορώδους έχουν μεγαλύτερη τιμή από εκείνες των 1400 και 1500 °C αντίστοιχα.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αυξάνοντας την θερμοκρασία ο μπεντονίτης τήκεται οπότε τα κενά κλείνουν και έτσι το πορώδες μειώνεται.

Στην Εικόνα 52 δίδεται σχηματικά η εξάρτηση του πορώδους από το ποσοστό σε ZrO_2 και την θερμοκρασία έψησης των κεραμικών μαζών.



Εικόνα 52 : Εξάρτηση του πορώδους από το ποσοστό σε ZrO_2 (NSZ) και τη θερμοκρασία έψησης.

3.4.2 Προσδιορισμός πορώδους στα δοκίμια και στη μάζα των φίλτρων PSZ – μπεντονίτη

Το πορώδες προσδιορίστηκε με την βοήθεια των εξισώσεων που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 2. Στον Πίνακα 21 παρουσιάζονται οι τιμές του πορώδους και της πυκνότητας για τα δοκίμια και τα φίλτρα από μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία (PSZ) – μπεντονίτη. Επίσης στις Εικόνες 53 και 54 δίδονται σχηματικά τα αποτελέσματα του πίνακα 21 από τον οποίο προκύπτει ότι οι μάζες με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μπεντονίτη και εψημένες στους 1600 °C κατέχουν μεγαλύτερες τιμές πορώδους από τις αντίστοιχες τους στις μικρότερες θερμοκρασίες έψησης.

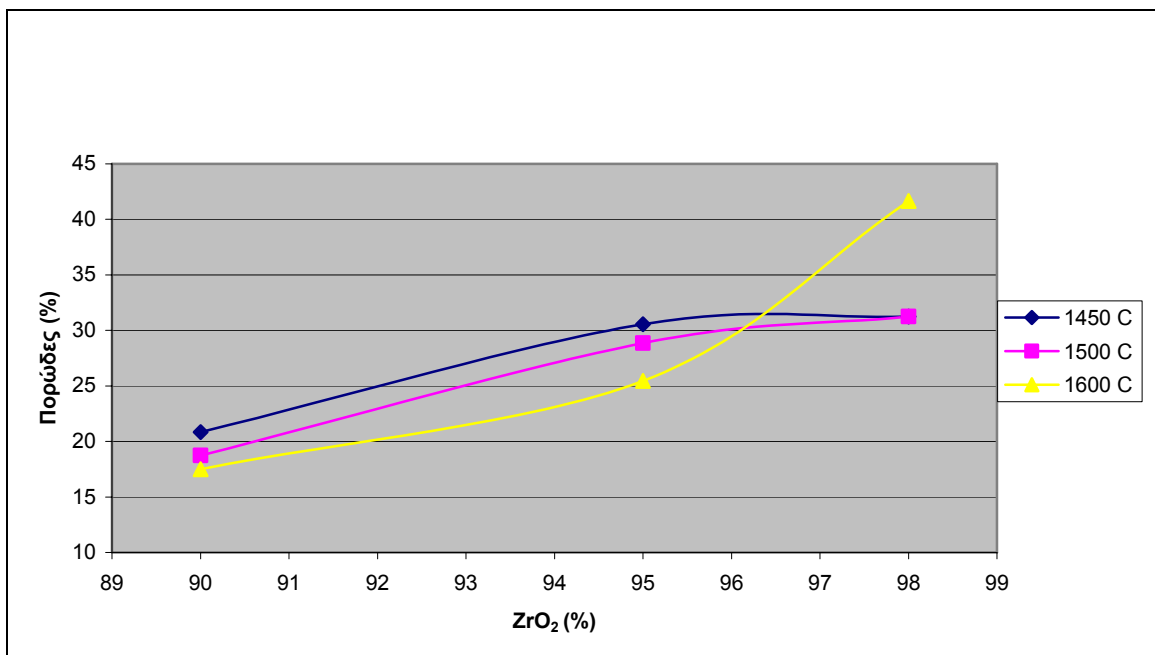
Πίνακας 21: Πυκνότητα και πορώδες των μαζών PSZ – μπεντονίτη, εψημένες στις διάφορες θερμοκρασίες (Φ: μάζα φίλτρου και Δ: δοκίμιο).

Θερμοκρασία έψησης	Πυκνότητα ρ_b [g/cm ³]	Πορώδες π_a [%]
98% ZrO₂ - 2% Μπεντονίτης		
Φ-1450°C	2,40	35,90
Φ-1500°C	4,36	31,25
Φ-1600°C	2,34	29,17
Δ-1600°C	3,63	47,00
95% ZrO₂ - 5% Μπεντονίτης		
Φ-1450°C	3,46	30,56
Φ-1500°C	3,26	28,85
Φ-1600°C	2,77	25,49
Δ-1600°C	4,50	43,85
90% ZrO₂ - 10% Μπεντονίτης		
Φ-1450°C	4,20	20,83
Φ-1500°C	4,55	18,75
Φ-1600°C	2,82	17,50
Δ-1600°C	3,91	39,78

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 21 τα δοκίμια παρουσίασαν μεγαλύτερο πορώδες από εκείνο των φίλτρων στην αντίστοιχη θερμοκρασία των 1600 °C. Όπως ήταν αναμενόμενη οι κεραμικές μάζες με μεγαλύτερο ποσοστό μπεντονίτη

παρουσιάζουν μειωμένες τιμές πορώδους με εξαίρεση εκείνη των 1450 °C η οποία μπορεί να περικλείει και σφάλμα κατά την μέτρησης. Αυτό οφείλεται στο ότι η υαλώδης φάση που προκύπτει από την διάσπαση του μπεντονίτη πληρώνει τους πόρους στο εσωτερικό της μάζας και έτσι η μάζα γίνεται πιο συμπαγής, άρα με λιγότερα κενά στο εσωτερικό της, δηλαδή μικρότερο πορώδες.

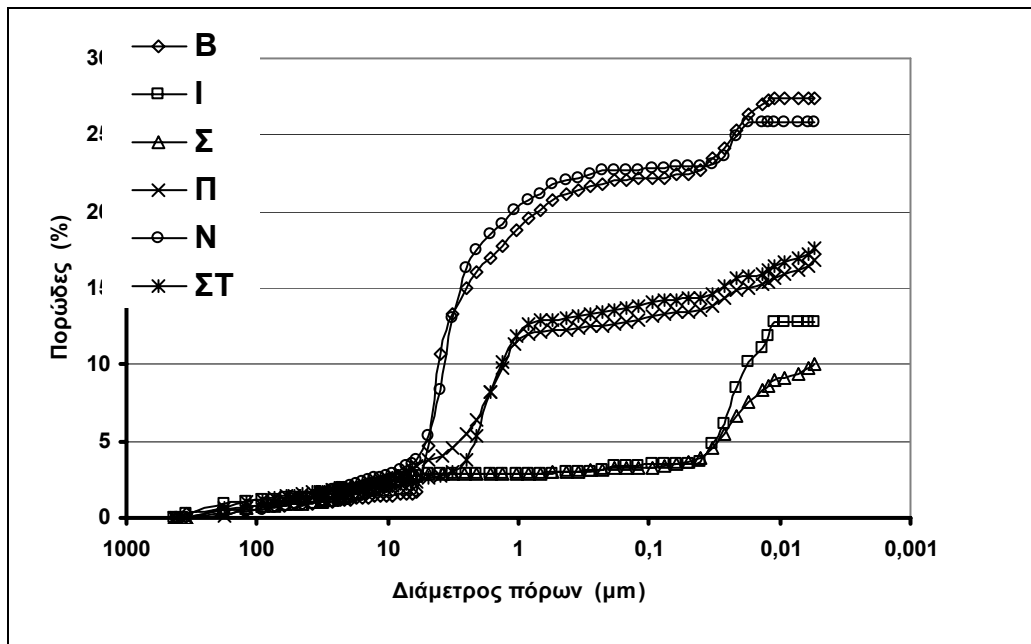
Στην Εικόνα 53 παρουσιάζεται σε διάγραμμα η σχέση πορώδους – ποσοστού σε μπεντονίτη – θερμοκρασίας έψησης των κεραμικών μαζών.



Εικόνα 53 : Εξάρτηση του πορώδους από το ποσοστό σε ZrO₂ (PSZ) και τη θερμοκρασία έψησης.

Στην Εικόνα 54 δίδονται τα αποτελέσματα από την ποροσιμετρία υδραργύρου για τα δοκίμια που ψήθηκαν στους 1600 °C.

Η μέθοδος αυτή εξάγει αποτελέσματα σύμφωνα με τα οποία οι κεραμικές μάζες με το μεγαλύτερο ποσοστό σε μπεντονίτη έχουν μεγαλύτερο χαμηλότερο πορώδες, πράγμα που επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της μεθόδου της Ευρωπαϊκής Τυποποίησης.



Εικόνα 54: Σχέση πορώδους και διαμέτρου των κόκκων με τη βοήθεια της ποροσιμετρίας υδραργύρου.

B: 98% ZrO_2 – 2% μπεντονίτης – 18% H_2O , I: 90% ZrO_2 – 10% μπεντονίτης 20% H_2O , Σ: 90% ZrO_2 – 10% μπεντονίτης – 17% H_2O , Π: 95% ZrO_2 – 5% μπεντονίτης – 18% H_2O , N: 98% ZrO_2 – 2% μπεντονίτης – 16% H_2O , ΣΤ: 95% ZrO_2 – 5% μπεντονίτης – 20% H_2O .

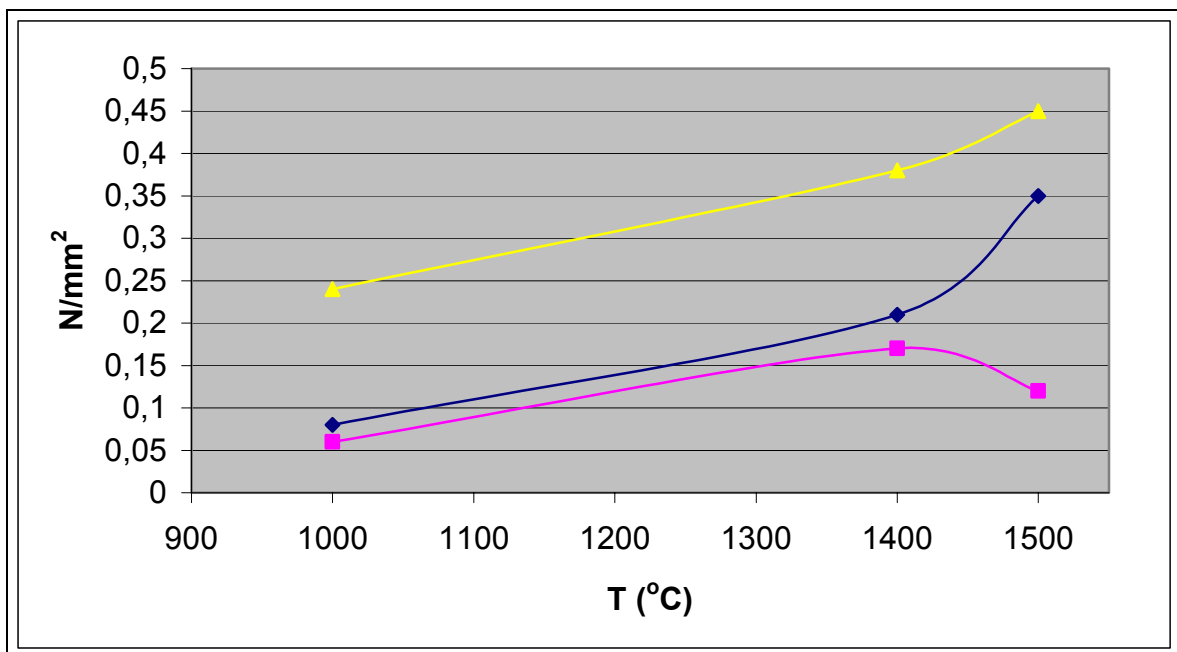
3.5 Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ

Από την συσχέτιση των τιμών μέγιστου φορτίου (σε N/mm^2) υπολογίζεται όπως αναφέρθηκε η αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ.

Από τα αποτελέσματα προκύπτουν οι Πίνακες 11 και 12 του Παραρτήματος Α και τα αντίστοιχα διαγράμματα των Εικόνων 55 και 56.

Στην Εικόνα 55 εμφανίζεται η εξάρτηση της αντοχής σε θλίψη εν ψυχρώ από την σύσταση και από την θερμοκρασία έψησης. Όπως προκύπτει από την Εικόνα 55 την μεγαλύτερη αντοχή για όλες τις θερμοκρασίες έψησης δείχνει ότι έχει η κεραμική μάζα της αναλογίας 97% NSZ – 3% μπεντονίτη. Επίσης με αύξηση της θερμοκρασίας συμβαίνει και αύξηση στην αντοχή πράγμα το οποίο πιθανώς συνδέεται με την καλύτερη σύνδεση των κόκκων λόγω πυροσυσσωμάτωσης, πράγμα που οδηγεί σε συνεκτική και ανθεκτική μάζα.

Όμως, όπως φαίνεται στην ίδια Εικόνα, η αναλογία 80% NSZ – 20% στην θερμοκρασία έψησης των 1500 °C παρουσιάζει σχετικά αυξημένη αντοχή. Η απόκλιση από τον κανόνα που φαίνεται για το φίλτρο αναλογίας 90% - 10% εψημένο στους 1500 °C είναι δυνατόν να οφείλεται σε τυχαίο γεγονός όπως και στον μικρό αριθμό μαζών (2) που είχαμε στην διάθεση μας για την επανάληψη των μετρήσεων.

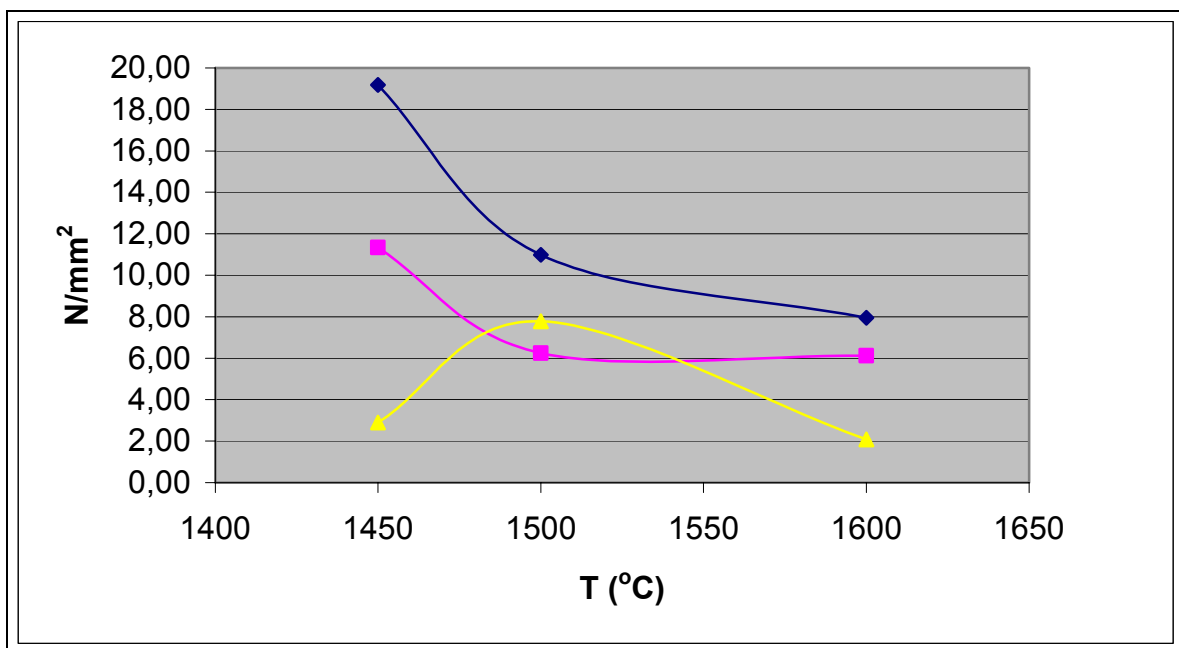


Εικόνα 55: Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ (N/mm^2) για τα φίλτρα NSZ – μπεντονίτη σε θερμοκρασίες έψησης 1000, 1400 και 1500 °C.

◆: 80% ZrO_2 – 20% μπεντονίτης, ■: 90% ZrO_2 – 10% μπεντονίτης, ▲: 97% ZrO_2 – 3% μπεντονίτης

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ των φίλτρων PSZ – μπεντονίτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 12 του Α μέρους του Παραρτήματος.

Σε τούτη την περίπτωση παρατηρείται σε γενικές γραμμές ότι με αύξηση της περιεκτικότητας του μπεντονίτη συμβαίνει και αύξηση της αντοχής σε θλίψη εν ψυχρώ. Όμως αντίθετα με τα φίλτρα της μη σταθεροποιημένης ζirkονίας και του μπεντονίτη για χαμηλότερες θερμοκρασίες (1450 °C) οι τιμές είναι, σε γενικές γραμμές μεγαλύτερες από εκείνες των 1500 και 1600 °C. Από την σύγκριση των Εικόνων 55 και 56 προκύπτει ότι οι αντοχές σε θλίψη των φίλτρων που παρασκευάστηκαν με σταθεροποιημένη ζirkονία είναι γενικά, για όλες τις θερμοκρασίες έψησης, αισθητά υψηλότερες. Ωστόσο, η απόκλιση από τον κανόνα που φαίνεται για το φίλτρο αναλογίας 98% - 2% εψημένο στους 1500 °C είναι δυνατόν να οφείλεται σε τυχαίο γεγονός όπως και στον μικρό αριθμό μαζών (2) που είχαμε στην διάθεση μας για την επανάληψη των μετρήσεων.



Εικόνα 56: Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ για τα φίλτρα PSZ – μπεντονίτη σε θερμοκρασίες έψησης 1450, 1500 και 1600 °C.

♦: 90% ZrO₂ – 10% μπεντονίτης, ■: 95% ZrO₂ – 5% μπεντονίτης, ▲: 98% ZrO₂ – 2% μπεντονίτης

3.6 Περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ (XRD)

Η σύσταση των φάσεων των κεραμικών μαζών των φίλτρων μη σταθεροποιημένης ζirkονίας παρουσιάζεται στον Πίνακα 22 ενώ τα αντίστοιχα

ακτινογραφήματα του περιθλασιμέτρου ακτίνων – X στις Εικόνες 1 έως 9 του Β μέρους του Παραρτήματος. Στον Πίνακα 23 παρουσιάζεται η σύσταση των φάσεων των κεραμικών μαζών των φίλτρων της μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας και τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα του περιθλασιμέτρου ακτίνων – X στις Εικόνες 10 έως 18 του Β μέρους του Παραρτήματος.

Σε όλες τις μάζες που εξετάστηκαν, όλων των αναλογιών ZrO_2 – μπεντονίτη, μη σταθεροποιημένης (NSZ) ή μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας (PSZ) βρέθηκε ως κυρίαρχο συστατικό ο μπαντελλείτης.

Συγκεκριμένα στο ακτινογράφημα του περιθλασιμέτρου ακτίνων – X για την κεραμική μάζα 80% NSZ – 20% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1000 °C βρέθηκε $ZrSiO_4$, τετραγωνική ζirkονία, χριστοβαλλίτης και χαλαζίας. Για την ίδια αναλογία σε θερμοκρασία έψησης 1400 °C βρέθηκε $ZrSiO_4$, τετραγωνική ζirkονία, χριστοβαλλίτης και χαλαζίας ενώ στους 1500 °C βρέθηκε $ZrSiO_4$, τετραγωνική ζirkονία, χριστοβαλλίτης και χαλαζίας.

Στο ακτινογράφημα του περιθλασιμέτρου ακτίνων – X για την κεραμική μάζα 90% NSZ – 10% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1000 °C βρέθηκε $ZrSiO_4$, τετραγωνική ζirkονία, χριστοβαλλίτης και χαλαζίας. Για την ίδια αναλογία σε θερμοκρασία έψησης 1400 °C βρέθηκε $ZrSiO_4$, τετραγωνική ζirkονία, χριστοβαλλίτης και χαλαζίας ενώ στους 1500 °C βρέθηκε $ZrSiO_4$, τετραγωνική ζirkονία, χριστοβαλλίτης και χαλαζίας.

Στο ακτινογράφημα του περιθλασιμέτρου ακτίνων – X για την κεραμική μάζα 97% NSZ – 3% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1000 °C βρέθηκε $ZrSiO_4$, τετραγωνική ζirkονία, χριστοβαλλίτης και χαλαζίας. Για την ίδια αναλογία σε θερμοκρασία έψησης 1400 °C βρέθηκε $ZrSiO_4$, τετραγωνική ζirkονία, χριστοβαλλίτης και χαλαζίας ενώ στους 1500 °C βρέθηκε $ZrSiO_4$, τετραγωνική ζirkονία, χριστοβαλλίτης και χαλαζίας.

Στο ακτινογράφημα του περιθλασιμέτρου ακτίνων – X για την κεραμική μάζα 90% PSZ – 10% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1450 °C βρέθηκε μπαντελλείτης, ζirkόνιο και $Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$. Για την ίδια αναλογία σε θερμοκρασία έψησης 1500 °C βρέθηκε μπαντελλείτης, ζirkόνιο και $Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$ ενώ στους 1600 °C βρέθηκε μπαντελλείτης, ζirkόνιο και $Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$.

Στο ακτινογράφημα του περιθλασιμέτρου ακτίνων – X για την κεραμική μάζα 95% PSZ – 5% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1450 °C βρέθηκε μπαντελλείτης, ζirkόνιο και $Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$. Για την ίδια αναλογία σε

θερμοκρασία έψησης 1500 °C βρέθηκε μπαντελλείτης, ζirkόνιο και $Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$ ενώ στους 1600 °C βρέθηκε μπαντελλείτης, ζirkόνιο και $Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$.

Στο ακτινογράφημα του περιθλασιμέτρου ακτίνων – X για την κεραμική μάζα 98% PSZ – 2% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1450 °C βρέθηκε μπαντελλείτης, ζirkόνιο και $Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$. Για την ίδια αναλογία σε θερμοκρασία έψησης 1500 °C βρέθηκε μπαντελλείτης, ζirkόνιο και $Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$ ενώ στους 1600 °C βρέθηκε μπαντελλείτης, ζirkόνιο και $Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$.

Η ύπαρξη του $ZrSiO_4$ οφείλεται στην πυροσυσσωμάτωση του υλικού και την δημιουργία αυτής της κρυσταλλικής φάσης από το Si^{2+} του μπεντονίτη και το ZrO_2 . Επίσης το $Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$ έχει προκύψει από την μερική σταθεροποίηση της ζirkονίας καθώς τα ιόντα Mg έχουν εισβάλλει στην δομή του μπαντελλείτη και έχουν μετατρέψει το πλέγμα από μονοκλινές σε κυβικό.

Πίνακας 22: Ορυκτολογική σύσταση των κεραμικών μαζών για κάθε αναλογία και θερμοκρασία έψησης.

ZrO ₂ /Μπεντονίτης	97/ 3			90/ 10			80/20		
	1000	1400	1500	1000	1400	1500	1000	1400	1500
Μπαντελλείτης	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx
Τετραγωνικό ZrO ₂	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ZrSiO ₄	o	x	x	o	xx	xx	x	xxx	xxx
Χριστοβαλλίτης	o	-	-	o	o	-	x	o	-
Χαλαζίας	-	-	-	-	-	-	o	-	-

xxxx, xxx, xx, x, o : Πολύ δυνατή, δυνατή, μέτρια, αδύναμη, πολύ αδύναμη ανάκλαση

Πίνακας 23: Ορυκτολογική σύσταση των κεραμικών μαζών για κάθε αναλογία και θερμοκρασία έψησης.

ZrO ₂ /Μπεντονίτης	98/ 2			95/ 5			90/10		
T [°C]	1450	1500	1600	1450	1500	1600	1450	1500	1600
Μπαντελλείτης	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx
Κυβική ζirkονία (Zr _{0,904} Mg _{0,096} O _{1,904})	x	xx	x	x	xx	x	x	xx	xx
ZrSiO ₄	o	x	x	o	xx	o	x	x	x

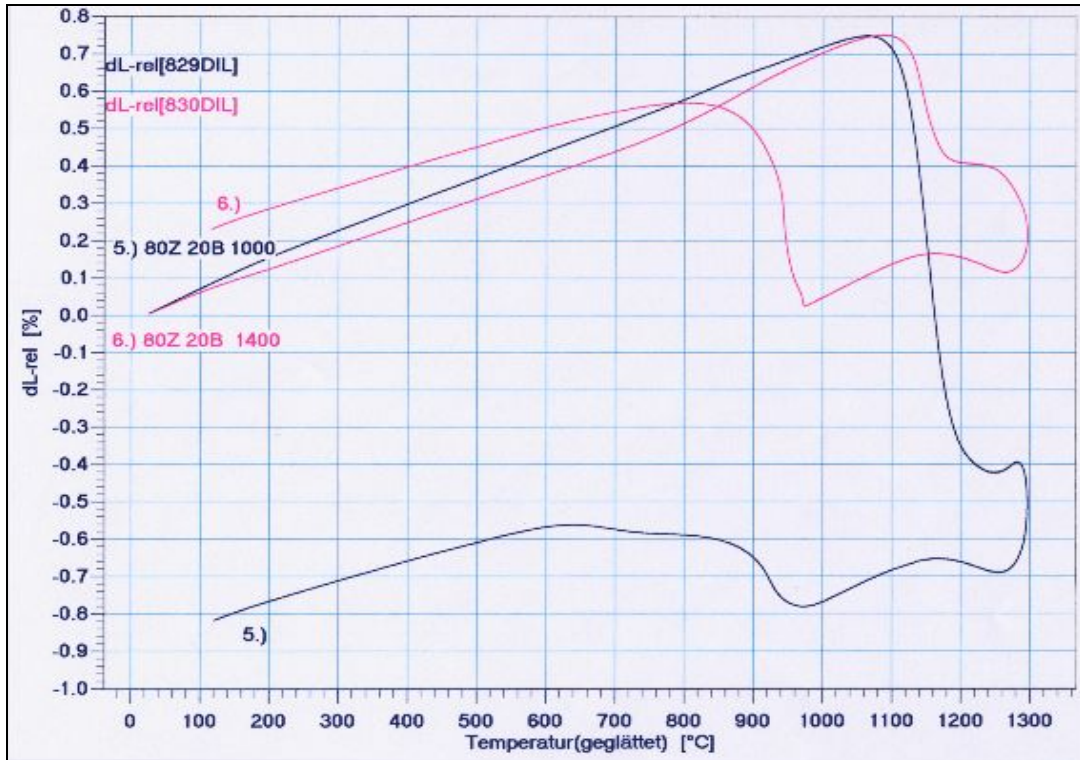
xxxx, xxx, xx, x, o : Πολύ δυνατή, δυνατή, μέτρια, αδύναμη, πολύ αδύναμη ανάκλαση

3.7 Διαστολομετρία

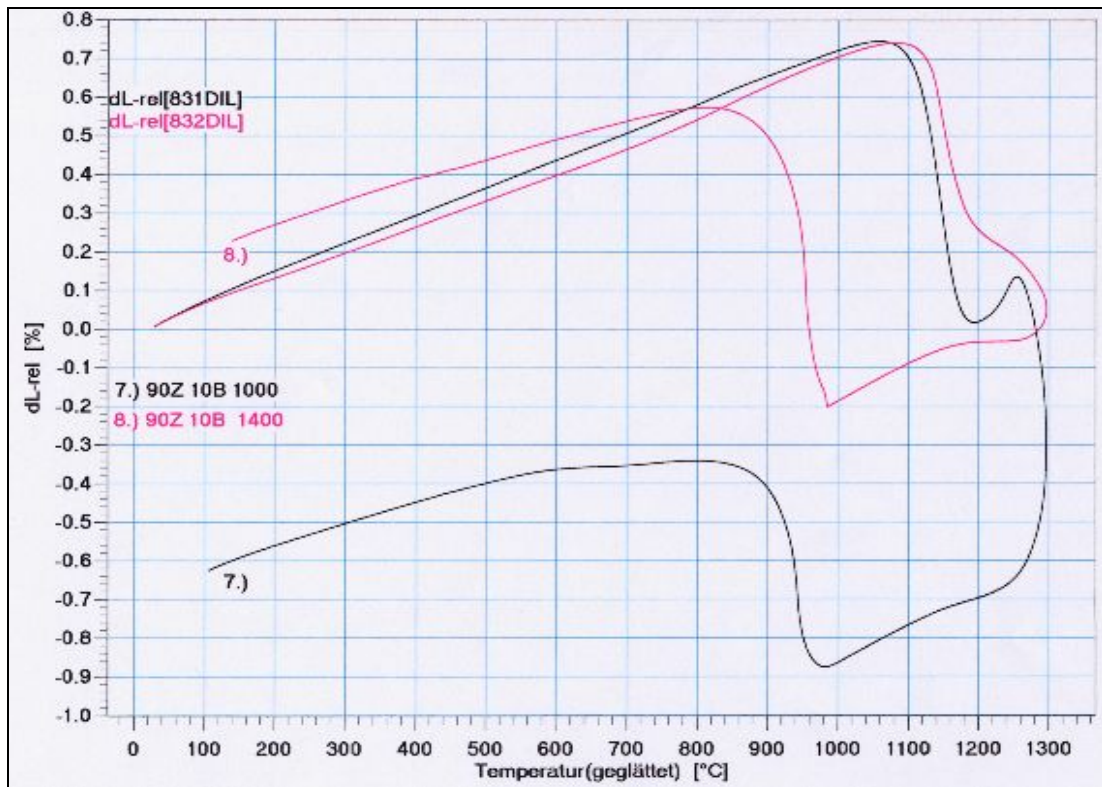
Οι μετρήσεις της θερμικής διαστολής των κεραμικών μαζών των φίλτρων NSZ – μπεντονίτη πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια του διαστολομέτρου του Ινστιτούτου Κεραμικών, Υάλου και Δομικών Υλικών του Πολυτεχνείου του Freiberg.

Στις Εικόνες 57,58,59 και 60 παρουσιάζεται η μεταβολή της θερμικής διαστολής της ζirkονίας από θερμοκρασία δωματίου (25 °C) ως τους 1200 °C. Όπως προκύπτει από τις παραπάνω εικόνες παρατηρείται για όλες τις αναλογίες στην θερμοκρασία έψησης των 1000 °C μια απότομη και μεγάλη μεταβολή των καμπυλών που δείχνουν την μεταβολή της θερμικής διαστολής, με την αύξηση της θερμοκρασίας, που οφείλεται στο μετασχηματισμό της ζirkονίας από μονοκλινή σε τετραγωνική.

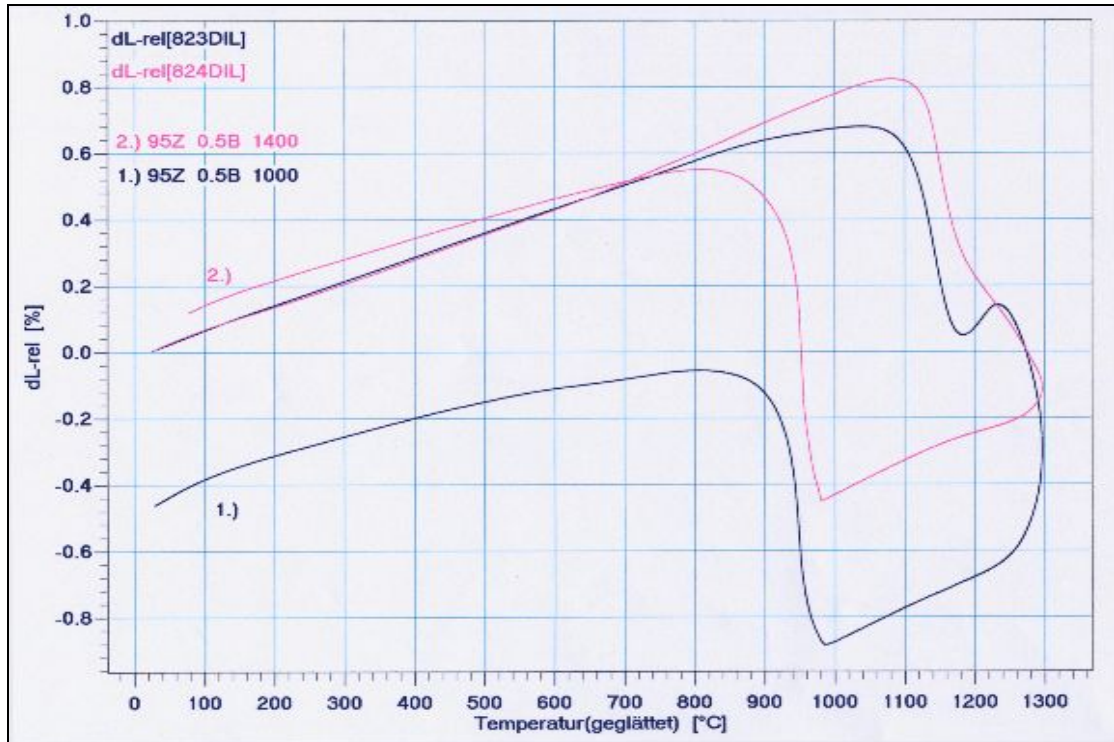
Παρατηρούμε επίσης στις μάζες όλων των αναλογιών που είχαν ψηθεί στους 1400 °C ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία μειώνεται το εύρος της υστέρησης. Για παράδειγμα, στην θερμοκρασία έψησης των 1400 °C της κεραμικής μάζας με σύσταση 80% ZrO₂ – 20% μπεντονίτη η θερμική διαστολή γίνεται γραμμικά τόσο κατά την θέρμανση όσο και κατά την ψύξη του προϊόντος.



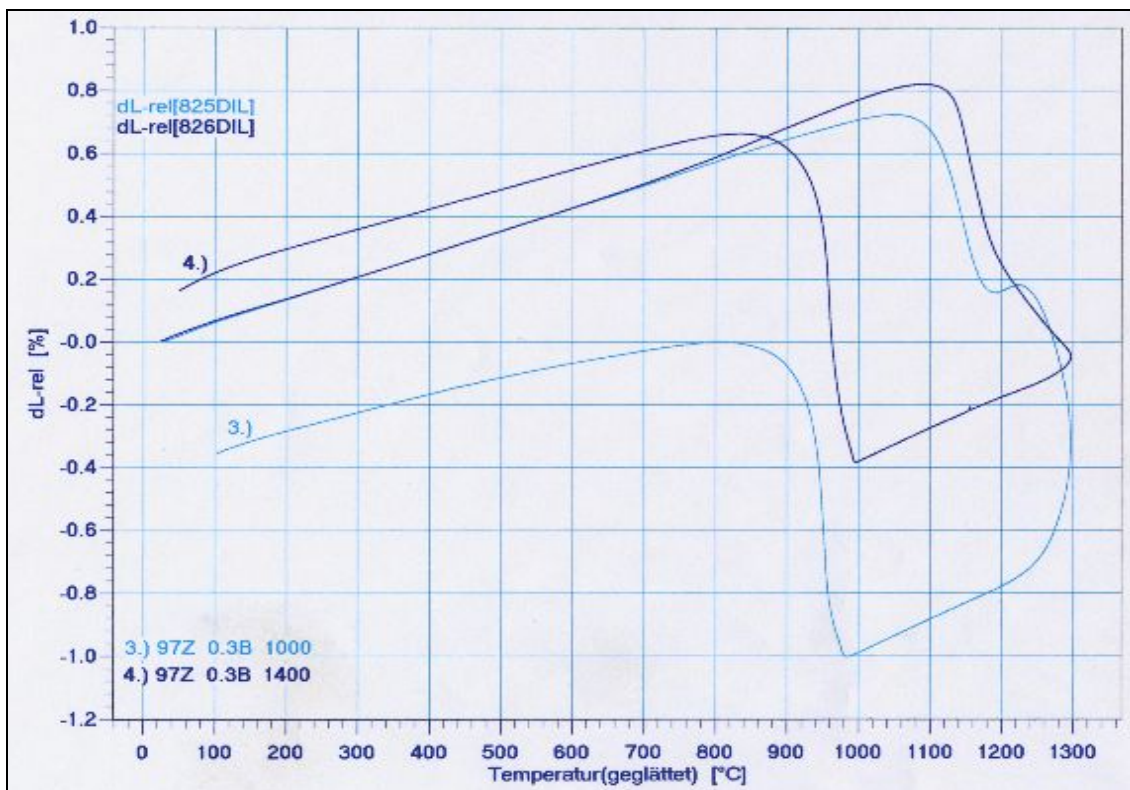
Εικόνα 57: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας με σύσταση 80% ZrO_2 – 20% μπεντονίτη για τις θερμοκρασίες έψησης 1000 και 1400 °C.



Εικόνα 58: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας με σύσταση 90% ZrO_2 – 10% μπεντονίτη για τις θερμοκρασίες έψησης 1000 και 1400 °C.



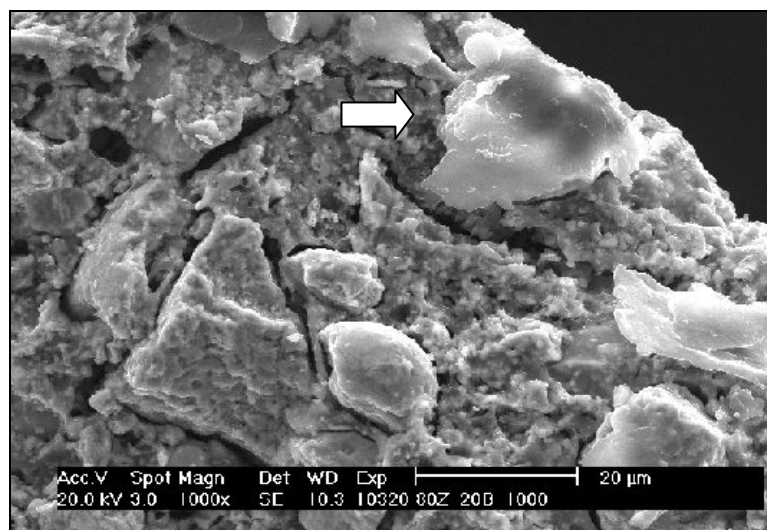
Εικόνα 59: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας με σύσταση 95% ZrO₂ – 5% μπεντονίτη για τις θερμοκρασίες έψησης 1000 και 1400 °C.



Εικόνα 60: Θερμική διαστολή της κεραμικής μάζας με σύσταση 97% ZrO₂ – 3% μπεντονίτη για τις θερμοκρασίες έψησης 1000 και 1400 °C.

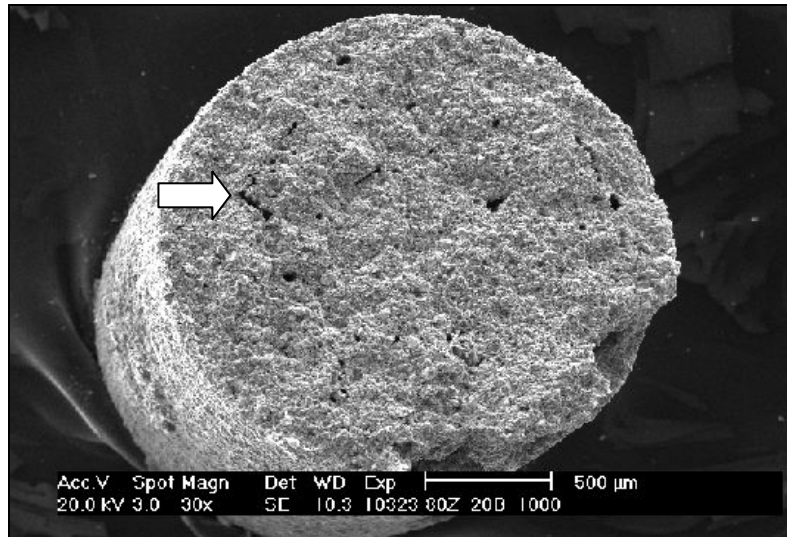
3.8 Εξέταση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Η μικροδομή των φίλτρων παρασκευασμένων από μείγματα NSZ – μπεντονίτη μελετήθηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Οι Εικόνες 61, 62, 63 και 64 καθώς και οι Εικόνες 1 – 6 του Γ μέρους του Παραρτήματος που είχαν ληφθεί τόσο από την διατομή όσο και από την επιφάνεια των φίλτρων δίνουν πληροφορίες για τον βαθμό της πυροσυσσωμάτωσης, την ύπαρξη υαλώδους φάσεως καθώς και για ρωγμές ή άλλες ατέλειες στις κεραμικές μάζες.



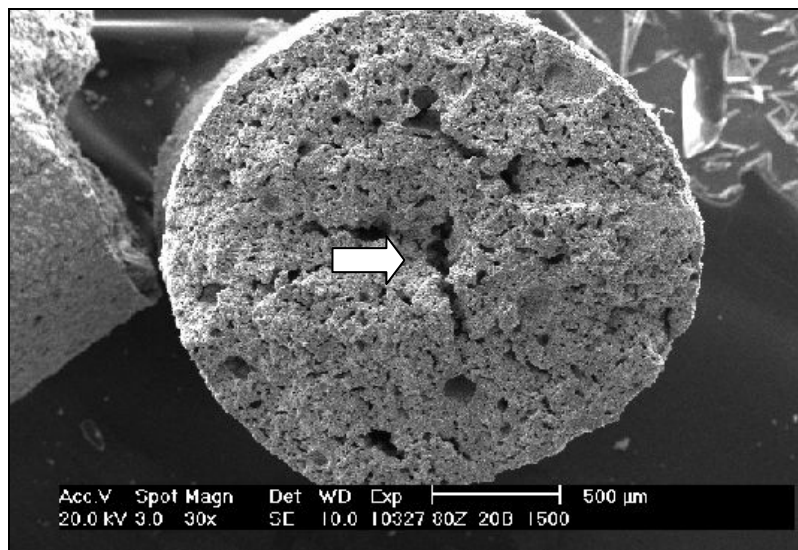
Εικόνα 61: Διατομή φίλτρου 80% NSZ – 20% μπεντονίτη εψημένο στους 1000 °C σε μεγέθυνση 1000x.

Το βέλος στην Εικόνα 61 υποδεικνύει την υαλώδη φάση η οποία έχει προφανώς προκύψει από την τήξη του μπεντονίτη κατά την έψηση της μάζας στους 1000 °C.



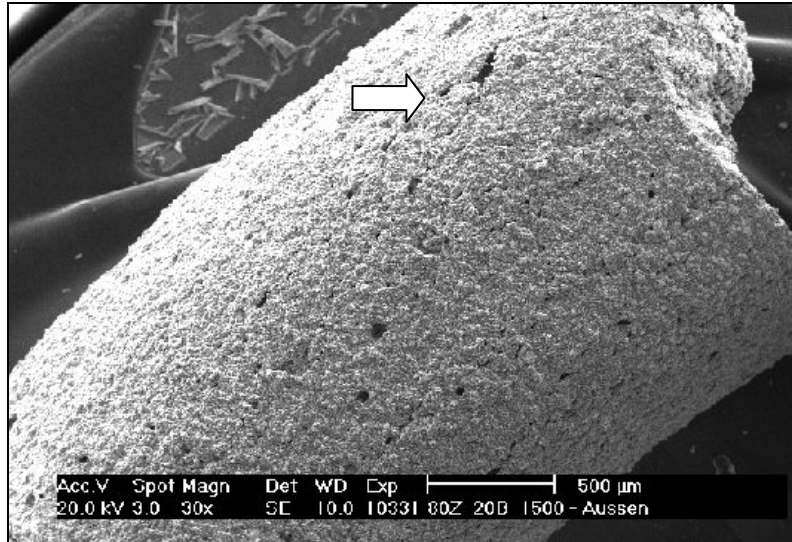
Εικόνα 62: Διατομή φίλτρου 80% NSZ – 20% μπεντονίτη εψημένο στους 1000 °C σε μεγέθυνση 30x.

Η Εικόνα 62 προσφέρει μια γενική εντύπωση για την μορφή του πορώδους της κεραμικής μάζας του φίλτρου εψημένου στους 1000 °C.



Εικόνα 63: Διατομή φίλτρου 80% NSZ – 20% μπεντονίτη εψημένα στους 1500 °C σε μεγέθυνση 30x.

Στην Εικόνα 63 δίδεται μια γενική εντύπωση του εσωτερικού του φίλτρου εψημένο στους 1500 °C και το βέλος υποδεικνύει πιθανή ρωγμή ή την ύπαρξη πορώδους.



Εικόνα 64: Εξωτερική επιφάνεια φίλτρου 80% NSZ – 20% μπεντονίτη εψημένα στους 1500 °C σε μεγέθυνση 30x.

4. Συζήτηση των αποτελεσμάτων

Όπως παρουσιάστηκε αναλυτικότερα στα προηγούμενα κεφάλαια της εργασίας εξετάστηκαν πυρίμαχες κεραμικές μάζες που παρασκευάστηκαν:

A) από μίγματα μονοκλινούς ZrO_2 (μη σταθεροποιημένη ζirkονία) και μπεντονίτη στις αναλογίες 80% - 20%, 90% - 10% και 97% - 3%, αντίστοιχα. Ο μπεντονίτης αποτελείται από μοντμοριλλονίτη, ιλλίτη και χαλαζία.

B) από μίγματα μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας που παρασκευάστηκε από 96,5% ZrO_2 και 3,5% MgO μετά από έψηση στους 1600 °C. Η σταθεροποιημένη αυτή ζirkονία αποτελείται κατά κύριο λόγο από μπαντελλείτη, μικρή ποσότητα κυβικής ζirkονίας ($Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$) και ίχνη ζirkονίου. Ο δε μπεντονίτης ήταν ο ίδιος όπως ο προαναφερθείς.

Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων του προσδιορισμού της σύστασης των φάσεων, του πορώδους, της αντοχής σε θλίψη, της θερμικής διαστολής των δοκιμίων και της εξέτασής των με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, τόσο των κεραμικών μαζών όσο και των κεραμικών φίλτρων μετά από έψηση στους 1000, 1400 και 1500 °C (στα μίγματα που παρασκευάστηκαν από μη σταθεροποιημένο ZrO_2 και μπεντονίτη) και 1450, 1500 και 1600 °C (στα μίγματα που παρασκευάστηκαν από μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία και μπεντονίτη) προέκυψαν τα παρακάτω:

A)

- Τα δείγματα των φίλτρων των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν από το μονοκλινές ZrO_2 και τον μπεντονίτη δεν έδειξαν ουσιαστικά διαφοροποιημένη μεταξύ των ορυκτολογική ποιοτική σύσταση, ούτε στις διάφορες αναλογίες ούτε στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. Όλα περιείχαν σαν κυρίαρχη φάση μπαντελλείτη και σε μικρότερες ποσότητες τετραγωνικό ZrO_2 και ζirkόνιο ενώ σε ορισμένα υπήρχαν και ίχνη χριστοβαλλίτη ή χαλαζία (Πίνακας 22).
- Το πορώδες των δειγμάτων αυτών φάνηκε ότι εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό κατά κύριο λόγο από την θερμοκρασία έψησης. Το πορώδες εξαρτάται επίσης, αν και σε μικρότερο βαθμό από το ποσοστό του μπεντονίτη στην αρχική μάζα, μειούμενο με αυξανόμενο το ποσοστό του μπεντονίτη (Πίνακας 20, Εικόνα 52).

- Η αντοχή σε θλίψη αυξάνεται με αυξανόμενη την θερμοκρασία έψησης και μειώνεται με αυξανόμενο το ποσοστό του μπεντονίτη (Εικόνα 55). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 55 καθώς η μεταβολή της αντοχής σε θλίψη σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης δεν δίδουν μια σαφή εικόνα. Η ασάφεια αυτή πιθανώς να συνδέεται με το ότι ο προσδιορισμός της αντοχής σε θλίψη έγινε σε ένα πολύ μικρό αριθμό δοκιμίων, εκάστοτε. Εντούτοις φαίνεται ότι στα φίλτρα που παρασκευάστηκαν από μη σταθεροποιημένη ζirkονία και μπεντονίτη η αντοχή σε θλίψη είναι υψηλότερη στα φίλτρα με αναλογία 97% ZrO₂ – 3% μπεντονίτη. Επίσης παρατηρείται μια τάση αύξησης των αντοχών με αυξανόμενη την θερμοκρασία έψησης.
- Η μεταβολή της θερμοκρασίας διαστολής, η οποία προσδιορίστηκε στις κεραμικές μάζες 80% ZrO₂ – 20% μπεντονίτη, 90% ZrO₂ – 10% μπεντονίτη, 95% ZrO₂ – 5% μπεντονίτη και 97% ZrO₂ – 3% μπεντονίτη εψημένες στους 1000 και 1400 °C έδειξαν ότι για την μάζα με την αναλογία 80% -20% εψημένη στους 1400 °C (Εικόνες 57 – 60), είναι γραμμική, τόσο κατά την θέρμανση όσο και κατά την ψύξη. Αξιοσημείωτο είναι το εύρος της υστέρησης των καμπυλών κατά την άνοδο και κάθοδο της θερμοκρασίας, είναι σαφώς μικρότερο στις μάζες που ψήθηκαν στους 1400 °C, πράγμα που δείχνει ότι στις τελευταίες έχει επέλθει τουλάχιστον μερική σταθεροποίηση.

B)

- Τα δείγματα των φίλτρων των μειγμάτων από την μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία είχαν παρόμοια ορυκτολογική σύσταση μεταξύ τους για όλες τις αναλογίες και τις θερμοκρασίες έψησης. Το κυρίαρχο ορυκτολογικό συστατικό ήταν ο μπαντελλείτης ενώ σε μικρότερες ποσότητες βρέθηκε κυβική ζirkονία (Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}) καθώς και ίχνη ζirkονίου (Πίνακας 23).
- Το πορώδες των δειγμάτων αυτών φάνηκε ότι εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό κατά κύριο λόγο από την θερμοκρασία έψησης· μειούμενο με αυξανόμενη την θερμοκρασία έψησης. Το πορώδες εξαρτάται επίσης αλλά σε μικρότερο βαθμό από το ποσοστό του μπεντονίτη στην αρχική μάζα, μειούμενο με αυξανόμενο το ποσοστό του μπεντονίτη (Πίνακας 21, Εικόνα 53).

- Η αντοχή σε θλίψη μειώνεται με αυξανόμενη την θερμοκρασία έψησης και αυξάνεται με αυξανόμενο το ποσοστό του μπεντονίτη (Εικόνα 56). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 56 η μεταβολή της αντοχής σε θλίψη σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης δεν δίδουν όπως και στην περίπτωση των φίλτρων μη σταθεροποιημένης ζirkονίας, μια σαφή εικόνα. Σημαντικό είναι ότι τα φίλτρα της μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας παρουσιάζουν αρκετά υψηλότερη αντοχή σε θλίψη από εκείνα παρασκευασμένα από μη σταθεροποιημένη ζirkονία (Εικόνα 55). Επίσης παρατηρείται ότι η αναλογία 90% ZrO_2 – 10% μπεντονίτη παρουσιάζει τις υψηλότερες αντοχές σε θλίψη με αυξανόμενη την θερμοκρασία έψησης.

5. Συμπεράσματα

Από την μελέτη των ιδιοτήτων των κεραμικών φίλτρων που παρασκευάστηκαν, εκτιμάται ότι από σύνολο των μελετηθέντων μειγμάτων ZrO_2 ή με μερικώς σταθεροποιημένης (με (MgO) ζirkονίας με μπεντονίτη, τις καλύτερες ιδιότητες για χρήση στην χύτευση μετάλλων επιδεικνύουν τα κεραμικά φίλτρα:

- α) της αναλογίας 97% μη σταθεροποιημένης ζirkονίας με 3% μπεντονίτη, εψημένα στους 1500 °C και
- β) της αναλογίας 90% μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας με 10% μπεντονίτη, εψημένα στους 1500 °C.

Προκειμένου να αποδειχθεί η πρακτική εφαρμογή των φίλτρων των άνωθεν προταθέντων αναλογιών στον χώρο της βιομηχανίας προτείνεται η δοκιμαστική χύτευση μετάλλων με τα φίλτρα αυτά.

Βιβλιογραφία

1. Αγιουτάντης Γ. Ζαχαρίας (2002). Στοιχεία Γεωμηχανικής, Μηχανική Πετρωμάτων, Εκδόσεις Ίων.
2. Adams Kyle, Williams J. Erin and Kannan Sudesh (March 2002). Filtering Basics, Modern Castings, p.19-21.
3. Brindley G.W and Brown G. (1980). Crystal structures of clay minerals and their X – ray identification, Mineralogical Society, New York
4. CEN – DIN EN 993 – 1
5. CEN – DIN EN 1094 – 5
6. Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Vol 7, The MIT Press, 1986, p 5130
7. Κατερινόπουλος Α. – Σταματάκη Μ. Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία – Πετρολογία, τα βιομηχανικά ορυκτά και οι χρήσεις τους, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1995.
8. Κωστάκης Γ. (2001). Γενική Ορυκτολογία (σημειώσεις του μαθήματος).
9. Κωστάκης Γ. (2003). Εισαγωγή στην αξιολόγηση των βιομηχανικών ορυκτών (σημειώσεις του μαθήματος).
10. Κωστάκης Γ. (2001). Συστηματική Ορυκτολογία (σημειώσεις του μαθήματος).
11. Levin M. Ernest, Robbin R. Carl and McMurdie F. Howard (1964), Phase diagrams for Ceramists, Vol.I, Compiled at the National Bureau of Standard, Edited and Published by the American Ceramic Society Inc.
12. Reed S. James, New York State College of Ceramics, Alfred University (1986). Introduction to the principles of Ceramic Processing, Chapters 6,8,21,24, Wiley – Interscience Publication.
13. Ρούσση Ε. – Τσετσέκου Α. (2005). Μεταπτυχιακή εργασία: Ανάπτυξη και μελέτη των κεραμικών βαρίστωρων βασισμένων στο οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO).
14. Schroecke H., Weiner K.L. (1981), Mineralogie, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
15. Τσετσέκου Α. (2003). Επιστήμη των Υλικών (σημειώσεις του μαθήματος)
16. Τσετσέκου Α. (2005). Κεραμικά (σημειώσεις του μαθήματος)

17. Yang Y., Nomura H. and Takita M. (1996). Inclusion removal using ceramic foam filters and filter size estimation, Int. J. Cast Metals Res., Vol. 9, p. 27-35.
18. www.netzch.com
19. www.cft.philips.com
20. www.wikipedia.org

Παράρτημα

Μέρος Α

Πίνακας 1: Επεξήγηση χρησιμοποιούμενων συμβόλων των πινάκων 2 - 5 για την συρρίκνωση των φίλτρων NSZ – μπεντονίτη μετά από ξήρανση και έψηση σε διάφορες θερμοκρασίες.

b.d.=πριν την ξήρανση	dlength b.a.d.=μεταβολή στο μήκος μετά την ξήρανση
a.d.=μετά την ξήρανση	dwidth b.a.d.= μεταβολή στο πλάτος μετά την ξήρανση
a.s.=μετά την έψηση	dlength d.s.= μεταβολή στο μήκος μετά την έψηση
	dwidth d.s.= μεταβολή στο πλάτος μετά την έψηση

Πίνακας 2: Συρρίκνωση των δοκιμών NSZ – μπεντονίτη κατά την ξήρανση στους 25 °C και κατά την έψηση στους 1000 και 1400 °C.

Σύνθεση μίγματος: 80%ZrO ₂ - 20%μπεντονίτης και 22% νερό						
Δοκίμιο	μήκος b.d.	πλάτος b.d.	μήκος a.d.	πλάτος a.d.	dμήκος	dπλάτος b.a.d.
A/A	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	b.a.d(mm)	(mm)
1	36,4	16,35	35,4	16,2	1	0,2
2	31,1	17,65	29,75	16,5	1,35	1,15
3	25	6,9	22,5	6	2,5	0,9
4	25,7	7,6	22,8	7	2,9	0,6
5	24,7	9	23,1	8	1,6	1
6	25,4	7,4	22,7	6,6	2,7	0,8
7	24,7	6,6	22,4	6,9	2,3	-0,3
Μέση τιμή					2,05	0,62142857

Σύνθεση μίγματος: 90%ZrO ₂ - 10%μπεντονίτης και 19% νερό										
Δοκίμιο	μήκος b.d.	πλάτος b.d.	μήκος a.d.	πλάτος a.d.	μήκος a.s.	πλάτος a.s.	dμήκος	dπλάτος	dμήκος	dπλάτος
A/A	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	b.a.d (mm)	b.a.d. (mm)	d.s. (mm)	d.s. (mm)
1	37,5	16,4	28	15,6	29,6(1000C)	16,9(1000C)	9,5	0,8	-1,6	-1,3
2	33,4	17,75	30,9	16,5	27(1400C)	15,15(1400C)	2,5	1,25	3,9	1,35
3	25	6,8	23,9	6,15	23,7(1000C)	6,25(1000C)	1,1	0,65	0,2	-0,1
4	25,35	6,1	23,7	7,1	23,55(1000C)	6,55(1000C)	1,65	-1	0,15	0,55
5	25,3	7	23,5	6,1	22,65(1400C)	6(1400C)	1,8	0,9	0,85	0,1
6	25,4	8,6	23,4	8,8	22,65(1400C)	8,05(1400C)	2	-0,2	0,75	0,75
7	25	5,8	23,4	6	22,65(1400C)	5,3(1400C)	1,6	-0,2	0,75	0,7
8	25	6,6	23,5	5,25	22,65(1400C)	4,55(1400C)	1,5	1,35	0,85	0,7
Μέση τιμή							2,7063	0,44375	0,7313	0,3438

Σύνθεση μίγματος: 80%ZrO ₂ - 20%μπεντονίτης και 20% νερό						
Δοκίμιο	μήκος b.d.	πλάτος b.d.	μήκος a.d.	πλάτος a.d.	δμήκος	δπλάτος
A/A	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	b.a.d (mm)	b.a.d. (mm)
1	44,2	17,1	41,65	11,8	2,55	5,3
2	48,85	14,5	45,4	13,3	3,45	1,2
3	25,3	9,75	23	9	2,3	0,75
4	25,2	9,2	22,75	7,35	2,45	1,85
5	25,75	9,65	22,6	6,7	3,15	2,95
6	25,8	6	23,3	5,75	2,5	0,25
7	25,9	6,6	12,9	5,85	3	0,75
8	25,6	6,4	23,6	5,8	2	0,6
Μέση τιμή					2,675	1,70625

Σύνθεση μίγματος: 90%ZrO ₂ - 10%μπεντονίτης και 18% νερό						
Δοκίμιο	μήκος b.d.	πλάτος b.d.	μήκος a.d.	πλάτος a.d.	δμήκος	δπλάτος
A/A	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	b.a.d (mm)	b.a.d. (mm)
1	40	17,7	32,85	12,2	7,15	5,5
2	37	15,7	34,7	15,3	2,3	0,45
3	25	7,9	23,9	7,25	1,1	0,65
4	25,2	6,9	23,3	6,75	1,9	0,15
5	25,2	6,4	23,5	6,35	1,7	0,05
6	25,4	6,8	23,35	6,65	2,05	0,15
7	25,4	6,45	23,8	5,8	1,6	0,65
8	25,4	7,9	23,85	7,6	1,55	0,3
Μέση τιμή					2,41875	0,9875

Σύνθεση μίγματος: 98%ZrO ₂ - 2% μπεντονίτης και 13% νερό										
Δοκίμιο	μήκος b.d.	πλάτος b.d.	μήκος a.d.	πλάτος a.d.	μήκος a.s.	πλάτος a.s.	δμήκος	δπλάτος	δμήκος	δπλάτος d.s.
A/A	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	b.a.d (mm)	b.a.d. (mm)	d.s. (mm)	(mm)
1	25,8	6,7	25	6,7	25,05(1000C)	6,85(1000C)	0,8	0	-0,05	-0,15
2	25,6	6,4	25,2	6,6	25,1(1000C)	6,35(1000C)	0,4	-0,2	0,1	0,25
3	25,7	6,4	24,9	6,15	25,05(1000C)	6,6(1000C)	0,8	0,25	-0,15	-0,45
4	25,8	6,8	25,4	6,5	24,45(1400C)	6,2(1400C)	0,4	0,3	0,95	0,3
5	25,95	7,7	25	8,3	24,3(1400C)	8(1400C)	0,95	-0,6	0,7	0,3
6	26,2	6,9	25,5	8,6	24,35(1400C)	8,5(1400C)	0,7	-1,7	1,15	0,1
7	40,2	13,35	39,65	14,4	39,65(1000C)	14,25(1000C)	0,55	-1	0	0,1
8	38,2	13,75	36,5	14	35,5(1000C)	13,55(1000C)	1,7	-0,25	-1	0,45
Μέση τιμή							0,7875	-0,4	0,2125	0,1125

Σύνθεση μίγματος: 50%ZrO ₂ - 50%μπεντονίτης και 26% νερό		
Δοκίμιο	μήκος b.d.	πλάτος b.d.
A/A	(mm)	(mm)
1	43,7	17,4
2	28,5	14,85
3	31,4	15
4	39	16,8
5	25,55	21,15
6	25	21
7	25,55	6,45
8	25,35	6,5
9	25,4	5,9
10	25,5	5,4
11	25,35	5,9
12	25	4,6
13	25	5

Σύνθεση μίγματος: 50%ZrO ₂ - 50%μπεντονίτης και 23% νερό						
Δοκίμιο	μήκος b.d.	πλάτος b.d.	μήκος a.d.	πλάτος a.d.	dmήκος b.a.d	dπλάτος b.a.d.
A/A	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)
1	25,25	6,95	22,85	6	2,4	0,95
2	25,3	8,2	22,5	8,6	2,8	-0,4
3	25,35	9,45	22,85	8,7	2,5	0,75
4	25,3	9,3	22,5	9,6	2,8	-0,3
5	25,5	7,8	22,85	8,85	2,65	-1,05
6	26,3	14,1	24	13,2	2,3	0,95
7	29,65	19,4	27,5	13,8	2,15	5,6
Μέση τιμή	-	-	-	-	2,514285714	0,92857143

Σύνθεση μίγματος: 70%ZrO ₂ - 30%μπεντονίτης και 18% νερό						
Δοκίμιο	μήκος b.d.	πλάτος b.d.	μήκος a.d.	πλάτος a.d.	dmήκος b.a.d	dπλάτος b.a.d.
A/A	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)
1	25,55	5,8	23,15	5,45	2,4	0,35
2	25,5	5,85	23,1	5,45	2,4	0,4
3	25,5	6,45	23,45	6,4	2,05	0,05
4	25,2	6,8	23,5	8,5	1,7	-1,7
5	25,7	7,85	23,5	6,35	2,2	1,5
6	25,65	8,1	23,05	6,35	2,6	1,75
7	37,2	14,15	33,75	13,3	3,45	0,9
8	30	12	26,7	10,8	3,3	1,2
Μέση τιμή	-	-	-	-	2,5125	0,55625

Σύνθεση μίγματος: 60%ZrO ₂ - 40%μπεντονίτη και 20% νερό						
Δοκίμιο	μήκος b.d.	πλάτος b.d.	μήκος a.d.	πλάτος a.d.	dmήκος b.a.d	dπλάτοςb.a.d.
A/A	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)
1	27,7	12,4	24,75	11,5	2,95	0,95
2	37,85	13,4	33,95	12	3,9	1,4
3	25,2	6,2	22,7	5,5	2,5	0,7
4	25,4	7,3	22,7	6,2	2,7	1,1
5	25,55	7,9	22,7	6,65	2,85	1,25
6	25,25	7,7	22,65	7	2,6	0,7
7	25	6,15	22,65	5,8	2,35	0,35
8	25,3	7,4	22,75	6,65	2,55	0,75
Μέση τιμή					2,8	0,9

Πίνακας 3: Συρρίκνωση των φίλτρων 80% NSZ – 20% μπεντονίτη, 90% NSZ – 10% μπεντονίτη και 97% NSZ – 3% μπεντονίτη κατά την ξήρανση στους 25 °C και κατά την έψηση στους 1000 και 1400 °C.

dmήκος	dπλάτος	dmήκος	dπλάτος	Συρρίκνωση μήκους	Συρρίκνωση πλάτους	Συρ. 1000 μήκος	Συρ. 1000 πλάτος	Συρ. 1400 μήκος	Συρ. 1400 πλάτος
b.a.d (mm)	b.a.d. (mm)	d.s. (mm)	d.s. (mm)	(%)	(%)				
1,4	1,45	0,4	0,1	4,651162791	8,682634731	1,39	6,56	4,87	4,04
3,25	1,75	1,45	0,6	9,848484848	10,54216867	1,5	0	5,83	0
2,4	0,65	1,35	-0,85	9,39334638	11,81818182	0,44	12,5	5,43	1,07
2	0,1	0,35	-1	7,920792079	2,43902439	0,44	0	5,376667	1,703333
2,7	0,4	0,1	0,75	10,58823529	6,25	0,9425	4,765		
2,15	0,6	1,25	0,05	8,548707753	11,42857143	2,85		3,54	
2,3	0,5	0,1	-1,05	9,090909091	8,474576271				
2,314286	0,778571	0,71429	-0,2	8,577376891	8,519308188				
				8,55					

dmήκος	dπλάτος	dmήκος	dπλάτος	Συρρίκνωση μήκους	Συρρίκνωση πλάτους	Συρ. 1000 μήκος	Συρ. 1000 πλάτος	Συρ. 1400 μήκος	Συρ. 1400 πλάτος
b.a.d(mm)	b.a.d.(mm)	d.s.(mm)	d.s. (mm)	(%)	(%)				
1,8	0,7	1,35	0,55	5,429864253	5,204460967	0	0	4,3	4,31
1,65	0,8	-0,3	0	5,709342561	6,722689076	0,21	2,73	6,17	0
1,5	0,3	1,5	-0,65	5,813953488	5,940594059	0,42	3,5	8,83	3,5
1,8	0,15	0,05	0,05	7,03125	2,727272727	0,83	0	4,56	0
1,6	-1,8	0,1	-0,35	6,299212598	-52,17391304	0,365	1,96	5,965	1,9525
1,25	-0,3	0,2	0,1	4,911591356	-6,25	1,16		3,96	
0,6	-0,25	2,2	0,2	2,352941176	-4,587155963				
1,4	0,2	1,1	-0,2	5,490196078	3,571428571				
1,45	-0,025	0,775	-0,0375	5,379793939	4,83328908				
				5,11					

δμήκος	δπλάτος	δμήκος	δπλάτος d.s.						
b.a.d (mm)	b.a.d. (mm)	d.s. (mm)	(mm)						
1,5	4,7	0	-4,85						
1,15	0,8	1,55	0,7						
1,3	0,35	0,2	-0,05						
1,6	0,05	-0,05	-0,3						
1,65	0,3	0,75	-3,05						
0	0,55	0,9	0,55						
0,8	0,45	1,55	-0,55						
1,1	-0,05	0,5	3,25						
1,1375	0,89375	0,675	-0,5375						

δμήκος	δπλάτος	δμήκος	δπλάτος	Συρρίκνωση μήκους	Συρρίκνωση πλάτους	Συρ. 1000 μήκος	Συρ. 1000 πλάτος	Συρ. 1400 μήκος	Συρ. 1400 πλάτος
b.a.d (mm)	b.a.d. (mm)	d.s. (mm)	d.s. (mm)	(%)	(%)				
0,55	4,9	-4,05	7,05	2,631578947	5,341246291	0	0	3,85	16,67
1,75	0,85	-5,05	8,65	8,333333333	11,85897436	0	0	3,87	0
0,8	0,1	0	0,75	3,2	1,369863014	3,2	10,42	0,625	5,8
0,95	1,2	0,95	1,3	3,7109375	13,33333333	15,35		2,781667	7,49
0,05	0,7	0,95	-0,5	0,203252033	9,85915493	17			
0,7	-0,75	0,15	-0,95	2,834008097	-10,71428571	7,11			
0,6	0,05	3,7	-11,05	2,429149798	0,847457627	8,77		5,14	
0,6	0,6	4,15	-10,6	2,4	10,90909091				
0,75	0,95625	0,1	-0,66875	3,217782463	5,350604344				
				4,28					

Πίνακας 4: Συρρίκνωση των φίλτρων 90% PSZ – 10% μπεντονίτη, 95% PSZ – 5% μπεντονίτη και 98% PSZ – 2% μπεντονίτη κατά την ξήρανση στους 25 και 110 °C και κατά την έψηση στους 1450, 1500 και 1600 °C.

Σύσταση	90-10 ωμό x	90-10 ωμό y	95-5 ωμό x	95-5 ωμό y	98-2ωμό x	98-2 ωμό y
1	5,225	6,5	5,1	5,79	5,22	6,2
2	5,057	6,7	5,135	6,49	4,585	5,985
3	5,435	6,76	5,235	5,775	4,5	6,39
4	4,865	6,475	5,14	6,335	4,5	5,98
5	5,49	6,425	4,975	6,715	5,03	6,63
6	5,665	6,345	5,495	6,725	5,645	6,415
Μέση τιμή	5,2895	6,534166667	5,18	6,305	4,913333333	6,266666667
std	0,271043508	0,147688204	0,16036417	0,392799779	0,42670898	0,236355429
Σύσταση	90-10 dry25x	90-10 dry25y	95-5 dry25x	95-5 dry25y	98-2 dry25x	98-2 dry25y
1	5,22	6,075	5,26	5,72	5,09	6,085
2	4,8	6,24	5,145	6,455	4,89	5,925
3	5	6,525	5,145	5,55	4,485	6,275
4	4,53	6,15	5,195	6,425	4,26	5,9
5	5,22	5,875	4,86	6,7	5	6,355
6	5,37	5,885	5,36	6,96	5,51	6,455
Μέση τιμή	5,023333333	6,125	5,160833333	6,301666667	4,8725	6,165833333
std	0,286162347	0,222279854	0,15366133	0,505656889	0,4073466	0,210760857
dry25	90-10 x %	90-10y %	95-5x %	95-5y %	98-2x %	98-2y %
1	0,09569378	6,538461538	-3,1372549	1,208981002	2,49042146	1,85483871
2	5,082064465	6,865671642	-	0,539291217	-6,6521265	1,002506266
3	8,003679853	3,476331361	1,71919771	3,896103896	0,333333333	1,799687011
4	6,885919836	5,019305019	-	-1,42067877	5,333333333	1,337792642
5	4,918032787	8,560311284	2,31155779	0,223380491	0,59642147	4,147812971
6	5,207413945	7,249802994	2,45677889	-3,49442379	2,3914969	-
Μέση τιμή	5,032134111	6,28498064	0,3475831	0,158775674	0,74881333	1,586516503
std	2,472558861	1,632988665	2,02628949	2,275231197	3,69051011	1,412146892
Σύσταση	90-10dry110x	90-10dry110y	95-5dry110x	95-5dry110y	98-2dry110x	98-2dry110y
1	5,17	5,965	5,245	5,65	5,035	5,085
2	5,17	6,575	5,17	5,95	4,63	5,83
3	4,88	6,185	5,16	5,165	4,255	6,225
4	4,52	6,1	5,025	6,5	4,175	5,875
5	5,18	5,93	5,265	6,49	4,785	6,425
6	5,525	5,885	5,375	6,645	5,425	6,285
Μέση τιμή	5,074166667	6,106666667	5,206666667	6,066666667	4,7175	5,954166667
std	0,310274296	0,233071281	0,10780641	0,532554118	0,43239401	0,443775625
dry110	90-10 x %	90-10y %	95-5x %	95-5y %	98-2x %	98-2y %
1	1,052631579	8,230769231	-	2,417962003	3,5440613	21,92723697
2	-	1,865671642	-	8,320493066	-0,9814613	2,658662093
3	10,21159154	8,50591716	1,43266476	10,56277056	5,444444444	2,65060241
4	7,091469681	5,791505792	2,23735409	-2,60457774	7,22222222	1,787234043
5	5,646630237	7,704280156	-	3,350707372	4,87077535	3,190661479
6	2,471315093	7,249802994	2,18380346	1,189591078	3,89725421	2,068416866
Μέση τιμή	4,039851955	6,557991162	-	3,87282439	3,99954937	5,71380231
std	4,097480808	2,272683675	0,58334293	4,398538518	2,52523192	7,264818786
	5,30		1,64		4,86	

Πίνακας 5: Μέτρηση συρρίκνωσης φίλτρων PSZ – μπεντονίτη μετά από έψηση στους 1450 °C.

Σύσταση	90/10x110	90/10y110	95/5x110	95/5y110	98/2x110	98/2y110
1	5,17	5,965	5,16	5,165	4,63	5,83
2	4,52	6,1	5,025	6,5	4,785	6,425
Σύσταση	90/10x1400	90/10y1400	95/5x1400	95/5y1400	98/2x1400	98/2y1400
1	4,47	5,43	4,84	5,015	4,56	5,745
2	4	5,625	4,745	6,02	4,575	6,315
Συρρίκνωση%	90/10shrinx	90/10shriny	95/5shrinx	95/5shriny	98/2shrinx	98/2shriny
1	13,539652	8,9689858	6,20155	2,904163	1,511879	1,457976
2	11,504425	7,7868852	5,572139	7,384615	4,388715	1,712062
Μέση τιμή	12,522038	8,3779355	5,886845	5,144389	2,950297	1,585019
std	1,0176135	0,5910503	0,314706	2,240226	1,438418	0,127043
	νερό 15,2%		νερό 19%		νερό 21,8%	
	κυτταρίνη 4%		κυτταρίνη 1,8%		κυτταρίνη 2,95%	
	10,45		5,52		2,27	

Πίνακας 6: Μέτρηση συρρίκνωσης φίλτρων PSZ – μπεντονίτη μετά από έψηση στους 1500 °C.

Σύσταση	90/10x110	90/10y110	95/5x110	95/5y110	98/2x110	98/2y110
1	5,17	6,575	5,245	5,65	4,175	5,875
2	5,18	5,93	5,375	6,645	4,255	6,225
Σύσταση	90/10x1500	90/10y1500	95/5x1500	95/5y1500	98/2x1500	98/2y1500
1	4,43	5,08	4,965	5,35	3,83	5,515
2	4,6	5,08	4,88	6,45	3,92	5,315
Συρρίκνωση%	90/10shrinx	90/10shriny	95/5shrinx	95/5shriny	98/2shrinx	98/2shriny
1	14,31335	22,73764	5,338418	5,309735	8,263473	6,12766
2	11,19691	14,3339	9,209302	2,934537	7,87309	14,61847
Μέση τιμή	12,75513	18,53577	7,27386	4,122136	8,068282	10,37307
std	1,558218	4,201874	1,935442	1,187599	0,195191	4,245407
	νερό 15,2%		νερό 19%		νερό 21,8%	
	κυτταρίνη 4%		κυτταρίνη 1,8%		κυτταρίνη 2,95%	
	15,65		5,70		9,22	

Πίνακας 7: Μέτρηση συρρίκνωσης φίλτρων PSZ – μπεντονίτη μετά από έψηση στους 1600°C.

Σύσταση	90/10x110	90/10y110	95/5x110	95/5y110		98/2x110	98/2y110
1	5,525	5,885	5,265	6,49		5,035	5,085
2	4,88	6,185	5,17	5,95		5,425	6,285
Σύσταση	90/10x1500	90/10y1500	95/5x1500	95/5y1500		98/2x1500	98/2y1500
1	4,935	5,47	4,4	5,8		4,475	4,825
2	4,145	5,22	4,37	5,5		4,855	5,45
Συρρίκνωση%	90/10shrinx	90/10shriny	95/5shrinx	95/5shriny		98/2shrinx	98/2shriny
1	10,678733	7,051827	16,42925	10,63174		11,12214	5,113078
2	15,061475	15,60226	15,47389	7,563025		10,50691	13,2856
Μέση τιμή	12,870104	11,32705	15,95157	9,097383		10,81453	9,199339
std	2,1913712	4,275218	0,477681	1,534358		0,307616	4,086261
	νερό 15,2%		νερό 19%			νερό 21,8%	
	κυτταρίνη 4%		κυτταρίνη 1,8%			κυτταρίνη 2,95%	
	12,10		12,52			10,01	

Πίνακας 8: Πυκνότητα του νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας

μεταξύ 15 και 30°C (ISO 758).

Θερμοκρασία (°C)	Πυκνότητα (g/cm ³)
15	0,9991
16	0,9989
17	0,9988
18	0,9986
19	0,9984
20	0,9982
21	0,9980
22	0,9978
23	0,9975
24	0,9973
25	0,9970
26	0,9968
27	0,9965
28	0,9962
29	0,9959
30	0,9956

NSZ – μπεντονίτη για τον υπολογισμό του πορώδους και της πυκνότητας.

Θερμοκρασία έψησης	Βάρος πριν τη δημιουργία κενού [g]	Βάρος μετά τη δημιουργία κενού (στο νερό) [g]	Βάρος μετά τη δημιουργία κενού (στον αέρα) [g]
97% ZrO₂ - 3% Μπεντονίτης			
Φ -1000°C	74,20	60,71	82,81
Φ -1400°C	77,13	63,27	85,00
Φ -1500°C	67,49	55,35	73,72
Δ -1000°C	6,92	5,67	7,65
Δ -1400°C	6,84	5,61	7,43
Δ -1500°C	6,75	5,53	7,24
90% ZrO₂ - 10% Μπεντονίτης			
Φ -1000°C	33,32	26,82	37,19
Φ -1400°C	46,88	38,04	51,13
Φ -1500°C	31,19	25,23	33,43
Δ -1000°C	5,90	4,75	6,43
Δ -1400°C	6,10	4,75	6,51
Δ -1500°C	6,21	5,02	6,52
80% ZrO₂ - 20% Μπεντονίτης			
Φ -1000°C	28,33	22,17	31,41
Φ -1400°C	47,08	37,56	50,72
Δ -1000°C	5,52	4,32	5,93
Δ -1400°C	5,59	4,45	5,88

Πίνακας 10: Προσδιορισμός βάρους των κεραμικών μαζών

PSZ – μπεντονίτη για τον υπολογισμό του πορώδους και της πυκνότητας.

Θερμοκρασία έψησης	Βάρος πριν τη δημιουργία κενού [g]	Βάρος μετά τη δημιουργία κενού (στο νερό) [g]	Βάρος μετά τη δημιουργία κενού (στον αέρα) [g]
98% ZrO₂ - 2% Μπεντονίτης			
Φ -1450°C	0,255	0,185	0,295
Φ -1500°C	0,26	0,22	0,28
Φ -1600°C	0,20	0,14	0,255
Δ -1600°C	8,95	7,64	10,10
95% ZrO₂ - 5% Μπεντονίτης			
Φ -1450°C	0,255	0,205	0,28
Φ -1500°C	0,325	0,245	0,35
Φ -1600°C	0,445	0,325	0,485
Δ -1600°C	8,68	8,62	8,75
90% ZrO₂ - 10% Μπεντονίτης			
Φ -1450°C	0,21	0,17	0,22
Φ -1500°C	0,25	0,2	0,26
Φ -1600°C	0,2	0,14	0,21
Δ -1600°C	10,06	9,69	10,61

Πίνακας 11: Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ για τα φίλτρα NSZ – μπεντονίτη.

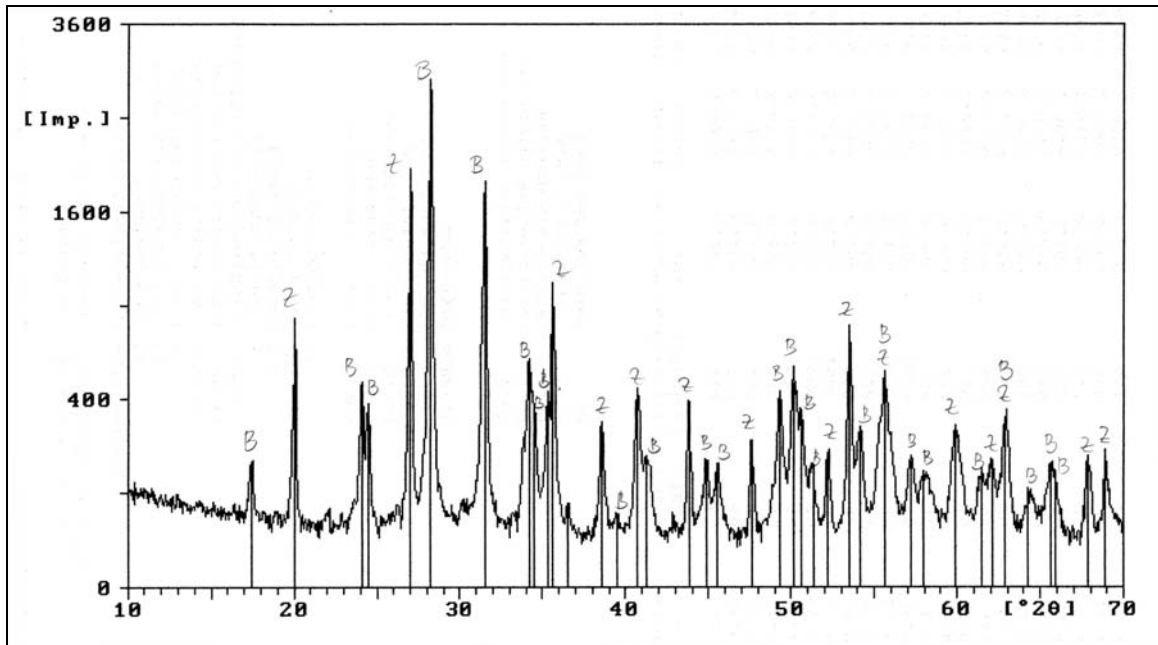
Σύσταση φίλτρου (NSZ%-μπεντονίτης%)	T °C	Αντοχή σε θλίψη (N/mm ²)
80-20	1000	0,08
80-20	1400	0,21
80-20	1500	0,35
90-10	1000	0,06
90-10	1400	0,17
90-10	1500	0,12
97-3	1000	0,24
97-3	1400	0,38
97-3	1500	0,45

Πίνακας 12: Αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ για τα φίλτρα PSZ – μπεντονίτη.

Σύσταση φίλτρου (NSZ%- μπεντονίτης%)	T °C	Αντοχή σε θλίψη (N/mm ²)
90-10	1450	19,18
90-10	1500	10,98
90-10	1600	7,95
95-5	1450	11,33
95-5	1500	6,23
95-5	1600	6,12
98-2	1450	2,9
98-2	1500	7,8
98-2	1600	2,08

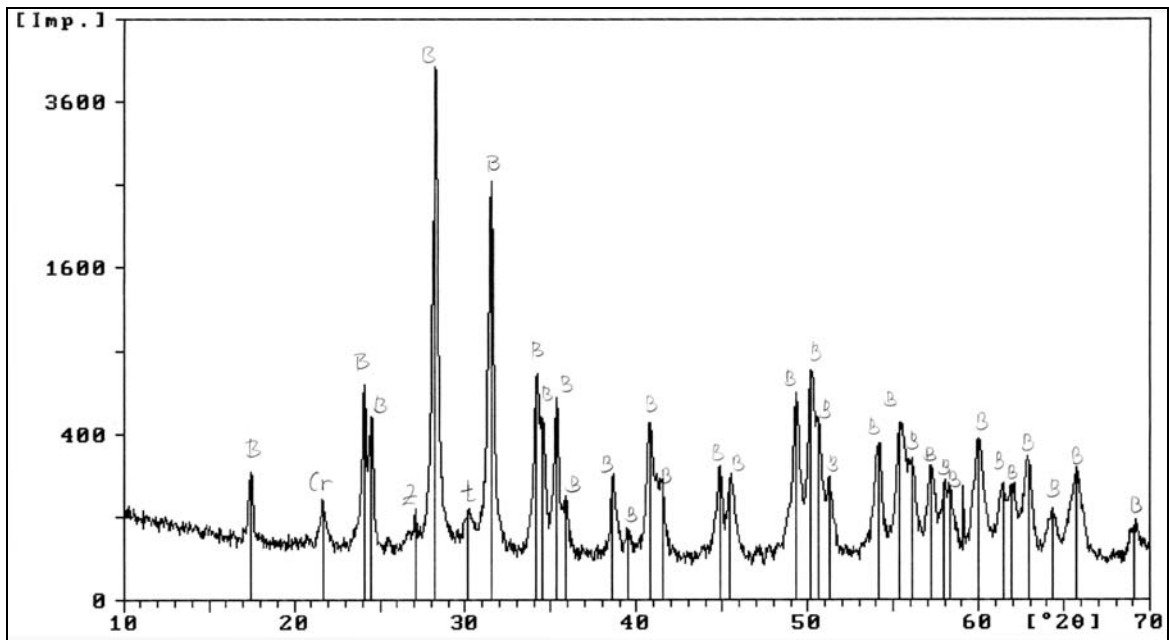
Μέρος Β

Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων -X των φίλτρων NSZ - μπεντονίτη.



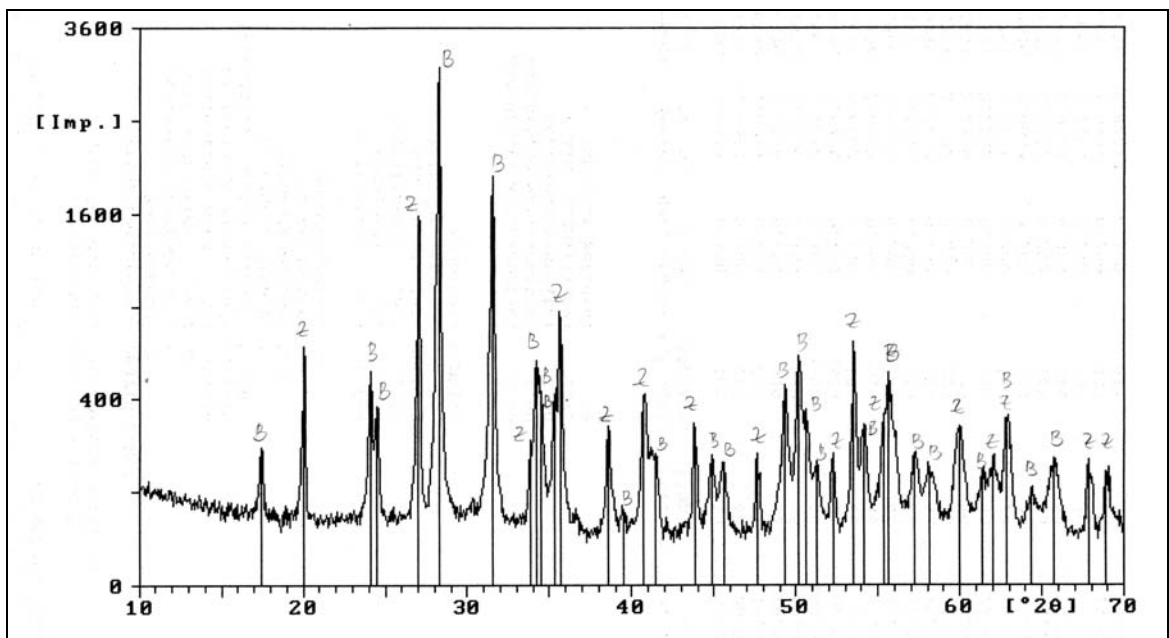
Εικόνα 1: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων -X για την κεραμική μάζα 80% ZrO_2 – 20% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1000 °C.

B: μπαντελλείτης, Z: $ZrSiO_4$, t: τετραγωνική ζirkονία, Cr: χριστοβαλλίτης, Q: χαλαζίας



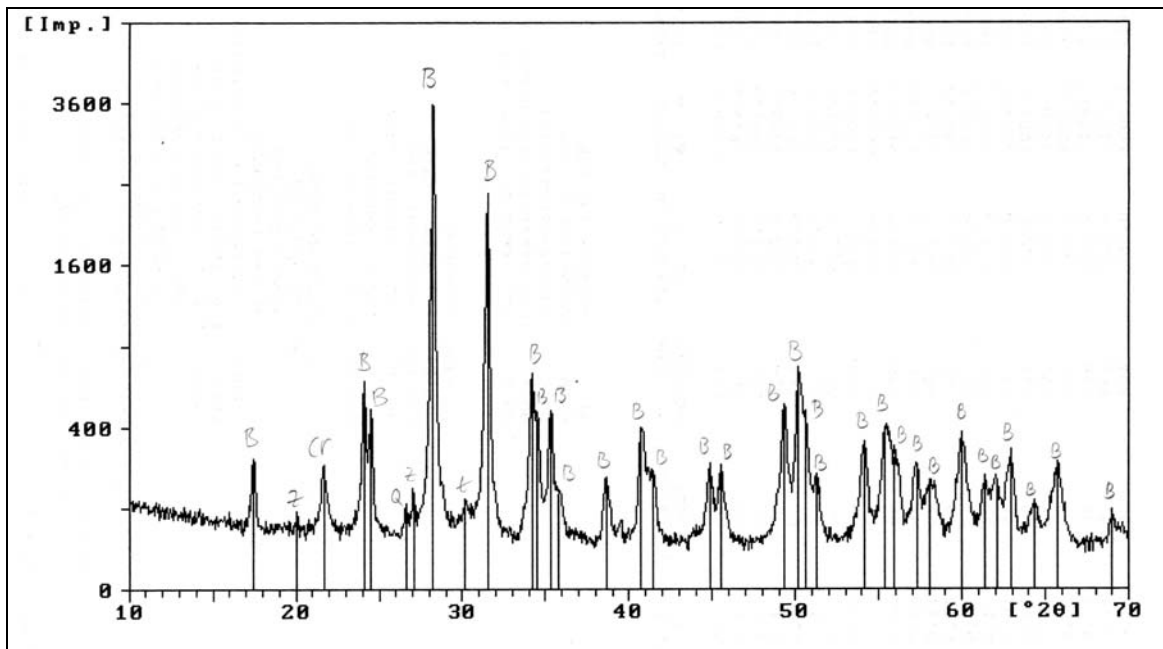
Εικόνα 2: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων $-X$ για την κεραμική μάζα 80% ZrO_2 – 20% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1400 °C.

B: μπαντελλείτης, Z: $ZrSiO_4$, t: τετραγωνική ζirkονία, Cr: χριστοβαλλίτης, Q: χαλαζίας



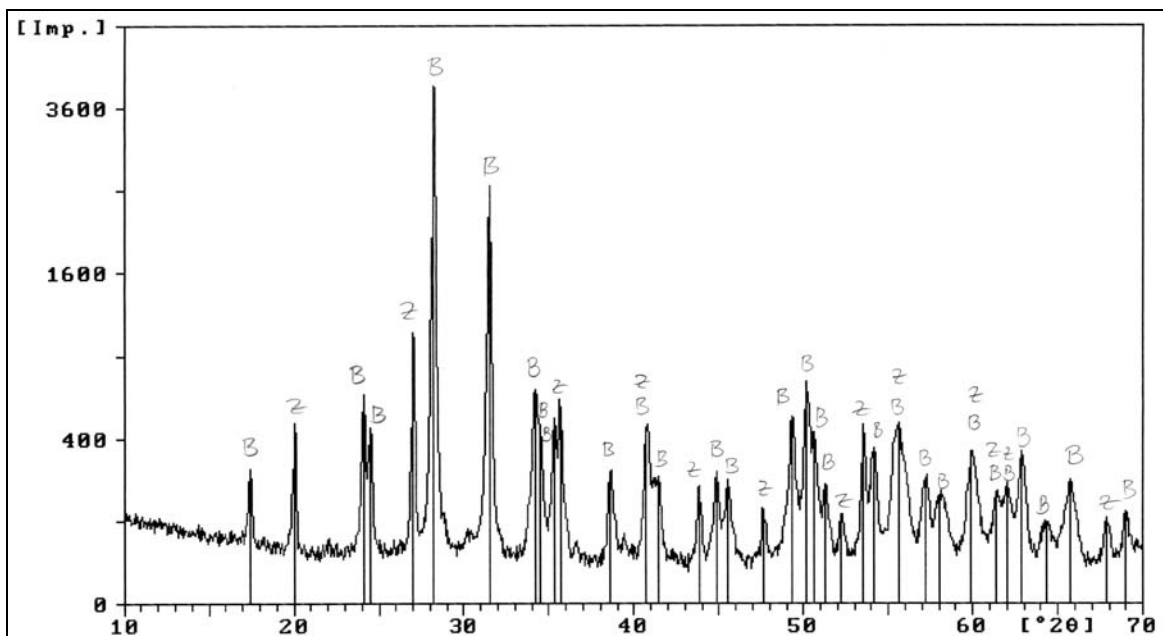
Εικόνα 3: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων $-X$ για την κεραμική μάζα 80% ZrO_2 – 20% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1500 °C.

B: μπαντελλείτης, Z: $ZrSiO_4$, t: τετραγωνική ζirkονία, Cr: χριστοβαλλίτης, Q: χαλαζίας



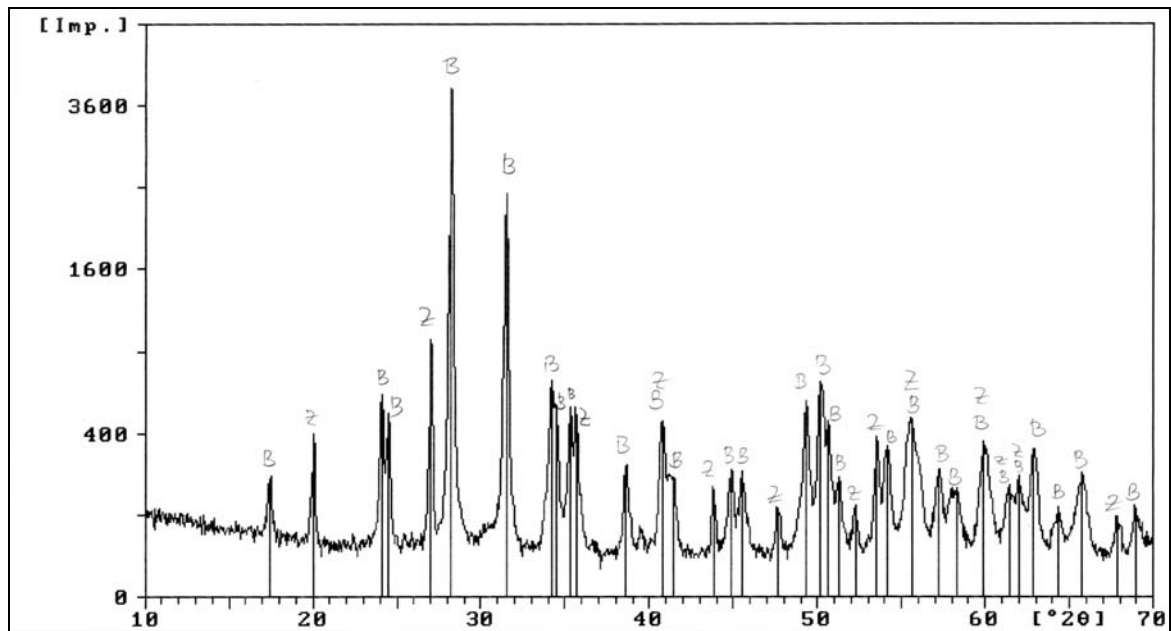
Εικόνα 4: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων $-X$ για την κεραμική μάζα 90% ZrO_2 – 10% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1000 °C.

B: μπαντελλείτης, Z: $ZrSiO_4$, t: τετραγωνική ζirkονία, Cr: χριστοβαλλίτης, Q: χαλαζίας



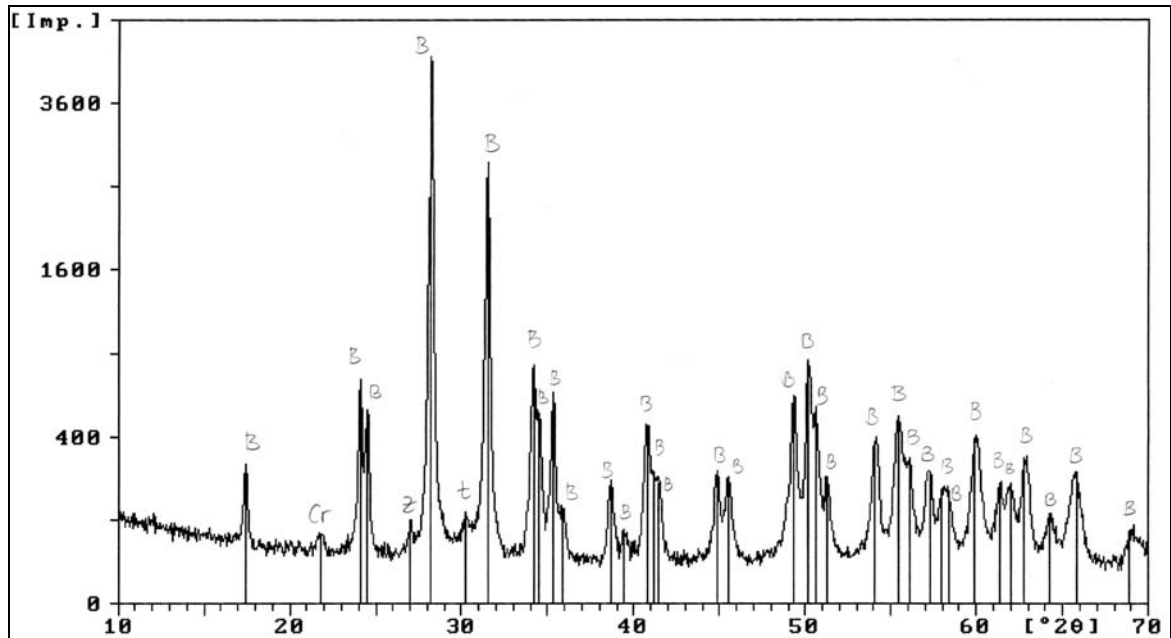
Εικόνα 5: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων $-X$ για την κεραμική μάζα 90% ZrO_2 – 10% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1400 °C.

B: μπαντελλείτης, Z: $ZrSiO_4$, t: τετραγωνική ζirkονία, Cr: χριστοβαλλίτης, Q: χαλαζίας



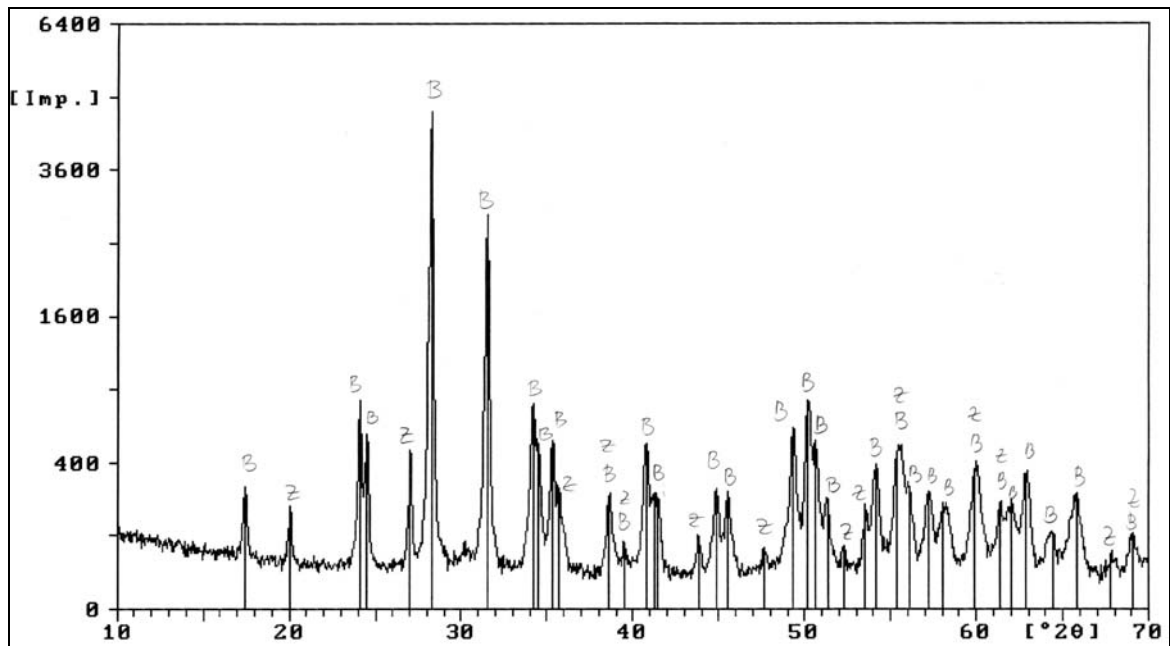
Εικόνα 6: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων –Χ για την κεραμική μάζα 90% ZrO_2 – 10% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1500 °C.

B: μπαντελλείτης, Z: $ZrSiO_4$, t: τετραγωνική ζirkονία, Cr: χριστοβαλλίτης, Q: χαλαζίας



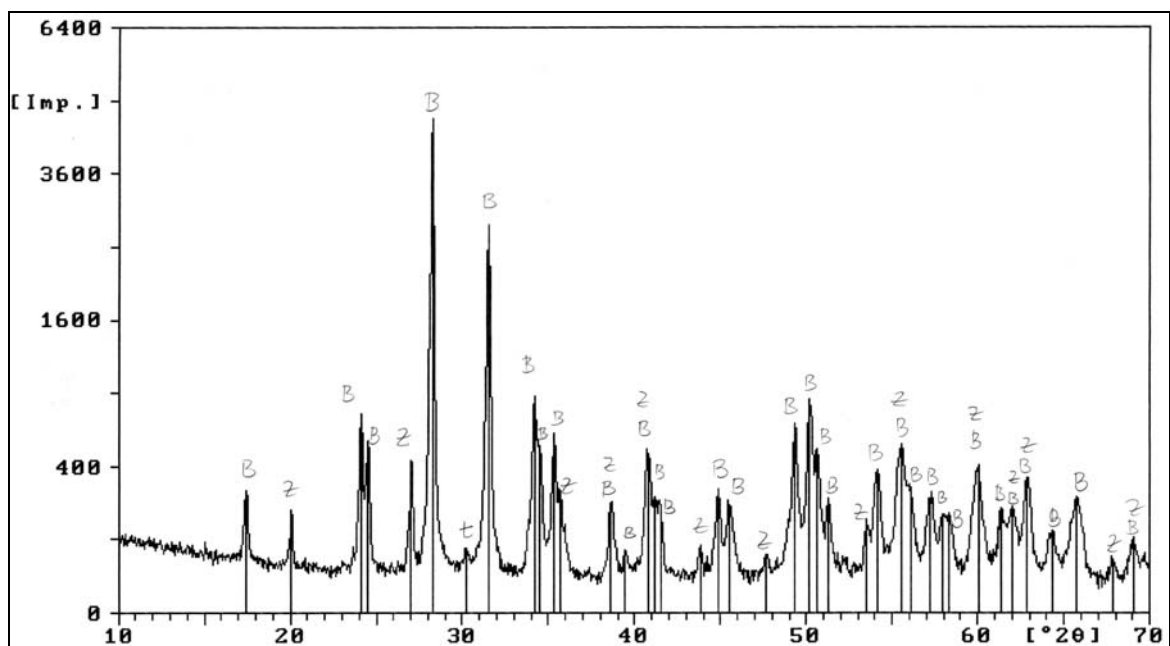
Εικόνα 7: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων –Χ για την κεραμική μάζα 97% ZrO_2 – 3% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1000 °C.

B: μπαντελλείτης, Z: $ZrSiO_4$, t: τετραγωνική ζirkονία, Cr: χριστοβαλλίτης, Q: χαλαζίας



Εικόνα 8: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων $-X$ για την κεραμική μάζα 97% ZrO_2 – 3% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1400 °C.

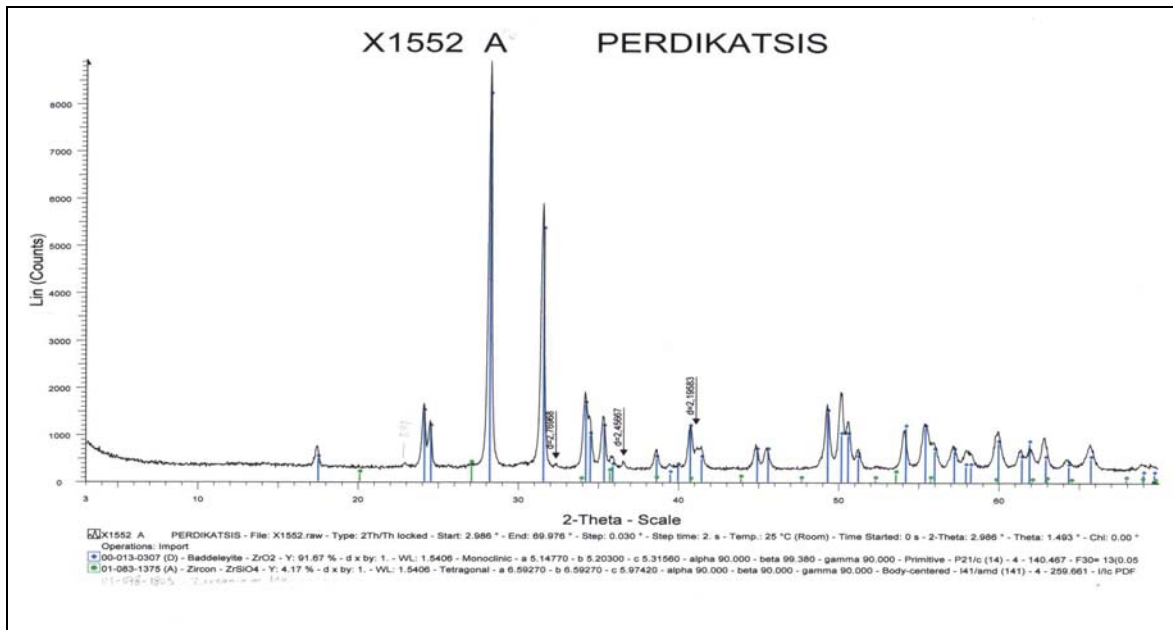
B: μπαντελλείτης, Z: $ZrSiO_4$, t: τετραγωνική ζirkονία, Cr: χριστοβαλλίτης, Q: χαλαζίας



Εικόνα 9: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων $-X$ για την κεραμική μάζα 97% ZrO_2 – 3% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1500 °C.

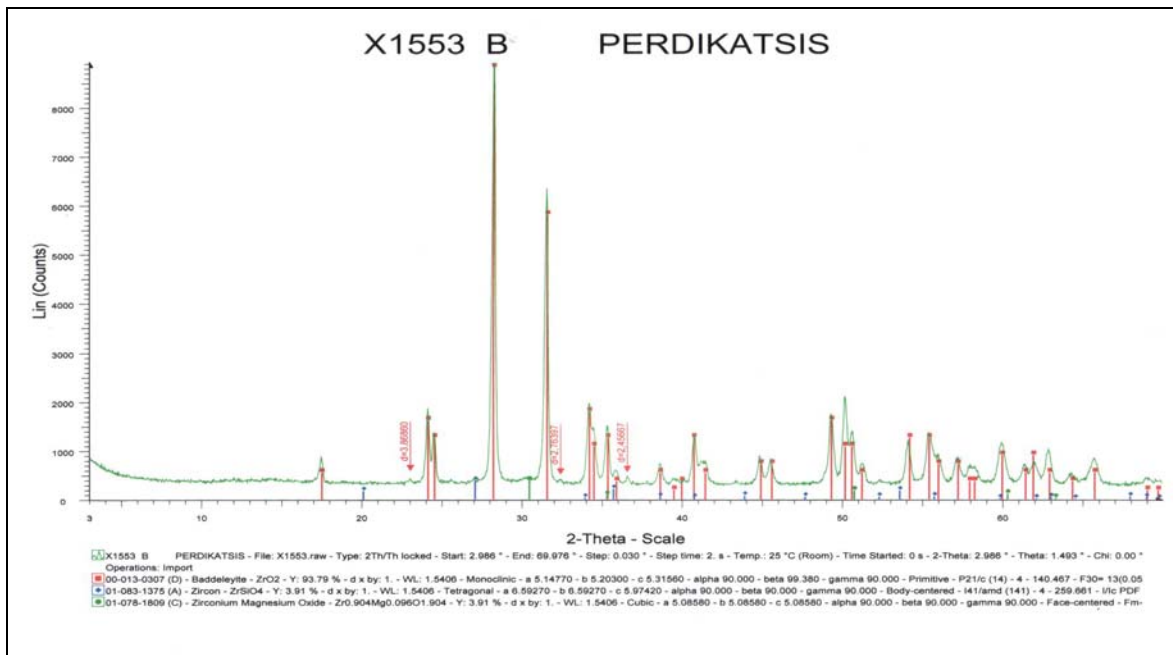
B: μπαντελλείτης, Z: $ZrSiO_4$, t: τετραγωνική ζirkονία, Cr: χριστοβαλλίτης, Q: χαλαζίας

Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων –X των φίλτρων PSZ – μπεντονίτη.



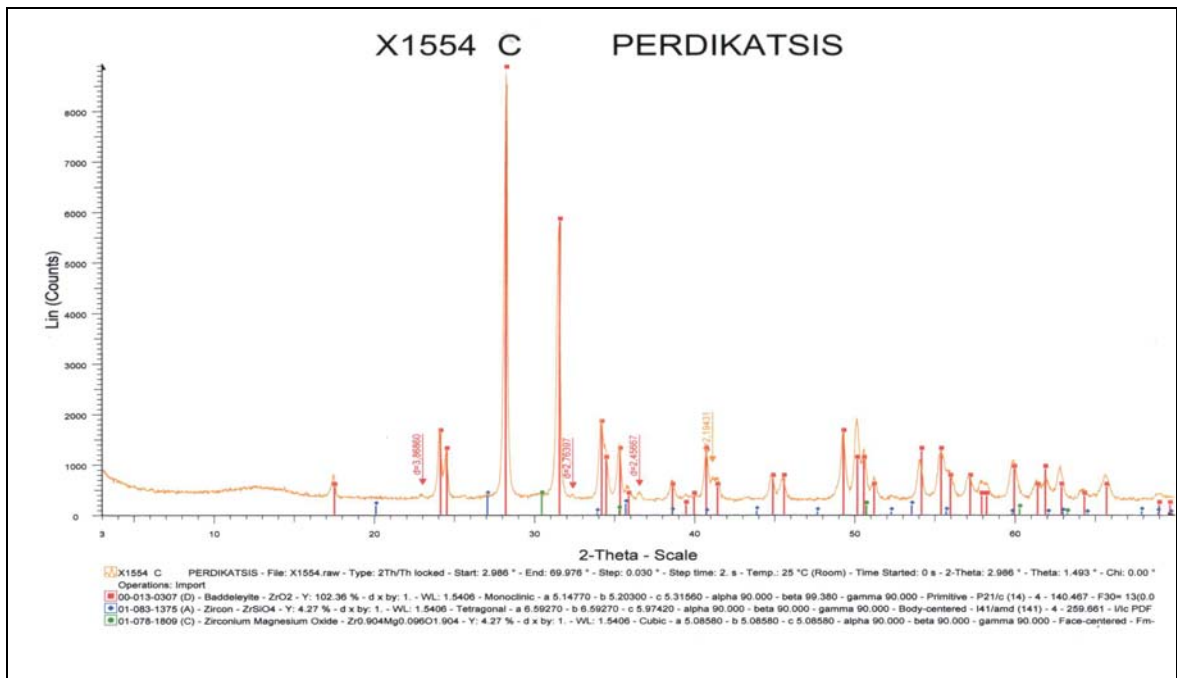
Εικόνα 10: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων –X για την κεραμική μάζα 90% ZrO₂ – 10% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1450 °C.

Μπλε: μπαντελλείτης, πράσινο: ζιρκόνιο, κορυφή d=2,89: Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}

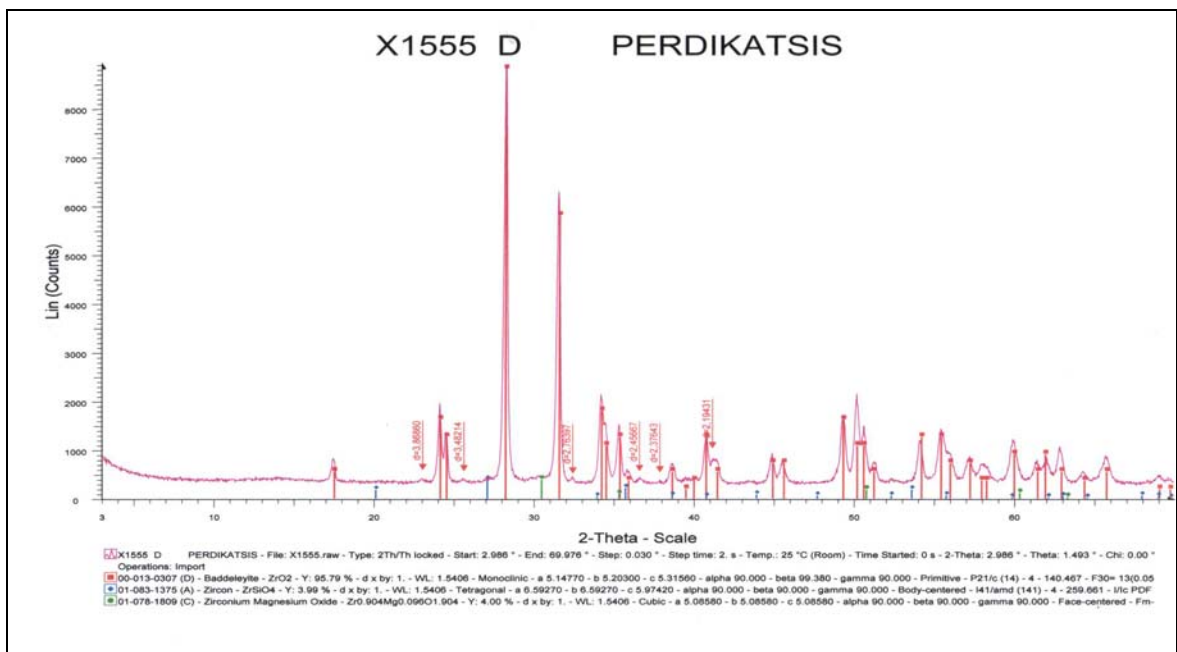


Εικόνα 11: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων –X για την κεραμική μάζα 90% ZrO₂ – 10% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1500 °C.

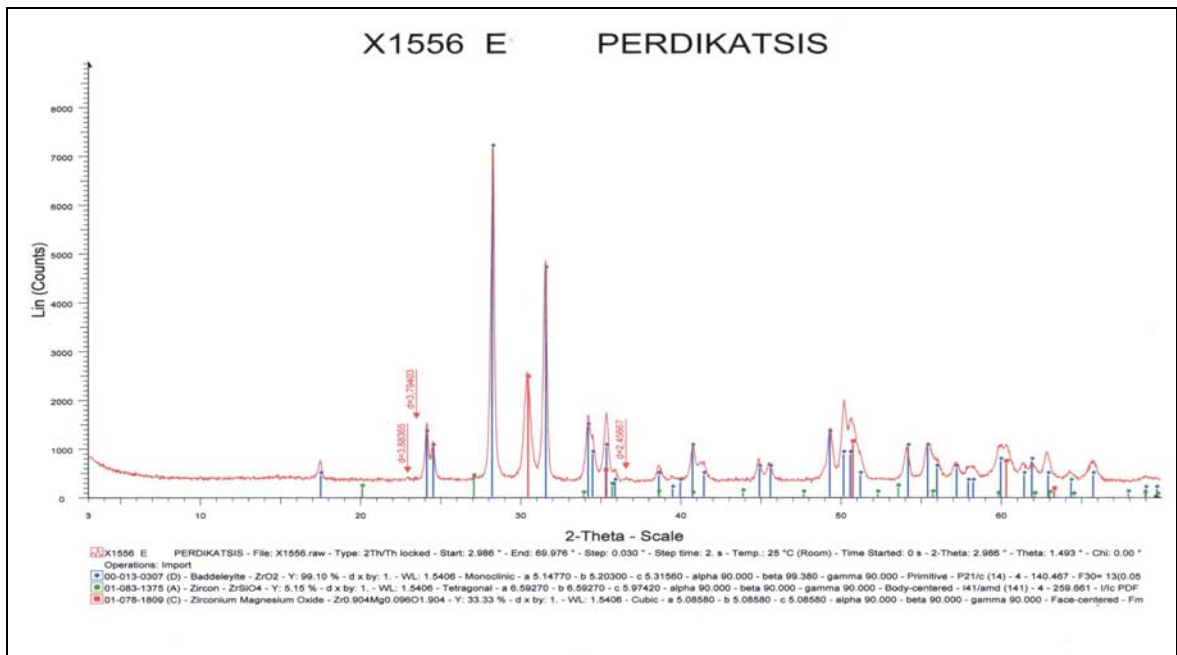
Κόκκινο: μπαντελλείτης, μπλε: ζιρκόνιο, πράσινο: Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}



Εικόνα 12: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων $-X$ για την κεραμική μάζα $90\% \text{ZrO}_2 - 10\%$ μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1600°C .
Κόκκινο: μπαντελλείτης, μπλε: ζirkόνιο, πράσινο: $\text{Zr}_{0,904}\text{Mg}_{0,096}\text{O}_{1,904}$

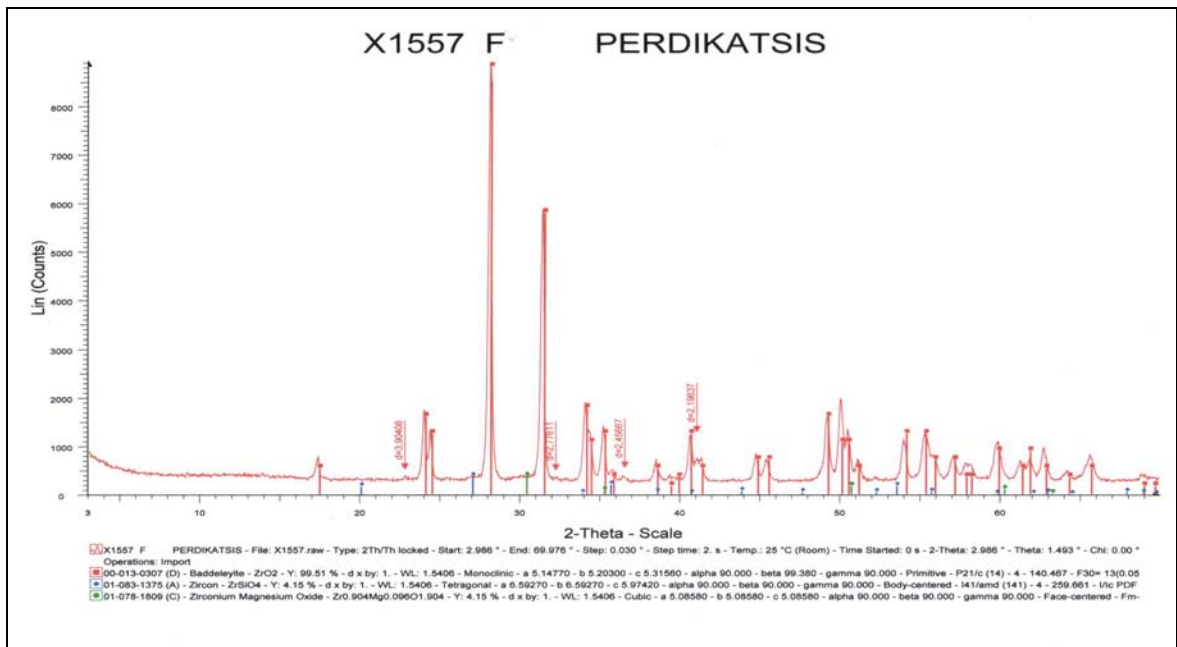


Εικόνα 13: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων $-X$ για την κεραμική μάζα $95\% \text{ZrO}_2 - 5\%$ μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1450°C .
Κόκκινο: μπαντελλείτης, μπλε: ζirkόνιο, πράσινο: $\text{Zr}_{0,904}\text{Mg}_{0,096}\text{O}_{1,904}$



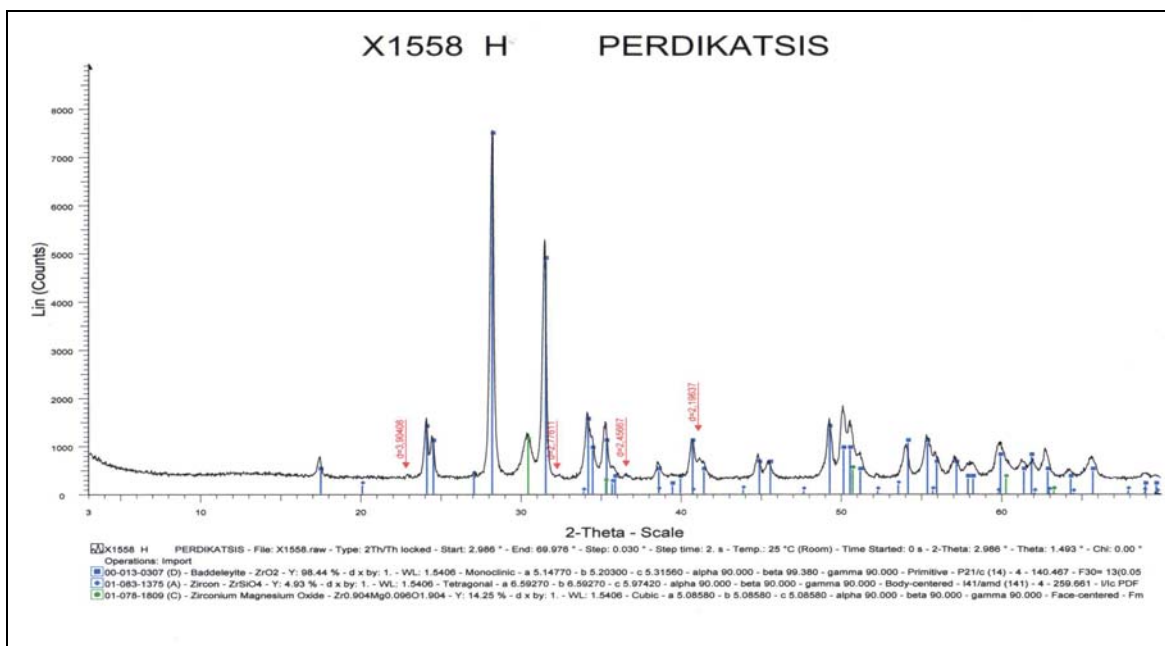
Εικόνα 14: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων $-X$ για την κεραμική μάζα 95% ZrO₂ – 5% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1500 °C.

Μπλε: μπαντελλείτης, πράσινο: ζirkόνιο, κόκκινο: Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}

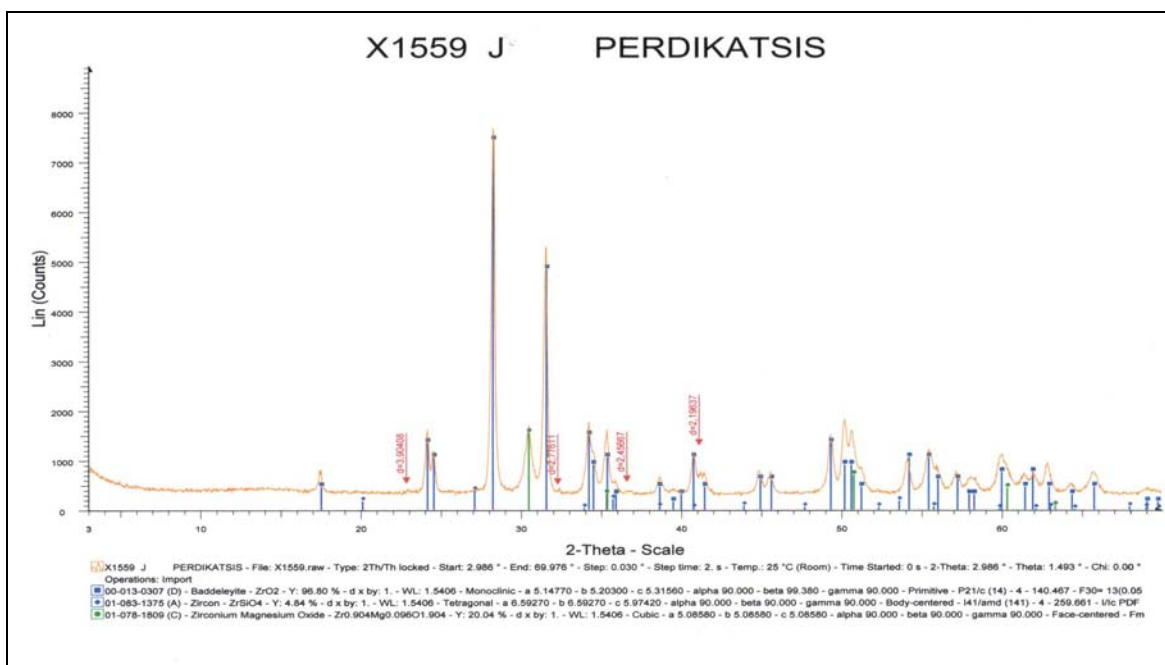


Εικόνα 15: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων $-X$ για την κεραμική μάζα 95% ZrO₂ – 5% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1600 °C.

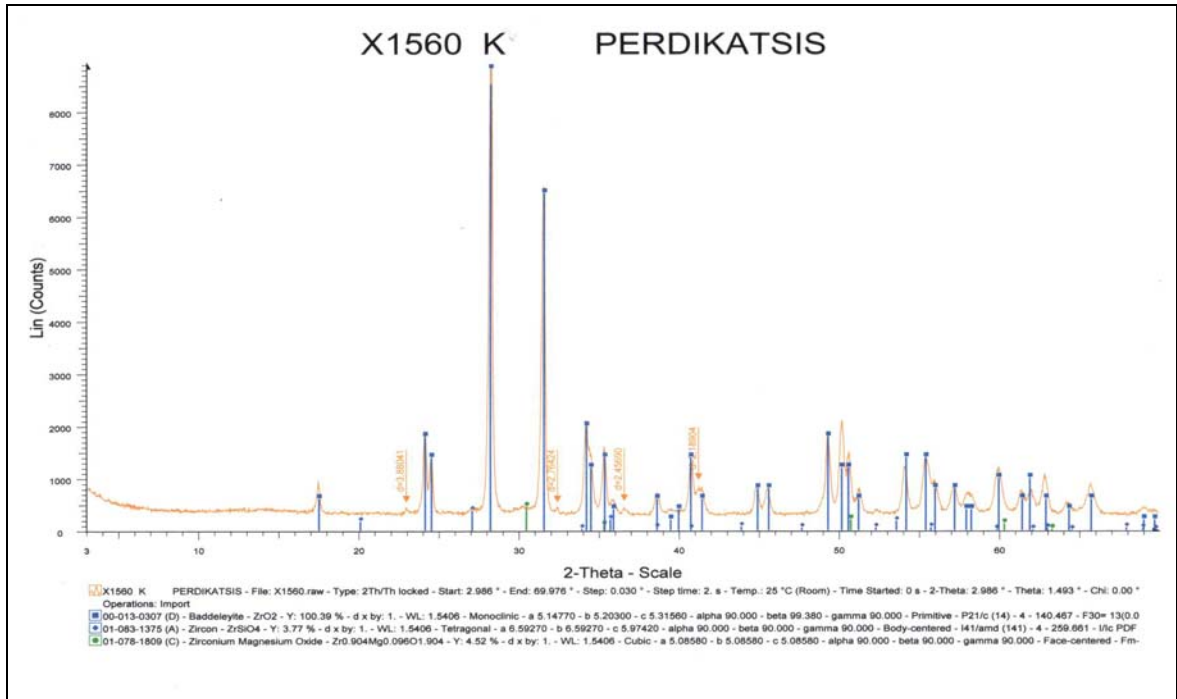
Κόκκινο: μπαντελλείτης, μπλε: ζirkόνιο, πράσινο: Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}



Εικόνα 16: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων $-X$ για την κεραμική μάζα 98% ZrO_2 – 2% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1450 °C. Μπλε τετρ.: μπαντελλείτης, μπλε ρομβ.: ζirkόνιο, πράσινο: $Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$



Εικόνα 17: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων $-X$ για την κεραμική μάζα 98% ZrO_2 – 2% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1500 °C. Μπλε τετρ.: μπαντελλείτης, μπλε ρομβ.: ζirkόνιο, πράσινο: $Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$

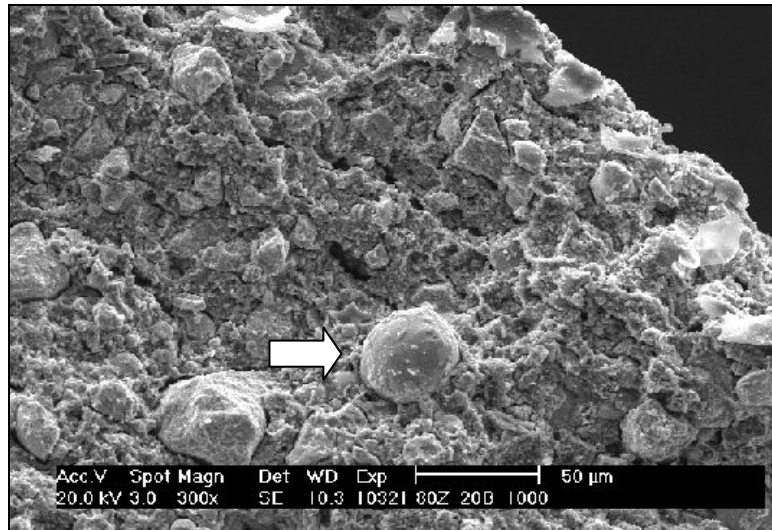


Εικόνα 18: Ακτινογράφημα περιθλασιμέτρου ακτίνων $-X$ για την κεραμική μάζα 98% ZrO_2 – 2% μπεντονίτη στην θερμοκρασία έψησης των 1600 °C.

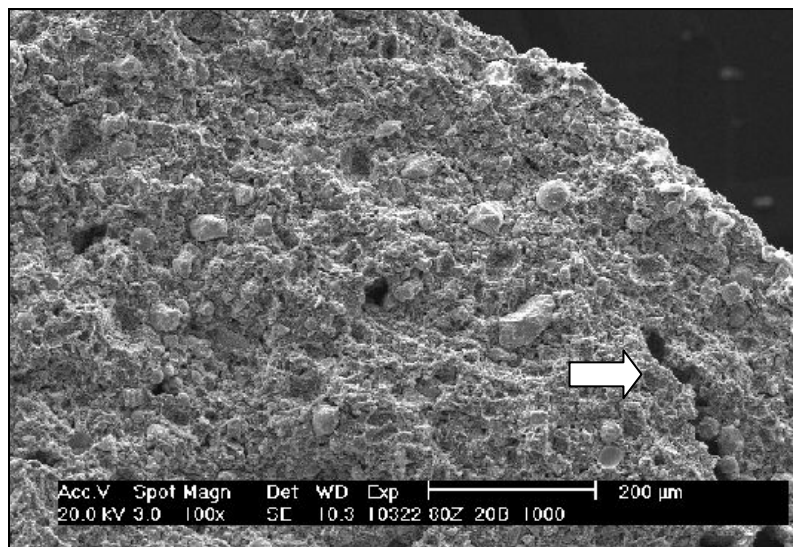
Μπλε τετρ.: μπαντελλείτης, μπλε ρομβ.: ζirkόνιο, πράσινο: $Zr_{0,904}Mg_{0,096}O_{1,904}$

Μέρος Γ

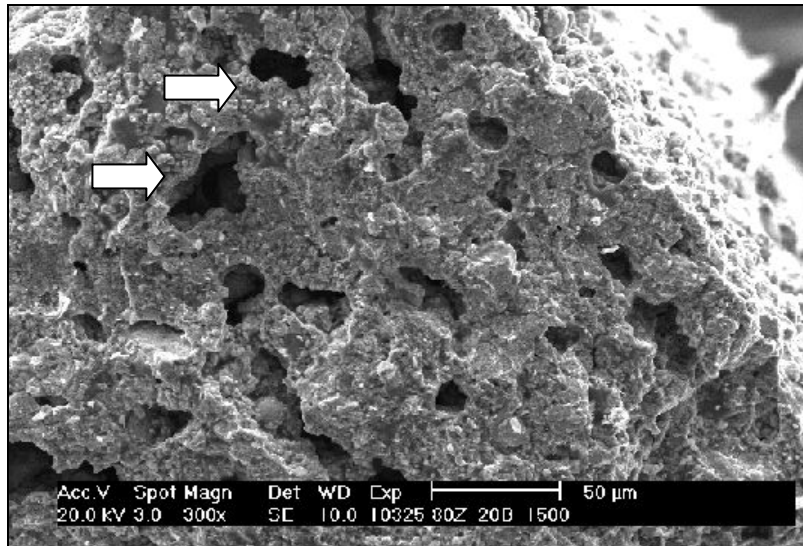
Εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωση (SEM)



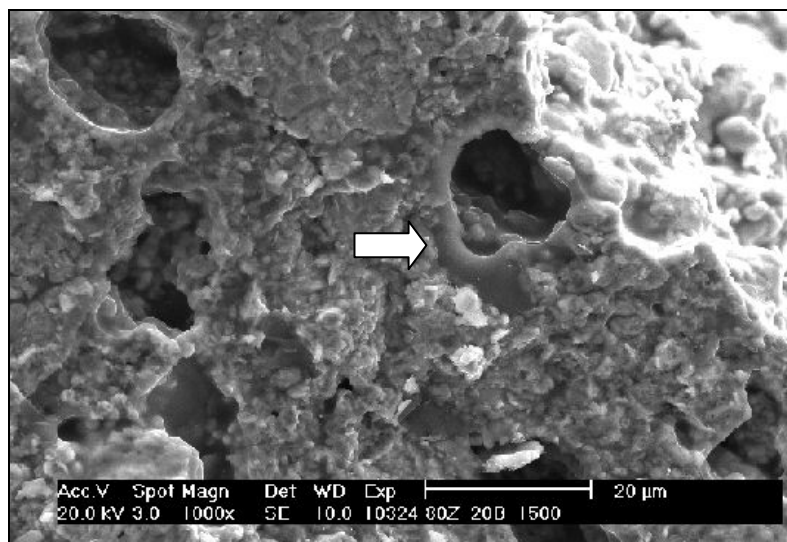
Εικόνα 1: Διατομή φίλτρου 80% NSZ – 20% μπεντονίτη εψημένο στους 1000 °C σε μεγέθυνση 300x.



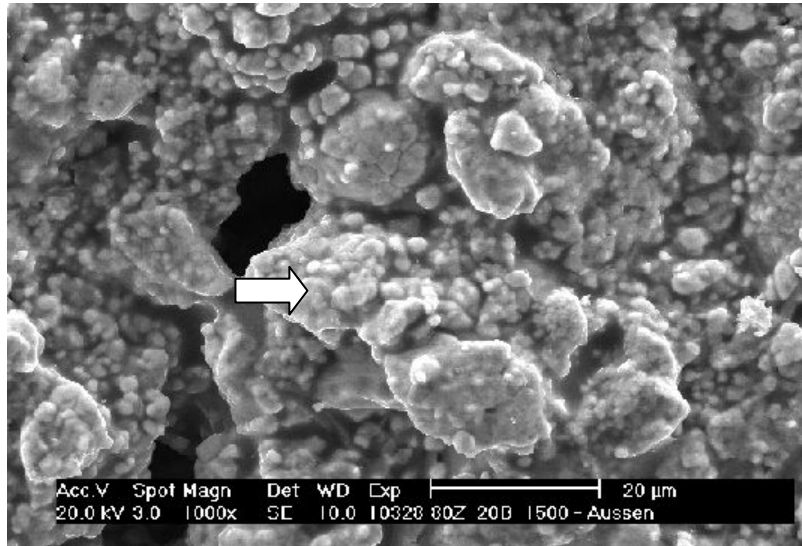
Εικόνα 2: Διατομή φίλτρου 80% NSZ – 20% μπεντονίτη εψημένο στους 1000 °C σε μεγέθυνση 100x.



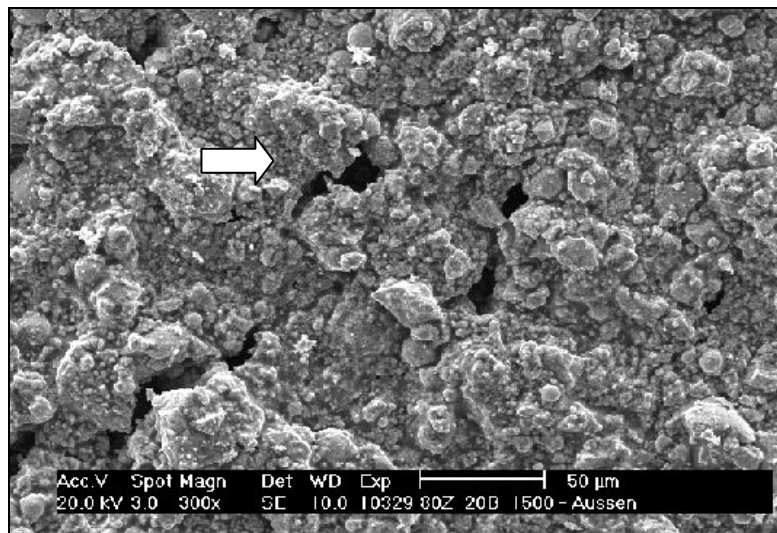
Εικόνα 3: Διατομή φίλτρου 80% NSZ – 20% μπεντονίτη εψημένα στους 1500 °C σε μεγέθυνση 300x.



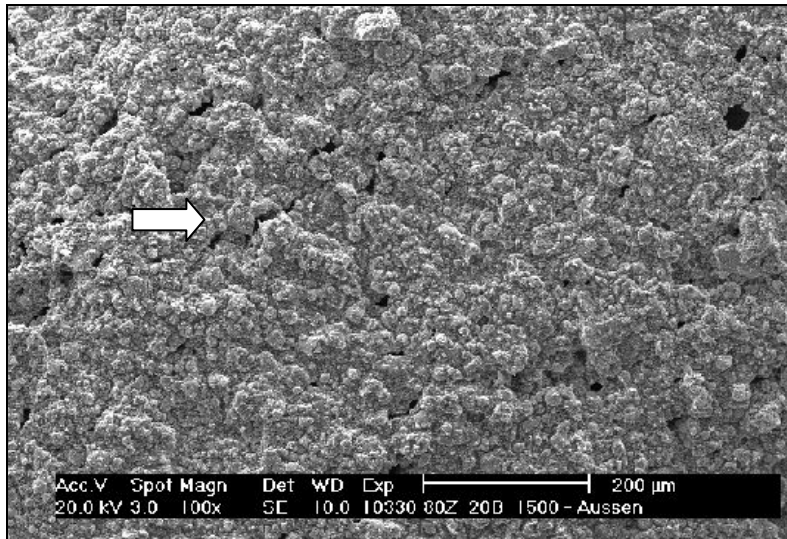
Εικόνα 4: Διατομή φίλτρου 80% NSZ – 20% μπεντονίτη εψημένο στους 1500 °C σε μεγέθυνση 1000x.



Εικόνα 5: Επιφάνεια φίλτρου 80% NSZ – 20% μπεντονίτη εψημένα στους 1500 °C σε μεγέθυνση 1000x.



Εικόνα 6: Επιφάνεια φίλτρου 80% NSZ – 20% μπεντονίτη εψημένα στους 1500 °C σε μεγέθυνση 300x.



*Εικόνα 7: Επιφάνεια φίλτρου 80% NSZ – 20% μπεντονίτη
εψημένα στους 1500 °C σε μεγέθυνση 100x.*