



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ  
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

## Διηλεκτρικά Υλικά και Περιβάλλον

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΗΣ Α. ΜΕΡΓΟΣ

Αθήνα, Οκτώβριος 2007





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ  
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

## Διηλεκτρικά Υλικά και Περιβάλλον

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΗΣ Α. ΜΕΡΓΟΣ

### Συμβουλευτική Επιτροπή

Κωνσταντίνος Δέρβος

Νικόλαος Ουζούνογλου

Παναγιώτα Βασιλείου

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή την 24η Οκτωβρίου 2007.

.....  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΔΕΡΒΟΣ  
(επιβλέπων)  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
ΝΙΚΟΛΑΟΣ  
ΟΥΖΟΥΝΟΓΛΟΥ  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ  
ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ  
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....  
ΠΕΡΙΚΛΗΣ ΜΠΟΥΡΚΑΣ  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ  
ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
ΠΕΤΡΟΥΛΑ  
ΤΑΡΑΝΤΙΔΗ  
Λέκτορας Ε.Μ.Π.

.....  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΚΟΛΛΙΑ  
Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2007

.....  
ΙΩΑΝΝΗΣ Α. ΜΕΡΓΟΣ

Διδάκτωρ Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Ιωάννης Α. Μέργος, 2007.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετώνται οι ιδιότητες αερίων και στερεών διηλεκτρικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές, τηλεπικοινωνιακές και ενεργειακές εφαρμογές και ο τρόπος που αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον.

Στο πρώτο μέρος μελετάται η αλληλεπίδραση υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας του αερίου διηλεκτρικού εξαφθοριούχου θείου ( $\text{SF}_6$ ) με τα κατασκευαστικά μέταλλα χαλκό (Cu), αλουμίνιο (Al) και κράματά τους. Συνδυασμοί αυτών των υλικών απαντώνται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις ισχύος (διακόπτες, γραμμές μεταφοράς και μετασχηματιστές) στο εσωτερικό υποσταθμών με αέρια μόνωση (GIS). Διερευνώνται οι μηχανισμοί γήρανσης του αερίου υπό τις συνθήκες αυτές και καταγράφονται τα παραγόμενα αέρια και στερεά παραπροϊόντα στο περιβάλλον εργασίας.

Στο δεύτερο μέρος μελετώνται ορισμένα στερεά ιοντικά διηλεκτρικά υλικά: οξειδία ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) και ανθρακικά άλατα ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται σε μορφή κόνιας σχηματίζοντας μείγματα ποικίλης σύστασης, τα οποία στη συνέχεια μορφοποιούνται σε στερεά δείγματα και υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία που οδηγεί σε φυσικοχημικές μεταβολές, καθώς σχηματίζονται κεραμικά υλικά. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας των δειγμάτων στο πεδίο της συχνότητας και μελετάται η εξάρτηση των διηλεκτρικών μεγεθών από τη σύσταση και τη μορφολογία του δείγματος, το βαθμό της θερμικής κατεργασίας και τις συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, υγρασία). Προτείνεται η κατασκευή υλικών με υψηλές τιμές διηλεκτρικής σταθεράς και χαμηλές απώλειες, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μικροηλεκτρονικές και τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές.

## ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

Αέρια διηλεκτρικά, Εξαφθοριούχο θείο, Χαλκός, Αλουμίνιο, Θερμοκρασία, Τετραπολική Φασματομετρία Μάζας, Διηλεκτρική φασματοσκοπία, Μιγαδική επιτρεπτότητα, Διηλεκτρική σταθερά, Κεραμικά, Κρυσταλλικές δομές, Κοκκώδη υλικά, Ασβεστίτης, Τιτανία, Αλουμίνα, Σαμαρία, Ανθρακικό λίθιο, Σχετική υγρασία, Υλικά υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς.



## **ABSTRACT**

This work studies the properties of gaseous and solid dielectric materials used in electronic and electric power applications and their interaction with the environment.

In the first part we describe the interaction of the dielectric gas sulphur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) with the construction metals copper, aluminum and their alloys, under high temperature conditions. Such material combinations are found in industrial apparatus (Gas Insulated Switchgear (GIS), Gas Insulated Transmission Lines, Gas Insulated Transformers) located in electric power substations. We investigate the ageing mechanisms of the gas by recording the formation of gaseous and solid byproducts.

In the second part several solid crystalline ionic dielectrics in powder form are investigated, namely oxides ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) and carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Solid samples are formed from mixtures of different ratios and are subjected to thermal treatment, which leads to physical and chemical alterations, most notably ceramics formation. Dielectric spectroscopy (in frequency domain) results are given for the samples, relating the dielectric measurements to the sample composition and morphology (particle size, packing density), the degree of thermal treatment and the environmental conditions (temperature, relative humidity). For certain conditions, high-K and low-loss materials are produced, which may be exploited in the telecommunications or microelectronics industry.

## **KEYWORDS**

Gaseous dielectrics, Sulfur hexafluoride, Copper, Aluminium, Thermal stability, Quadrupole Mass Spectrometry, Dielectric spectroscopy, Complex permittivity, Dielectric constant, Ceramics, Crystal structures, Granular materials, Calcite, Titania, Alumina, Samaria, Lithium carbonate, Relative humidity, High-K materials.





## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευρετήριο σχημάτων και πινάκων .....	17
Πρόλογος .....	23
Εισαγωγή .....	25
<b>Μέρος I: Αέρια διηλεκτρικά – το εξαφθοριούχο θείο (SF<sub>6</sub>) .....</b>	<b>27</b>
Κεφάλαιο I-1 Τα αέρια διηλεκτρικά .....	29
I-1.1 Εισαγωγή.....	29
I-1.2 Διάσπαση αερίων – διηλεκτρική αντοχή.....	30
I-1.2.1 Αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων – μορίων.....	30
I-1.2.2 Ηλεκτρική διάσπαση στα αέρια – θεωρία Townsend.....	32
I-1.2.3 Νηματική θεωρία της διάσπασης.....	33
I-1.2.4 Τάση διάσπασης - νόμος Paschen.....	34
I-1.2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διηλεκτρική αντοχή.....	36
I-1.2.6 Δοκιμές διηλεκτρικής αντοχής.....	37
I-1.3 Παραγωγή αερίων διηλεκτρικών.....	39
I-1.4 Αξιολόγηση αερίων διηλεκτρικών .....	41
I-1.4.1 Ηλεκτραρνητικότητα.....	41
I-1.4.2 Τοξικότητα.....	42
I-1.4.3 Αντοχή σε ηλεκτρικά τόξα ισχύος.....	43
I-1.4.4 Χημική και θερμική σταθερότητα.....	43
I-1.4.5 Θερμικές Ιδιότητες.....	45
I-1.4.6 Χαρακτηριστικές τιμές θερμοκρασίας και πίεσης .....	46
I-1.4.7 Διηλεκτρικές ιδιότητες.....	48
I-1.4.8 Συμβατότητα.....	48
I-1.4.9 Διαθεσιμότητα και κόστος .....	49
I-1.5 Το παρόν και το μέλλον των αερίων διηλεκτρικών.....	49
I-1.5.1 Τα πλεονεκτήματα του SF <sub>6</sub> .....	49
I-1.5.2 Χρήσεις στην ηλεκτρική & ηλεκτρονική βιομηχανία - προοπτικές .....	50
I-1.5.3 Αέρια μείγματα.....	51
I-1.5.4 Τάσεις της αγοράς.....	52
Κεφάλαιο I-2 Εξαφθοριούχο θείο (SF <sub>6</sub> ) – ιδιότητες και εφαρμογές .....	53
I-2.1 Γενικά.....	53
I-2.2 Ηλεκτρομονωτικές εφαρμογές του SF <sub>6</sub> .....	54
I-2.2.1 Διακόπτες και υποσταθμοί Υψηλής Τάσης.....	55
I-2.2.2 Διακόπτες Μέσης Τάσης.....	56

I-2.2.3 Γραμμές μεταφοράς με μόνωση αερίου (GIL).....	56
I-2.2.4 Μετασηματιστές.....	57
I-2.2.5 Άλλες εφαρμογές Υψηλής Τάσης.....	58
I-2.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες.....	58
I-2.3.1 Ηλεκτραρνητικότητα.....	58
I-2.3.2 Διηλεκτρική αντοχή.....	59
I-2.3.3 Ικανότητα σβέσης τόξου ισχύος.....	62
I-2.3.4 Διηλεκτρικές ιδιότητες.....	63
I-2.4 Φυσικές ιδιότητες.....	64
I-2.5 Χημική συμπεριφορά.....	68
I-2.5.1 Συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες.....	68
I-2.5.2 Συμπεριφορά υπό την επίδραση ηλεκτρικών εκκενώσεων.....	68
I-2.5.3 Διάβρωση από το SF <sub>6</sub> και τα παραπροϊόντα του.....	69
I-2.5.4 Μέτρα για την απομάκρυνση των διαβρωτικών ουσιών.....	70
I-2.6 Τοξικότητα.....	71
I-2.6.1 Καθαρό, μη καταπονημένο SF <sub>6</sub> .....	71
I-2.6.2 Χρησιμοποιημένο SF <sub>6</sub> .....	71
I-2.7 Προδιαγραφές.....	72
I-2.8 Περιβαλλοντικές επιδράσεις - ανακύκλωση του SF <sub>6</sub> .....	72
Κεφάλαιο I-3 Επίδραση θερμικής καταπόνησης στο εξαφθοριούχο θείο με την παρουσία επιλεγμένων μετάλλων .....	75
I-3.1 Σκοπός.....	75
I-3.2 Προετοιμασία μεταλλικών δοκιμίων.....	76
I-3.2.1 Δοκίμια χαλκού.....	76
I-3.2.2 Δοκίμια αλουμινίου.....	78
I-3.3 Περιγραφή της διάταξης θέρμανσης .....	79
I-3.3.1 Έλεγχος μεταβολής της θερμοκρασίας θαλάμου.....	81
I-3.4 Πειραματική διαδικασία.....	84
I-3.5 Αποτελέσματα δοκιμίων χαλκού.....	88
I-3.5.1 Μετρήσεις μάζας.....	88
I-3.5.2 Οπτικές παρατηρήσεις.....	90
I-3.5.3 Οπτική μικροσκοπία.....	91
I-3.5.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM)/ανάλυση διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS).....	92
I-3.5.5 Φασματομετρία περίθλασης ακτίνων X (XRD) .....	94
I-3.5.6 Ερμηνεία των αποτελεσμάτων στα δοκίμια χαλκού .....	95
I-3.6 Αποτελέσματα δοκιμίων αλουμινίου.....	96
I-3.6.1 Μετρήσεις μάζας.....	96
I-3.6.2 Οπτική μικροσκοπία και μετρήσεις σκληρότητας.....	98

I-3.6.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM)/ανάλυση EDS .....	100
I-3.6.4 Ερμηνεία των αποτελεσμάτων στα δοκίμια αλουμινίου .....	104
I-3.7 Τετραπολική φασματομετρία μαζών.....	105
I-3.7.1 Η διάταξη και η λειτουργία της.....	105
I-3.7.2 Διαδικασία λήψης φάσματος.....	105
I-3.7.3 Αποτελέσματα φασματομετρίας.....	108
I-3.8 Χημική συμπεριφορά του SF <sub>6</sub> παρουσία μετάλλων.....	114
I-3.9 Αέρια παραπροϊόντα και προδιαγραφές ασφαλείας.....	115
I-3.10 Συμπεράσματα.....	117
<b>Μέρος II: Στερεά κοκκώδη διηλεκτρικά – οξείδια και ανθρακικά άλατα .....</b>	<b>119</b>
Κεφάλαιο II-1 Διηλεκτρικά μεγέθη και μετρήσεις σε στερεά .....	121
II-1.1 Στερεά διηλεκτρικά.....	121
II-1.2 Διηλεκτρικά μεγέθη.....	122
II-1.2.1 Δύναμη μεταξύ φορτίων – μιγαδική επιτρεπτότητα .....	122
II-1.2.2 Σχετική μιγαδική επιτρεπτότητα .....	123
II-1.2.3 Εναλλακτική θεώρηση της μιγαδικής επιτρεπτότητας.....	124
II-1.2.4 Εφαπτομένη απωλειών.....	125
II-1.3 Ηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες ηλεκτρομονωτικών υλικών.....	127
II-1.3.1 Ειδική αγωγιμότητα όγκου και επιφάνειας.....	127
II-1.3.2 Διηλεκτρικοί μηχανισμοί.....	128
II-1.3.3 Απορρόφηση ενέργειας στα μονωτικά υλικά.....	129
II-1.3.4 Επιθυμητές ιδιότητες μονωτικών υλικών.....	130
II-1.4 Διηλεκτρικές μετρήσεις.....	131
II-1.4.1 Παράλληλες πλάκες με διηλεκτρικό.....	131
II-1.4.2 Σειριακό και παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα.....	132
II-1.4.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία.....	135
II-1.4.3.1 Πόλωση και ηλεκτρική μετατόπιση.....	135
II-1.4.3.2 Διηλεκτρική απόκριση στο πεδίο του χρόνου.....	136
II-1.4.3.3 Διηλεκτρική απόκριση στο πεδίο της συχνότητας.....	142
II-1.5 Μετρήσεις σύνθετης αντίστασης.....	145
II-1.5.1 Μέθοδοι μέτρησης.....	145
II-1.5.2 Η αυτομάτως ισοροπούμενη γέφυρα.....	149
II-1.5.3 Ακροδέκτες και καλώδια.....	150
II-1.5.4 Χρόνος ολοκλήρωσης.....	151
II-1.5.5 Σφάλματα μετρήσεων.....	152

Κεφάλαιο Π-2 Ορισμένα στερεά κοκκώδη διηλεκτρικά .....	153
Π-2.1 Γενικά.....	153
Π-2.1.1 Συστήματα πολλαπλών φάσεων .....	153
Π-2.1.2 Νανοδιηλεκτρικά .....	154
Π-2.1.3 Σκοπός της έρευνας - επιλογή υλικών .....	155
Π-2.2 Ο ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ) .....	157
Π-2.2.1 Ιδιότητες και χρήσεις.....	157
Π-2.2.2 Πρώτη ύλη και παρασκευή κονίας.....	159
Π-2.3 Η τιτανία ( $\text{TiO}_2$ ) .....	164
Π-2.3.1 Κρυσταλλική δομή – πολυμορφισμοί.....	164
Π-2.3.2 Βιομηχανική παραγωγή.....	166
Π-2.3.3 Ιδιότητες και χρήσεις.....	167
Π-2.3.4 Το $\text{TiO}_2$ ως διηλεκτρικό υλικό .....	168
Π-2.3.5 Εργαστηριακή πρώτη ύλη.....	169
Π-2.4 Η αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) .....	171
Π-2.4.1 Γενικά.....	171
Π-2.4.2 Προέλευση – μέθοδοι παραγωγής.....	172
Π-2.4.3 Κρυσταλλικές δομές.....	173
Π-2.4.4 Εμπορικοί τύποι αλουμίνας.....	175
Π-2.4.5 Χρήσεις αλουμίνας.....	176
Π-2.4.6 Εργαστηριακή πρώτη ύλη.....	178
Π-2.5 Το σαμάριο και το οξείδιο του σαμαρίου.....	179
Π-2.5.1 Το μέταλλο σαμάριο (Sm) .....	179
Π-2.5.2 Χρήσεις του σαμαρίου.....	179
Π-2.5.3 Ιστορία.....	180
Π-2.5.4 Εμφάνιση στη φύση – μέθοδοι παραγωγής.....	181
Π-2.5.5 Ισότοπα.....	182
Π-2.5.6 Ιδιότητες.....	182
Π-2.5.7 Το οξείδιο του σαμαρίου ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) .....	183
Π-2.5.8 Εργαστηριακή πρώτη ύλη.....	184
Π-2.6 Το λίθιο και το ανθρακικό λίθιο.....	185
Π-2.6.1 Το μέταλλο λίθιο (Li) .....	185
Π-2.6.2 Παραγωγή του λιθίου .....	185
Π-2.6.3 Ιδιότητες του λιθίου .....	186
Π-2.6.4 Χρήσεις του μεταλλικού λιθίου .....	187
Π-2.6.5 Ενώσεις του λιθίου και εφαρμογές τους .....	188
Π-2.6.6 Φαρμακευτική χρήση του λιθίου .....	190
Π-2.6.7 Το ανθρακικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) .....	190
Π-2.6.8 Εργαστηριακή πρώτη ύλη .....	192

Κεφάλαιο Π-3 Μελέτη στερεών διηλεκτρικών με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας .....	193
Π-3.1 Γενικά.....	193
Π-3.2 Παραγωγή, προετοιμασία και θερμική κατεργασία δειγμάτων.....	195
Π-3.2.1 Πρώτες ύλες – ανάμειξη .....	195
Π-3.2.2 Κατασκευή κυλινδρικών δισκίων .....	198
Π-3.2.3 Θερμική κατεργασία .....	200
Π-3.3 Όργανα και διατάξεις διηλεκτρικών μετρήσεων.....	203
Π-3.3.1 Γέφυρα μέτρησης LCR (HP 4284A) .....	203
Π-3.3.2 Κελί διηλεκτρικών μετρήσεων στερεών (HP 16451B) .....	204
Π-3.3.3 Κελί διηλεκτρικών μετρήσεων ρευστών (Agilent 16452A) .....	206
Π-3.3.4 Το σύστημα κενού.....	207
Π-3.3.5 Θάλαμος δοκιμών ελεγχόμενης θερμοκρασίας (WEISS KWP64) .....	209
Π-3.3.6 Διάταξη ελέγχου υγρασίας.....	210
Π-3.4 Η πειραματική διαδικασία.....	212
Π-3.4.1 Γενικά – διηλεκτρικές μετρήσεις σε θερμοκρασία δωματίου.....	212
Π-3.4.2 Διηλεκτρικές μετρήσεις μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας/υγρασίας.....	212
Π-3.4.3 Διηλεκτρικές μετρήσεις κονίας.....	213
Π-3.4.4 Παράμετροι διηλεκτρικών μετρήσεων.....	213
Π-3.4.5 Μετρήσεις μάζας και πυκνότητας δειγμάτων.....	214
Π-3.5 Επεξεργασία μετρήσεων – εύρεση διηλεκτρικών μεγεθών.....	214
Κεφάλαιο Π-4 Πειραματικά αποτελέσματα - επίδραση της μορφολογίας στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά .....	219
Π-4.1 Διηλεκτρικές ιδιότητες ασβεστίτη - εξάρτηση από το μέγεθος των κόκκων και το βαθμό συμπίεσης.....	219
Π-4.1.1 Πυκνότητες δειγμάτων ασβεστίτη.....	219
Π-4.1.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων.....	220
Π-4.1.3 Προτεινόμενο θεωρητικό μοντέλο.....	224
Π-4.1.3.1 Μακροσκοπική θεώρηση: επιφανειακή αγωγιμότητα και πόλωση όγκου.....	224
Π-4.1.3.2 Μικροσκοπική θεώρηση: ενεργειακές ζώνες και καταστάσεις επιφάνειας.....	225
Π-4.1.4 Σύνοψη.....	228
Π-4.2 Διηλεκτρικές ιδιότητες άλλων κοκκωδών διηλεκτρικών.....	229
Π-4.2.1 Διηλεκτρικές ιδιότητες τιτανίας και μειγμάτων της με ασβεστίτη.....	229
Π-4.2.2 Διηλεκτρικές ιδιότητες αλουμίνιας – εξάρτηση από μέγεθος κόκκων.....	233
Π-4.2.3 Διηλεκτρικές ιδιότητες μείγματος αλουμίνιας-τιτανίας.....	236
Π-4.2.4 Διηλεκτρικές ιδιότητες μειγμάτων τιτανίας-σαμαρίας.....	239
Π-4.2.5: Διηλεκτρικές ιδιότητες ανθρακικού λιθίου και μειγμάτων του με τιτανία.....	243
Π-4.2.6 Διηλεκτρικές ιδιότητες μειγμάτων τιτανίας-σαμαρίας-ανθρακικού λιθίου.....	246
Π-4.2.7 Σχολιασμός αποτελεσμάτων διαφορετικών υλικών.....	249

Κεφάλαιο Π-5 Πειραματικά αποτελέσματα - επίδραση συνθηκών μέτρησης στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά .....	251
Π-5.1 Μετρήσεις ασβεστίτη με μεταβολή της θερμοκρασίας.....	251
Π-5.2 Μετρήσεις ασβεστίτη με μεταβολή της υγρασίας.....	258
Π-5.3 Συμπεράσματα από τις μετρήσεις ασβεστίτη.....	273
Π-5.4 Μετρήσεις αλουμίνας μετά από ξήρανση σε κενό.....	274
Κεφάλαιο Π-6 Πειραματικά αποτελέσματα - επίδραση θερμικής κατεργασίας στα μορφολογικά και διηλεκτρικά χαρακτηριστικά .....	277
Π-6.1 Θερμική κατεργασία δισκίων ασβεστίτη .....	277
Π-6.2 Θερμική κατεργασία δισκίων τιτανίας .....	277
Π-6.2.1 Οπτικές παρατηρήσεις.....	278
Π-6.2.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων.....	278
Π-6.2.3 Αποτελέσματα XRD.....	280
Π-6.2.4 Σύνοψη και ερμηνεία αποτελεσμάτων.....	282
Π-6.3 Θερμική κατεργασία δισκίων τιτανίας – ασβεστίτη.....	283
Π-6.3.1 Οπτικές παρατηρήσεις.....	283
Π-6.3.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων.....	283
Π-6.3.3 Αποτελέσματα XRD .....	287
Π-6.4 Θερμική κατεργασία δισκίων αλουμίνας .....	289
Π-6.4.1 Οπτικές παρατηρήσεις.....	289
Π-6.4.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων.....	289
Π-6.4.3 Αποτελέσματα XRD.....	293
Π-6.5 Θερμική κατεργασία δισκίων αλουμίνας-τιτανίας.....	295
Π-6.5.1 Οπτικές παρατηρήσεις.....	295
Π-6.5.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων.....	295
Π-6.5.3 Αποτελέσματα XRD.....	296
Π-6.6 Θερμική κατεργασία δισκίων ανθρακικού λιθίου.....	298
Π-6.7 Θερμική κατεργασία δισκίων τιτανίας – σαμαρίας.....	301
Π-6.7.1 Οπτικές παρατηρήσεις.....	301
Π-6.7.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων.....	301
Π-6.7.3 Αποτελέσματα XRD.....	305
Π-6.8 Θερμική κατεργασία δισκίων τιτανίας – ανθρακικού λιθίου.....	307
Π-6.8.1 Οπτικές παρατηρήσεις.....	307
Π-6.8.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων.....	307
Π-6.8.3 Αποτελέσματα XRD.....	311
Π-6.8.4 Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων.....	314
Π-6.8.5 Απεικόνιση με SEM.....	316
Π-6.9 Θερμική κατεργασία δισκίων τιτανίας – σαμαρίας – ανθρακικού λιθίου.....	318

Π-6.9.1 Οπτικές παρατηρήσεις.....	318
Π-6.9.2 Μεταβολή μάζας.....	319
Π-6.9.3 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων.....	320
Π-6.9.4 Αποτελέσματα XRD.....	324
Π-6.10 Σύνοψη αποτελεσμάτων θερμικής κατεργασίας.....	325
Π-6.10.1 Χημικές μεταβολές.....	325
Π-6.10.2 Μεταβολές κρυσταλλικής δομής.....	325
Π-6.10.3 Μεταβολές διηλεκτρικών μεγεθών.....	326
Π-6.10.4 Η τεχνολογική σημασία της αύξησης του κ'.....	328
<b>Προοπτικές της έρευνας .....</b>	<b>329</b>
Προοπτικές για τη μελέτη των αερίων διηλεκτρικών .....	331
Προοπτικές για τη μελέτη των στερεών κοκκωδών διηλεκτρικών .....	332
<b>Παραρτήματα.....</b>	<b>333</b>
Παράρτημα Α: Συστήματα δημιουργίας κενού.....	335
Α-1 Η μέτρηση της πίεσης.....	335
Α-2 Περιστροφική αντλία κενού .....	335
Α-3 Αντλία διάχυσης .....	336
Α-4 Στροβιλομοριακή αντλία .....	338
Α-5 Η δομή των συστημάτων κενού.....	339
Παράρτημα Β: Διατάξεις χαρακτηρισμού υλικών.....	341
Β-1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)/ανάλυση διασποράς ενέργειας ακτίνων Χ (EDS)..	341
Β-2 Φασματομετρία περίθλασης ακτίνων Χ (XRD).....	345
Β-3 Οπτική μικροσκοπία και μετρήσεις σκληρότητας .....	349
Παράρτημα Γ: Ο τετραπολικός φασματογράφος μαζών .....	353
Γ-1 Αρχή λειτουργίας – γενική περιγραφή .....	353
Γ-2 Πηγή ιόντων .....	353
Γ-3 Τετραπολικό φίλτρο μαζών .....	354
Γ-4 Συλλέκτης Faraday .....	355
Γ-5 Ενισχυτική διάταξη .....	356
Γ-6 Εφαρμογές τετραπολικών φίλτρων .....	356
Βιβλιογραφία .....	357





## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΙΝΑΚΩΝ

### A. ΣΧΗΜΑΤΑ

I-1.1: Παραδείγματα κρούσης ηλεκτρονίου με το μόριο του εξαφθοροαιθανίου (C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> ).....	31
I-1.2: Γραφικές απεικονίσεις διάσπασης με βάση τη νηματική θεωρία.....	34
I-1.3: Τυπική καμπύλη Paschen για διάσπαση στον ατμοσφαιρικό αέρα .....	35
I-2.1: Απεικόνιση του μορίου του SF <sub>6</sub> .....	53
I-2.2: Υποσταθμοί GIS Υψηλής Τάσης.....	55
I-2.3: GIL με μίγμα SF <sub>6</sub> /N <sub>2</sub> , εντός σήραγγας.....	56
I-2.4: Μετασχηματιστής και καλώδια YT με μόνωση SF <sub>6</sub> .....	57
I-2.5: Τάση διάσπασης του SF <sub>6</sub> .....	59
I-2.6: Σχέση της τάσης διάσπασης με την πίεση του αερίου.....	59
I-2.7: Αντοχή διάσπασης του αέρα και του SF <sub>6</sub> .....	60
I-2.8: Τάση έναυσης φαινομένου Corona ως προς την πίεση στο SF <sub>6</sub> και τον αέρα.....	61
I-2.9: Τάση έναυσης φαινομένου Corona σε SF <sub>6</sub> /αέρα συναρτήσει ακτίνας καμπυλότητας.....	61
I-2.10: Θερμοκρασιακό προφίλ σε περιοχή ηλεκτρικού τόξου στο SF <sub>6</sub> και στο N <sub>2</sub> .....	62
I-2.11: Ικανότητα σβέσης τόξου του SF <sub>6</sub> , του αέρα και μείγματος 1:1 των δύο αερίων.....	63
I-2.12: Καμπύλες πίεσης – θερμοκρασίας για το SF <sub>6</sub> .....	66
I-2.13: Συντελεστής ιξώδους SF <sub>6</sub> ως προς τη θερμοκρασία σε ατμοσφαιρική πίεση.....	66
I-2.14: Θερμική αγωγιμότητα SF <sub>6</sub> ως προς τη θερμοκρασία σε ατμοσφαιρική πίεση.....	67
I-2.15: Συντελεστής απαγωγής θερμότητας του αέρα και του SF <sub>6</sub> .....	67
I-2.16: Σημείο δρόσου του SF <sub>6</sub> συναρτήσει της περιεκτικότητας σε υγρασία .....	70
I-2.17: Η κατανομή των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου .....	73
I-2.18: Ο κλειστός κύκλος διαχείρισης του SF <sub>6</sub> .....	74
I-3.1: Φύλλο χαλκού πριν από την ψηγματοβολή και ψηγματοβολημένο δείγμα .....	77
I-3.2: Ζυγός ακριβείας τύπου Ohaus Explorer.....	77
I-3.3: Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης του θερμαντικού θαλάμου.....	79
I-3.4: Φωτογραφία της διάταξης του θερμαντικού θαλάμου.....	80
I-3.5: Χρονική μεταβολή ένδειξης θερμοζεύγους για διάφορες τιμές ισχύος τροφοδοσίας... ..	82
I-3.6: Μεταβολή εσωτερικής θερμοκρασίας για διάφορες τιμές ισχύος τροφοδοσίας.....	82
I-3.7: Μεταβολή εξωτερικής θερμοκρασίας για διάφορες τιμές ισχύος τροφοδοσίας.....	83
I-3.8: Χρωματικές διαφοροποιήσεις δοκιμίων χαλκού.....	91
I-3.9: Φωτογραφίες δειγμάτων χαλκού από οπτικό μικροσκόπιο.....	92
I-3.10: Φωτογραφίες δείγματος χαλκού από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	92
I-3.11: Ανάλυση EDS δείγματος Cu μετά τη θέρμανση στους 355°C παρουσία SF <sub>6</sub> .....	93
I-3.12: XRD δοκιμίου Cu μετά τη θέρμανση σε 355°C παρουσία SF <sub>6</sub> .....	94
I-3.13: Θειούχες επικαθήσεις σε επιφάνεια Cu με σωματίδια Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και γυαλιού.....	96
I-3.14: Φωτογραφίες δειγμάτων αλουμινίου από οπτικό μικροσκόπιο.....	99
I-3.15: Τομή δείγματος Al με επιφάνεια Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O από μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.....	99
I-3.16: Τομή δείγματος Al με επιφάνεια Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	100
I-3.17: Επιφάνεια Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	101
I-3.18: Επιφάνεια δείγματος Al-Mg 5054 από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	101
I-3.19: Εργαστηριακή διάταξη του τετραπολικού φασματογράφου μαζών.....	106
I-3.20: Τυπικό φάσμα κενού.....	109
I-3.21: Τυπικό φάσμα αερίου SF <sub>6</sub> πριν τη θέρμανση .....	110
I-3.22: Τυπικό φάσμα αερίου SF <sub>6</sub> μετά τη θέρμανση στους 385°C.....	111

I-3.23: Τυπικό φάσμα αερίου SF <sub>6</sub> μετά τη θέρμανση στους 450°C .....	112
Π-1.1: Ο μη ιδανικός πυκνωτής ως παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα C-G.....	124
Π-1.2: Ιδανικό διανυσματικό διάγραμμα της μιγαδικής επιτρεπτότητας .....	125
Π-1.3: Πραγματικό διανυσματικό διάγραμμα μέτρησης μιγαδικής επιτρεπτότητας .....	126
Π-1.4: Παράλληλες φορτισμένες πλάκες με διηλεκτρικό.....	131
Π-1.5: Ρεύματα και τάσεις παράλληλου και σειριακού ισοδύναμου κυκλώματος.....	133
Π-1.6: Πόλωση του διηλεκτρικού στο πεδίο του χρόνου με εφαρμογή βηματικού πεδίου... ..	137
Π-1.7: Πόλωση και αποπόλωση διηλεκτρικού δοκιμίου στο πεδίο του χρόνου.....	140
Π-1.8: Κύκλωμα μέτρησης των ρευμάτων πόλωσης και αποπόλωσης .....	142
Π-1.9: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου γέφυρας.....	145
Π-1.10: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου συντονισμού.....	145
Π-1.11: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου I-V.....	146
Π-1.12: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου RF I-V (χαμηλή/υψηλή σύνθετη αντίσταση) .....	147
Π-1.13: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου ανάλυσης δικτύου.....	147
Π-1.14: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου αυτομάτως ισορροπούμενης γέφυρας.....	149
Π-1.15: Λειτουργικό διάγραμμα του αναλυτή σύνθετης αντίστασης Agilent 4294A.....	150
Π-1.16: Η συνδεσμολογία τεσσάρων ακροδεκτών ανά ζεύγη (4TP configuration).....	151
Π-1.17: Ο ολοκληρωτής και η απόκριση συχνότητάς του.....	152
Π-2.1: Σύνθετο υλικό από σωματίδια A στο εσωτερικό υλικού B.....	154
Π-2.2: Στερεό κομμάτι μαρμάρου και επίπεδο ορθογώνιο δείγμα.....	160
Π-2.3: Ο σπαστήρας και το κόσκινο για το θρυμματισμό του στερεού μαρμάρου.....	161
Π-2.4: Εξωτερική και εσωτερική όψη του μύλου για την παραγωγή της κονίας ασβεστίτη..	161
Π-2.5: Συνάρτηση κατανομής μεγέθους κόκκων για τις κονίες ασβεστίτη τύπου A και B... ..	162
Π-2.6: Φάσματα XRD των τριών τύπων δειγμάτων ασβεστίτη.....	163
Π-2.7: Απόψεις της κρυσταλλικής δομής του ρουτιλίου.....	166
Π-2.8: Η εξαγωνική δομή της αλουμίνας σε φωτογραφία μικροσκοπίου.....	174
Π-2.9: Ο βασικός σχηματισμός της α-αλουμίνας.....	175
Π-2.10: Προϊόντα από αλουμίνα.....	176
Π-2.11: Μεταλλικό σαμάριο και μαγνήτες σαμαρίου-κοβαλτίου.....	180
Π-2.12: Μεταλλικό λίθιο και το κόκκινο χρώμα που δίνει στη φλόγα του λύχνου Bunsen ..	186
Π-2.13: Αποψη της ερήμου Ατακάμα με επιφανειακά κοιτάσματα αλάτων λιθίου .....	191
Π-3.1: Καλούπι από ανοξείδωτο χάλυβα.....	195
Π-3.2: Μηχανολογικό σχέδιο των τμημάτων του καλουπιού.....	196
Π-3.3: Γενική άποψη της υδραυλικής πρέσας ελαίου.....	197
Π-3.4: Οι δύο τρόποι τοποθέτησης του καλουπιού στην πρέσα.....	199
Π-3.5: Ο φούρνος Nabertherm R 60/750/12.....	201
Π-3.6: Η καμπύλη αύξησης και μείωσης της θερμοκρασίας στο φούρνο.....	201
Π-3.7: Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά μήκος της ζώνης θέρμανσης.....	202
Π-3.8: Πυρίμαχο σκαφίδι και δισκία προς θερμική κατεργασία .....	202
Π-3.9: Η γέφυρα LCR και ο ΗΥ για τον έλεγχό της.....	203
Π-3.10: Η σύνδεση του τετραπολικού καλωδίου με τα ηλεκτρόδια του κελιού στερεών.....	205
Π-3.11: Ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων χωρίς και με προστατευτικό δακτύλιο..	205
Π-3.12: Τα δύο είδη ηλεκτροδίων του κελιού μετρήσεων στερεών.....	206
Π-3.13: Κελί μετρήσεων στερεών και όργανο μέτρησης θερμοκρασίας/υγρασίας θαλάμου.	206
Π-3.14: Το κελί των ρευστών εξωτερικά και ο τρόπος συναρμολόγησής του.....	207
Π-3.15: Το σύστημα δημιουργίας κενού.....	208
Π-3.16: Δισκία στο εσωτερικό του θαλάμου κενού.....	208

Π-3.17: Ο θάλαμος ελέγχου θερμοκρασίας WEISS KWP64.....	209
Π-3.18: Η διάταξη διηλεκτρικών μετρήσεων υπό συνθήκες ελεγχόμενης υγρασίας.....	211
Π-3.19: Πυκνωτής παραλλήλων πλακών που καταλαμβάνονται εν μέρει από διηλεκτρικό..	215
Π-4.1: κ' και κ'' του ασβεστίτη .....	221
Π-4.2: tanδ του ασβεστίτη .....	222
Π-4.3: κ' συναρτήσει της πυκνότητας του ασβεστίτη.....	223
Π-4.4: Κόκκος διηλεκτρικού μέσα σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο.....	225
Π-4.5: Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας κόκκου διηλεκτρικού σε εναλλασσόμενο πεδίο....	227
Π-4.6: κ' δισκίων ασβεστίτη, τιτανίας και μειγμάτων τους.....	230
Π-4.7: κ'' δισκίων ασβεστίτη, τιτανίας και μειγμάτων τους.....	230
Π-4.8: tanδ δισκίων ασβεστίτη, τιτανίας και μειγμάτων τους.....	231
Π-4.9: κ' δισκίων αλουμίνας με διάφορες περιεκτικότητες nanopowder.....	233
Π-4.10: κ'' δισκίων αλουμίνας με διάφορες περιεκτικότητες nanopowder.....	234
Π-4.11: tanδ δισκίων αλουμίνας με διάφορες περιεκτικότητες nanopowder.....	234
Π-4.12: κ' τιτανίας, αλουμίνας και μείγματός τους.....	236
Π-4.13: κ'' τιτανίας, αλουμίνας και μείγματός τους.....	237
Π-4.14: tanδ τιτανίας, αλουμίνας και μείγματός τους.....	237
Π-4.15: Πάχος δισκίων TiO <sub>2</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> συναρτήσει της αναλογίας μάζας Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στο μείγμα..	239
Π-4.16: κ' δισκίων τιτανίας και μειγμάτων της με σαμαρία.....	240
Π-4.17: κ'' δισκίων τιτανίας και μειγμάτων της με σαμαρία.....	240
Π-4.18: tanδ δισκίων τιτανίας και μειγμάτων της με σαμαρία.....	241
Π-4.19: κ' δισκίων τιτανίας, ανθρακικού λιθίου και μειγμάτων τους.....	243
Π-4.20: κ'' δισκίων τιτανίας, ανθρακικού λιθίου και μειγμάτων τους.....	244
Π-4.21: tanδ δισκίων τιτανίας, ανθρακικού λιθίου και μειγμάτων τους.....	244
Π-4.22: κ' μειγμάτων τιτανίας, σαμαρίας και ανθρακικού λιθίου.....	246
Π-4.23: κ'' μειγμάτων τιτανίας, σαμαρίας και ανθρακικού λιθίου.....	247
Π-4.24: tanδ μειγμάτων τιτανίας, σαμαρίας και ανθρακικού λιθίου.....	247
Π-5.1: 1 <sup>ο</sup> πείραμα. Διηλεκτρικά μεγέθη ως προς τη θερμοκρασία στο 1 kHz .....	253
Π-5.2: 2 <sup>ο</sup> πείραμα. Διηλεκτρικά μεγέθη ως προς τη θερμοκρασία στα 10 kHz .....	254
Π-5.3: 2 <sup>ο</sup> πείραμα. Η σχετική υγρασία ως προς τη θερμοκρασία του θαλάμου.....	255
Π-5.4: 2 <sup>ο</sup> πείραμα. κ' ως προς RH στα 10 kHz (συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας) .....	256
Π-5.5: 2 <sup>ο</sup> πείραμα. κ'' ως προς RH στα 10 kHz (συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας) .....	256
Π-5.6: κ' δισκίου κονίας Α συναρτήσει της συχνότητας κατά την άνοδο/κάθοδο της RH...	259
Π-5.7: κ'' δισκίου κονίας Α συναρτήσει της συχνότητας κατά την άνοδο/κάθοδο της RH...	260
Π-5.8: tanδ δισκίου κονίας Α συναρτήσει της συχνότητας κατά την άνοδο/κάθοδο της RH.	261
Π-5.9: κ' δισκίου κονίας Β συναρτήσει της συχνότητας κατά την άνοδο/κάθοδο της RH...	262
Π-5.10: κ'' δισκίου κονίας Β συναρτήσει της συχνότητας κατά την άνοδο/κάθοδο της RH.	263
Π-5.11: tanδ δισκίου κονίας Β συναρτήσει συχνότητας κατά την άνοδο/κάθοδο της RH...	264
Π-5.12: κ' στερεού ασβεστίτη συναρτήσει συχνότητας κατά την άνοδο/κάθοδο της RH...	265
Π-5.13: κ'' στερεού ασβεστίτη συναρτήσει συχνότητας κατά την άνοδο/κάθοδο της RH...	266
Π-5.14: tanδ στερεού ασβεστίτη συναρτήσει συχνότητας κατά την άνοδο/κάθοδο της RH..	267
Π-5.15: Διηλεκτρικά μεγέθη για τον κύκλο υγρασίας δισκίου κονίας Α.....	268
Π-5.16: Διηλεκτρικά μεγέθη για δύο κύκλους υγρασίας σε δισκίο κονίας Β.....	269
Π-5.17: Διηλεκτρικά μεγέθη για τον κύκλο υγρασίας σε δείγμα στερεού ασβεστίτη.....	270
Π-5.18: κ' δισκίου αλουμίνας πριν και μετά την ξήρανση σε κενό, και 9 ημέρες μετά.....	274
Π-5.19: κ'' δισκίου αλουμίνας πριν και μετά την ξήρανση σε κενό, και 9 ημέρες μετά.....	275
Π-5.20: tanδ δισκίου αλουμίνας πριν και μετά την ξήρανση σε κενό, και 9 ημέρες μετά.....	275

Π-6.1: κ' δισκίων TiO <sub>2</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.....	278
Π-6.2: κ'' δισκίων TiO <sub>2</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	279
Π-6.3: tanδ δισκίων TiO <sub>2</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	279
Π-6.4: Αποτελέσματα XRD δισκίων TiO <sub>2</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	281
Π-6.5: κ' δισκίων μειγμάτων TiO <sub>2</sub> -CaCO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.....	284
Π-6.6: κ'' δισκίων μειγμάτων TiO <sub>2</sub> -CaCO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.....	285
Π-6.7: tanδ δισκίων μειγμάτων TiO <sub>2</sub> -CaCO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.....	286
Π-6.8: XRD δισκίων μείγματος TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> -CaCO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία ..	287
Π-6.9: κ' δισκίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50% np) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία 3h.....	290
Π-6.10: tanδ δισκίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50% np) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία 3h .....	290
Π-6.11: κ' δισκίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50% np) μετά τη θερμική κατεργασία 3 και 2 h .....	291
Π-6.12: tanδ δισκίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50% np) μετά τη θερμική κατεργασία 3 και 2 h .....	291
Π-6.13: κ' δισκίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50% και 100% np) μετά τη θερμική κατεργασία 3h .....	292
Π-6.14: tanδ δισκίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50% και 100% np) μετά τη θερμική κατεργασία 3h .....	292
Π-6.15: XRD δισκίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50% np) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	293
Π-6.16: κ' δισκίων μείγματος Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	295
Π-6.17: tanδ δισκίων μείγματος Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	296
Π-6.18: XRD για δισκίων μείγματος Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία ....	297
Π-6.19: κ' δισκίων Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	298
Π-6.20: κ'' δισκίων Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	299
Π-6.21: tanδ δισκίων Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	299
Π-6.22: XRD δισκίων Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	300
Π-6.23: κ' δισκίων TiO <sub>2</sub> με 1% κ.β. Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	302
Π-6.24: tanδ δισκίων TiO <sub>2</sub> με 1% κ.β. Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	302
Π-6.25: κ' δισκίων TiO <sub>2</sub> με 10% κ.β. Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	303
Π-6.26: tanδ δισκίων TiO <sub>2</sub> με 10% κ.β. Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	303
Π-6.27: κ' δισκίων TiO <sub>2</sub> με 50% κ.β. Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	304
Π-6.28: tanδ δισκίων TiO <sub>2</sub> με 50% κ.β. Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	304
Π-6.29: XRD δισκίων TiO <sub>2</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	305
Π-6.30: κ', tanδ δισκίων TiO <sub>2</sub> με 1%κ.β. Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία ....	308
Π-6.31: κ', tanδ δισκίων TiO <sub>2</sub> με 5%κ.β. Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία ....	309
Π-6.32: κ', tanδ δισκίων TiO <sub>2</sub> με 30%κ.β. Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία ...	310
Π-6.33: XRD δισκίων TiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	312
Π-6.34: XRD δισκίων TiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> μετά τη θερμική κατεργασία σε 700, 1100°C .....	313
Π-6.35: Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του συστήματος Li <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub> .....	315
Π-6.36: Μικροφωτογραφία δισκίου TiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> μετά την κατεργασία σε 850, 950°C .....	316
Π-6.37: Μικροφωτογραφία δισκίου TiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> μετά την κατεργασία στους 1100°C .....	317
Π-6.38: Απώλεια μάζας δισκίων TiO <sub>2</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> μετά τη θέρμανση .....	319
Π-6.39: Επιπρόσθετη απώλεια μάζας δισκίων συναρτήσει της περιεκτικότητας σε CO <sub>2</sub> .....	320
Π-6.40: κ', tanδ δισκίων TiO <sub>2</sub> με 1% Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% κ.β. Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	321
Π-6.41: κ', tanδ δισκίων TiO <sub>2</sub> με 5%κ.β. Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10%κ.β. Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	322
Π-6.42: κ', tanδ δισκίων TiO <sub>2</sub> με 20%κ.β. Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 30%κ.β. Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	323
Π-6.43: XRD δισκίου TiO <sub>2</sub> με 1% Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% κ.β. Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> μετά τη θερμική κατεργασία. ...	324
A-1: Περιτροφική αντλία κενού .....	336
A-2: Αντλία διάχυσης ενός σταδίου .....	337
A-3: Στροβιλομοριακή αντλία απλής και διπλής ροής .....	338

A-4: Διάγραμμα συστήματος κενού .....	339
B-1: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης SEM .....	341
B-2: Αλληλεπίδραση δείγματος - δέσμης ηλεκτρονίων .....	343
B-3: Η διάταξη SEM/EDS (FEI Quanta 200) .....	344
B-4: Ακτίνες X που προσπίπτουν στα κρυσταλλικά επίπεδα του δείγματος.....	345
B-5: Η βασική γεωμετρία της διάταξης XRD.....	346
B-6: Σχηματική αναπαράσταση συνολικής διάταξης XRD.....	347
B-7: Η διάταξη XRD (Siemens 5000) .....	348
B-8: Το στερεοσκοπικό μικροσκόπιο (Olympus SZ60) και η κάμερα CCD.....	349
B-9: Το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και η διάταξη μετρήσεων μικροσκληρότητας .....	351
Γ-1: Ιοντική πηγή αξονικής δέσμης .....	354
Γ-2: Το τετραπολικό φίλτρο μαζών .....	355
Γ-3: Συλλέκτης Faraday .....	355

## B. ΠΙΝΑΚΕΣ

I-1.1: Αντοχή διάσπασης και σημείο ζέσεως ορισμένων διηλεκτρικών αερίων.....	38
I-1.2: Σύσταση και ιδιότητες του αζώτου ως αέριο διηλεκτρικό.....	40
I-1.3: Απαιτήσεις για το εξαφθοριούχο θείο ως αέριο διηλεκτρικό.....	40
I-1.4: Σύσταση και ιδιότητες του αέρα ως αέριο διηλεκτρικό.....	40
I-1.5: Όρια έκθεσης εργαζομένων σε αέρια.....	42
I-1.6: Επιτρεπόμενες τιμές κατωφλίου αέριων παραπροϊόντων αποσύνθεσης του SF <sub>6</sub> .....	43
I-1.7: Σταθερότητα επιλεγμένων κατασκευαστικών υλικών παρουσία του SF <sub>6</sub> .....	44
I-1.8: Θερμική αγωγιμότητα επιλεγμένων αέριων διηλεκτρικών.....	45
I-1.9: Συντελεστής ξέωδους επιλεγμένων αέριων διηλεκτρικών.....	46
I-1.10: Κρίσιμες σταθερές επιλεγμένων διηλεκτρικών αερίων .....	47
I-1.11: Απαιτούμενη πίεση για την υγροποίηση του SF <sub>6</sub> σε επιλεγμένες θερμοκρασίες .....	47
I-1.12: Απαιτούμενη πίεση για την υγροποίηση του C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> σε επιλεγμένες θερμοκρασίες.....	47
I-1.13: Θερμοκρασίες ζέσεως ή εξάχνωσης επιλεγμένων αερίων.....	48
I-1.14: Μέση αντοχή διάσπασης επιλεγμένων διηλεκτρικών αερίων και μειγμάτων.....	52
I-2.1: Ιδιότητες εξαφθοριούχου θείου .....	64
I-2.2: Διαλυτότητα του εξαφθοριούχου θείου.....	65
I-2.3: Ειδική θερμότητα του εξαφθοριούχου θείου.....	65
I-2.4: Τάση ατμών του εξαφθοριούχου θείου.....	65
I-2.5: Το πρότυπο DIN IEC 376 για το SF <sub>6</sub> .....	72
I-3.1: Αντιστοιχία ισχύος τροφοδοσίας και εσωτερικής θερμοκρασίας θαλάμου.....	83
I-3.2: Καταγραφή θερμοκρασιών κατά τη διάρκεια ενός πειράματος.....	87
I-3.3: Συγκεντρωτικός πίνακας ζυγίσεων δοκιμίων χαλκού.....	89
I-3.4: Μέσοι όροι αποτελεσμάτων ζυγίσεων δοκιμίων χαλκού.....	88
I-3.5: Τα χρώματα στην επιφάνεια του χαλκού και οι συντεταγμένες L*a*b και RGB.....	90
I-3.6: Αποτελέσματα EDS δείγματος Cu μετά από θέρμανση στους 355°C.....	93
I-3.7: Συγκεντρωτικός πίνακας ζυγίσεων δοκιμίων αλουμινίου.....	97
I-3.8: Μέσοι όροι αποτελεσμάτων ζυγίσεων δοκιμίων αλουμινίου.....	98
I-3.9: Μετρήσεις μικροσκληρότητας Vickers στις επιφάνειες δειγμάτων αλουμινίου.....	100
I-3.10: Αποτελέσματα EDS επιφάνειας δειγμάτων Al πριν και μετά τη θέρμανση.....	101
I-3.11: Αποτελέσματα EDS τομής δειγμάτων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O συναρτήσει του βάθους.....	103

I-3.12: Τα ιόντα που αντιστοιχούν στις κορυφές του φάσματος κενού.....	107
I-3.13: Τα ιόντα που αντιστοιχούν στις κυριότερες κορυφές του φάσματος του SF <sub>6</sub> .....	108
I-3.14: Επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις διαφόρων ενώσεων σε χρησιμοποιημένο SF <sub>6</sub> .....	116
I-3.15: Οριακές τιμές κατωφλίου αέριων προϊόντων διάσπασης του SF <sub>6</sub> .....	116
Π-1.1: Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι μέτρησης σύνθετης αντίστασης.....	148
Π-2.1: Μέταλλα και οξείδια με μορφή νανοδιηλεκτρικών και πιθανές εφαρμογές.....	154
Π-2.2: Ιδιότητες του ανθρακικού ασβεστίου CaCO <sub>3</sub> .....	157
Π-2.3: Οι πολυμορφισμοί του TiO <sub>2</sub> , η κρυσταλλική δομή και μερικές ιδιότητές τους.....	164
Π-2.4: Φυσικές ιδιότητες της αλουμίνας (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	171
Π-2.5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για διάφορους τύπους αλουμίνας.....	174
Π-2.6: Ιδιότητες του σαμαρίου.....	182
Π-2.7: Ιδιότητες του οξειδίου του σαμαρίου.....	184
Π-2.8: Ιδιότητες του λιθίου .....	186
Π-2.9: Ιδιότητες του ανθρακικού λιθίου .....	191
Π-3.1: Τύποι δισκίων που παρασκευάστηκαν και οι θερμοκρασίες κατεργασίας τους .....	200
Π-3.2: Ενδεικτικός πίνακας μετρούμενων/υπολογιζόμενων διηλεκτρικών μεγεθών.....	217
Π-4.1: Τιμές πυκνότητας δειγμάτων ασβεστίτη.....	220
Π-4.2: Υπόμνημα για τα σύμβολα των σχημάτων Π-4.1, Π-4.2 και Π-4.3 .....	222
Π-4.3: Τα τριπλά μείγματα TiO <sub>2</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	246
Π-5.1: Διηλεκτρικά μεγέθη για δύο ομάδες σημείων σταθερής σχετικής υγρασίας.....	257
Π-6.1: Ποσοστό ανατάση στα δισκία καθαρού TiO <sub>2</sub> .....	282
Π-6.2: Ποσοστό ανατάση και ρουτιλίου στα δισκία μείγματος TiO <sub>2</sub> -CaCO <sub>3</sub> .....	288
Π-6.3: Ποσοστό ανατάση στα δισκία μείγματος TiO <sub>2</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	306
Π-6.4: Ποσοστό ανατάση στα δισκία μείγματος TiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	314
Π-6.5: Η μείωση της διαμέτρου των δισκίων για τα δισκία μείγματος TiO <sub>2</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ..	318
Π-6.6: Διηλεκτρικά μεγέθη στο 1 MHz πριν και μετά τη θερμική κατεργασία .....	327

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή γράφτηκε κατά τη διάρκεια των διδακτορικών μου σπουδών στη Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Παρουσιάζει τα αποτελέσματα της ερευνητικής δραστηριότητας των προηγούμενων ετών υπό την επίβλεψη και ενεργό συνεργασία του επιβλέποντα Καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Δέρβου, τον οποίο και ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου και την αμέριστη βοήθεια και στήριξή του.

Εξίσου θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών κ. Παναγιώτα Βασιλείου για τη διαρκή επίβλεψη και συνεργασία, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές της σε όλα τα στάδια της έρευνας και της συγγραφής.

Η σύγχρονη έρευνα, και ιδιαίτερα αυτή που έχει πειραματικό χαρακτήρα, πραγματοποιείται στα πλαίσια ομαδικής εργασίας, με κοινούς στόχους και κοινές προσπάθειες. Ευχαριστώ τα παλαιότερα και σημερινά μέλη των Εργαστηρίων Υλικών και Περιβάλλοντος της Σχολής Η.Μ.Μ.Υ. και Φυσικοχημείας της Σχολής Χ.Μ., καθώς και όλους τους φοιτητές με τους οποίους συνεργάστηκα κατά την εκπόνηση της Διπλωματικής τους Εργασίας. Η συμβολή ορισμένων από αυτούς στην παρούσα έρευνα ήταν αποφασιστική, ενώ όλοι συνέβαλαν στη δημιουργία κλίματος φιλίας, εμπιστοσύνης και αλληλοσεβασμού.

Τέλος ευχαριστώ τους υπεύθυνους και τα μέλη άλλων εργαστηρίων του Ε.Μ.Π. για τη διευκόλυνση της χρήσης εργαστηριακών οργάνων, και ιδιαίτερα το προσωπικό των Εργαστηρίων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) των Σχολών Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών και Χημικών Μηχανικών, καθώς επίσης και τη Δ.Ε.Η. για την παραχώρηση του αερίου SF<sub>6</sub>.





## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρικές, ηλεκτρονικές και άλλες εφαρμογές διακρίνονται όσον αφορά την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. Διακρίνονται ακόμη με βάση τη φυσική τους κατάσταση σε στερεά, υγρά και αέρια.

Η εργασία αυτή ασχολείται με εκείνα τα μονωτικά υλικά που χαρακτηρίζονται από την ικανότητα αποθήκευσης ηλεκτρικών φορτίων και για τα οποία από ηλεκτροφυσικής πλευράς έχει επικρατήσει ο γενικότερος όρος «διηλεκτρικά». Στο πρώτο μέρος μελετώνται τα αέρια διηλεκτρικά και δίνεται έμφαση στο εξαφθοριούχο θείο ( $\text{SF}_6$ ), το πλέον χρησιμοποιούμενο σήμερα ηλεκτραρνητικό αέριο με μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Ο όρος ηλεκτραρνητικό έχει την έννοια ότι το μόριό του δεσμεύει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που έχουν εγχυθεί στο υλικό αυτό. Το δεύτερο μέρος ασχολείται με ορισμένα στερεά κοκκώδη διηλεκτρικά κρυσταλλικής μορφής και συγκεκριμένα οξειδία (αλουμίνα –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , τιτανία –  $\text{TiO}_2$  και σαμαρία –  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) και ανθρακικά άλατα (ασβεστίτης –  $\text{CaCO}_3$  και ανθρακικό λίθιο –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Τα υλικά αυτά βρίσκουν μεγάλη ποικιλία εφαρμογών, ορισμένες από τις οποίες εμπίπτουν στην περιοχή του Ηλεκτρολόγου Μηχανικού και Μηχανικού Υπολογιστών, όπως στη μικροηλεκτρονική και τις τηλεπικοινωνίες.

Τα υλικά αυτά λειτουργούν πάντα μέσα σε κάποιο περιβάλλον, φυσικό ή ανθρωπογενές, με το οποίο αλληλεπιδρούν. Το περιβάλλον συνίσταται τόσο στα υπόλοιπα υλικά που βρίσκονται σε άμεση ή έμμεση επαφή με το εξεταζόμενο, όσο και στις συνθήκες που επικρατούν στο χώρο (π.χ. θερμοκρασία, υγρασία, παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας). Επιπλέον, ένα στοιχείο του περιβάλλοντος είναι δυνατόν να πάψει να υφίσταται, αλλά να αφήσει μακροχρόνιες ή και μόνιμες συνέπειες στις ιδιότητες του υλικού.

Συγκεκριμένα, στο πρώτο μέρος το περιβάλλον του εξαφθοριούχου θείου είναι οι συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και η παρουσία ορισμένων μετάλλων και κραμάτων. Το περιβάλλον αυτό προσομοιώνει για παράδειγμα το εσωτερικό ενός διακόπτη GIS σε συνθήκες έντονης καταπόνησης. (Αλλά και αντιστρόφως, το εξαφθοριούχο θείο μπορεί να θεωρηθεί ως μέρος του περιβάλλοντος των μεταλλικών δοκιμίων). Υπό τις συνθήκες αυτές τα δύο υλικά (μέταλλο και αέριο) αντιδρούν χημικά μεταξύ τους και σχηματίζουν νέες ενώσεις, τόσο αέριες όσο και στερεές, που είναι δυνατόν να επηρεάζουν τη μονωτική ικανότητα του συστήματος.

Στο δεύτερο μέρος, το περιβάλλον των κόκκων των διαφόρων υλικών συνίσταται καταρχήν στον τρόπο επεξεργασίας τους, δηλαδή στην ανάμιξη των κόκκων και τον υψηλό

βαθμό συμπίεσης που απαιτείται για να προκύψουν συμπαγή δισκία. Σε μικροσκοπικό επίπεδο, κάθε κόκκος βρίσκεται σε επαφή με τους γειτονικούς του, (που μπορεί να είναι ίδιας ή διαφορετικής σύστασης), καθώς και με τα ενδιάμεσα διαστήματα που εμπεριέχουν αέρα. Όλα αυτά αποτελούν το άμεσο περιβάλλον του κόκκου και η αλληλεπίδραση μεταξύ τους καθορίζει τις διηλεκτρικές ιδιότητες του σύνθετου αυτού υλικού. Στη συνέχεια, κατά τη διαδικασία των διηλεκτρικών μετρήσεων τα δοκίμια υποβάλλονται σε διαφορετικές συνθήκες, μεταβάλλεται δηλαδή τόσο η θερμοκρασία όσο και η σχετική υγρασία του χώρου. Οι μεταβολές αυτές δεν επιφέρουν χημικές αντιδράσεις, επηρεάζουν όμως τις φυσικές ιδιότητες του υλικού και συσχετίζονται με τις παρατηρούμενες αλλαγές στα διηλεκτρικά μεγέθη. Τέλος, η θερμική κατεργασία των δοκιμίων προκαλεί τόσο φυσικές όσο και χημικές μεταβολές, που οδηγούν σε τροποποίηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του υλικού.

Στο τέλος της εργασίας αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένες κατευθύνσεις και προοπτικές για τη συνέχιση της έρευνας, τόσο ως προς τα υλικά όσο και ως προς τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Ακολουθούν τρία παραρτήματα, που περιγράφουν αναλυτικότερα κάποια όργανα και διατάξεις που χρησιμοποιούνται σε διάφορα στάδια των πειραμάτων.

# **Μέρος Ι**

Αέρια διηλεκτρικά

Το εξαφθοριούχο θείο ( $\text{SF}_6$ )



# Κεφάλαιο I-1: Τα αέρια διηλεκτρικά

## I-1.1 Εισαγωγή

Όλα τα αέρια, σε αντίθεση με τα στερεά και τα υγρά, είναι ηλεκτρικοί μονωτές στις συνηθισμένες συνθήκες, ενώ υπό την επίδραση ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου μετατρέπονται τοπικά και προσωρινά σε αγωγούς (διάσπαση). Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται εκείνα τα αέρια που χρησιμοποιούνται για την ηλεκτρική μόνωση, είτε μεταξύ αγωγών είτε μεταξύ αγωγού και εδάφους, σε ηλεκτρικές εγκαταστάσεις. Τα αέρια αυτά ονομάζονται μονωτικά ή διηλεκτρικά. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο όρος διηλεκτρικό εδώ αναφέρεται στη διηλεκτρική αντοχή (ή αντοχή στη διάσπαση) του αερίου και όχι στην ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας, όπως θα περιγραφεί στο δεύτερο μέρος για τα στερεά και υγρά διηλεκτρικά.

Τα πρώτα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για μόνωση ηλεκτρικού εξοπλισμού ήταν ο αέρας και το κύριο συστατικό του, το άζωτο. Τα αέρια αυτά είναι ευρέως διαθέσιμα και εύκολα στο χειρισμό. Όμως, με την πάροδο του χρόνου, ο εξοπλισμός που απαιτούσε αέρια μόνωση γινόταν όλο και πιο πολύπλοκος και απαιτητικός, επομένως προέκυψε ανάγκη για χρήση αερίων με βελτιωμένα χαρακτηριστικά. Τα διηλεκτρικά αέρια είναι φυσικά ή τεχνητά και μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες (μετά το όνομα του αερίου ακολουθεί σε παρένθεση ο χημικός τύπος του και, εφόσον υπάρχει, η εμπορική του ονομασία): [1]

- Απλά αέρια: αέρας, άζωτο ( $N_2$ ), υδρογόνο ( $H_2$ ), ήλιο ( $He$ ), οξυγόνο ( $O_2$ )
- Αέρια οξείδια: διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ), διοξείδιο του θείου ( $SO_2$ )
- Αέριοι υδρογονάνθρακες: μεθάνιο ( $CH_4$ ), αιθάνιο ( $C_2H_6$ ), προπάνιο ( $C_3H_8$ ), βουτάνιο ( $C_4H_{10}$ ), εξάνιο ( $C_6H_{14}$ )
- Ηλεκτραρνητικά αέρια (όλα εκτός του  $SF_6$  χρησιμοποιούνται κυρίως ως ψυκτικά):
  - Εξαφθοριούχο θείο ( $SF_6$ )
  - Διχλωροδιφθορομεθάνιο ( $CCl_2F_2$ , Freon 12, Genetron 12)
  - Χλωροτριφθορομεθάνιο ( $CClF_3$ , Freon 13)
  - Τετραφθοράνθρακας ( $CF_4$ , Freon 14)
  - Χλωροδιφθορομεθάνιο ( $CHClF_2$ , Freon 22)
  - Χλωροπενταφθοροαιθάνιο ( $CF_3CF_2Cl$ , Freon 115)
  - Εξαφθοροαιθάνιο ( $CF_3CF_3$ , Freon 116)

Ηλεκτραρνητικά καλούνται τα αέρια που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν ελεύθερα ηλεκτρόνια σχηματίζοντας αρνητικά ιόντα. Επομένως τα ηλεκτραρνητικά αέρια έχουν αυξημένη ικανότητα μόνωσης σε σύγκριση με άλλα αέρια που δεν έχουν αυτή την ιδιότητα, όπως είναι το άζωτο και ο αέρας. Τα κύρια ηλεκτραρνητικά αέρια που χρησιμοποιούνται ως διηλεκτρικά είναι τα αλογονίδια του θείου και του άνθρακα, με εμπορικούς προμηθευτές που δραστηριοποιούνται σε παγκόσμιο επίπεδο. [2]-[4] Σήμερα, λόγω των επιπτώσεων που έχουν στο στρώμα του όζοντος οι χλωροφθοράνθρακες (CFC's) (η βιομηχανική παραγωγή των οποίων έχει σταματήσει από το 1995), [5] το SF<sub>6</sub> συνιστά το πλέον διαδεδομένο ηλεκτραρνητικό αέριο στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις.

## I-1.2 Διάσπαση αερίων – διηλεκτρική αντοχή

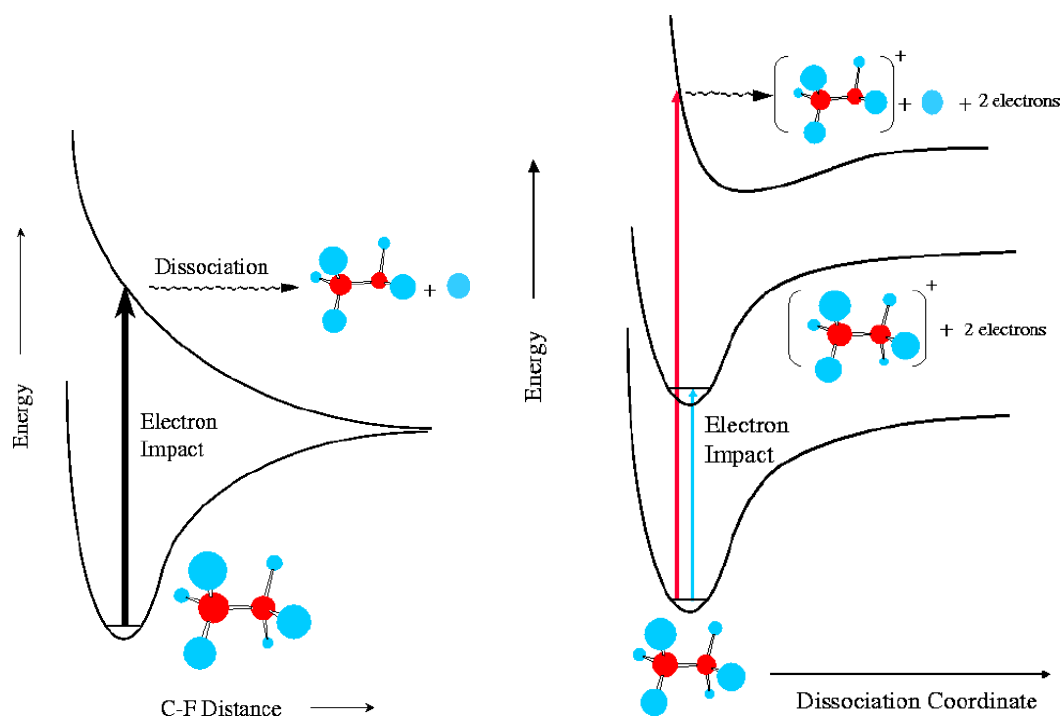
### I-1.2.1 Αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων-μορίων

Εδώ παρουσιάζονται οι βασικές αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν ανάμεσα σε ηλεκτρόνια σχετικά χαμηλής ενέργειας (έως 100 eV) και μόρια στη βασική (μη διεγερμένη) κατάσταση. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία, διακρίνονται όμως σε δύο βασικές κατηγορίες: άμεσες και έμμεσες. [1], [6]-[9]

Άμεσες (direct) λέγονται οι κρούσεις χωρίς συντονισμό (nonresonant collisions) που συμβαίνουν για ένα μεγάλο εύρος ηλεκτρονικών ενεργειών και διαρκούν πολύ μικρό χρονικό διάστημα (περίπου  $10^{-16}$  s). Οι έμμεσες (indirect) είναι κρούσεις σε κατάσταση συντονισμού (resonant collision), που συμβαίνουν μόνο σε περιορισμένο ενεργειακό εύρος, με χαμηλές ενέργειες ηλεκτρονίων. Αυτές διαρκούν σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα, συγκρίσιμο ή και μεγαλύτερο του χρόνου που χρειάζονται τα δεσμευμένα ηλεκτρόνια του μορίου για να συμπληρώσουν την τροχιά τους. Το ηλεκτρόνιο εισέρχεται στα άδεια τροχιακά του μορίου και προσωρινά δεσμεύεται (capture) από αυτό, οδηγώντας σε χαρακτηριστικούς συντονισμούς, που χαρακτηρίζονται ως συντονισμοί αρνητικού ιόντος (negative ion resonances).

Οι άμεσες κρούσεις διακρίνονται περαιτέρω σε ελαστικές (elastic) και ανελαστικές (inelastic), ανάλογα με το αν διατηρείται ή όχι η κινητική ενέργεια του συστήματος. Η ανελαστική κρούση μπορεί να οδηγήσει είτε σε διέγερση του μορίου (κατάσταση ενεργειακά ανώτερη της βασικής), είτε σε θετικό ιοντισμό του (με εκπομπή δεύτερου ηλεκτρονίου) είτε σε διάσπαση σε φορτισμένα ή μη άτομα ή ομάδες ατόμων που μπορεί να βρίσκονται στη βασική ή τη διεγερμένη τους κατάσταση. Τα προϊόντα της κρούσης μπορεί να είναι σταθερά ή ασταθή.

Στη δεύτερη περίπτωση ακολουθεί συνήθως κάποια άλλη διαδικασία (π.χ. εκπομπή φωτονίου) ή σειρά διαδικασιών που οδηγεί σε τελικά σε σταθερά προϊόντα.



**Σχήμα I-1.1:** Παραδείγματα κρούσης ηλεκτρονίου με το μόριο του εξαφθοροαιθανίου ( $C_2F_6$ ). Σε κάθε περίπτωση, το μόριο του εξαφθοροαιθανίου ( $C_2F_6$ ) μεταβαίνει σε υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση, η οποία μπορεί να οδηγήσει είτε σε διάσπαση σε ουδέτερα σωματίδια (αριστερά) είτε σε ιοντισμό με ή χωρίς ταυτόχρονη διάσπαση του μορίου (δεξιά). [10]

Κατά την κρούση ηλεκτρονίου-μορίου, καθεμία από τις παραπάνω διεργασίες-αντιδράσεις έχει διαφορετική πιθανότητα να συμβεί. Η πιθανότητα αυτή συνήθως εκφράζεται με την ενεργό διατομή  $\sigma$  (cross section) του μορίου για τη συγκεκριμένη διεργασία. Η ενεργός διατομή  $\sigma$  είναι συνάρτηση της ενέργειας  $E$  του ηλεκτρονίου. Μάλιστα, σε αντίθεση με τις ελαστικές διεργασίες, οι ανελαστικές απαιτούν η ενέργεια του ηλεκτρονίου να ξεπερνά ένα ενεργειακό κατώφλι που αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια μετάβασης στη νέα κατάσταση. Επομένως για τιμές του  $E$  κάτω από το κατώφλι κάθε διεργασίας, η αντίστοιχη ενεργός διατομή είναι μηδενική.

Στην περιοχή χαμηλών ενεργειών (συνήθως κάτω από τα 20 eV), μπορεί να γίνει επιλεκτική δέσμευση ηλεκτρονίου από ένα μόριο (έμμεση κρούση), με αποτέλεσμα το σχηματισμό μετασταθούς αρνητικού ιόντος. Οι συγκρούσεις αυτές συμβαίνουν μόνο αν η ενέργεια του ηλεκτρονίου βρίσκεται σε ένα μικρό εύρος (εύρος συντονισμού), το οποίο είναι χαρακτηριστικό για κάθε μόριο. Το φαινόμενο ονομάζεται ανασύνδεση ηλεκτρονίου (electron attachment), ενώ το παραγόμενο ιόν βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση και ο χρόνος

παραμονής σε αυτή κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-15}$  και  $10^{-2}$  s. Στη συνέχεια είτε συμβαίνει αυτόματη αποσύνδεση (autodetachment) του πρόσθετου ηλεκτρονίου οδηγώντας πίσω στο ουδέτερο μόριο (στη βασική ή τη διεγερμένη κατάσταση) είτε διάσπαση προς σχηματισμό ουδέτερου ατόμου και αρνητικού ιόντος. Μια τρίτη δυνατότητα είναι η αποδιέγερση προς τη βασική κατάσταση του ιόντος με ταυτόχρονη εκπομπή ενέργειας, που μπορεί να συμβεί εφόσον το αρχικό μόριο έχει θετική ηλεκτροσυγγένεια (electron affinity). Σύμφωνα με τα παραπάνω, η ενεργός διατομή του μορίου για αυτό το είδος κρούσεων είναι μεγάλη για ενέργειες μέσα στο εύρος συντονισμού και μηδενική έξω από αυτό.

### I-1.2.2 Ηλεκτρική διάσπαση στα αέρια – θεωρία Townsend

Εφόσον ένα διηλεκτρικό αέριο υφίσταται ηλεκτρική καταπόνηση χαμηλής ισχύος, δεν είναι δυνατή η εμφάνιση ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων, παρά μόνο αν υπάρχουν σε σημαντικές ποσότητες ελεύθερα ηλεκτρόνια ή ιόντα. Υπάρχει βεβαίως πάντοτε μικρός αριθμός φορτισμένων σωματιδίων που οφείλονται σε κοσμική ακτινοβολία. Όταν η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνεται, συμβαίνουν περισσότερες κρούσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων και των μορίων του αερίου, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο πρόσθετα φορτισμένα σωματίδια. Καθώς η διαδικασία εξελίσσεται, το αέριο καθίσταται εν μέρει αγωγίμο. Στα ηλεκτραρνητικά αέρια, τα μόρια δεσμεύουν πολλά από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στο αρχικό στάδιο της εμφάνισής τους, μέσω ανασύνδεσης, επιβραδύνοντας έτσι τη διαδικασία.

Αν η ένταση του πεδίου είναι αρκετά υψηλή και αν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια δεν έχουν παγιδευτεί με τη διαδικασία της ανασύνδεσης, είναι δυνατό να προκληθεί μια χιονοστιβάδα (avalanche) ηλεκτρονίων: Ένα ηλεκτρόνιο ιοντίζει με κρούση ένα μόριο αερίου, παράγοντας δύο ελεύθερα ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας και ένα θετικό ιόν. Τα δύο ελεύθερα ηλεκτρόνια μπορούν κατόπιν να αποκτήσουν αρκετή κινητική ενέργεια από το πεδίο, ώστε να προκαλέσουν περαιτέρω ιοντισμούς και συνεπώς περισσότερα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Αυτή η συσσωρευτική διαδικασία τελικά παράγει ένα πλήθος ηλεκτρονίων και ιόντων, οπότε το αέριο σταδιακά καθίσταται αγωγίμο.

Από την επίδραση θετικών ιόντων και φωτονίων μίας εξελισσόμενης χιονοστιβάδας, μπορεί να σχηματιστούν στην κάθοδο δευτερεύουσες χιονοστιβάδες. Αυτές με την σειρά τους είναι δυνατό να δημιουργήσουν νέες χιονοστιβάδες, οδηγώντας έτσι σε αυτοσυντηρούμενη εκκένωση που ακολουθεί τη Θεωρία Διάσπασης Townsend (Townsend theory of breakdown).

Σύμφωνα με την παραπάνω θεωρία, κριτήριο για τη εκκίνηση μιας αυτοσυντηρούμενη εκκένωσης είναι να ισχύει η σχέση

$$\gamma \cdot (M-1) \geq 1$$



όπου  $M$  ο αριθμός των φορτίων που συλλέγονται από την άνοδο για κάθε φορτίο που εκπέμπεται από την κάθοδο και  $\gamma$  το ποσοστό των δευτερογενών ηλεκτρονίων που συλλέγονται από την άνοδο ανά κρούση μίας χιονοστιβάδας. Στην περίπτωση ιοντισμού με κρούσεις χωρίς ανασύνδεση, και θεωρώντας για απλοποίηση ομογενές ηλεκτρικό πεδίο, ο αριθμός  $M$  συνδέεται με το συντελεστή ιοντισμού  $\alpha$  με τη σχέση

$$M = e^{-\alpha d}$$

όπου  $d$  το πάχος του διακένου. Ο συντελεστής ιοντισμού  $\alpha$  εκφράζει τον αριθμό των ιοντισμών με κρούσεις που προκαλεί ένα ηλεκτρόνιο σε μοναδιαία απόσταση μέσα στο αέριο. [7]

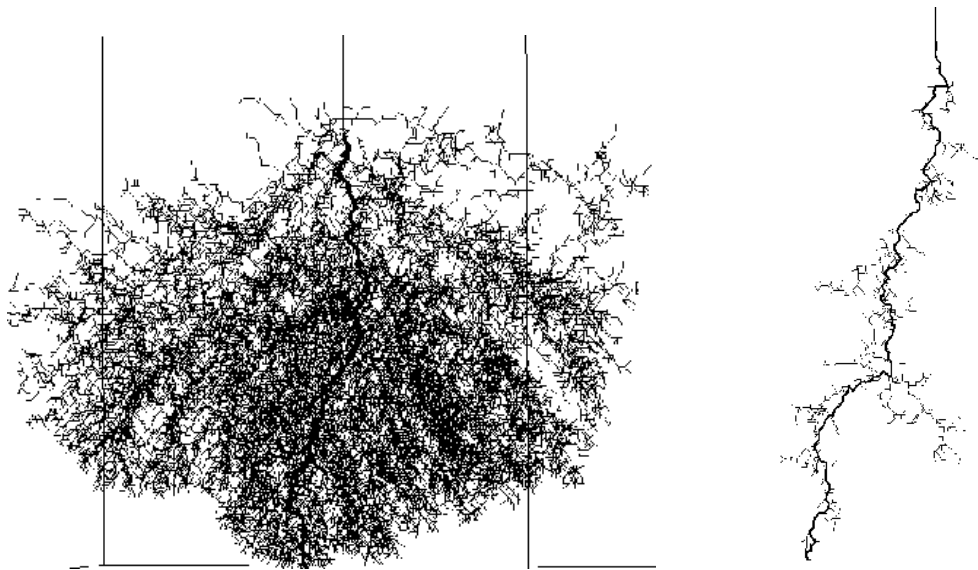
### I-1.2.3 Νηματική θεωρία διάσπασης

Είναι επίσης δυνατό να υπάρξει διάσπαση αερίου κατά την οποία δεν συνεισφέρουν δευτερεύουσες διαδικασίες. Ο τρόπος αυτός διάσπασης ερμηνεύεται από τη νηματική θεωρία (streamer theory). Σύμφωνα με αυτή, υπάρχουν δύο προϋποθέσεις για τη διάδοση των ηλεκτρικών φορέων μέσω ενός διαύλου (streamer):

- Το χωρικό πεδίο που παράγεται στο μέτωπο της χιονοστιβάδας προξενεί επαρκή παραμόρφωση του ηλεκτρικού πεδίου, ώστε τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται να κινούνται προς την κορυφή της χιονοστιβάδας, προκαλώντας με τη σειρά τους πρόσθετες χιονοστιβάδες.
- Φωτόνια προερχόμενα από την κορυφή της χιονοστιβάδας παράγουν ελεύθερα ηλεκτρόνια με φωτοϊοντισμό ή φωτοαποσύνδεση αρνητικών ιόντων.

Αυτή η θεωρία εφαρμόζεται όταν ο μέσος αριθμός ηλεκτρονίων σε μια χιονοστιβάδα φτάσει μία κρίσιμη τιμή, συνήθως τα  $10^8$  ηλεκτρόνια. [1]

Σε κάθε περίπτωση, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ή αρνητικά ιόντα οποιασδήποτε προέλευσης, μπορούν να προκαλέσουν ηλεκτρική εκκένωση όταν ο ρυθμός με τον οποίο παράγονται υπερβαίνει αυτόν με τον οποίο εξουδετερώνονται.



**Σχήμα I-1.2:** Γραφικές απεικονίσεις διάσπασης που προέκυψαν ως αποτελέσματα προσομοιώσεων με βάση τη νηματική θεωρία. Αριστερά ένας θυσανοειδής διάυλος, που στην πράξη παρατηρείται για διάσπαση από μέτριες τιμές τάσης, που δεν ξεπερνούν κατά πολύ την τάση διάσπασης. Δεξιά ένας λεπτός, μακρύς και σχεδόν ευθύς διάυλος, που παρατηρείται συνήθως για διάσπαση από πολύ υψηλές τιμές τάσης. [11]

#### I-1.2.4 Τάση διάσπασης – νόμος Paschen

Για δεδομένο αέριο, η τιμή των συντελεστών  $\alpha$  και  $\gamma$  εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, που με τη σειρά της είναι συνάρτηση της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού  $V$ . Υπάρχει κάποια τιμή της  $V$ , που ονομάζεται δυναμικό εκδήλωσης ηλεκτρικού τόξου (sparking potential,  $V_s$ ) ή απλά τάση διάσπασης, για την οποία ικανοποιείται το κριτήριο της αυτοσυντηρούμενης εκκένωσης και είναι ένα μέτρο της διηλεκτρικής αντοχής του αερίου.

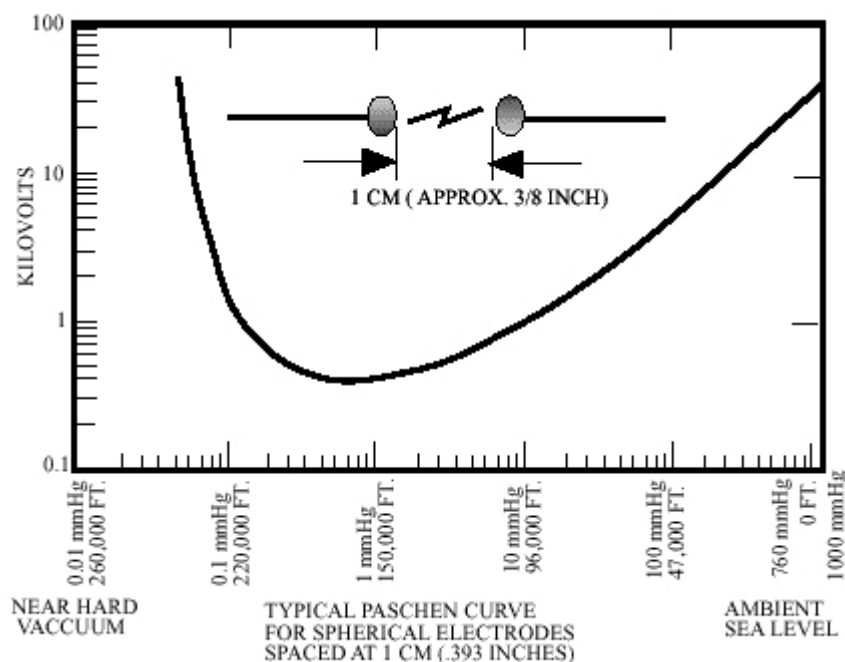
Επομένως τάση διάσπασης ενός συστήματος είναι αυτή που δημιουργεί αρκετά ισχυρό πεδίο ώστε να προκαλέσει ηλεκτρική διάσπαση. Στην πράξη όμως, επειδή τόσο η εμφάνιση όσο και η εξέλιξη μιας χιονοστιβάδας είναι στατιστικά φαινόμενα, μια ξαφνική εμφάνιση τάσης υψηλότερης από την τάση διάσπασης δεν καταλήγει άμεσα σε διηλεκτρική αστοχία του αερίου. Αντίθετα, υπάρχει πάντοτε μια χρονική υστέρηση που οφείλεται σε δύο παράγοντες: το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ της εφαρμογής της τάσης και της δημιουργίας των πρώτων ελεύθερων ηλεκτρονίων και το χρόνο που απαιτείται για τον σχηματισμό της χιονοστιβάδας από τα αρχικά αυτά ηλεκτρόνια.

Ο νόμος του Paschen προβλέπει ότι για καθορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, σε ένα ομογενές πεδίο μεταξύ δύο ηλεκτροδίων παραλλήλων πλακών, το δυναμικό εκδήλωσης

ηλεκτρικού τόξου σε ένα αέριο εξαρτάται από το γινόμενο της πίεσης του αερίου επί την απόσταση (διάκενο) μεταξύ των ηλεκτροδίων:

$$V_s = f(p \cdot d)$$

όπου  $V_s$  το δυναμικό εκδήλωσης ηλεκτρικού τόξου,  $p$  η πίεση του αερίου σε μια δεδομένη θερμοκρασία,  $d$  το εύρος του διακένου και  $f$  μια συνάρτηση μόνο του γινομένου  $p \cdot d$ . Το **σχήμα I-1.3** παρουσιάζει την καμπύλη Paschen για σταθερή τιμή  $d = 1$  cm στον ατμοσφαιρικό αέρα, από όπου φαίνεται ότι η συνάρτηση  $f$  παρουσιάζει ελάχιστο για κάποια τιμή της πίεσης. Στη γενικότερη περίπτωση, το ελάχιστο παρατηρείται για κάποια τιμή του γινομένου  $p \cdot d$ .



**Σχήμα I-1.3:** Τυπική καμπύλη Paschen για διάσπαση στον ατμοσφαιρικό αέρα. [12]

Ο νόμος του Paschen μπορεί να διατυπωθεί και ως εξής:

$$V_s = f(N \cdot d)$$

όπου  $N$  είναι η συγκέντρωση των μορίων του αερίου (μόρια ανά μονάδα όγκου).

Η δεύτερη μορφή του νόμου είναι χρήσιμη για τη μελέτη ενός κλειστού συστήματος όπως μια γραμμή μεταφοράς με μόνωση αερίου (Gas Insulated Line – GIL) ή ένας ζυγός υποσταθμού (substation bus), όπου η πίεση αυξάνει με την θερμοκρασία αλλά το  $N$  παραμένει σταθερό, οπότε η αντοχή στη διάσπαση (breakdown strength) παραμένει αναλλοίωτη.

Η διηλεκτρική αντοχή των περισσότερων ηλεκτρομονωτικών αερίων ακολουθεί το νόμο του Paschen μέχρι την πίεση των 10,5 bar περίπου. Επομένως ο νόμος αυτός ισχύει για το εύρος πιέσεων που χρησιμοποιείται συνήθως στις εφαρμογές. Και σε αυτό το εύρος πάντως μπορούν

να παρουσιαστούν σημαντικές αποκλίσεις από το νόμο, λόγω της μη σταθερότητας παραγόντων όπως το σχήμα, η κατάσταση της επιφάνειας και το υλικό των ηλεκτροδίων, το διάκενο μεταξύ των ηλεκτροδίων, ο βαθμός καθαρότητας του αερίου, η ομοιογένεια του ηλεκτρικού πεδίου και οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. [1]

Όταν ξεπεραστεί το εύρος τιμών πίεσης στο οποίο βρίσκεται εφαρμογή ο νόμος του Paschen, η τάση διάσπασης αυξάνεται με μικρότερο ρυθμό από την πίεση. Ο νόμος επίσης δεν εφαρμόζεται σε εξαιρετικά χαμηλές πιέσεις (συνθήκες κενού), όπου ο μειωμένος αριθμός μορίων περιορίζει σοβαρά το πλήθος των ιοντισμών μέσω κρούσης και έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή διηλεκτρική αντοχή. Παράδειγμα χρήσης του κενού ως διηλεκτρικού μέσου είναι οι ηλεκτρονικοί πυκνωτές και οι διακόπτες κενού μέσης τάσης (έως 32 kV ανά διακόπτη σήμερα).[7]

Το αέριο συνηθίζεται να τίθεται υπό σχετικά υψηλή πίεση όταν χρησιμοποιείται ως διηλεκτρικό, λόγω των αυξημένων τιμών διηλεκτρικής αντοχής που μπορούν να επιτευχθούν με αυτόν τον τρόπο. Όμως, ένα σύστημα πρέπει να σχεδιάζεται έτσι ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος υγροποίησης υπό τις αναμενόμενες συνθήκες λειτουργίας (θεωρώντας πάντοτε και έναν αρκετά σημαντικό παράγοντα ασφαλείας), καθώς η υγροποίηση οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές διηλεκτρικής αντοχής και προκαλεί αστάθεια του συστήματος και διάβρωση των υλικών.

#### I-1.2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διηλεκτρική αντοχή

Η αντοχή διάσπασης ενός διηλεκτρικού αερίου εξαρτάται άμεσα από την κατάσταση της επιφάνειας των μετάλλων με τα οποία έρχεται σε επαφή. Επιφάνειες με τραχύτητα ή ανωμαλίες (π.χ. αυλακώσεις ή κοιλώματα) δημιουργούν ανομοιογενή ηλεκτρικά πεδία και μειώνουν αισθητά την διηλεκτρική αντοχή των αερίων. Για παράδειγμα, με τους συνηθισμένους τύπους ηλεκτροδίων, η αντοχή διάσπασης του SF<sub>6</sub> μειώνεται κατά τουλάχιστον 50% σε σχέση με τη θεωρητική του τιμή σε πίεση 4 atm. Η αντοχή στη διάσπαση επηρεάζεται επίσης από την παρουσία σκόνης, υγρασίας, προϊόντων αποσύνθεσης του αερίου και άλλων ξένων σωμάτων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Επιπλέον, η τάση διάσπασης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μορφή των ηλεκτροδίων. Συγκεκριμένα, σε σύστημα ηλεκτροδίων ακίδας-πλάκας (rod-plane) η τάση διάσπασης μειώνεται ραγδαία με τη μείωση της ακτίνας καμπυλότητας της ακίδας, εφόσον το διάκενο και οι υπόλοιπες συνθήκες δοκιμής παραμένουν σταθερές και υπό την προϋπόθεση ότι η πίεση είναι αρκετά μεγάλη. Έτσι, για πίεση 4 atm και διάκενο 20 mm, η τάση διάσπασης του SF<sub>6</sub> για ακτίνα καμπυλότητας της ακίδας 5 mm βρέθηκε υπερτριπλάσια σε σύγκριση με ακτίνα 0,5 mm. Όμως για πίεση 1 atm η μεταβολή της ακτίνας καμπυλότητας δεν έχει μεγάλη επίδραση στην τιμή της

τάσης διάσπασης. [13] Η εξάρτηση αυτή πιθανόν σχετίζεται με το φαινόμενο στεμματοειδούς εκκένωσης (corona). Συγκεκριμένα, θεωρείται ότι ιοντισμένα χωρικά φορτία παράγονται κατά τις εκκενώσεις τύπου corona πάνω σε αιχμηρά σημεία, με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό το είδος διάσπασης συνήθως αναφέρεται ως σταθεροποιημένη διάσπαση μέσω φαινομένου corona (corona stabilized breakdown).

Η αντοχή διάσπασης μπορεί να αυξηθεί σημαντικά (25% έως 50%) δημιουργώντας ελεγχόμενες μονωτικές επικαλύψεις στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, έτσι ώστε ο νόμος του Paschen να ισχύει για υψηλότερες τιμές πίεσης και έντασης πεδίου σε σχέση με τα γυμνά ηλεκτρόδια.

Αντίθετα, η παρουσία ελεύθερων αγώγιμων σωματιδίων σε ένα σύστημα με αέριο μονωτικό μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της διηλεκτρικής αντοχής και αστοχία του συστήματος. Για παράδειγμα, η διηλεκτρική αντοχή του SF<sub>6</sub> ενδέχεται να μειωθεί αισθητά σε υψηλές πιέσεις για το αέριο παρουσία αγώγιμων σωματιδίων. [14] Τα αγώγιμα σωματίδια μπορεί να εισαχθούν κατά την συναρμολόγηση του συστήματος ή να παραχθούν από τριβή μεταξύ των εξαρτημάτων κατά την συναρμολόγηση τους. Αυτά τα σωματίδια είναι δυνατό να ανυψωθούν από το ηλεκτρικό πεδίο και να μεταφερθούν στον αγωγό ή στους μονωτές και τότε μπορεί να επέλθει διάσπαση σε τάσεις πολύ χαμηλότερες από αυτές των συστημάτων χωρίς ελεύθερα σωματίδια. Έχει αναφερθεί ότι 'παγίδες' σωματιδίων, που περιλαμβάνουν κοιλότητες με κολλώδες υλικό, προσφέρουν αποτελεσματική προστασία έναντι της ρύπανσης που προκαλούν τα σωματίδια, και έτσι αυξάνουν την αξιοπιστία του συστήματος.

Τέλος, είναι σημαντικό να διατηρείται η υγρασία του συστήματος κάτω από ένα κρίσιμο επίπεδο, που καθορίζεται με βάση την ελάχιστη θερμοκρασία λειτουργίας, ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο της συμπύκνωσης των υδρατμών πάνω στους μονωτήρες και η επακόλουθη αύξηση των επιφανειακών ρευμάτων διαρροής.

#### I-1.2.6 Δοκιμές διηλεκτρικής αντοχής

Η εγκεκριμένη βιομηχανική μέθοδος για τον καθορισμό της τάσης διάσπασης των διηλεκτρικών περιγράφεται από το πρότυπο ASTM D2477. [15] Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, χρησιμοποιείται ένα σφαιρικό και ένα επίπεδο ηλεκτρόδιο σε κατακόρυφη τοποθέτηση. Η σφαίρα είναι κατασκευασμένη από χάλυβα και έχει διάμετρο 0,75 inch (19,1 mm). Το επίπεδο ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από ορείχαλκο (brass), έχει διάμετρο 1,50 inch (38,1 mm) και στρογγυλεμένες άκρες. Το διάκενο είναι  $0,100 \pm 0,001$  inch ( $2,54 \pm 0,025$  mm). Αυτή η

διαδικασία καλύπτει τις δοκιμές μόνο κάτω από τις πρότυπες συνθήκες των 760 Torr και 25°C. Δεν προβλέπονται δοκιμές σε υψηλότερες ή χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας ή πίεσης. Η εκτίμηση της τάσης διάσπασης υπό συνθήκες περιβάλλοντος προκύπτει με διαίρεση της τιμής που βρέθηκε για πρότυπες συνθήκες με τον παράγοντα

$$F = (273+\theta)/0,392 \cdot P$$

όπου  $\theta$  η θερμοκρασία περιβάλλοντος σε °C και  $P$  η πίεση του αερίου σε Torr. [1]

Τα αποτελέσματα των δοκιμών με την χρήση αυτής της μεθόδου είναι επαναλήψιμα εντός αποδεκτών ορίων για δείγματα από το ίδιο αέριο, που ελέγχθηκαν σε διαφορετικά εργαστήρια κάτω από τις ίδιες συνθήκες δοκιμής.

Παρ'όλα αυτά, λόγω της σημαντικής εξάρτησης της τάσης διάσπασης από τα διάκενα των ηλεκτροδίων δοκιμής, το σχήμα τους και τις ανωμαλίες στην επιφάνεια τους, είναι γενικά αποδεκτό να συγκρίνονται οι διηλεκτρικές αντοχές των αερίων και των αερίων μειγμάτων με τις διηλεκτρικές αντοχές του αζώτου ή του SF<sub>6</sub> προσδιορισμένες στο ίδιο πεδίο δοκιμών και τις ίδιες συνθήκες.

Οι μέσες τιμές για την τάση διάσπασης ορισμένων διηλεκτρικών αερίων που προέκυψαν με αυτόν τον τρόπο μπορεί να είναι ίσες ή και μεγαλύτερες σε σύγκριση με του SF<sub>6</sub>, όπως φαίνεται στον **πίνακα I-1.1**. Όμως το υψηλότερο σημείο ζέσεως τους τα εμποδίζει να καλύψουν όλο το θερμοκρασιακό εύρος που καλύπτει το SF<sub>6</sub> στις βιομηχανικές εφαρμογές.

**Πίνακας I-1.1:** Αντοχή διάσπασης (ως ποσοστό αυτής του SF<sub>6</sub>) και σημείο ζέσης ορισμένων διηλεκτρικών αερίων. [1]

Αέριο	Αντοχή Διάσπασης	Σημείο Ζέσεως	
	%	°C	°F
Χλωροπενταφθοροαιθάνιο, CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl	114	-38,7	-37,7
Διοξείδιο του θείου, SO <sub>2</sub>	102	-10,0	+14,0
Διχλωροδιφθορομεθάνιο, CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	100	-29,8	-21,6
Εξαφθοριούχο θείο, SF <sub>6</sub>	100	-63,9	-83,0

### I-1.3 Παραγωγή αερίων διηλεκτρικών

Τα αέρια διηλεκτρικά παράγονται με φυσικές ή με χημικές μεθόδους. Οι φυσικές μέθοδοι οδηγούν κυρίως σε επιλεκτική απομόνωση ενός ή περισσότερων συστατικών ενός αερίου μείγματος (π.χ. του αέρα), ή εμπλουτισμό του ως προς κάποιο από τα συστατικά του. Οι χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται κυρίως, αλλά όχι αποκλειστικά, για την παρασκευή αερίων που δεν συναντώνται στη φύση, ή δεν βρίσκονται σε σημαντικές ποσότητες. [1]

Χαρακτηριστικό παράδειγμα ανθρωπογενούς αερίου αποτελεί το εξαφθοριούχο θείο ( $\text{SF}_6$ ), που παρασκευάζεται με την απευθείας αντίδραση ατμών θείου και φθορίου. Τα παραπροϊόντα απομακρύνονται με επίδραση καυστικού (δραστικής βάσης), ακολουθούμενη από θέρμανση στους  $400^\circ\text{C}$  έτσι ώστε να διασπαστούν τα μεγάλα θειούχα και φθοριούχα μόρια σε  $\text{SF}_4$  και  $\text{SF}_6$ . Ένας δεύτερος διαχωρισμός (scrubbing) με καυστικό απομακρύνει το  $\text{SF}_4$  αλλά όχι και το  $\text{SF}_6$ , το οποίο δεν αντιδρά. Κατόπιν το  $\text{SF}_6$  ξηραίνεται σε πύργο παρουσία θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) για να απομακρυνθούν όλα τα ίχνη υγρασίας, να υγροποιηθεί και να ληφθεί με απόσταξη σε υψηλό βαθμό καθαρότητας.

Άλλα χημικώς παραγόμενα αέρια είναι οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες. Για παράδειγμα, το διχλωροδιφθορομεθάνιο ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) παρασκευάζεται με δύο διαφορετικούς τρόπους: είτε με αντίδραση του τετραχλωράνθρακα ( $\text{CCl}_4$ ) με άνυδρο υδροφθόριο ( $\text{HF}$ ) παρουσία καταλύτη αλογονούχου αντιμονίου ( $\text{SbX}_3$ , όπου X ένα από τα F, Cl, Br, I), είτε με χλωρίωση σε υψηλή θερμοκρασία του διφθοροαιθυλενίου ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ ), που παρασκευάζεται με προσθήκη υδροφθορίου στο ακετυλένιο ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ).

Τα παραγόμενα αέρια για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διηλεκτρικά – μονωτικά, οφείλουν να συμμορφώνονται με τα πρότυπα που ισχύουν κατά περίπτωση. Για παράδειγμα, η ASTM (παλιότερα American Society for Testing and Materials, σήμερα ASTM International) έχει αναπτύξει τα ακόλουθα πρότυπα για τα διηλεκτρικά αέρια:

- D1933, Αέριο Άζωτο ως Ηλεκτρομονωτικό Υλικό. [16] Αυτές οι προδιαγραφές καλύπτουν τρεις τύπους αζώτου που χρησιμοποιούνται ως μονωτικά υλικά σε ηλεκτρολογικό εξοπλισμό:
  - Τύπος I, παρασκευάζεται από τον αέρα με διαδικασίες υγροποίησης και ξήρανσης.
  - Τύπος II, παρασκευάζεται από τον αέρα με διαδικασίες υγροποίησης, αφαίρεσης του οξυγόνου με υδρογόνο πάνω από καταλύτη λευκόχρυσου και ξήρανση.
  - Τύπος III, παρασκευάζεται από τον αέρα με διαδικασίες υγροποίησης και, αν κριθεί απαραίτητο, αφαίρεσης του οξυγόνου με κατάλληλα μέσα.

Τα χαρακτηριστικά κάθε τύπου φαίνονται στον **πίνακα I-1.2**. Κάθε τύπος χρησιμοποιείται σε διαφορετικές εφαρμογές, ανάλογα με τον απαιτούμενο βαθμό καθαρότητας.

- D2472, Εξαφθοριούχο Θείο. [17] Το SF<sub>6</sub> για χρήση ως μονωτικό υλικό οφείλει να ακολουθεί τις απαιτήσεις του **πίνακα I-1.3**. Επιπρόσθετα, οι κατασκευαστές θα πρέπει να δύνανται να πιστοποιήσουν ότι το υλικό είναι τουλάχιστον εξίσου μη τοξικό με την ‘Ομάδα VI’ (υλικά ελάχιστης τοξικότητας) της ταξινόμησης των ‘Underwriters Laboratories’. [18], [19]
- D3283, ο Αέρας ως Μονωτικό Υλικό. [20] Ο αέρας, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως μονωτικό υλικό, οφείλει να ικανοποιεί τις απαιτήσεις του **πίνακα I-1.4**.

**Πίνακας I-1.2:** Σύσταση και ιδιότητες του αζώτου ως αέριο διηλεκτρικό (ASTM D1933). [16]

Συστατικό / Ιδιότητα	Τύπος I	Τύπος II	Τύπος III
Άζωτο και σπάνια αέρια, ελάχιστος όγκος %	99,8	98,998	99,993
Υδρογόνο, % κ.ό. μέγιστο	0,0	1,0	0,005
Οξυγόνο, % κ.ό. μέγιστο	0,2	0,002	0,002
Σημείο δρόσου, °C (°F) μέγιστο	-55 (-67)	-55 (-67)	-60 (-75)

**Πίνακας I-1.3:** Απαιτήσεις για το εξαφθοριούχο θείο ως αέριο διηλεκτρικό (ASTM D2472). [17]

Συστατικό / Ιδιότητα	Τιμή
Περιεκτικότητα σε νερό, σημείο δρόσου, °C (°F) μέγιστο	-45 (-50) *
Υδροδιαλυτές φθοριούχες ενώσεις, εκφρασμένες ως οξύτητα HF, ppm κ.β. μέγιστο	0,3
Αέρας (θεωρούμενος ως N <sub>2</sub> ), % κ.β. μέγιστο	0,05
Τετραφθοράνθρακας, % κ.β. μέγιστο	0,05
Μοριακό Βάρος	146 ± 2%
Περιεκτικότητα (assay), % κ.β. ελάχιστο	99,8

\* Αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα νερού 8,9 ppm κ.β. ή 71 ppm κ.ό.

**Πίνακας I-1.4:** Σύσταση και ιδιότητες του αέρα ως αέριο διηλεκτρικό (ASTM D3283). [20]

Συστατικό / Ιδιότητα	Τιμή
Οξυγόνο, % κ.ό.	19 έως 23
Μονοξείδιο του Άνθρακα, % κ.ό. μέγιστο	0,0020
Διοξείδιο του Άνθρακα, % κ.ό. μέγιστο	0,010
Άζωτο	Ισορροπία
Σημείο Δρόσου, °C (°F) μέγιστο	-58 (-72)



## I-1.4 Αξιολόγηση των αερίων διηλεκτρικών

Οι κύριοι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την αξιολόγησή των αερίων διηλεκτρικών είναι συνοπτικά οι ακόλουθοι:

- ο βαθμός ηλεκτραρνητικότητας του αερίου,
- η τοξικότητα του αερίου και των παραπροϊόντων της αποσύνθεσης του,
- η συμπεριφορά σε συνθήκες εκδήλωσης τόξου ισχύος,
- η χημική και θερμική σταθερότητα,
- οι θερμικές ιδιότητες,
- οι χαρακτηριστικές τιμές θερμοκρασίας και πίεσης,
- οι διηλεκτρικές ιδιότητες,
- η συμβατότητα με άλλα υλικά,
- η εμπορική διαθεσιμότητα και το κόστος.

### I-1.4.1. Ηλεκτραρνητικότητα

Η ηλεκτραρνητικότητα (σύνθηες σύμβολο:  $\chi$ ) είναι μια χημική ιδιότητα που περιγράφει την ικανότητα ενός ατόμου (ή ομάδας ατόμων) να προσελκύει και να δεσμεύει ηλεκτρόνια. Ο όρος προτάθηκε το 1932 από τον Pauling, ο οποίος πρότεινε και την πλέον συνηθισμένη μέθοδο προσδιορισμού της. Η μέθοδος αυτή δίνει μια αδιάστατη ποσότητα (ηλεκτραρνητικότητα Pauling), που για τα διάφορα χημικά στοιχεία λαμβάνει τιμές σε μια σχετική κλίμακα μεταξύ των 0,7 και 4,0 (με τιμή αναφοράς 2,2 για το υδρογόνο). Υπάρχουν και άλλοι τρόποι υπολογισμού της ηλεκτραρνητικότητας, συνήθως όμως γίνεται αναγωγή των αποτελεσμάτων τους σε τιμές Pauling. Το πλέον ηλεκτραρνητικό στοιχείο είναι το φθόριο (με τιμή 3,98), ακολουθούμενο από το οξυγόνο (3,44) και το χλώριο (3,16). Η ηλεκτραρνητικότητα συνδέεται με την ηλεκτροσυγγένεια του στοιχείου, που είναι η απαιτούμενη ενέργεια για την απόσπαση του πλεονάζοντος ηλεκτρονίου από ένα απλά φορτισμένο αρνητικό ιόν.

Σε αναλογία με τα παραπάνω, η ηλεκτραρνητικότητα των αερίων προσδιορίζεται από την ικανότητα δέσμευσης ηλεκτρονίων από τα μόριά τους. Σε αντίθεση με τα στοιχεία, δεν υπάρχει κάποιο αριθμητικό μέγεθος που να εκφράζει την ηλεκτραρνητικότητα ενός μορίου. Συνήθως η δέσμευση του ηλεκτρονίου γίνεται με τη διαδικασία της έμμεσης κρούσης σε κατάσταση συντονισμού. Επομένως ένα ηλεκτραρνητικό αέριο γενικά έχει μεγάλη ενεργό διατομή για αυτή τη διαδικασία, ενώ τα διεγερμένα ιόντα που προκύπτουν πρέπει να οδηγούνται κατά προτίμηση είτε σε αποδιέγερση (προς σταθερό αρνητικό ιόν) είτε προς διάσπαση (προς αρνητικό ιόν και ουδέτερο άτομο/ρίζα), και όχι προς αποσύνδεση. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το πλέον

χρησιμοποιούμενο σήμερα ηλεκτραρνητικό αέριο είναι το SF<sub>6</sub>. Η υψηλή του ηλεκτραρνητικότητα οφείλεται στον μεγάλο αριθμό ισχυρά ηλεκτραρνητικών ατόμων F στο μόριό του. Για τον ίδιο λόγο είναι ηλεκτραρνητικά και άλλα αέρια, όπως οι φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες και οι φθοράνθρακες. [2], [6], [8], [9]

#### I-1.4.2 Τοξικότητα

Τα αέρια που είναι τοξικά για τον άνθρωπο ή επικίνδυνα για το περιβάλλον δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ως διηλεκτρικά, ανεξάρτητα από το πόσο ελκυστικές μπορεί να είναι οι ιδιότητες τους. Ο **πίνακας I-1.5** κατατάσσει τα όρια της έκθεσης των εργαζομένων σε επιλεγμένα αέρια, όπως ισχύουν στις ΗΠΑ.

**Πίνακας I-1.5:** Όρια έκθεσης εργαζομένων σε αέρια (8-ωρος σταθμισμένος μέσος όρος). [21]

<b>Αέριο</b>	<b>ppm κ.ό. σε 25°C, 760 mmHg</b>
Διοξείδιο του άνθρακα	5000
Εξαφθοριούχο θείο	1000
Freons 12, 13, 14, 22, 115, 116	1000
Προπάνιο	1000
Κανονικό εξάνιο	500
Διοξείδιο του θείου	5

Από τον πίνακα φαίνεται ότι το διοξείδιο του θείου είναι υψηλής τοξικότητας, ενώ το καθαρό SF<sub>6</sub> και το διχλωροδιφθορομεθάνιο (Freon 12) είναι πολύ πιο ασφαλή σε χώρους εργασίας. Ακόμη όμως και για αυτά τα αέρια πρέπει να λαμβάνονται μέτρα προστασίας. Το μεγαλύτερο πρόβλημα της τοξικότητας πάντως εμφανίζεται όταν τα αέρια αποσυντίθενται λόγω υψηλών θερμοκρασιών ή ηλεκτρικών τόξων. Ενώ τα απλά αέρια όπως το άζωτο δεν παρουσιάζουν κανένα πρόβλημα, τα πιο σύνθετα αέρια ενδέχεται να σχηματίσουν παραπροϊόντα κατά την αποσύνθεση, αλληλεπιδρώντας πιθανόν με τα υπόλοιπα αγωγίμα ή μονωτικά υλικά που βρίσκονται στον ίδιο χώρο.

Για παράδειγμα, στους διακόπτες ισχύος (που αποτελούν την πιο σημαντική ίσως εφαρμογή για τα διηλεκτρικά αέρια) οι μικρές ποσότητες προϊόντων αποσύνθεσης στους διακόπτες απορροφώνται από φίλτρα (scrubbers), που περιέχουν το λεγόμενο μείγμα σόδας και ασβεστίου (CaO και NaOH – soda lime), ή ενεργή αλουμίνα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). [1] Όταν όμως προκαλείται αστοχία του συστήματος από εκδήλωση τόξου ισχύος ή εκκένωση τύπου corona σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες αυτών των προϊόντων, που δεν μπορούν να απορροφηθούν πλήρως από τα φίλτρα. Ειδικότερα, το SF<sub>6</sub> ενδέχεται να αποσυντεθεί σε μία πληθώρα τοξικών παραπροϊόντων, συνήθως μέσω αντιδράσεων με το νερό ή το οξυγόνο. Τα πιο συνηθισμένα

παραπροϊόντα είναι το διοξείδιο του θείου και οι οξυφθοριούχες ενώσεις, (thionyl fluoride –  $\text{SOF}_2$  – και sulfuryl fluoride –  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ). Η επιτρεπόμενη τιμή κατωφλίου (Threshold Limiting Value, TLV) για κάθε πιθανό προϊόν χημικής αποσύνθεσης φαίνεται στον **πίνακα I-1.6**.

**Πίνακας I-1.6:** Επιτρεπόμενες τιμές κατωφλίου\* αέριων προϊόντων αποσύνθεσης του  $\text{SF}_6$ . [22]

Αέριο	ppm κ.ό. σε 25°C, 760 mmHg
$\text{SO}_2\text{F}_2$	5
HF	3
$\text{SO}_2$	2
$\text{SOF}_2$	1,6
$\text{SiF}_4$	0,6
$\text{S}_2\text{F}_2$	0,5
$\text{SOF}_4$	0,5
$\text{SF}_4$	0,1
$\text{WF}_6$	0,1
$\text{S}_2\text{F}_{10}$	0,01

\*Συγκέντρωση στην οποία μπορεί ο εργαζόμενος να εκτεθεί με ασφάλεια κατά την διάρκεια μίας 40-ωρης βδομάδας εργασίας.

#### I-1.4.3 Αντοχή σε ηλεκτρικά τόξα ισχύος

Το  $\text{SF}_6$  είναι πολύ πιο σταθερό στα ηλεκτρικά τόξα ισχύος από τα περισσότερα άλλα ηλεκτραρνητικά αέρια, και μάλιστα η εκδήλωση ηλεκτρικού τόξου δεν μειώνει τη διηλεκτρική αντοχή του αερίου. Αυτό συμβαίνει επειδή τα παραπροϊόντα διάσπασής του (αν και ορισμένα είναι τοξικά) είναι καλά διηλεκτρικά. Αντίθετα, όλοι οι αλογονούχοι υδρογονάνθρακες περιλαμβάνουν ως πιθανό παραπροϊόν διάσπασης τον άνθρακα, που είναι αγωγός. Η προσθήκη  $\text{SF}_6$  σε συγκεντρώσεις 20-30%, περιορίζει την ύπαρξη ελεύθερων ιζημάτων άνθρακα που προκαλούνται από διάσπαση αερίων φθορανθράκων, συνήθως έχοντας ως αποτέλεσμα βελτιωμένη διηλεκτρική αντοχή. [1], [2]

#### I-1.4.4 Χημική και θερμική σταθερότητα

Εκτός της χαμηλής τοξικότητας, τα διηλεκτρικά υλικά οφείλουν να είναι αδρανή, μη εύφλεκτα, και να είναι χημικά και θερμικά σταθερά σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας. Όλα τα αέρια διηλεκτρικά που περιγράφονται εδώ, εξαιρουμένων των αέριων υδρογονανθράκων, θεωρούνται ως αδρανή, μη εύφλεκτα και χημικά σταθερά σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση. Οι αέριοι υδρογονάνθρακες είναι από την φύση τους εύφλεκτοι. Για παράδειγμα, το σημείο καύσης (flash point) εντός κλειστού δοχείου του προπανίου και του κανονικού επτανίου είναι αντίστοιχα  $-104^\circ\text{C}$  ( $-155^\circ\text{F}$ ) και  $-4^\circ\text{C}$  ( $25^\circ\text{F}$ ). Το υγρό προπάνιο χρησιμοποιείται ευρέως ως καύσιμο. Είναι φανερό ότι εύφλεκτα αέρια δεν

επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές διακοπών, δεδομένου ότι η εκδήλωση τόξου θα οδηγούσε σε κίνδυνο πυρκαγιάς ή έκρηξης, ενώ η χρήση τους σε άλλες εφαρμογές που δεν περιλαμβάνουν ηλεκτρικά τόξα πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερες προφυλάξεις.

Για όλες τις ενώσεις υπάρχει ένα όριο θερμοκρασίας πέραν του οποίου δεν είναι πλέον χημικά σταθερές. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι ρυθμοί αποσύνθεσης του ξηρού SF<sub>6</sub> σε υψηλή θερμοκρασία, όταν βρίσκεται σε επαφή με μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρολογικό εξοπλισμό, φαίνονται στον **πίνακα I-1.7**.

**Πίνακας I-1.7:** Σταθερότητα επιλεγμένων κατασκευαστικών υλικών σε περιβάλλον SF<sub>6</sub>. [3]

Υλικό	Ρυθμός Αποσύνθεσης %/έτος	
	στους 200°C	στους 250°C
Αλουμίνιο	-	0,006
Χαλκός	0,18	1,4
Χάλυβας πυριτίου (Silicon Steel)	0,005	0,01
Μαλακός χάλυβας (Mild steel)	0,2	2

Οι ρυθμοί αποσύνθεσης αυξάνουν σημαντικά όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε υγρασία και άλλες προσμείξεις. [23] Ένα χαρακτηριστικό του αζώτου είναι η χημική του σταθερότητα σε όλες τις θερμοκρασίες λειτουργίας στις οποίες μπορεί να εκτεθεί ο ηλεκτρολογικός εξοπλισμός. Κάποιες δοκιμές δείχνουν ότι κάτω από ορισμένες συνθήκες, το Freon 116 (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) επιδεικνύει ελαφρώς καλύτερη θερμική σταθερότητα από ότι το SF<sub>6</sub>. [1] Και τα δύο αέρια όμως παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένο ρυθμό σχηματισμού ιόντων φθορίου με την αύξηση της υγρασίας, και αυτός είναι ο κυρίαρχος παράγοντας για τον καθορισμό της θερμικής και ηλεκτρικής σταθερότητάς τους. Σε κάθε περίπτωση, υπάρχουν πρακτικές δυσκολίες όσον αφορά τη μέτρηση της περιεκτικότητας σε υγρασία, καθώς διαφορετικά όργανα μέτρησης ενδέχεται να δώσουν διαφορετικά αποτελέσματα. Τα παραγόμενα παραπροϊόντα μπορούν επίσης να επηρεάσουν την ευαισθησία των οργάνων.

Σε επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα για την επίδραση του SF<sub>6</sub> σε μεταλλικές επιφάνειες σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, που προέκυψαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

#### I-1.4.5 Θερμικές ιδιότητες

Η δυνατότητα ψύξης ενός διηλεκτρικού αερίου σε μια εγκατάσταση εξαρτάται από την ειδική του θερμότητα (specific heat), τη θερμική του αγωγιμότητα (thermal conductivity) και το ιξώδες (viscosity). Η ειδική θερμότητα  $C$ , σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση, είναι το ποσό ενέργειας που απαιτείται για να αυξηθεί μοναδιαία μάζα του αερίου κατά 1 βαθμό θερμοκρασίας. Η μεταβολή αυτή μπορεί να θεωρηθεί ότι γίνεται είτε υπό σταθερή πίεση είτε με σταθερό όγκο, οπότε προκύπτουν διαφορετικές τιμές για την ειδική θερμότητα (που συμβολίζονται ως  $C_p$  και  $C_v$  αντίστοιχα). Επειδή τα αέρια έχουν εξαιρετικά χαμηλές πυκνότητες συγκρινόμενα με τα υγρά και τα στερεά, οι τιμές της ειδικής θερμότητας δεν είναι συνήθως αρκετά υψηλές ώστε να επηρεάσουν σημαντικά την ικανότητα ψύξης. [1]

Θερμική αγωγιμότητα ( $k$ ) είναι το ποσό θερμότητας που απάγεται στη μονάδα του χρόνου από μια μοναδιαία επιφάνεια του υλικού, όταν υπάρχει διαφορά ενός βαθμού θερμοκρασίας σε μοναδιαίο πάχος υλικού. Η θερμική αγωγιμότητα ενός αερίου αυξάνεται με την θερμοκρασία και την πίεση, πράγμα που σημαίνει βελτιωμένη ικανότητα απαγωγής θερμότητας. Στον **πίνακα I-1.8** αναγράφονται οι τιμές της θερμικής αγωγιμότητας επιλεγμένων διηλεκτρικών αερίων.

**Πίνακας I-1.8:** Θερμική αγωγιμότητα επιλεγμένων αέριων διηλεκτρικών (σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση). [1], [24]

Αέριο	Θερμοκρασία		cal*/(s·cm·°C) για 1 cm <sup>2</sup>
	°C	°F	
Ήλιο (He)	26,7	80	360,4·10 <sup>-6</sup>
Οξυγόνο (O <sub>2</sub> )	26,7	80	63,6·10 <sup>-6</sup>
Άζωτο (N <sub>2</sub> )	26,7	80	62,4·10 <sup>-6</sup>
Αέρας	26,7	80	62,2·10 <sup>-6</sup>
Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> )	26,7	80	39,7·10 <sup>-6</sup>
Εξαφθοροαιθάνιο (CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> )	25	77	36,5·10 <sup>-6</sup>
Εξαφθοριούχο θείο (SF <sub>6</sub> )	30	86	33,6·10 <sup>-6</sup>
Χλωροπενταφθοροαιθάνιο, Freon15 (CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl)	25	77	33,1·10 <sup>-6</sup>
Χλωροδιφθορομεθάνιο, Freon22 (CHClF <sub>2</sub> )	26,7	80	28,1·10 <sup>-6</sup>
Διγλωροδιφθορομεθάνιο, Freon12, Genetron12 (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	26,7	80	22,7·10 <sup>-6</sup>
Διοξείδιο του θείου (SO <sub>2</sub> )	0	32	15,0·10 <sup>-6</sup>

\*Μία θερμίδα (cal) είναι η ποσότητα θερμότητας που απαιτείται σε πίεση 1 atm για να αυξηθεί η θερμοκρασία 1 g νερού από 4°C σε 5°C (όπου το νερό έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα).

Η ικανότητα απαγωγής θερμότητας, εξαρτάται από το ιξώδες ενός αερίου. Ο συντελεστής ιξώδους ενός υλικού ορίζεται ως η εφαπτομενική δύναμη ανά μονάδα επιφανείας που αναπτύσσεται μεταξύ δύο οριζοντίων επιπέδων σε μοναδιαία απόσταση μεταξύ τους, ένα από τα

οποία είναι σταθερό ενώ το άλλο κινείται με μοναδιαία ταχύτητα, όταν ο χώρος ανάμεσα τους περιέχει το εξεταζόμενο υλικό. Επομένως, όσο υψηλότερος είναι ο συντελεστής ιξώδους τόσο δυσκολότερη είναι η απαγωγή θερμότητας. Ο συντελεστής ιξώδους αυξάνει με την θερμοκρασία για τα αέρια (αντίθετα μειώνεται για τα υγρά). Οι τιμές του συντελεστή ιξώδους για επιλεγμένα αέρια φαίνονται στον **πίνακα I-1.9**.

**Πίνακας I-1.9:** Συντελεστής ιξώδους επιλεγμένων αέριων διηλεκτρικών (σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση). [1], [24], [25]

Αέριο	Θερμοκρασία		Συντελεστής ιξώδους (poise)*
	°C	°F	
Διοξείδιο του θείου (SO <sub>2</sub> )	20	68	125·10 <sup>-6</sup>
Διγλωροδιφθορομεθάνιο, Freon 12, (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	25	77	130·10 <sup>-6</sup>
Χλωροδιφθορομεθάνιο, Freon 22 (CHClF <sub>2</sub> )	25	77	130·10 <sup>-6</sup>
Χλωροπενταφθοροαιθάνιο, Freon 115 (CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl)	25	77	130·10 <sup>-6</sup>
Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> )	20	68	160·10 <sup>-6</sup>
Εξαφθοριούχο θείο (SF <sub>6</sub> )	25	77	161·10 <sup>-6</sup>
Αέρας	20	68	181·10 <sup>-6</sup>
Άζωτο (N <sub>2</sub> )	20	68	184·10 <sup>-6</sup>
Ήλιο (He)	20	68	200·10 <sup>-6</sup>
Οξυγόνο (O <sub>2</sub> )	20	68	206·10 <sup>-6</sup>

\*1 poise = 1 dyn·s/cm<sup>2</sup>

#### I-1.4.6 Χαρακτηριστικές τιμές θερμοκρασίας και πίεσης

Κάθε αέριο διηλεκτρικό χαρακτηρίζεται από ορισμένες σταθερές που καθορίζουν το εύρος των δυνατών συνθηκών λειτουργίας. Τέτοιες είναι η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση, καθώς και η θερμοκρασία ζέσεως ή εξάχνωσης.

Η κρίσιμη θερμοκρασία ενός αερίου είναι η τιμή πάνω από την οποία το αέριο δεν μπορεί να υγροποιηθεί, όσο και αν αυξηθεί η πίεσή του. Η κρίσιμη πίεση είναι η ελάχιστη πίεση υπό την οποία μπορεί να υπάρξει ισορροπία φάσεων αερίου/υγρού στην κρίσιμη θερμοκρασία. Κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία, απαιτείται λιγότερη πίεση για να διατηρηθεί η ισορροπία αυτή. Οι κρίσιμες σταθερές για επιλεγμένα διηλεκτρικά αέρια παρουσιάζονται στον **πίνακα I-1.10**. Οι εκτιμώμενες πιέσεις που απαιτούνται για την υγροποίηση του SF<sub>6</sub> και του εξαφθοροαιθανίου σε διάφορες θερμοκρασίες φαίνονται στους **πίνακες I-1.11** και **I-1.12**. Η πίεση λειτουργίας για πολλά πρακτικά συστήματα SF<sub>6</sub> είναι της τάξης των 3 με 5 atm.

**Πίνακας I-1.10:** Κρίσιμες σταθερές επιλεγμένων διηλεκτρικών αερίων. [1], [24]

Αέριο	Κρίσιμη Θερμοκρασία °C (°F)	Κρίσιμη Πίεση atm
Ήλιο (He)	-268,0 (-450,4)	2,26
Άζωτο (N <sub>2</sub> )	-147,1 (-232,3)	33,5
Αέρας	-140,7 (-221,3)	32,2
Οξυγόνο (O <sub>2</sub> )	-118,4 (-202,5)	50,1
Τετραφθοράνθρακας (CF <sub>4</sub> )	-45,7 (-50,3)	37,0
Εξαφθοροαιθάνιο (CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> )	19,7 (67,5)	29,4
Χλωροτριφθορομεθάνιο (CClF <sub>3</sub> )	28,9 (84,0)	38,2
Διοξείδιο του Ανθρακα (CO <sub>2</sub> )	31,1 (88,0)	73,0
Εξαφθοριούχο Θείο (SF <sub>6</sub> )	45,6 (114,1)	37,2
Χλωροπενταφθοροαιθάνιο, Freon115 (CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl)	80,0 (176,0)	30,8
Χλωροδιφθορομεθάνιο, (CHClF <sub>2</sub> )	96,0 (204,8)	49,1
Διγλωροδιφθορομεθάνιο, (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	112,0 (233,6)	40,6
Διοξείδιο του Θείου (SO <sub>2</sub> )	157,5 (315,5)	77,9

**Πίνακας I-1.11:** Απαιτούμενη πίεση για την υγροποίηση του SF<sub>6</sub> σε επιλεγμένες θερμοκρασίες. [1], [3]

Θερμοκρασία °F (°C)	Πίεση	
	psi	atm
-83 (-63,9)	14,7	1
-40 (-40,0)	33	2,2
-20 (-28,9)	57	3,9
0 (-17,8)	90	6,1
20 (-6,7)	130	8,8
40 (4,4)	180	12,2
60 (15,6)	260	17,7
80 (26,7)	330	22,4
100 (37,8)	430	29,3
114 (45,6) κρίσιμη	546	37,2

**Πίνακας I-1.12:** Απαιτούμενη πίεση για την υγροποίηση του C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> σε επιλεγμένες θερμοκρασίες. [1], [4]

Θερμοκρασία °F (°C)	Πίεση	
	psi	atm
-40 (-40,0)	80	5,4
-20 (-28,9)	125	8,5
0 (-17,8)	175	11,9
20 (-6,7)	240	16,3
40 (4,4)	300	20,4
60 (15,6)	400	27,2
67.4 (19,7) κρίσιμη	432	29,4

Η θερμοκρασία ζέσεως (βρασμού) ή εξάχνωσης ενός αερίου διηλεκτρικού σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση πρέπει να είναι αρκετά χαμηλότερη από την ελάχιστη θερμοκρασία στην

οποία μπορεί να εκτεθεί ο εξοπλισμός που το περιέχει. Διαφορετικά, όταν το αέριο τεθεί υπό πίεση είναι πιθανόν να υγροποιηθεί. Ο **πίνακας I-1.13** περιλαμβάνει τις θερμοκρασίες ζέσεως ή εξάχνωσης επιλεγμένων αερίων. Συνήθως οι διατάξεις με μόνωση αερίου είναι σχεδιασμένες ώστε να επιτρέπουν ελάχιστη θερμοκρασία λειτουργίας  $-40^{\circ}\text{C}$  ( $-40^{\circ}\text{F}$ ) χωρίς να απαιτούνται βοηθητικά θερμαντικά στοιχεία. Θερμαντικά στοιχεία χρησιμοποιούνται στους διακόπτες ισχύος για πιέσεις άνω των 5 atm. [1]

**Πίνακας I-1.13:** Θερμοκρασίες ζέσεως ή εξάχνωσης επιλεγμένων αερίων (σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση). [1], [24]

Αέριο	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{F}$
Ήλιο (He)	-269,8	-453,8
Άζωτο ( $\text{N}_2$ )	-195,8	-320,4
Οξυγόνο ( $\text{O}_2$ )	-183,0	-297,4
Τετραφθοράνθρακας ( $\text{CF}_4$ )	-128,0	-198,4
Χλωροτριφθορομεθάνιο ( $\text{CClF}_3$ )	-81,4	-114,5
Διοξείδιο του άνθρακα (εξάχνωση) ( $\text{CO}_2$ )	-78,5	-109,3
Εξαφθοροαιθάνιο ( $\text{CF}_3\text{CF}_3$ )	-78,2	-108,8
Εξαφθοριούχο θείο (εξάχνωση) ( $\text{SF}_6$ )	-63,9	-83,0
Χλωροδιφθορομεθάνιο, ( $\text{CHClF}_2$ )	-40,75	-41,35
Χλωροπενταφθοροαιθάνιο, ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ )	-38,7	-37,7
Διχλωροδιφθορομεθάνιο, ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )	-29,8	-21,6
Διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ )	-10,0	+14,0

#### I-1.4.7 Διηλεκτρικές ιδιότητες

Η σχετική διηλεκτρική σταθερά όλων των διηλεκτρικών αερίων θεωρείται γενικά ότι ταυτίζεται με του κενού (1,0), αν στην πραγματικότητα οι τιμές της είναι ελαφρώς υψηλότερες. Η διηλεκτρική σταθερά του  $\text{SF}_6$ , για παράδειγμα, αναφέρεται ως 1,002, ενώ για το άζωτο και τον τετραφθοράνθρακα ως 1,0006. [1], [2]

Η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  όλων των διηλεκτρικών αερίων είναι εξαιρετικά χαμηλή, καθώς η αγωγιμότητα (με την εξαίρεση των περιπτώσεων διάσπασης) είναι πρακτικά αμελητέα.

#### I-1.4.8 Συμβατότητα

Η συμβατότητα μεταξύ των εξαρτημάτων και υλικών σε μια ηλεκτρική εγκατάσταση έχει μεγάλη σημασία για την απόδοση και τη διάρκεια ζωής του συστήματος. Εξίσου σημαντικός παράγοντας είναι η καθαρότητα του συστήματος από την υγρασία και τις ανεπιθύμητες προσμίξεις. Για το λόγο αυτό, τα χαρακτηριστικά απόδοσης του κάθε εξαρτήματος ξεχωριστά δεν προβλέπουν πάντα με ακρίβεια τη συμπεριφορά της συνολικής εγκατάστασης σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Επομένως, οι κατασκευαστές οφείλουν να εξασφαλίζουν



έναν υψηλό βαθμό συμβατότητας μεταξύ των εξαρτημάτων, καθώς επίσης και τη δυνατότητα συναρμολόγησης του εξοπλισμού χωρίς την εισαγωγή υγρασίας και άλλων ξένων σωμάτων, πριν καθορίσουν τις τελικές προδιαγραφές. Αυτό συνήθως δεν αποτελεί πρόβλημα για το καθαρό SF<sub>6</sub>, καθώς το αέριο είναι χημικά αδρανές σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας. Προβλήματα συμβατότητας ανακύπτουν μόνον όταν το αέριο διασπάται λόγω ηλεκτρικών εκκενώσεων σε ενεργά παραπροϊόντα όπως το υδροφθόριο και το ελεύθερο φθόριο. Για το λόγο αυτό τα υλικά που περιέχουν πυρίτιο (που προσβάλλεται από το HF προς σχηματισμό SiH<sub>4</sub>) δεν χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές διακοπών ισχύος με SF<sub>6</sub>. [2]

#### I-1.4.9 Διαθεσιμότητα και κόστος

Το SF<sub>6</sub>, οι αλογονούχοι υδρογονάνθρακες και το άζωτο, τα πλέον διαδεδομένα διηλεκτρικά αέρια, είναι άμεσα διαθέσιμα από τουλάχιστον δύο πηγές το καθένα. Αν και η τιμή του SF<sub>6</sub> είναι υψηλή συγκρινόμενη με των περισσότερων αέριων διηλεκτρικών, η συνεισφορά του στο συνολικό κόστος του εξοπλισμού είναι 10% ή λιγότερο. Επομένως κυριαρχεί τεχνολογικά και μέχρι σήμερα παραμένει αξεπέραστο για τις περισσότερες εφαρμογές.

### **I-1.5 Το παρόν και το μέλλον των αερίων διηλεκτρικών**

#### I-1.5.1 Τα πλεονεκτήματα του SF<sub>6</sub>

Οι βασικές ιδιότητες του SF<sub>6</sub>, που το καθιστούν εξέχον αέριο διηλεκτρικό, μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα:

- Εμποδίζει την έκλυση άνθρακα (carbonization).
- Διαθέτει μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας.
- Έχει τις καλύτερες επιτεύξιμες ιδιότητες σβέσης τόξου.
- Έχει εξαιρετικές διηλεκτρικές ιδιότητες.
- Είναι μη τοξικό και απλό στον χειρισμό.
- Είναι χημικά αδρανές.
- Έχει καλές ιδιότητες απαγωγής θερμότητας.
- Είναι ισχυρά ηλεκτραρνητικό.

Στους προηγούμενους πίνακες φαίνονται οι ιδιότητες του SF<sub>6</sub> συγκριτικά με άλλα αέρια. Στο επόμενο κεφάλαιο θα παρουσιαστούν συγκεντρωτικά οι ιδιότητες του SF<sub>6</sub>, του κυριότερου αερίου διηλεκτρικού.

### I-1.5.2 Χρήσεις στην ηλεκτρική και ηλεκτρονική βιομηχανία – προοπτικές

Η βασική εφαρμογή του εξαφθοριούχου θείου είναι στις εγκαταστάσεις διακοπών ισχύος με μόνωση αερίου (Gas Insulated Switchgear – GIS). Αυτές οι διατάξεις χρησιμοποιούνται για τη διακοπή του ρεύματος σε εξοπλισμό υψηλής τάσης. Διακόπτες ισχύος για λειτουργία στα 765 kV και για ρεύματα έως και 3000 A είναι ήδη σε λειτουργία. Καθώς ακόμα μεγαλύτερες τάσεις αρχίζουν να χρησιμοποιούνται, τα πλεονεκτήματα του SF<sub>6</sub> καθίστανται πιο σημαντικά. Για τάσεις άνω των 132 kV, συχνά αντικαθίστανται οι υπάρχοντες διακόπτες ισχύος, ελαίου και αέρα, με διακόπτες τύπου φουσητήρα (puffer), που χρησιμοποιούν SF<sub>6</sub>. Συνήθως αυτό το είδος διακοπών περιλαμβάνει τρεις κυλινδρικές υπομονάδες αλουμινίου, που για τη σβέση τόξου χρησιμοποιούν SF<sub>6</sub> σε πίεση 75 psig (pounds per square inch gauge, δηλαδή με σημείο αναφοράς την ατμοσφαιρική πίεση). Μέσα σε κάθε υπομονάδα τοποθετείται ένας σωλήνας αποτελούμενος από νηματοειδείς εποξειδικές περιελίξεις. Ένας μηχανισμός που λειτουργεί υδραυλικά ή με ελατήριο ανοίγει και κλείνει τις επαφές του διακόπτη και συμπιέζει το ελατήριο που παρέχει την ενέργεια για το ταχύ άνοιγμα του διακόπτη. Κατά το άνοιγμα του διακόπτη, οι επαφές αποχωρίζονται και το συμπιεσμένο αέριο ρέει κατά μήκος του τόξου ισχύος που δημιουργείται, ψύχοντας τις ρίζες του, μέχρι να μηδενισθεί το ρεύμα (διακοπή - interruption).

Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για τους υποσταθμούς μικρού μεγέθους (minisubstations), οι οποίοι λειτουργούν κυρίως στην Ευρώπη και στην Ιαπωνία. Στην Ελλάδα λειτουργούν (από τα τέλη της δεκαετίας του 1970) 8 τέτοιοι υποσταθμοί σε περιοχές της Αθήνας και Θεσσαλονίκης. Ο αριθμός αυτός πρόσφατα (2004) αυξήθηκε σημαντικά, προκειμένου να καλυφθεί η ζήτηση ενέργειας στην περιοχή της Αττικής. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιεί SF<sub>6</sub> (π.χ. διακόπτες ισχύος, μετασχηματιστές, γραμμές μεταφοράς, διακόπτες φορτίου) μπορεί να είναι πολύ πιο συμπαγής από τον αντίστοιχο με μόνωση αέρα, παρουσιάζοντας σημαντικά πλεονεκτήματα. Αφενός απαιτείται πολύ μικρότερη έκταση γης, πράγμα σημαντικό σε πυκνοκατοικημένες ή βιομηχανικές περιοχές. Αφετέρου, σε αντίθεση με τους συμβατικούς υπαίθριους υποσταθμούς που παρουσιάζουν τόσο προβλήματα υγιεινής και αξιοπιστίας όσο και μειωμένη αισθητική, οι υποσταθμοί μικρού μεγέθους μπορούν να τοποθετηθούν μέσα σε κτίρια, ώστε να προφυλάσσονται από τον καιρό, τους ρύπους και τους βανδαλισμούς.

Το SF<sub>6</sub> αποτελεί επίσης αέριο μονωτικό για γραμμές μεταφοράς ενέργειας σε υψηλές τάσεις έως και 765 kV για υπέργεια, υπόγεια και υποθαλάσσια τοποθέτηση, σε σημεία (π.χ. πυκνοκατοικημένες περιοχές) όπου μπορεί να δικαιολογηθεί το απαιτούμενο υψηλό κόστος. Αυτές οι γραμμές μπορούν να τοποθετηθούν πολύ κοντά μεταξύ τους, απαιτώντας μόλις το 1/10

– 1/20 του χώρου που απαιτούν οι συμβατικές υπερυψωμένες γραμμές με μόνωση αέρα, μειώνοντας ταυτόχρονα την οπτική ρύπανση και τα ηλεκτρομαγνητικά πεδία.

Όσον αφορά άλλους βιομηχανικούς τομείς, σχέδια μικρού μεγέθους πυκνωτών που θα χρησιμοποιούν SF<sub>6</sub> είναι υπό έρευνα, ενώ μία νέα εφαρμογή για το SF<sub>6</sub> ενδέχεται να είναι τα συστήματα μεταφοράς υψηλής συνεχούς τάσης. Πρόσφατα έχουν δοκιμαστεί μετασχηματιστές με υπεραγωγή ελίγματα και SF<sub>6</sub> ως αέριο μονωτικό.

Πέρα από τις ενεργειακές, υπάρχουν και οι τηλεπικοινωνιακές χρήσεις του SF<sub>6</sub>. Κυματοδηγοί που περιέχουν SF<sub>6</sub> μπορούν να μεταφέρουν 7 ως 10 φορές περισσότερη μικροκυματική ισχύ από αυτούς που περιέχουν αέρα ή άζωτο στην ίδια πίεση, ή την ίδια ισχύ όπως με αέρα ή άζωτο αλλά σε χαμηλότερη πίεση. Ομοίως, οι επιδόσεις του επιταχυντή Van de Graaf και του γραμμικού επιταχυντή μπορούν να βελτιωθούν με την χρήση του SF<sub>6</sub>. Ο περιορισμός των μερικών εκκενώσεων και η ικανότητα σβέσης τόξου είναι επίσης σημαντικοί παράγοντες σε αυτές τις εφαρμογές. Το SF<sub>6</sub> χρησιμοποιείται ακόμη για να απομονώσει τμήματα πομπών σε μεγάλες, εγκαταστάσεις ραντάρ υψηλής ισχύος όπως είναι τα AWACS.

Το άζωτο χρησιμοποιείται κυρίως σε μετασχηματιστές κλειστού τύπου με υγρά μονωτικά μέσα (π.χ. ορυκτέλαια, ημισυνθετικά έλαια, εστέρες και φυτικά έλαια), για να αποφευχθεί η οξείδωση των ελαίων.

### I-1.5.3 Αέρια μείγματα

Εξαιτίας του σχετικά μεγάλου κόστους του SF<sub>6</sub>, του υψηλότερου από το επιθυμητό σημείου ζέσεως, της ευαισθησίας στις επιφανειακές ατέλειες των ηλεκτροδίων, και κυρίως λόγω των αποδεδειγμένων πλέον επιπτώσεων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, έχει ξεκινήσει μια συνεχής έρευνα για διηλεκτρικά αέρια που μπορούν να αποτελέσουν ικανοποιητικές εναλλακτικές λύσεις. Καθώς κανένα αέριο από μόνο του δεν εμφανίζεται επαρκές να το αντικαταστήσει, η έμφαση δίνεται στα αέρια μείγματα. [26], [27]

Το SF<sub>6</sub> υγροποιείται πιο εύκολα από το άζωτο, επομένως η παρασκευή μειγμάτων αυτών των δύο αερίων σε σωστές αναλογίες απαιτεί ιδιαίτερη φροντίδα. Άλλα αέρια που μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε μείγματα με SF<sub>6</sub> είναι οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες, ο αέρας και το διοξείδιο του άνθρακα. Οι τιμές της αντοχής διάσπασης ορισμένων αερίων μειγμάτων φαίνονται στον **πίνακα I-1.14**.

Οι μετρήσεις του πίνακα πραγματοποιήθηκαν σε ομογενές πεδίο χρησιμοποιώντας μια σφαίρα αλουμινίου ακτίνας 49 mm και ένα επίπεδο κυκλικό ηλεκτρόδιο υψηλής τάσης διαμέτρου 26 mm. Το διάκενο είναι 5 mm, η πίεση 1,5 atm και προηγείται διέγερση του αερίου με υπεριώδη ακτινοβολία.

**Πίνακας I-1.14:** Μέση αντοχή διάσπασης επιλεγμένων αέριων διηλεκτρικών και δυαδικών μειγμάτων των αερίων με SF<sub>6</sub> (SF<sub>6</sub> = 100). [1]

ΑΕΡΙΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΧΩΡΙΣ ΑΝΑΜΕΙΞΗ	ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΜΕΙΓΜΑ ΜΕ SF <sub>6</sub>		
			75	50	25
Χλωροπενταφθοροαιθάνιο	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl	114	111	108	104
Διοξείδιο του θείου	SO <sub>2</sub>	102	111	116	108
Διχλωροδιφθορομεθάνιο	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	100	108	107	106
Εξαφθοροαιθάνιο	CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	81	88	90	95
Χλωροτριφθορομεθάνιο	CClF <sub>3</sub>	58	78	88	95
Χλωροδιφθορομεθάνιο	CHClF <sub>2</sub>	43	84	92	97
Τετραφθοράνθρακας	CF <sub>4</sub>	42	63	78	89
Αέρας	N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	37	78	85	94
Άζωτο	N <sub>2</sub>	37	77	88	95
Διοξείδιο του άνθρακα	CO <sub>2</sub>	32	65	80	91

Η αξιολόγηση των αερίων μειγμάτων συνεχίζεται με σκοπό τον καθορισμό ενός μείγματος τεχνολογικά αποδεκτού, φιλικού προς το περιβάλλον και πιο οικονομικού από το καθαρό SF<sub>6</sub>. Για παράδειγμα, το μείγμα 80% SF<sub>6</sub> – 20% N<sub>2</sub> έχει σχεδόν την ίδια αντοχή διάσπασης με το καθαρό SF<sub>6</sub> χάρη στα φαινόμενα συνέργειας. Υπάρχει επίσης ενδιαφέρον στα τριαδικά μείγματα που αποτελούνται από 40%-60% άζωτο, 20%-30% SF<sub>6</sub>, και όσο το δυνατόν περισσότερο αέριο αλογονάνθρακα, ώστε να μην προκαλείται συμπύκνωση στις πιέσεις λειτουργίας για χαμηλές θερμοκρασίες και να μην παράγεται άνθρακας υπό συνθήκες εκδήλωσης ηλεκτρικού τόξου. Ένα τέτοιο μείγμα, αν είναι τεχνολογικά αποδεκτό για την βιομηχανία, θα μείωνε σημαντικά το κόστος του αερίου έναντι του SF<sub>6</sub>. Για παράδειγμα, μείγμα 50% N<sub>2</sub>, 40% SF<sub>6</sub> και 10% CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> έχει το 85% της διηλεκτρικής αντοχής του καθαρού SF<sub>6</sub> αλλά μόνο το 40% του κόστους. Όμως, όπως παρατηρήθηκε και πριν, το κόστος του αερίου συνιστά ένα μικρό κλάσμα του κόστους του μονωτικού εξοπλισμού, ενώ ταυτόχρονα η χρήση των χλωροφθορανθράκων υπόκειται σε αυστηρούς περιορισμούς εξαιτίας της επίδρασης που έχουν στο στρώμα του όζοντος της ανώτερης ατμόσφαιρας.

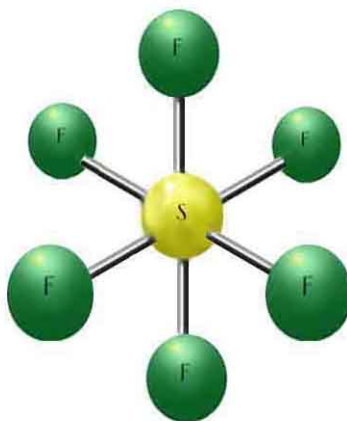
#### I-1.5.4 Τάσεις της αγοράς

Το SF<sub>6</sub> πιθανότατα θα εξακολουθήσει να είναι το κυρίαρχο αέριο διηλεκτρικό για τα αμέσως επόμενα έτη. Πλέον έχουν τεθεί περιορισμοί όσον αφορά τη διαχείρισή του, ενώ τα νέα συστήματα δεν πρέπει να επιτρέπουν τη διαρροή αερίου προς το περιβάλλον. Όταν αυτό είναι δυνατό, το χρησιμοποιημένο αέριο θα αναγεννάται επί τόπου στις εγκαταστάσεις GIS, ενώ οι γηρασμένες και ακατάλληλες ποσότητες πρέπει να συλλέγονται για θερμική καταστροφή παρουσία καταλυτών. [2], [27]-[29]

## Κεφάλαιο I-2: Εξαφθοριούχο Θείο (SF<sub>6</sub>) - ιδιότητες και εφαρμογές

### I-2.1 Γενικά

Το εξαφθοριούχο θείο είναι ένα ανθρωπογενές αέριο, που κατασκευάστηκε εργαστηριακά το 1900 από τους Γάλλους H. Moissan και P. Lebeau. [30], [31] Η βιομηχανική παραγωγή και χρήση του ξεκίνησε μετά το 1950. Είναι μη τοξικό, αδρανές, μονωτικό και ψυκτικό αέριο υψηλής διηλεκτρικής αντοχής και θερμικής σταθερότητας. Είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για εφαρμογές διακοπών ισχύος Υψηλής και Μέσης τάσης καθώς και για καλώδια, μετασχηματιστές, μετατροπείς ενέργειας (transducers), επιταχυντές σωματιδίων, εξοπλισμό ακτίνων X και εφαρμογές Υπέρ-Υψηλών Συχνοτήτων (Ultra High Frequency, UHF). [2]



**Σχήμα I-2.1:** Απεικόνιση του μορίου του SF<sub>6</sub>, με τα έξι άτομα φθορίου συμμετρικά τοποθετημένα ως προς το κεντρικό άτομο θείου.

Η κατασκευή νέου εξοπλισμού, μεγαλύτερων δυνατοτήτων και βελτιωμένης απόδοσης κατέστη δυνατή λόγω των εξαιρετών ηλεκτρικών, θερμικών και χημικών ιδιοτήτων του SF<sub>6</sub>. Η χρήση του εξαφθοριούχου θείου καταλήγει συνήθως σε αξιοσημείωτη εξοικονόμηση χώρου και βάρους και επιπροσθέτως βελτιώνει τη λειτουργική ασφάλεια του εξοπλισμού.

Παράλληλα με τη χρήση του ως ηλεκτρομονωτικό υλικό, που περιγράφεται αναλυτικότερα στην επόμενη παράγραφο, το SF<sub>6</sub> παρουσιάζει ποικιλία άλλων εφαρμογών. Η χαμηλή ταχύτητα διάδοσης του ήχου είναι ένα στοιχείο που καθιστά το εξαφθοριούχο θείο εξαιρετικό υλικό για την πλήρωση μονωτικών υάλινων δομικών μονάδων. Τα αέρια μείγματα του SF<sub>6</sub> βελτιώνουν σημαντικά την απορρόφηση του ήχου. Με αυτόν τον τρόπο συνεισφέρουν στην διατήρηση της ενέργειας και εξυπηρετούν βιοτικές ανάγκες βελτιώνοντας τις συνθήκες ζωής.

Σε μεταλλουργικές – βιομηχανικές εφαρμογές, το μαγνήσιο και τα κράματά του πρέπει να προφυλάσσονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας κατά την διάρκεια της χύτευσης λόγω της υψηλής τους αντιδραστικότητας. Αυτό επιτυγχάνεται προσθέτοντας μικρές ποσότητες εξαφθοριούχου θείου στην ατμόσφαιρα που υπέρκειται του τήγματος, οι οποίες παρέχουν το απαραίτητο προστατευτικό στρώμα, διατηρώντας το κόστος της μεθόδου σε χαμηλά επίπεδα. [32], [33]

Μια επιπλέον περιοχή εφαρμογών είναι ο καθαρισμός των τηγμάτων αλουμινίου. Η εισαγωγή μείγματος SF<sub>6</sub> και αδρανών αερίων στο υγρό αλουμίνιο μειώνει αισθητά την περιεκτικότητα του σε υδρογόνο, απομακρύνοντας ταυτόχρονα τα οξειδία και τις στερεές προσμίξεις.

Η παρουσία εξαφθοριούχου θείου ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να ταυτοποιηθεί από ανιχνευτές διαρροής αλογόνου. Το SF<sub>6</sub> είναι επομένως χρήσιμο ως πρόσθετο σε άλλα αέρια για λόγους ανίχνευσης διαρροών. [34] Τέλος, το SF<sub>6</sub> είναι ευρέως διαδεδομένο στην ιατρική τεχνολογία σε εφαρμογές όπως η υπερηχογραφία, η οφθαλμολογία, η πνευμονοεκτομή και η θεραπεία των ασθενειών του μέσου ωτός. [35]

## I-2.2 Ηλεκτρομονωτικές εφαρμογές του SF<sub>6</sub>

Η χρήση του SF<sub>6</sub> ως μονωτικού υλικού παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- *Υψηλή διηλεκτρική αντοχή σε χαμηλό κόστος*

Το εξαφθοριούχο θείο υπό συνθήκες συμπίεσης μπορεί να επιδείξει την ίδια διηλεκτρική αντοχή με τα υγρά μονωτικά έλαια. Εντούτοις, το κόστος του SF<sub>6</sub> ανά μονάδα όγκου είναι μόνο ένα κλάσμα αυτού των υγρών διηλεκτρικών.

- *Ικανότητα αναγέννησης*

Μετά από κάθε ηλεκτρική διάσπαση το SF<sub>6</sub> ανασυντίθεται και ανακτά την αρχική του αντοχή αυθόρμητα. Είναι δυνατόν μάλιστα η υψηλή θερμοκρασία που αναπτύσσει το τόξο ισχύος να οδηγήσει σε διάσπαση ορισμένων προϋπαρχόντων παραπροϊόντων και την ακόλουθη επανασύνθεση του SF<sub>6</sub>, με αποτέλεσμα ακόμη και ελαφριά αύξηση της διηλεκτρικής αντοχής. [2]

- *Μικρή αύξηση πίεσης σε περίπτωση διάσπασης*

Λόγω του πολύ χαμηλού αδιαβατικού συντελεστή του SF<sub>6</sub>, η αύξηση της πίεσης ως αποτέλεσμα της θερμικής διαστολής που ακολουθεί την ηλεκτρική διάσπαση είναι πολύ

μικρότερη από αυτή των άλλων αερίων και σημαντικά μικρότερη από αυτή των υγρών διηλεκτρικών.

### I-2.2.1 Διακόπτες και υποσταθμοί Υψηλής Τάσης

Η κυριότερη ίσως εφαρμογή του εξαφθοριούχου θείου είναι η σβέση ηλεκτρικών τόξων σε διακόπτες ισχύος, που αποτελούν βασικό τμήμα των υποσταθμών κλειστού και ανοικτού χώρου. [36]- [39]

Οι άριστες μονωτικές ιδιότητες του εξαφθοριούχου θείου και η εξαιρετική ικανότητα σβέσης ηλεκτρικού τόξου επέτρεψαν την κατασκευή διακοπών ισχύος νέου τύπου, τους ονομαζόμενους διακόπτες με μόνωση αερίου (Gas Insulated Switchgear, GIS). Αυτοί διαθέτουν αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά όπως συμπαγή σχεδιασμό που συνεπάγεται εξοικονόμηση χώρου, χαμηλό επίπεδο θορύβου, προστασία έναντι επαφών με το ανθρώπινο σώμα, διασφάλιση καθαρότητας με τον αποκλεισμό της εισαγωγής ξένων σωμάτων ή αερίων μέσω του μεταλλικού καλύμματος, και τέλος σημαντική μείωση του κινδύνου πυρκαγιάς.

Οι υποσταθμοί εσωτερικού χώρου που χρησιμοποιούν το εξαφθοριούχο θείο ως μονωτικό υλικό έχουν μεγάλη ζήτηση όπου απαιτείται συμπαγής σχεδιασμός λόγω του περιορισμένου διαθέσιμου χώρου. Αυτοί οι υποσταθμοί καταλαμβάνουν μόνο το 10-15% του απαιτούμενου χώρου σε σύγκριση με τις συμβατικές μονάδες. Επομένως, μπορούν να τοποθετηθούν σε κέντρα διανομής πυκνοκατοικημένων περιοχών, όπου το κόστος των οικοπέδων είναι απαγορευτικό για τη χρήση παραδοσιακών μεθόδων.

Οι υποσταθμοί εξωτερικού χώρου με εξαφθοριούχο θείο μπορούν να εγκατασταθούν σε περιοχές όπως η έρημος και τα παράλια, χάρη στο γεγονός ότι δεν είναι ευάλωτοι στο μολυσμένο αέρα.



**Σχήμα I-2.2:** Υποσταθμοί GIS Υψηλής Τάσης. Αριστερά: υποσταθμός κλειστού χώρου 550kV (Γερμανία), δεξιά: υποσταθμός ανοικτού χώρου 500kV (Γαλλία). [2]

### I-2.2.2 Διακόπτες Μέσης Τάσης

Τα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας του SF<sub>6</sub>, και συγκεκριμένα η εξαιρετική ικανότητα σβέσης τόξου, χρησιμοποιούνται επίσης σε διακόπτες ισχύος Μέσης Τάσης για το εύρος των 10 έως 40 kV. [2] Αντικαθιστούν τους συμβατικούς διακόπτες ισχύος ελαίου ικανοποιώντας τις απαιτήσεις τόσο σε περιπτώσεις βραχυκυκλώματος όσο και σε επαναλαμβανόμενο άνοιγμα και κλείσιμο υπό φορτίο.

Όπως και οι διακόπτες ισχύος υψηλής τάσης, απαιτούν ελάχιστη συντήρηση και είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι για εγκαταστάσεις και τοποθεσίες όπου δεν είναι επιθυμητό να χρησιμοποιηθεί εξοπλισμός ελαίου.

### I-2.2.3 Γραμμές μεταφοράς με μόνωση αερίου (GIL)

Οι γραμμές μεταφοράς με μόνωση αερίου (Gas Insulated Transmission Lines, GIL ή GITL) είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για την μεταφορά υψηλής ισχύος σε πυκνοδομημένες βιομηχανικές περιοχές. Γραμμές που χρησιμοποιούν ως μονωτικό μέσο το καθαρό SF<sub>6</sub> λειτουργούν με ασφάλεια και αξιοπιστία σε διάφορα μέρη του κόσμου για πάνω από 20 χρόνια. Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι η υψηλή ικανότητα μεταφοράς ισχύος σε σύγκριση με τα συμβατικά καλώδια. Οι γραμμές GIL διακρίνονται συνήθως σε καλώδια Υψηλής Τάσης και σωληνοειδείς (tubular) γραμμές μεταφοράς, ενώ μπορεί να είναι είτε θαμμένες στο έδαφος είτε τοποθετημένες σε σήραγγες. Είναι μια πρόσφορη εναλλακτική προσέγγιση για την παροχή και μεταφορά ενέργειας σε περιοχές όπου είναι ανέφικτο να τοποθετηθεί επαρκής αριθμός υπέργειων γραμμών μεταφοράς. [2], [40]



**Σχήμα I-2.3:** GIL που περιέχουν μείγμα SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>, εντός σήραγγας (Γερμανία). [2]

Οι σωληνοειδείς γραμμές μεταφοράς χρησιμοποιούνται επίσης για τη σύνδεση σταθμών ισχύος με μετασχηματιστές ή υποσταθμούς, όπως στην περίπτωση υπόγειων σταθμών ισχύος. Οι σωληνοειδείς γραμμές κατάλληλου μεγέθους που χρησιμοποιούν ως μονωτικό υλικό το



SF<sub>6</sub> επιτρέπουν τη διέλευση ασυνήθιστα υψηλών τιμών ηλεκτρικού ρεύματος. Σε σύγκριση με τους συμβατικούς τύπους καλωδίων, παρουσιάζουν χαμηλές τιμές για το ρεύμα φόρτισης και τις διηλεκτρικές απώλειες.

Για μεγάλες αποστάσεις σε πολλές περιπτώσεις αντικαθίσταται το καθαρό SF<sub>6</sub> με τα πιο οικονομικά μείγματα SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>. Άλλωστε, οι ιδιότητες σβέσης τόξου του SF<sub>6</sub> δεν επηρεάζουν σημαντικά αυτές τις εφαρμογές. Σήμερα, η τεχνολογία των γραμμών GIL έχει βελτιστοποιηθεί ως προς τη σύσταση των αερίων μειγμάτων, την πίεση του αερίου και τις διαστάσεις των γραμμών και καθίσταται ανταγωνιστική για μεγάλο εύρος εφαρμογών.



**Σχήμα I-2.4:** Ηλεκτρικός εξοπλισμός με μόνωση SF<sub>6</sub>. Αριστερά: μετασχηματιστής 23-107 kV (Ιαπωνία), δεξιά: καλώδια YT σε εργοστάσιο πυρηνικής σύντηξης (Γερμανία). [2]

Στα συστήματα μεταφοράς υπερυψηλών συχνοτήτων (UHF), η απόδοση αυξάνει τουλάχιστον κατά 10 φορές μέσω της χρήσης σωληνοειδών γραμμών με SF<sub>6</sub>. Ένα πλεονέκτημα από κατασκευαστική άποψη είναι η δυνατότητα κατασκευής σταθμών μετάδοσης σημάτων UHF με υψηλή απόδοση σε εξαιρετικά μικρές διαστάσεις. [2], [41]

#### I-2.2.4 Μετασχηματιστές

Λόγω της αυξημένης ικανότητας απαγωγής θερμότητας, της μη αναφλεξιμότητας και της μη τοξικότητας, το SF<sub>6</sub> χρησιμοποιείται στην κατασκευή μετασχηματιστών. [2], [37] Η μεγάλη ασφάλεια λειτουργίας καθιστά τους μετασχηματιστές αερίου SF<sub>6</sub> κατάλληλους για σημαντικό εύρος εφαρμογών, π.χ. από ορυχεία έως πολυκαταστήματα. Το σχετικά μικρό τους

βάρος, ο συμπαγής σχεδιασμός και τα χαμηλά επίπεδα θορύβου είναι αποφασιστικά πλεονεκτήματα.

#### I-2.2.5 Άλλες εφαρμογές Υψηλής Τάσης

Το εξαφθοριούχο θείο χρησιμοποιείται ως ηλεκτρική μόνωση για γεννήτριες υψηλών τιμών τάσης σε επιταχυντικές εγκαταστάσεις σωματιδίων, όπως είναι οι επιταχυντές Van de Graaf, οι επιταχυντές ηλεκτρονίων τύπου βήτατρον, οι διατάξεις παραγωγής νετρονίων και άλλες εγκαταστάσεις που βρίσκονται σε ερευνητικά ιδρύματα, νοσοκομεία και βιομηχανίες.

Χάρη στην υψηλή διηλεκτρική αντοχή του αερίου, μπορούν να κατασκευαστούν δοχεία αερίου υπό πίεση με μικρό βάρος και όγκο. Η χρήση του SF<sub>6</sub> σε παλιότερες μονάδες, όπου προηγουμένως χρησιμοποιούνταν μείγματα αέρα και CO<sub>2</sub>, οδήγησε σε σημαντική αύξηση της απόδοσης.

Το SF<sub>6</sub> επιτελεί παρόμοιο ρόλο και σε σταθεροποιητές τάσης για ηλεκτρονικά μικροσκόπια και εξοπλισμό ακτίνων X, που χρησιμοποιούνται στον έλεγχο παραγωγής και το μη καταστροφικό έλεγχο ποιότητας των υλικών.

Τέλος, το SF<sub>6</sub> χρησιμοποιείται σε πηγές ισχύος, μετασχηματιστές οργάνων, πυκνωτές αερίου υπό πίεση και μηχανισμούς προστασίας από υπερτάσεις (surge arresters). [2]

### **I-2.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες**

#### I-2.3.1 Ηλεκτραρνητικότητα

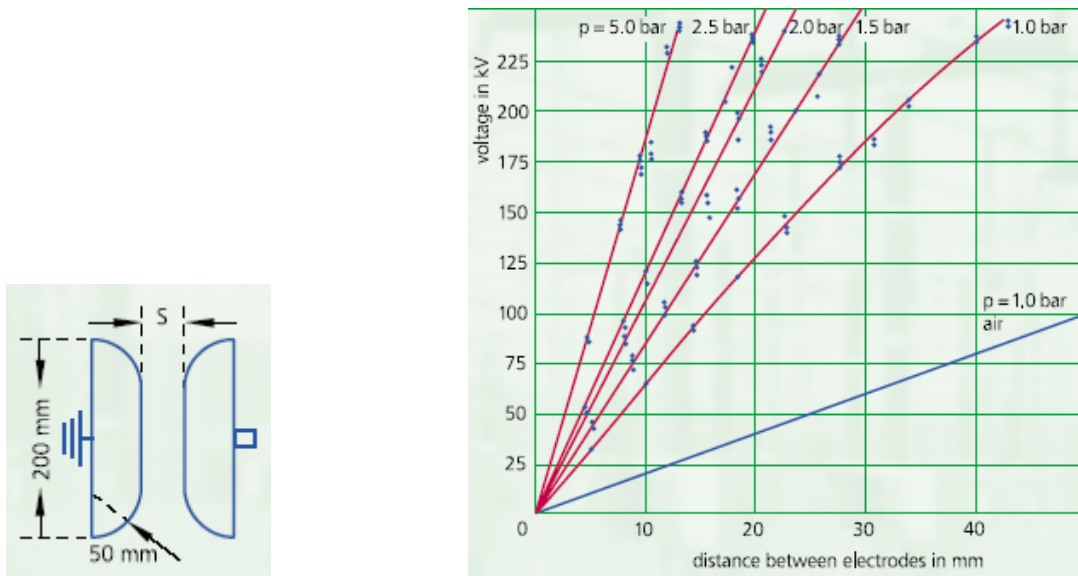
Οι άριστες μονωτικές ικανότητες του εξαφθοριούχου θείου αποδίδονται στην ισχυρή ηλεκτραρνητικότητα του μορίου του, η οποία βασίζεται κυρίως σε δύο μηχανισμούς. Ο πρώτος έγκειται στη δέσμευση ηλεκτρονίου από το μόριο του αερίου σε συνθήκες συντονισμού (resonance capture), με αποτέλεσμα τη μετατροπή του σε ανιόν όπως στην εξίσωση (1). Ο δεύτερος είναι η ανασύνδεση ηλεκτρονίου με ταυτόχρονη διάσπαση του μορίου (dissociative attachment), σύμφωνα με την εξίσωση (2):



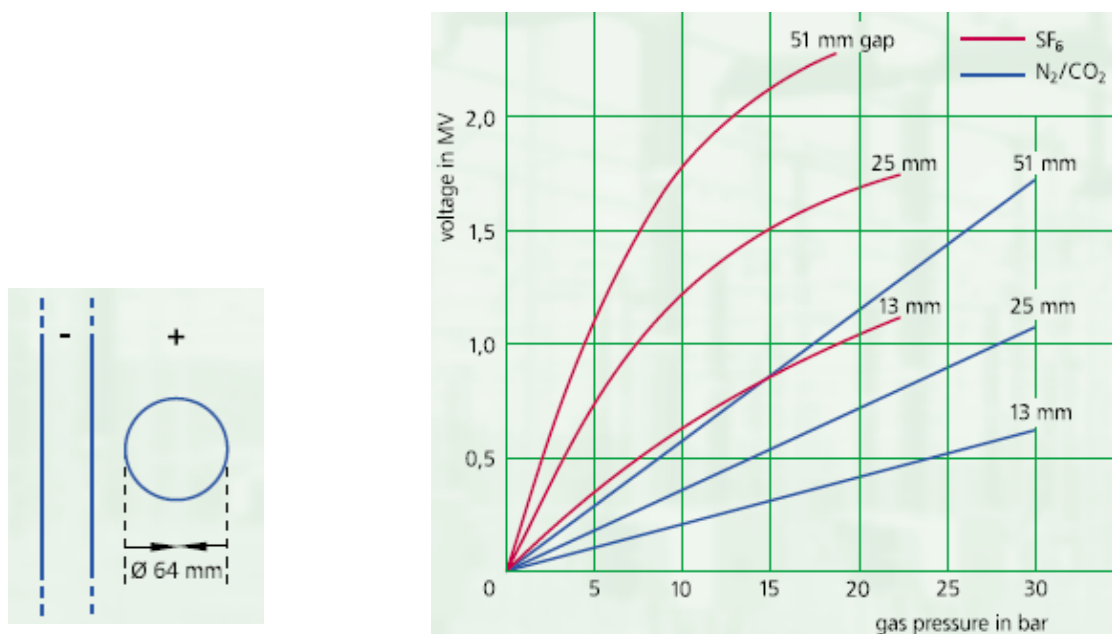
Η δυνατότητα σχηματισμού σταθερού αρνητικού ιόντος SF<sub>6</sub><sup>-</sup> σημαίνει ότι το μόριο έχει θετική ηλεκτροσυγγένεια (electron affinity). Η ακριβής τιμή της είναι δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια, όμως θεωρείται ότι είναι περίπου 1,06eV. [2], [6], [9], [42], [43]

### I-2.3.2 Διηλεκτρική αντοχή

Λόγω της ισχυρής ηλεκτραρνητικότητας, η τάση διάσπασης αερίου SF<sub>6</sub> υπό πίεση 1 bar σε ομογενές εναλλασσόμενο πεδίο συχνότητας 50 Hz είναι 2,5-3 φορές υψηλότερη από την αντίστοιχη τιμή του αέρα ή του αζώτου (σχήμα I-2.5). Το σχήμα I-2.6 δείχνει τη μεταβολή της τάσης διάσπασης συναρτήσει της πίεσης εντός ανομοιογενούς πεδίου σε σύγκριση με μείγματα N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

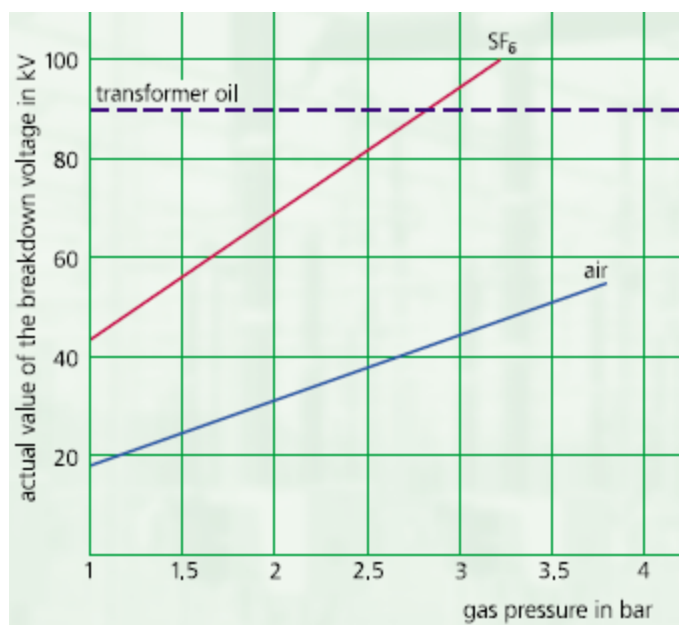
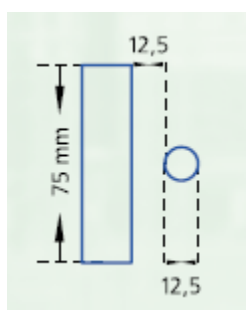


Σχήμα I-2.5: Τάση διάσπασης του SF<sub>6</sub> σε ομογενές εναλλασσόμενο πεδίο συχνότητας 50 Hz συναρτήσει της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων για διάφορες τιμές της πίεσης του αερίου, και σύγκριση με αέρα σε ατμοσφαιρική πίεση. [2], [44]



Σχήμα I-2.6: Σχέση της τάσης διάσπασης με την πίεση του αερίου. Συγκριτικές καμπύλες για SF<sub>6</sub> και μείγμα N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. [2], [45]

Η διηλεκτρική αντοχή του αέρα αυξάνεται σημαντικά με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων SF<sub>6</sub>. Αντιθέτως, ο αέρας έχει πολύ περιορισμένη επίδραση στη διηλεκτρική αντοχή του εξαφθοριούχου θείου. Η προσθήκη αέρα 10% κατ' όγκο (κ.ό.) μειώνει την τάση διάσπασης του SF<sub>6</sub> μόλις κατά 3%, ενώ η προσθήκη 30% κ.ό. κατά περίπου 10%. Η τάση διάσπασης του SF<sub>6</sub> ξεπερνά αυτή του ορυκτελαίου που χρησιμοποιείται στους μετασχηματιστές μόλις η πίεση του αερίου γίνει ίση με 3 bar (**σχήμα I-2.7**).

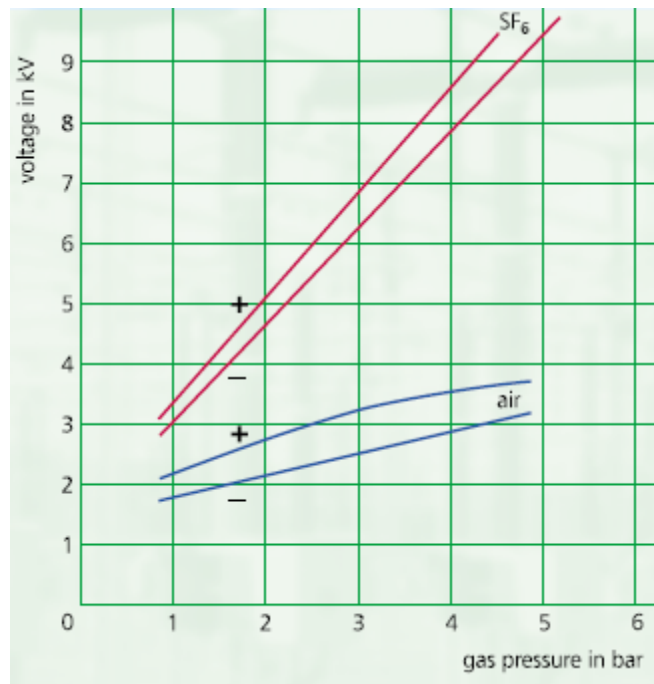
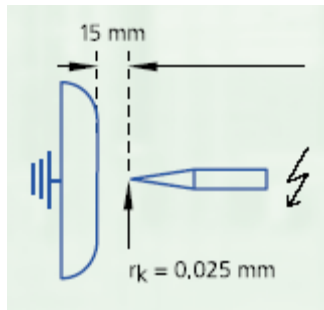


**Σχήμα I-2.7:** Τάση διάσπασης του αέρα και του SF<sub>6</sub> συναρτήσει της πίεσης του αερίου. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την αντίστοιχη τυπική τιμή των ηλεκτρομονωτικών ελαίων (transformer oil). [2], [46]

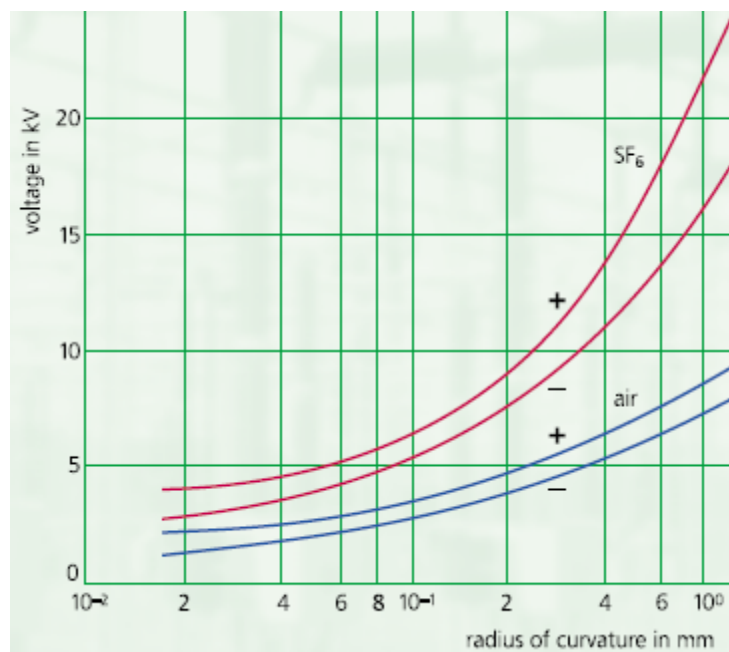
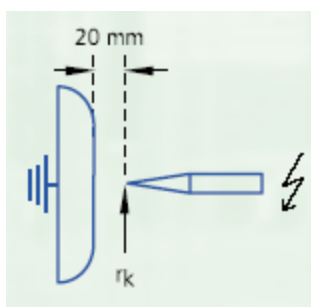
Η συμπεριφορά του εξαφθοριούχου θείου ακολουθεί για μεγάλο εύρος πιέσεων τον νόμο του Paschen. Σε υψηλές πιέσεις όμως έχουν παρατηρηθεί αποκλίσεις υπό ορισμένες συνθήκες. [44], [47], [48]

Η διηλεκτρική αντοχή του SF<sub>6</sub> είναι ανεξάρτητη της συχνότητας, είναι λοιπόν ιδανικό μονωτικό αέριο για εξοπλισμό UHF. [41]

Η τάση έναυσης του φαινομένου corona σε χώρο μη ομογενούς πεδίου που περιέχει SF<sub>6</sub> είναι σημαντικά υψηλότερη από ότι στον αέρα. Τα **σχήματα I-2.8** και **I-2.9** δείχνουν αντίστοιχα την εξάρτηση από την πίεση και την ακτίνα καμπυλότητας των ηλεκτροδίων για τις περιπτώσεις του SF<sub>6</sub> και του αέρα σε σύστημα ηλεκτροδίων ακίδας-πλάκας.



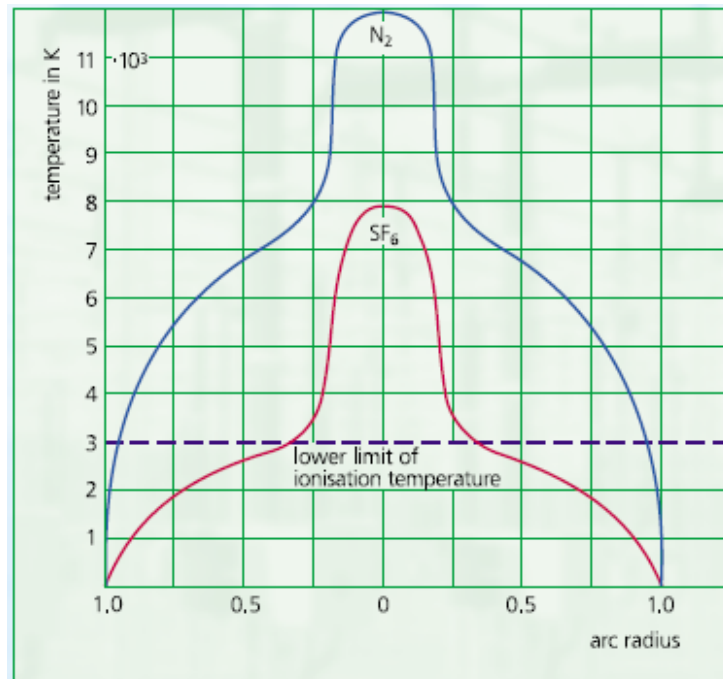
**Σχήμα I-2.8:** Η τάση έναυσης του φαινομένου corona ως προς την πίεση στο SF<sub>6</sub> και τον αέρα (air), για σταθερή τιμή της ακτίνας καμυλότητας  $r_k = 0,025$  mm. [2], [44]



**Σχήμα I-2.9:** Η τάση έναυσης του φαινομένου corona στο SF<sub>6</sub> και στον αέρα συναρτήσει της ακτίνας καμυλότητας (radius of curvature,  $r_k$ ) του ηλεκτροδίου σε πίεση 1 atm. [2], [44]

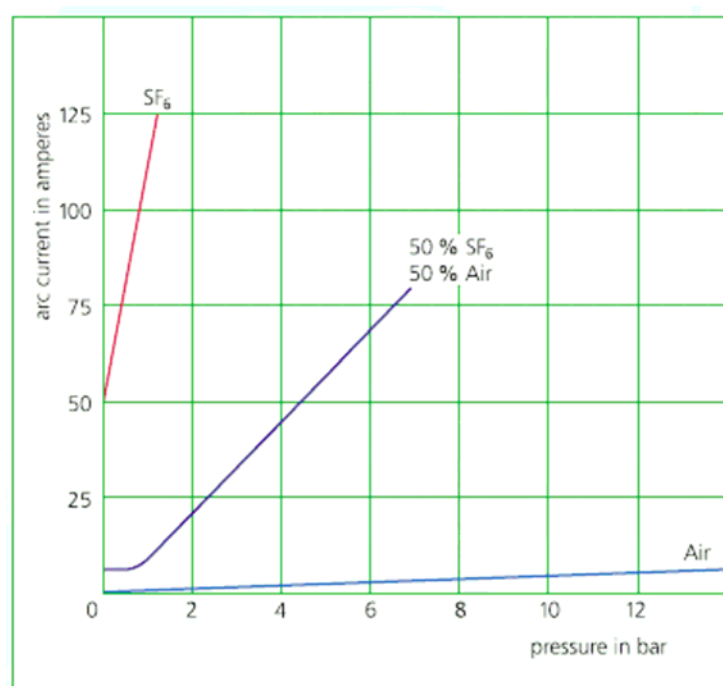
### I-2.3.3 Ικανότητα σβέσης τόξου ισχύος

Χάρη στις θερμικές του ιδιότητες και τη χαμηλή θερμοκρασία ιοντισμού, όπως φαίνεται στο **σχήμα I-2.10** σε σύγκριση με το άζωτο, το εξαφθοριούχο θείο επιδεικνύει εξαιρετικά χαρακτηριστικά όσον αφορά τη σβέση ηλεκτρικών τόξων ισχύος.



**Σχήμα I-2.10:** Θερμοκρασιακό προφίλ σε περιοχή ηλεκτρικού τόξου στο SF<sub>6</sub> και στο N<sub>2</sub>. Φαίνεται η κατά πολύ μικρότερη αύξηση της θερμοκρασίας του χώρου στην περίπτωση του SF<sub>6</sub>. [2], [49]

Ο χρόνος που απαιτείται για τη σβέση του τόξου σε εξοπλισμό με εξαφθοριούχο θείο είναι περίπου 100 φορές μικρότερος από τον αντίστοιχα απαιτούμενο χρόνο στον αέρα. Η υπεροχή του SF<sub>6</sub> στη σβέση ηλεκτρικών τόξων σε σύγκριση με τα άλλα αέρια παρουσιάζεται στο **σχήμα I-2.11**.



**Σχήμα I-2.11:** Ικανότητα σβέσης τόξου του SF<sub>6</sub>, του αέρα και μείγματος 1:1 των δύο αερίων. [2], [50]

#### I-2.3.4 Διηλεκτρικές ιδιότητες

Η σχετική διηλεκτρική σταθερά του καθαρού SF<sub>6</sub> έχει την τιμή 1,0021 σε θερμοκρασία 20°C και πίεση 1 atm = 1,0133 bar για τη συχνότητα των 23,34 MHz. Όταν αυξηθεί η πίεση στα 20 bar παρουσιάζεται μια αύξηση της τάξεως του 6%. Δεδομένου ότι το μόριο του SF<sub>6</sub> είναι μη πολικό, η διηλεκτρική του σταθερά δεν διαφοροποιείται σημαντικά με τη συχνότητα. Για το υγρό SF<sub>6</sub> στους -50°C, η διηλεκτρική σταθερά σε ολόκληρη την περιοχή συχνοτήτων 10-500 kHz παραμένει αμετάβλητη στην τιμή 1,81±0,02. [1], [2]

Η εφαπτομένη απωλειών, tanδ, του εξαφθοριούχου θείου είναι εξαιρετικά χαμηλή (μικρότερη από 2,0·10<sup>-7</sup>). Για υγρό SF<sub>6</sub> στους -50 °C η τιμή της tanδ είναι μικρότερη του 10<sup>-3</sup>. [51], [52]

## I-2.4 Φυσικές ιδιότητες

Ο πίνακας I-2.1 συνοψίζει τις κυριότερες φυσικές ιδιότητες του εξαφθοριούχου θείου.

**Πίνακας 1.2.1:** Ιδιότητες εξαφθοριούχου θείου. [1]-[3], [53]-[55]

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Τιμή</b>
Μοριακό Βάρος	145,05
Θερμοκρασία Εξάχνωσης σε 1 atm, °C	-63,9
Σημείο Τήξης στα 32,5 psia, °C [psia = pounds per square inch absolute]	-50,8
Πυκνότητα στους 21,1°C, 1 atm, g/l	6,139
Πυκνότητα Υγρού στους 0°C, 12,65 bar, kg/l	1,56
Πυκνότητα Αερίου στους -100°C, kg/l	2,77
Επιφανειακή Τάση στους -20°C, dyn/cm	8,02
Συντελεστής Ιξώδους, centipoises υγρό στους 13,52°C αέριο στους 31,16°C	0,305 0,0157
Δείκτης Διάθλασης στους 0°C, 1 atm	1,000738
Ταχύτητα Ήχου στους 0°C, 1,0 bar, m/s	129,06
Κρίσιμη Θερμοκρασία, K	318,70
Κρίσιμη Πίεση, bar Atm	37,71 37,22
Κρίσιμος Όγκος, cm <sup>3</sup> /g	1,356
Κρίσιμη Πυκνότητα, kg/l	0,74
Διαλυτότητα σε 1 atm σε ηλεκτρομονωτικό έλαιο στους 27°C, ml SF <sub>6</sub> /ml ελαίου σε νερό στους 24,85°C, cm <sup>3</sup> SF <sub>6</sub> /cm <sup>3</sup> νερού	0,408 0,0055
Διαλυτότητα του νερού στο SF <sub>6</sub> , % κ.β.	0,0097
<b>Ηλεκτρικές Ιδιότητες</b>	
Διηλεκτρική Αντοχή σε σχέση με του αζώτου (=1) (60 Hz – 1,2 MHz)	2,3-2,5
Σχετική Διηλεκτρική Σταθερά στους 25°C	1,002
Εφαπτομένη Απωλειών (tanδ) σε 1 atm	<2·10 <sup>-7</sup>
<b>Θερμοδυναμικές Ιδιότητες</b>	
Θερμότητα Εξάχνωσης, cal/gram·mol kJ/kg	5,640 153,2
Θερμότητα Τήξης, cal/gram·mol kJ/kg	1,200 34,37
Θερμότητα Εξάτμισης στους 25°C, cal/g	15,767
Θερμότητα Σχηματισμού στους 25°C, Kcal/g·mol	-291,77
Θερμική Αγωγιμότητα στους 30°C, cal/s·cm·°C	3,36·10 <sup>-5</sup>
Ισοεντροπικός Συντελεστής στους 30°C, 1.0bar	1,08
Εντροπία Αντίδρασης στους 25°C, J/mol·K	-349,01



Το SF<sub>6</sub> είναι άχρωμο, άοσμο, μη τοξικό και μη εύφλεκτο αέριο. Έχει μεγάλο μοριακό βάρος, είναι 5 φορές βαρύτερο από τον αέρα και ένα από τα βαρύτερα γνωστά αέρια. Ορισμένες επιπλέον ιδιότητές τους περιλαμβάνονται στους πίνακες I-2.2 έως I-2.4 και τα σχήματα I-2.12 έως I-2.15.

**Πίνακας I-2.2:** Διαλυτότητα του εξαφθοριούχου θείου. [2], [56], [57]

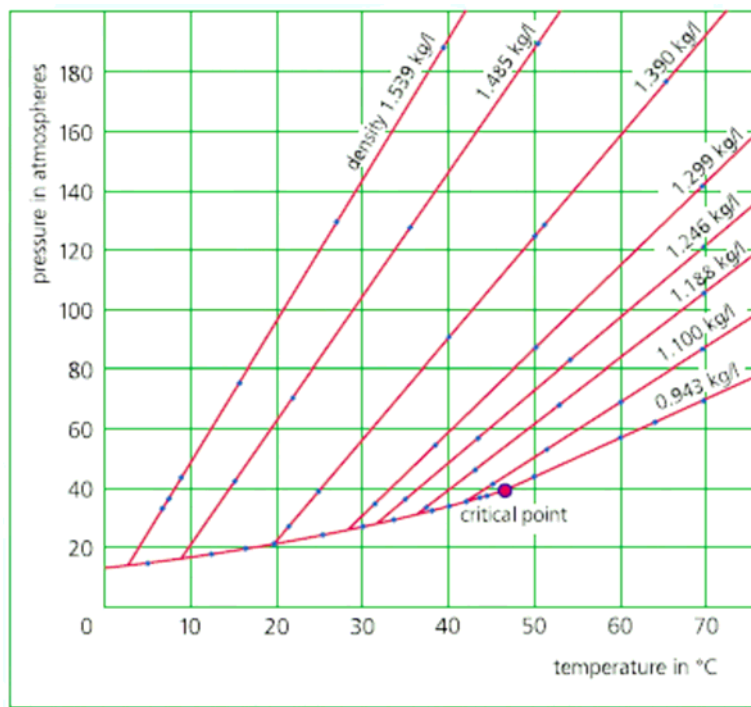
<i>Διαλυτότητα στο νερό (διορθωμένος όγκος αερίου στα 1,0133 bar)</i>									
<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	5	10	15	20	25	30	40	50	
<b>Διαλυτότητα (cm<sup>3</sup> SF<sub>6</sub> /kg H<sub>2</sub>O)</b>	11,39	9,11	7,48	6,31	5,44	4,79	3,96	3,52	
<i>Διαλυτότητα σε ηλεκτρομονωτικό έλαιο (διορθωμένος όγκος αερίου στα 1,0133bar)</i>									
<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	27		50			70			
<b>Διαλυτότητα (cm<sup>3</sup> SF<sub>6</sub> /kg ελαίου)</b>	0,408		0,344			0,302			

**Πίνακας I-2.3:** Ειδική θερμότητα του εξαφθοριούχου θείου. [2], [54], [58], [59]

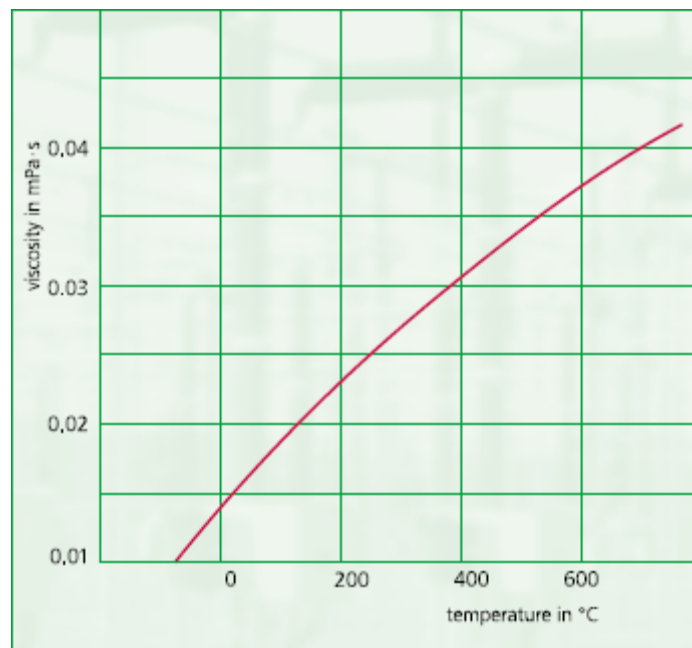
<i>Στερεή και υγρή φάση</i>											
<b>Θερμοκρασία (K)</b>	200		210		220		225			230	
<b>Ειδική Θερμότητα (J/mol·K)</b>	104,17		116,60		184,22		110,95			119,58	
<i>Αέρια φάση</i>											
<b>Θερμοκρασία (K)</b>	298	373	400	473	500	573	600	673	700	773	1273
<b>Ειδική Θερμότητα (J/mol·K)</b>	97,26	112,45	116,39	125,89	128,54	134,51	136,07	140,21	141,10	144,35	152,62

**Πίνακας I-2.4:** Τάση ατμών του εξαφθοριούχου θείου. [2]

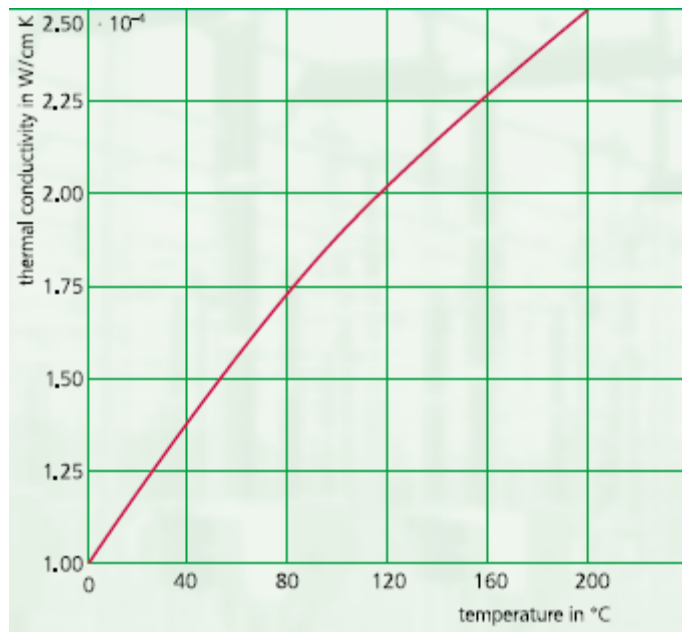
<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	-50	-45	-40	-35	-30	-25	-20	-15	-10	-5
<b>Πίεση (bar)</b>	2,34	2,87	3,49	4,20	5,02	5,95	7,01	8,19	9,52	11,01
<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
<b>Πίεση (bar)</b>	12,65	14,47	16,47	18,67	21,08	23,72	26,62	29,79	33,27	37,13



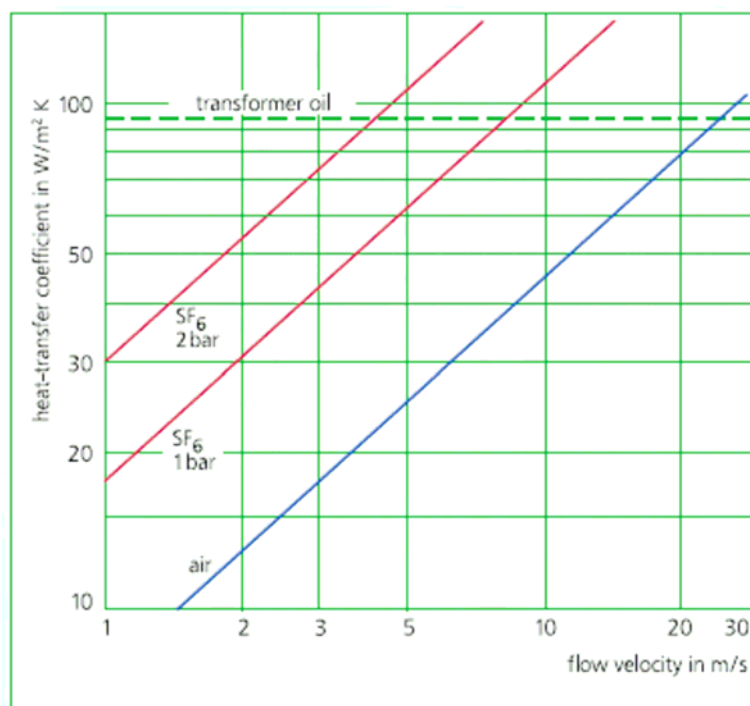
**Σχήμα I-2.12:** Καμπύλες πίεσης – θερμοκρασίας για το SF<sub>6</sub>. Διακρίνεται το σημείο των κρίσιμων τιμών (θερμοκρασία 45,55°C, πίεση 37,22 atm). [2], [60]



**Σχήμα I-2.13:** Συντελεστής ιξώδους του SF<sub>6</sub> ως προς τη θερμοκρασία σε ατμοσφαιρική πίεση. [2], [54]



**Σχήμα I-2.14:** Θερμική αγωγιμότητα του SF<sub>6</sub> ως προς τη θερμοκρασία σε ατμοσφαιρική πίεση. [2], [54]



**Σχήμα I-2.15:** Συντελεστής απαγωγής θερμότητας του αέρα και του SF<sub>6</sub> (η διακεκομμένη γραμμή δείχνει τον αντίστοιχο συντελεστή για φυσική μεταφορά θερμότητας σε ηλεκτρομονωτικό έλαιο). [2], [61]

## I-2.5 Χημική συμπεριφορά

Υπό συνθήκες συνθήκες, το εξαφθοριούχο θείο είναι χημικά αδρανές και σταθερό. Η αντιδραστικότητά του (reactivity) είναι μία από τις χαμηλότερες όλων των ουσιών.

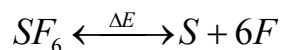
### I-2.5.1 Συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες

Σύμφωνα με τους κατασκευαστές, το SF<sub>6</sub> μπορεί να θερμανθεί έως τους 500°C σε δοχεία από χαλαζία (quartz) χωρίς να υποστεί αποσύνθεση. Σε θερμοκρασίες άνω των 150°C, τα συνηθισμένα υλικά όπως τα μέταλλα, τα κεραμικά, το γυαλί, το ελαστικό και οι χυτές ρητίνες είναι απολύτως σταθερά παρουσία εξαφθοριούχου θείου. Πέραν της θερμοκρασίας των 200°C, η παρουσία ορισμένων μετάλλων έχει μία διασπαστική επίδραση στο SF<sub>6</sub>. Το επόμενο κεφάλαιο αφιερώνεται στην πειραματική μελέτη αυτής της αλληλεπίδρασης.

Η ιδιότητα του SF<sub>6</sub> να αντιδρά σε μικρό βαθμό με μέταλλα υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία, όπου το SF<sub>6</sub> αξιοποιείται ως προστατευτικό αέριο για τα τήγματα. Ειδικότερα, χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας μαγνησίου διότι σχηματίζει μία λεπτή και μη διαπερατή ζώνη στην επιφάνεια του τηκόμενου μαγνησίου. Αυτή η ζώνη εμποδίζει την περαιτέρω αντίδραση του μαγνησίου με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Παρά την υψηλή θερμοκρασία του τηκόμενου κράματος, η αποσύνθεση του εξαφθοριούχου θείου διατηρείται σε ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα. [33], [62]

### I-2.5.2 Συμπεριφορά υπό την επίδραση ηλεκτρικών εκκενώσεων

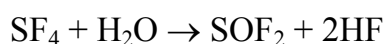
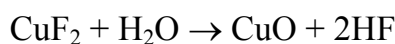
Οι ηλεκτρικές εκκενώσεις προκαλούν την αποσύνθεση του αερίου σε βαθμό ανάλογο της εκλυόμενης ενέργειας. Υπό την επίδραση ηλεκτρικού τόξου ισχύος, μέρος του εξαφθοριούχου θείου διαχωρίζεται στα συστατικά στοιχεία του, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:



Αυτή η αντίδραση είναι αντιστρεπτή. Μετά την εκκένωση, τα προϊόντα του διαχωρισμού ανασυντίθενται, υπό την προϋπόθεση ότι δεν θα λάβουν χώρα δευτερογενείς αντιδράσεις με άτομα εξαχλωμένου μετάλλου προερχόμενα από τα ηλεκτρόδια και τα τοιχώματα του δοχείου ή άλλου δομικού εξαρτήματος. Από αυτές τις δευτερογενείς αντιδράσεις μπορούν να προκύψουν στερεά και αέρια προϊόντα, [63]-[66] όπως τα εξής:

1. φθορίδια, σουλφίδια και οξειδία μετάλλων, όπως τα AlF<sub>3</sub>, CuF<sub>2</sub>, CuS, SiF<sub>4</sub>, WF<sub>6</sub>, SO<sub>2</sub>
2. φθορίδια του θείου, όπως το SF<sub>4</sub>
3. οξυφθοριούχες ενώσεις του θείου, όπως SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SOF<sub>4</sub>

Σημειώνεται ότι τα προϊόντα της αποσύνθεσης είναι καλά διηλεκτρικά, επομένως οι εναποθέσεις σε μορφή κονίας στην επιφάνεια του μονωτή δεν αναμένεται να εξασθενήσουν τη λειτουργική αξιοπιστία του εξοπλισμού. Όμως, αυτό ισχύει μόνο όταν το επίπεδο υγρασίας στο θάλαμο του αερίου είναι πολύ χαμηλό. Οι παραπάνω ενώσεις υδρολύονται αν έρθουν σε επαφή με νερό και σχηματίζουν δευτερογενή προϊόντα, όπως δείχνεται στις επόμενες εξισώσεις:



Το υδροφθόριο (HF) που σχηματίζεται προσβάλλει έντονα κάθε υλικό που περιέχει διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) όπως το γυαλί και η πορσελάνη, οδηγώντας στο σχηματισμό SiF<sub>4</sub>. Για το λόγο αυτό, η χρήση πυριτικών υλικών σε εξοπλισμό που χρησιμοποιεί SF<sub>6</sub> για την σβέση ηλεκτρικών τόξων ισχύος στην πράξη αποφεύγεται, ενώ το γυαλί χρησιμοποιείται μόνο υπό ορισμένες ειδικές συνθήκες.

#### I-2.5.3 Διάβρωση από το SF<sub>6</sub> και τα παραπροϊόντα του

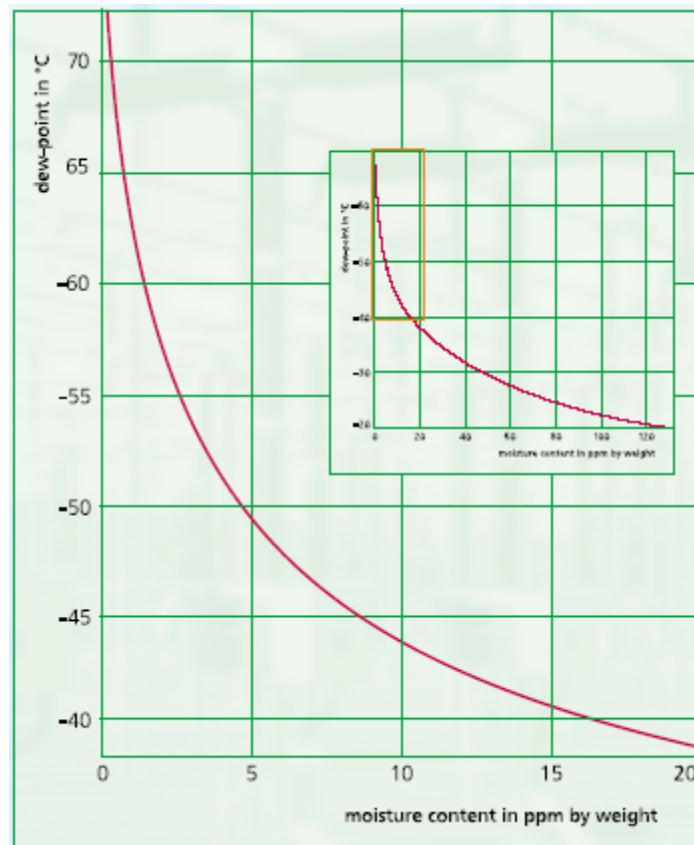
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το καθαρό SF<sub>6</sub> είναι χημικά αδρανές. Δεν μπορεί, συνεπώς, να προκαλέσει διάβρωση. Παρουσία υγρασίας όμως, τα πρωτογενή και δευτερογενή προϊόντα της αποσύνθεσής του σχηματίζουν διαβρωτικούς ηλεκτρολύτες που μπορούν ενδεχομένως να οδηγήσουν σε λειτουργική αστοχία ή και καταστροφή του ηλεκτρολογικού εξοπλισμού. Όταν η δημιουργία προϊόντων αποσύνθεσης δεν μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση κατάλληλων μεθόδων στη φάση της κατασκευής, η διάβρωση μπορεί να περιοριστεί δραστικά με την προσεκτική απομάκρυνση της υγρασίας και τη χρήση επιλεγμένων υλικών. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το αλουμίνιο, ο χάλυβας, ο χαλκός και ο ορείχαλκος, που παραμένουν ουσιαστικά απρόσβλητα. Αντιθέτως, υλικά όπως το γυαλί, η πορσελάνη, το μονωτικό χαρτί και άλλα παρόμοια δεν χρησιμοποιούνται επειδή ενδέχεται να υποστούν σημαντική φθορά, ανάλογα με τη συγκέντρωση των διαβρωτικών δραστικών ουσιών. Μονωτικά υλικά όπως οι εποξικές ρητίνες, το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και το πολυμεθυλενοξείδιο (POM) επηρεάζονται ελάχιστα ή καθόλου. [67]

#### I-2.5.4 Μέτρα για την απομάκρυνση των διαβρωτικών ουσιών

Η υγρασία και τα παραπροϊόντα αποσύνθεσης του εξαφθοριούχου θείου μπορούν να απομακρυνθούν σχετικά εύκολα με προσρόφηση (adsorption). Το οξείδιο του αλουμινίου και ορισμένα πορώδη υλικά γνωστά ως μοριακά κόσκινα (sieves), ή μείγματα αυτών των υλικών,

είναι κατάλληλα για το σκοπό αυτό επειδή προσροφούν πολύ αποτελεσματικά τα όξινα αέρια παραπροϊόντα. Ταυτόχρονα, φροντίζουν για τη διατήρηση χαμηλού σημείου δρόσου στο αέριο. Ιδιαίτερα κατάλληλοι είναι οι προσροφητικοί παράγοντες με τη μορφή φίλτρου, μέσα από το οποίο γίνεται η άντληση του αερίου ώστε να εξασφαλίζεται η κυκλοφορία του. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται στην περίπτωση των διακοπών ισχύος SF<sub>6</sub>, όπου εμφανίζονται σημαντικές συγκεντρώσεις παραπροϊόντων χημικής αποσύνθεσης μετά από την εκδήλωση ηλεκτρικού τόξου ισχύος. Παρ' όλα αυτά, σε πολλές περιπτώσεις τα στατικά φίλτρα παρέχουν ικανοποιητική προστασία, περιορίζοντας τις συγκεντρώσεις των ανεπιθύμητων συστατικών.

Το **σχήμα I-2.16** δείχνει τη μεταβολή του σημείου δρόσου συναρτήσει της περιεκτικότητας του αερίου σε υγρασία.



**Σχήμα I-2.16:** Σημείο δρόσου του SF<sub>6</sub> συναρτήσει της περιεκτικότητας (κ.β.) σε υγρασία. [2]

## I-2.6 Τοξικότητα

### I-2.6.1 Μη καταπονημένο, καθαρό SF<sub>6</sub>

Το καθαρό SF<sub>6</sub> είναι μη τοξικό. Τα δευτερεύοντα προϊόντα που προκύπτουν κατά την παραγωγή του θεωρείται ότι απομακρύνονται τελείως μετά από διαδοχικούς καθαρισμούς.

Όμως, το εξαφθοριούχο θείο έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από τον αέρα και τον εκτοπίζει από τα χαμηλότερα στρώματα στους κλειστούς χώρους. Επομένως, σε κλειστούς εργασιακούς χώρους όπου υπάρχουν μεγάλες ποσότητες εξαφθοριούχου θείου, οι κανονισμοί προστασίας πρέπει να λαμβάνουν υπόψη την πιθανότητα ασφυξίας λόγω έλλειψης οξυγόνου. Αυτός ο κίνδυνος μπορεί εύκολα να εξαλειφθεί με την πρόβλεψη επαρκούς εξαερισμού και με την παρακολούθηση σε διάφορα σημεία των εγκαταστάσεων της τοπικής περιεκτικότητας του αέρα σε SF<sub>6</sub>, μέσω οργάνων που βασίζονται στη θερμική αγωγιμότητα.

Για παράδειγμα, σύμφωνα με τους γερμανικούς κανονισμούς η περιεκτικότητα του αέρα σε καθαρό SF<sub>6</sub> δεν πρέπει να ξεπερνάει την τιμή των 6000 mg/m<sup>3</sup> = 1000 ppm, προκειμένου να μην υπάρχει ο κίνδυνος ασφυξίας. [68], [69]

### I-2.6.2 Χρησιμοποιημένο SF<sub>6</sub>

Οι ηλεκτρικές εκκενώσεις οδηγούν στο σχηματισμό τόσο αέριων παραπροϊόντων όσο και ενώσεων που περιέχουν μέταλλα σε μορφή κονίας. [23], [65], [70]-[82] Τα αέρια προϊόντα της αποσύνθεσης του SF<sub>6</sub> παρουσιάζουν πολύ χαρακτηριστικές προειδοποιητικές ενδείξεις ακόμα και σε χαμηλές περιεκτικότητες. Τέτοιες ενδείξεις είναι, για παράδειγμα, η χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή που οφείλεται στο υδρόθειο (H<sub>2</sub>S) και τα οξείδια του θείου, και γενικότερα οι ενοχλήσεις στη μύτη, στα μάτια και στο στόμα. Οι ενοχλήσεις αυτές γίνονται αισθητές εντός μερικών δευτερολέπτων, πολύ πριν γενικευθεί ο κίνδυνος δηλητηρίασης. Κατά τη διαχείριση του ήδη χρησιμοποιημένου SF<sub>6</sub> πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή έτσι ώστε να μην εισπνέονται τα αέρια ή στερεά προϊόντα της αποσύνθεσης. Σε περίπτωση που αυτό δεν μπορεί να επιτευχθεί μέσω του εξαερισμού, χρειάζεται ειδικός εξοπλισμός που αποτελείται από προστατευτικά για τα μάτια, το σώμα και το αναπνευστικό σύστημα.

## I-2.7 Προδιαγραφές

Στην Ευρώπη, οι προδιαγραφές του βιομηχανικά παραγόμενου SF<sub>6</sub> καθορίζονται από το πρότυπο DIN IEC 60376 [68] και παρουσιάζονται στον **πίνακα I-2.5**. Οι τιμές αναφέρονται στη σύσταση της υγρής φάσης.

**Πίνακας I-2.5:** Το πρότυπο DIN IEC 60376 για το SF<sub>6</sub>. [68]

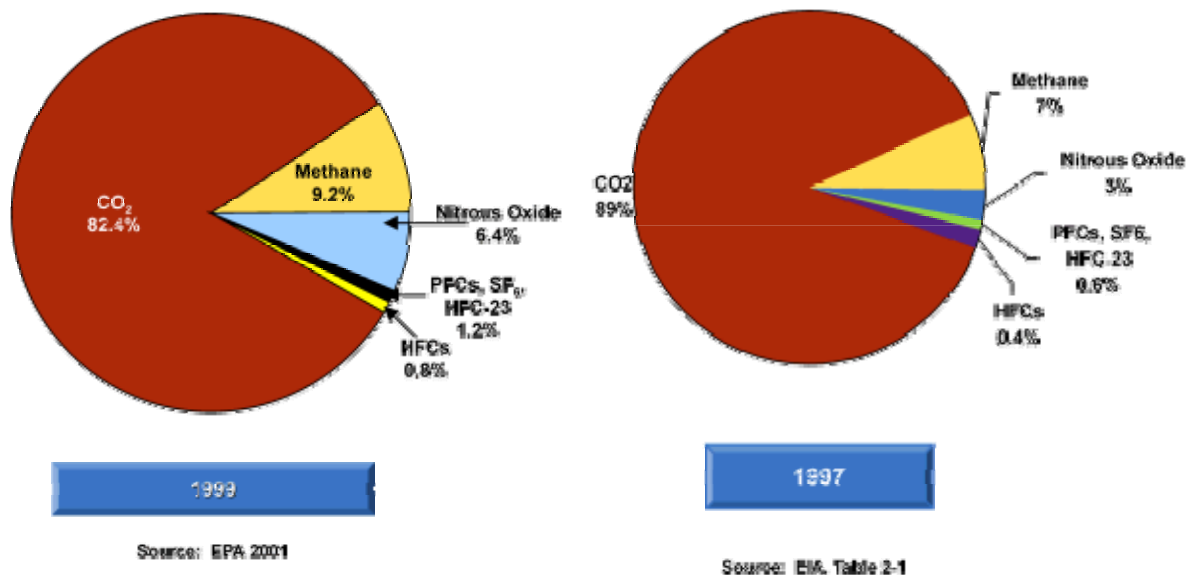
Σύσταση	Τιμή
SF <sub>6</sub>	≥ 99,90 % κ.β.
Αέρας	≤ 500 ppm κ.β. (0,25 % κ.ό.)
CF <sub>4</sub>	≤ 500 ppm κ.β. (0,1 % κ.ό.)
H <sub>2</sub> O	≤ 15 ppm κ.β. (0,012 % κ.ό.)
Ορυκτέλαιο	≤ 10 ppm κ.β.
Οξύτητα (ισοδύναμη περιεκτικότητα σε HF)	≤ 0,3 ppm κ.β.
Υδροδιαλυτά φθορίδια (ισοδύναμη περιεκτικότητα σε HF)	≤ 1 ppm κ.β.

## I-2.8 Περιβαλλοντικές επιδράσεις – ανακύκλωση του SF<sub>6</sub>

Το εξαφθοριούχο θείο έχει μεγάλη αντοχή στη χημική και τη φωτολυτική διάσπαση. Ενώ όμως σε κλειστές εγκαταστάσεις η σταθερότητα αυτή είναι επιθυμητή, έχει αρνητικές συνέπειες όταν ελευθερώνεται στο περιβάλλον. Λόγω έλλειψης φυσικών μηχανισμών μείωσής του (άλλωστε πρόκειται για ανθρωπογενές αέριο), ο χρόνος ζωής του στην ατμόσφαιρα είναι εξαιρετικά μεγάλος και υπολογίζεται σε 800-3200 έτη. Επιπλέον, έχει την ιδιότητα να απορροφά έντονα την υπέρυθη ακτινοβολία. Από το συνδυασμό των παραπάνω προκύπτει ότι το αέριο έχει ιδιαίτερα μεγάλη επίδραση στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η τιμή του συντελεστή παγκόσμιας θέρμανσης (Global Warming Potential, GWP) για διάστημα 100 ετών είναι περίπου 23900. Αυτό σημαίνει ότι η σωρευτική επίδραση ορισμένης ποσότητας SF<sub>6</sub> στο φαινόμενο του θερμοκηπίου για μια περίοδο 100 ετών είναι 23900 φορές μεγαλύτερη από την επίδραση της ίδιας ποσότητας CO<sub>2</sub> (για το οποίο GWP=1). [29], [72], [83]-[92]

Η ποσότητα του SF<sub>6</sub> που βρίσκεται σήμερα στην ατμόσφαιρα είναι πολύ μικρότερη από των άλλων αερίων του θερμοκηπίου και η συνεισφορά του στο συνολικό φαινόμενο είναι μόνο 0,3%. Λόγω όμως του εξαιρετικά μεγάλου χρόνου ζωής, η ποσότητα αυτή μπορεί μόνο να μεγαλώνει με την πάροδο του χρόνου. Σύμφωνα με στοιχεία του 1998 η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα αυξάνει κατά 7% ετησίως. [29]





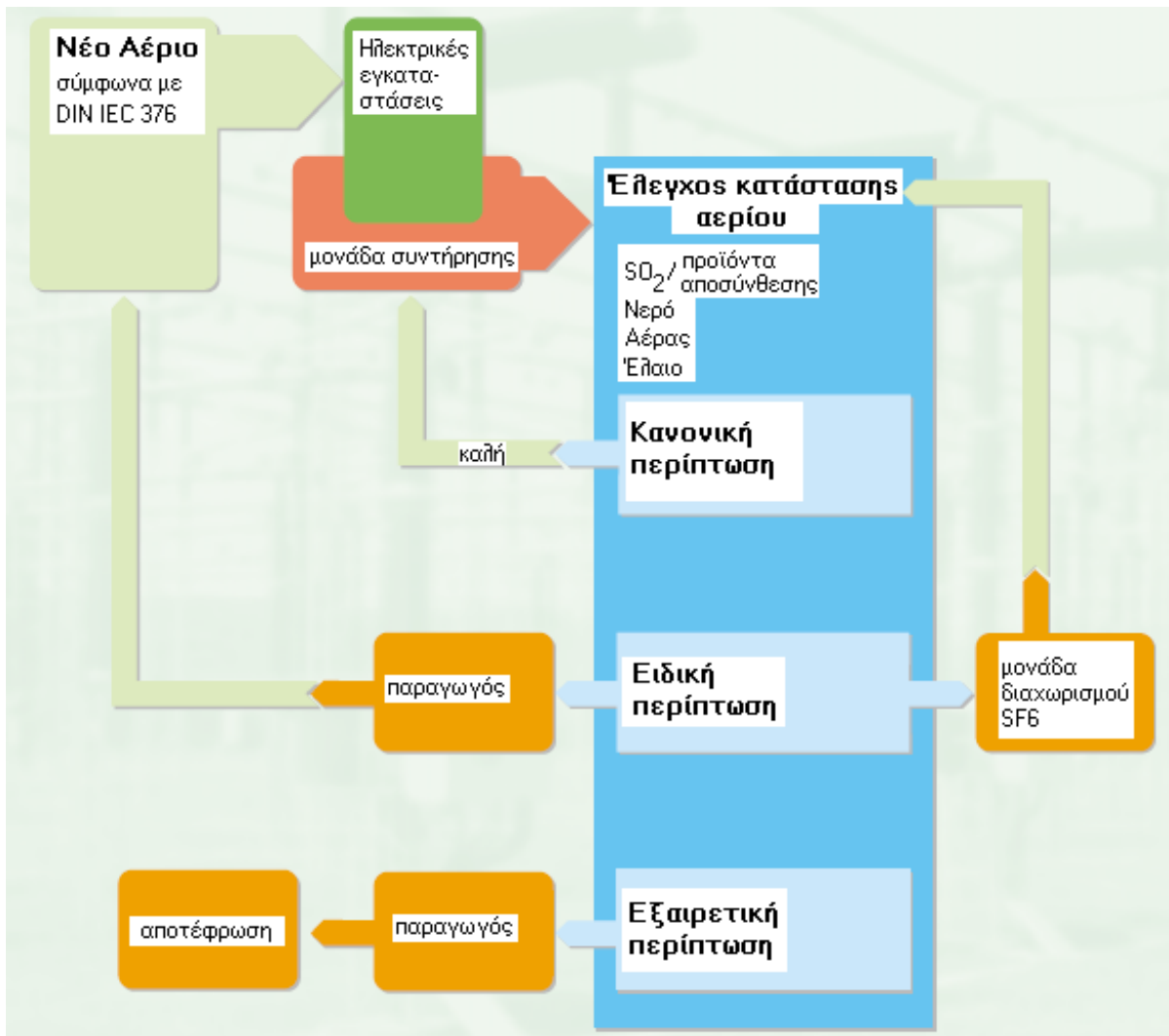
**Σχήμα I-2.17:** Η κατανομή των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στα τέλη της δεκαετίας του 1990 στις ΗΠΑ (αριστερά) και σε παγκόσμιο επίπεδο (δεξιά). [93]

Τα τελευταία χρόνια έχει εμπεδωθεί η ανάγκη ενός κλειστού κύκλου ζωής του αερίου μέσω ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης ή καταστροφής του, ώστε οι εκπομπές στην ατμόσφαιρα να περιοριστούν καταρχήν σε τυχαίες διαρροές και όχι σκόπιμη αποβολή στο περιβάλλον. Σε επόμενο στάδιο βέβαια οι διαρροές αυτές πρέπει να μειωθούν στο ελάχιστο, πράγμα που συνεπάγεται αυστηρότερες προδιαγραφές για τη στεγανότητα των εγκαταστάσεων και εν γένει τον τρόπο χειρισμού, κυρίως στη βιομηχανία του μαγνησίου.

Τα παραπάνω εξειδικεύονται από το πρωτόκολλο του Κιότο, το οποίο προβλέπει ορισμένες υποχρεώσεις, με στόχο τη μείωση των ετήσιων εκπομπών SF<sub>6</sub>. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η συνεργασία των κατασκευαστών εγκαταστάσεων GIS, των εταιρειών διανομής ενέργειας και των παραγωγών του SF<sub>6</sub>. Η μείωση των εκπομπών φαίνεται ότι έχει ήδη ξεκινήσει (τουλάχιστον στις ανεπτυγμένες χώρες), αλλά από την άποψη της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης πρόκειται απλά για επιβραδυνόμενη αύξηση. Ιδανικά θα πρέπει κάποια στιγμή οι εκπομπές του αερίου να μηδενιστούν και η συγκέντρωση να σταθεροποιηθεί.

Βεβαίως η ανάλυση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων μιας εγκατάστασης που χρησιμοποιεί SF<sub>6</sub> πρέπει να λαμβάνει υπόψη και άλλες παραμέτρους πέραν της συμβολής του αερίου στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Τέτοιες παράμετροι είναι η πρωτογενής κατανάλωση ενέργειας, ο απαιτούμενος χώρος, ο συντελεστής δημιουργίας όξινης βροχής (acidification potential, AP) και ο συντελεστής πρόκλησης ευτροφισμού (nutrification potential, NP). Σύμφωνα με ορισμένα στοιχεία, αν ληφθούν υπόψη όλοι οι παραπάνω παράγοντες σε όλα τα στάδια της κατασκευής και λειτουργίας μιας εγκατάστασης, το SF<sub>6</sub> μπορεί να έχει συγκριτικό

οικολογικό πλεονέκτημα. [2], [94], [95] Αυτό όμως προϋποθέτει ότι τηρείται σχολαστικά ο κύκλος διαχείρισης του SF<sub>6</sub>, που περιγράφεται στο **σχήμα I-2.18**.



**Σχήμα I-2.18:** Ο κλειστός κύκλος διαχείρισης του SF<sub>6</sub>. [2]

## Κεφάλαιο I-3: Επίδραση θερμικής καταπόνησης στο εξαφθοριούχο θείο με την παρουσία επιλεγμένων μετάλλων

### I-3.1 Σκοπός

Η συνεχής βιομηχανική και τεχνολογική ανάπτυξη, σε συνδυασμό με την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, οδηγεί σε μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις. [96], [97] Από την άλλη πλευρά, το αυξανόμενο ενδιαφέρον της κοινής γνώμης για το περιβάλλον, σε συνδυασμό με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις του SF<sub>6</sub>, [72] προκαλεί δυσκολίες στην κατασκευή νέων υποσταθμών GIS σε πυκνοκατοικημένες πόλεις. Επομένως πολλοί από τους ήδη υπάρχοντες υποσταθμούς πρέπει να ικανοποιήσουν τόσο τη σημερινή όσο και τη μελλοντική ζήτηση, λειτουργώντας υπό φορτίο κοντά στο ονομαστικό, ή και ξεπερνώντας το για μικρά διαστήματα. Τότε, λόγω της θέρμανσης κατά μήκος στατικών μεταλλικών επαφών και συνδετήρων (connectors) όλων των τύπων, η εμφάνιση θερμοκρασιών έως και 200°C στις διεπιφάνειες αερίου – μετάλλου ίσως γίνει συχνό φαινόμενο. Η θερμική σταθερότητα του SF<sub>6</sub> πρέπει λοιπόν να μελετηθεί συστηματικά και να διερευνηθούν οι συνέπειές της σε βιομηχανικό περιβάλλον. [64], [66], [98], [99]

Ο χαλκός και τα κράματα χαλκού-βολφραμίου (Cu-W) χρησιμοποιούνται συχνά σε εγκαταστάσεις GIS (στατικές και κινούμενες επαφές, ελίγματα μετασχηματιστών, διατάξεις ομαλοποίησης πεδίου κ.ά.), όπου καταπονούνται θερμικά και εκτίθενται απευθείας σε SF<sub>6</sub> υπό πίεση. [1] Το αλουμίνιο επίσης χρησιμοποιείται σε παρόμοιες εφαρμογές, ως το κύριο υλικό των αγωγών και των ζυγών, είτε καθαρό είτε με επιφάνεια μονωτικού οξειδίου, οι πόροι του οποίου συχνά «σφραγίζονται» με υδροξείδιο. Επιπλέον, κράματα αλουμινίου χρησιμοποιούνται ως περίβλημα γραμμών μεταφοράς GIL. Επομένως, η μελέτη της αλληλεπίδρασης αερίου – μετάλλου υπό διάφορες θερμοκρασιακές συνθήκες παρουσιάζει και πρακτικό, πέρα από το θεωρητικό, ενδιαφέρον.

Το μέρος αυτό της εργασίας ερευνά την αλληλεπίδραση του αερίου εξαφθοριούχου θείου (SF<sub>6</sub>) με τα μέταλλα χαλκό (Cu) και αλουμίνιο (Al) σε υψηλή θερμοκρασία. Οι μεταβολές εντοπίζονται τόσο στην αλλοίωση της σύστασης του αερίου μετά τη θερμική του καταπόνηση, όσο και στη δημιουργία προϊόντων αποσύνθεσης πάνω στην επιφάνεια των μετάλλων.

Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν τα αποτελέσματα της θέρμανσης δοκιμίων χαλκού και αλουμινίου σε κλειστό θάλαμο που περιείχε καθαρό ξηρό εξαφθοριούχο θείο για χρονικό διάστημα 5 ωρών. Πραγματοποιήθηκαν πολλές σειρές πειραμάτων σε θερμοκρασίες που

κυμαίνονταν μεταξύ 285°C και 450°C. Μια διάταξη τετραπολικού φασματογράφου μαζών χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση μεταβολών στη σύσταση του αερίου. Τα μεταλλικά δοκίμια χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μεταβολή της μάζας τους, ενώ η προσβολή στην επιφάνεια τους μελετήθηκε με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, με ανάλυση διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS) και φασματομετρία περίθλασης ακτίνων X (XRD).

Ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή της προετοιμασίας των δοκιμίων, της βασικής πειραματικής διάταξης, καθώς και της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων και τα εξαγόμενα συμπεράσματα.

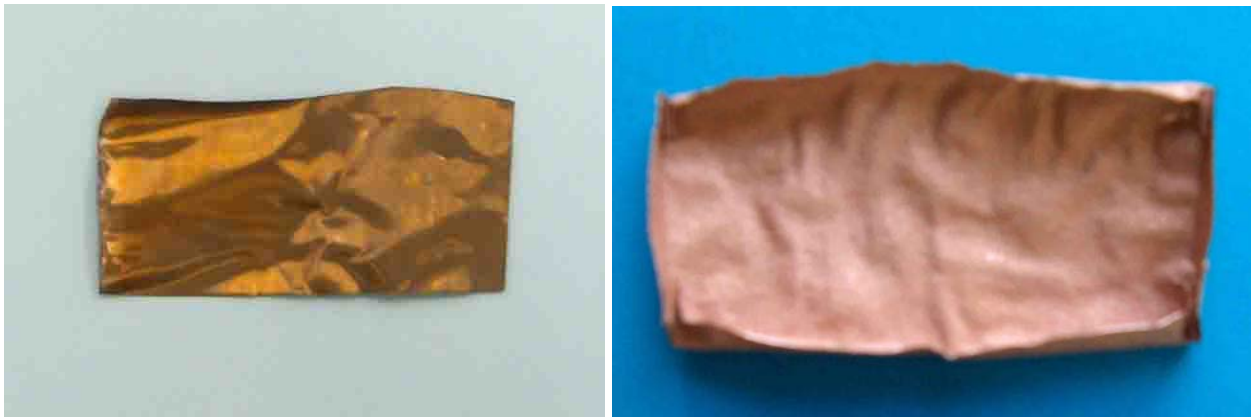
### **I-3.2 Προετοιμασία μεταλλικών δοκιμίων**

#### **I-3.2.1 Δοκίμια χαλκού**

Από φύλλο χαλκού πάχους 0,12 mm κόβονται κομμάτια διαστάσεων μερικών cm. Ακολουθεί η διαδικασία της ψηγματοβολής, που ως σκοπό έχει την απομάκρυνση των οξειδίων και άλλων ξένων σωμάτων από την επιφάνεια του χαλκού με την εκτόξευση μίγματος πεπιεσμένου αέρα και κόκκων ανόργανων υλικών. Το υλικό ψηγματοβολής που χρησιμοποιήθηκε είναι μίγμα  $Al_2O_3$  και γυαλιού σόδας-ασβέστη (soda-lime glass, με 60-75%  $SiO_2$ , 12-18%  $Na_2CO_3$  και 5-12%  $CaO$ ) μεγέθους κόκκων 80 grit (δηλαδή 80 κόκκοι/inch<sup>2</sup>). Η διάταξη αποτελείται από το θάλαμο της ψηγματοβολής και ένα συμπιεστή αέρα. Το φύλλο χαλκού εισάγεται στο θάλαμο και ένα ειδικό πιστόλι εκτοξεύει ομοιόμορφα το μίγμα αέρα και κόκκων σε όλη την έκταση της επιφάνειας του χαλκού. Στη συνέχεια εκτοξεύοντας μόνο αέρα καθαρίζονται τα υπολείμματα των κόκκων από την επιφάνεια. Με αυτόν τον τρόπο απομακρύνονται τα επιφανειακά οξείδια, οι ξένες προσμείξεις και οι οργανικές ουσίες και αποκαλύπτεται ένα εσωτερικό στρώμα καθαρού χαλκού, η επιφάνεια του οποίου είναι πιο ενεργή και ευάλωτη σε χημική προσβολή και χαρακτηρίζεται ως απαλλαγμένη από οξυγόνο και υψηλής αγωγιμότητας (Oxygen Free High Conductivity, OFHC). Για τη διατήρηση της καθαρότητας της επιφάνειας, το φύλλο δεν πρέπει πλέον να έρθει σε επαφή με τα χέρια.

Το ψηγματοβολημένο φύλλο χαλκού κόβεται σε δοκίμια τυπικών διαστάσεων 3 cm × 5 cm × 0,12 mm. Το μέγιστο πλάτος καθορίζεται από τη διάμετρο της θύρας εισόδου του θερμαντικού θαλάμου, που είναι 3,5 cm. Οι άκρες των δοκιμίων λυγίζονται και τους δίνουν ένα σχήμα σκάφης. Το σχήμα αυτό διευκολύνει τη συγκράτηση τυχόν προϊόντων σε μορφή κόνιας που θα μπορούσαν να σχηματιστούν κατά τη θερμική καταπόνηση, ενώ παράλληλα διευκολύνει τη μετακίνηση των δοκιμίων με λαβίδα.

Κατόπιν τα δοκίμια αριθμούνται και ζυγίζονται σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας τύπου Ohaus Explorer (μέγιστη μάζα ζύγισης 110 g, ακρίβεια  $\pm 0,0001$  g). Αυτός ο βαθμός ακρίβειας είναι απαραίτητος, αφού οι μεταβολές μάζας των δοκιμίων είναι πολύ μικρές. Στη συνέχεια τα δοκίμια εισάγονται στο θερμαντικό θάλαμο, ενώ ένα ή δύο από κάθε σειρά διατηρούνται ως δοκίμια αναφοράς.



**Σχήμα I-3.1:** Φύλλο χαλκού πριν από την ψηματοβολή (αριστερά) και ψηματοβολημένο δείγμα έτοιμο για εισαγωγή στο θάλαμο (δεξιά).

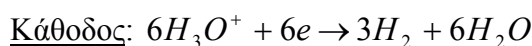
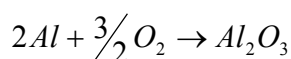
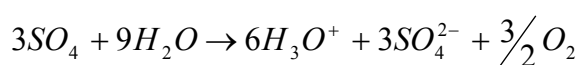
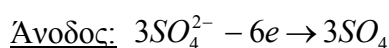


**Σχήμα I-3.2:** Ο ζυγός ακριβείας τύπου Ohaus Explorer.

### I-3.2.2 Δοκίμια αλουμινίου

Χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικοί τύποι δοκιμίων αλουμινίου. Ο πρώτος τύπος ήταν δοκίμια καθαρού αλουμινίου (99,6%), με σχήμα ορθογωνίου παραλληλεπιπέδου και διαστάσεις περίπου 1 cm × 5 cm × 1 mm.

Σε ορισμένα δοκίμια (δεύτερος τύπος) δημιουργήθηκε επικάλυψη οξειδίου με τη μέθοδο της ανοδικής οξειδωσης. Συγκεκριμένα, το φύλλο αλουμινίου τοποθετήθηκε ως ηλεκτρόδιο ανόδου σε διάλυμα 20% κ.ό. θεικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ενώ τα ηλεκτρόδια καθόδου ήταν φύλλα μολύβδου. Τότε πραγματοποιήθηκαν οι εξής αντιδράσεις στην άνοδο και την κάθοδο:



Η πυκνότητα ρεύματος ανόδου ήταν 7 A/dm<sup>2</sup> και διατηρήθηκε για 15 min. Το πάχος του ανοδικά παραγόμενου οξειδίου του αλουμινίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) μετρήθηκε με το όργανο Elcometer 256FN (που μετρά το πάχος μιας μη αγωγίμης επικάλυψης σε μεταλλικό υπόστρωμα με χρήση δινορρευμάτων) και βρέθηκε να είναι της τάξης των 30 ± 2 μm.

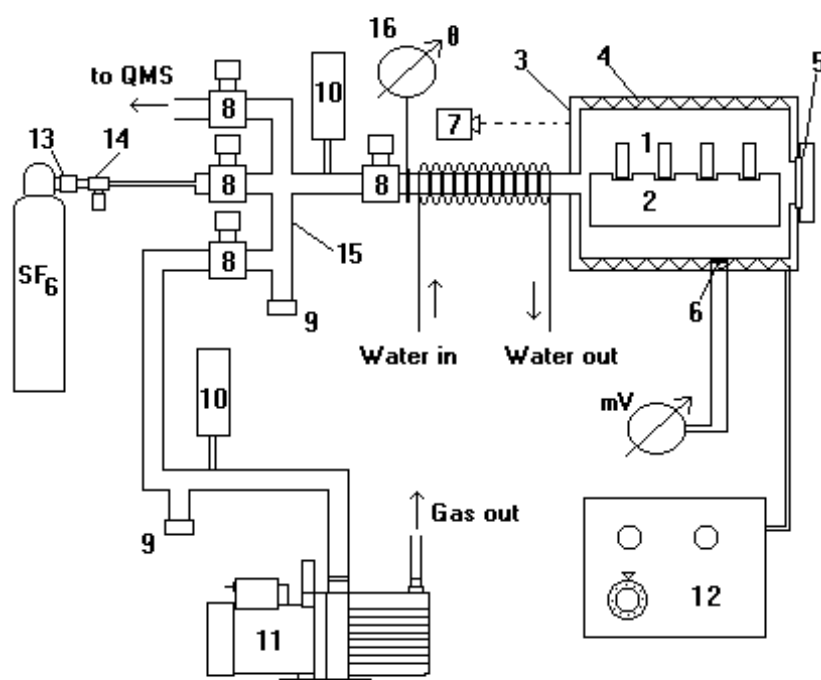
Ο τρίτος τύπος δοκιμίων προέκυψε από τα ήδη οξειδωμένα δοκίμια, τα οποία βυθίστηκαν σε νερό σε κατάσταση βρασμού για τη διαδικασία του σφραγίσματος (sealing) των πόρων. Σύμφωνα με αυτή, μόρια νερού προσροφούνται στην επιφάνεια και κλείνουν τους πόρους του οξειδίου δημιουργώντας τοπικά υδροξείδιο του αλουμινίου Al(OH)<sub>3</sub>. Η επιφάνεια των δοκιμίων τότε χαρακτηρίζεται ως Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O και η συνολική δομή ως Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al. Η μέθοδος αυτή προσομοιώνει τη φυσική διαδικασία προσρόφησης υγρασίας σε οξειδωμένες επιφάνειες αλουμινίου.

Ένα τέταρτο τύπο δειγμάτων αποτελούσαν επίπεδα δοκίμια κράματος αλουμινίου – μαγνησίου (Al-Mg) τύπου 5054. Τα κράματα Al-Mg παρουσιάζουν αντοχή στη διάβρωση, θερμοσυγκολλούνται εύκολα, εμφανίζουν μέτρια έως υψηλή μηχανική αντοχή ενώ δεν είναι δυνατή η εν θερμώ κατεργασία τους.

Τα δοκίμια αλουμινίου ζυγίστηκαν επίσης πριν την τοποθέτησή τους στο θάλαμο.

### I-3.3 Περιγραφή της διάταξης θέρμανσης

Ο θερμαντικός θάλαμος αποτελεί το πιο βασικό στοιχείο της διάταξης θερμικής καταπόνησης. Είναι κατασκευασμένος από διπλό τοίχωμα ανοξείδωτου χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα και έχει σχήμα κυλίνδρου με εξωτερική διάμετρο 15 cm και μήκος 15 cm, ενώ ο εσωτερικός όγκος του είναι περίπου 2 l.



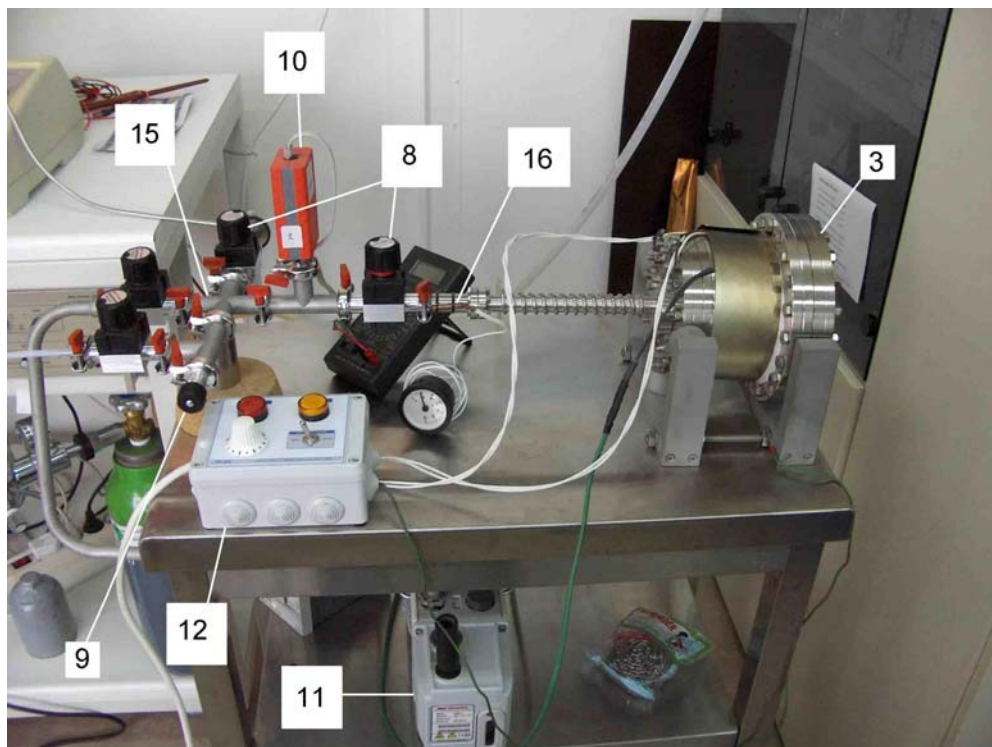
Σχήμα I-3.3: Η διάταξη του θερμαντικού θαλάμου.

- |                           |                                    |
|---------------------------|------------------------------------|
| 1. Δοκίμιο                | 9. Βαλβίδα εισόδου αέρα            |
| 2. Κεραμική βάση στήριξης | 10. Αισθητήρας πίεσης Pirani       |
| 3. Θερμαντικός θάλαμος    | 11. Περιστροφική αντλία            |
| 4. Θερμαντικός μανδύας    | 12. Μονάδα τροφοδοσίας και ελέγχου |
| 5. Θύρα εισόδου δειγμάτων | 13. Ρυθμιστής πίεσης               |
| 6. Θερμοζεύγος            | 14. Βαλβίδα ρύθμισης ροής αερίου   |
| 7. Θερμόμετρο υπερώθρων   | 15. Προθάλαμος                     |
| 8. Βαλβίδα κενού          | 16. Θερμόμετρο διμεταλλικό         |

Μεταξύ του εξωτερικού και του εσωτερικού τοιχώματος του θαλάμου βρίσκεται ένας θερμαντικός μανδύας. Πρόκειται για μία ηλεκτρική αντίσταση που περικλείει ομοιόμορφα το θάλαμο και τροφοδοτείται μέσω μιας μονάδας ελέγχου, με ισχύ που μπορεί να φτάσει τα 2,5 kW. Οι σπείρες του μανδύα είναι τοποθετημένες μέσα σε χάντρες από κεραμικό υλικό για την επίτευξη ηλεκτρικής μόνωσης τόσο μεταξύ των σπειρών όσο και με τα χαλύβδινα τοιχώματα. Πάνω στο εσωτερικό τοίχωμα του θαλάμου είναι στερεωμένο ένα θερμοζεύγος, που συνδέεται σε ένα βολτόμετρο. Η ένδειξη τάσης του βολτομέτρου είναι ανάλογη της θερμοκρασίας που

επικρατεί στην περιοχή του θερμοζεύγους. Ο μανδύας περικλείεται από υαλόνημα με καλές ιδιότητες θερμικής μόνωσης, ώστε η θερμότητα να διαχέεται όσο το δυνατόν προς το εσωτερικό του θαλάμου και όχι στο περιβάλλον.

Στη μία βάση του κυλίνδρου βρίσκεται η θύρα εισόδου των δοκιμίων. Το σχήμα της είναι κυκλικό με διάμετρο 3,5 cm και το κλείνει αεροστεγώς μέσω μίας χάλκινης φλάντζας εξαιρετικά υψηλού κενού (Ultra High Vacuum, UHV). Στην άλλη βάση του κυλίνδρου είναι συνδεδεμένος ένας σωλήνας μήκους 20 cm για την είσοδο και την έξοδο του αερίου στο θάλαμο. Γύρω του περιελίσσεται ένας λεπτότερος σωλήνας ο οποίος διαρρέεται από νερό για την ψύξη του αερίου. Στο τέλος του σωλήνα βρίσκεται ένα διμεταλλικό θερμομόμετρο για τον έλεγχο της ορθής λειτουργίας του ψυκτικού συστήματος. Πρέπει η θερμοκρασία στο σημείο αυτό να διατηρείται πολύ χαμηλότερα από τους 80°C, που είναι το όριο αντοχής των βαλβίδων κενού. Στην πράξη η τιμή της δεν ξεπερνά τους 40°C σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Μέσω μιας βαλβίδας κενού, ο σωλήνας εισαγωγής-εξαγωγής του αερίου συνδέεται με ένα προθάλαμο. Πρόκειται για ένα σύστημα σωλήνων από ανοξείδωτο χάλυβα και η σύνδεση των επιμέρους στοιχείων γίνεται με φλάντζες από νεοπρένιο. Ένας αισθητήρας Pirani μετρά την πίεση στον προθάλαμο. [100] Δεν υπάρχει διάταξη μέτρησης πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου, δεδομένου ότι δεν θα άντεχε στην υψηλή θερμοκρασία που αναπτύσσεται και θα επιμολυνόταν.



**Σχήμα I-3.4:** Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης του θερμοανθρακικού θαλάμου. Οι αριθμοί αντιστοιχούν στο υπόμνημα του **σχήματος I-3.3**.



Ο προθάλαμος έχει 5 εισόδους-εξόδους. Στη μία από αυτές συνδέεται μία βαλβίδα εισαγωγής ατμοσφαιρικού αέρα (air inlet) για την αποσυμπίεση του συστήματος. Οι υπόλοιπες 4 κλείνουν με βαλβίδες κενού. Η μία συνδέεται, όπως αναφέρθηκε, με το θερμαντικό θάλαμο, η δεύτερη με τη φιάλη τροφοδοσίας του αερίου, η τρίτη με μία περιστροφική αντλία κενού τύπου Edwards E2M0.7 [101] για την απάντληση του θαλάμου και η τέταρτη με το σωλήνα που οδηγεί στη μονάδα του τετραπολικού φασματογράφου μαζών (Quadrupole Mass Spectrometry, QMS), που περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο. Στην είσοδο της φιάλης του αερίου (το οποίο βρίσκεται σε πίεση 20 atm όταν η φιάλη είναι πλήρης) υπάρχει μία ρυθμιστική βαλβίδα (regulator) που μειώνει την πίεση του αερίου σε τιμή 1,2 atm περίπου (ώστε να διευκολύνεται η ροή προς το θάλαμο).

Το σύστημα της αντλίας περιλαμβάνει επίσης μία βαλβίδα εισαγωγής αέρα και έναν αισθητήρα Pirani για τη μέτρηση της πίεσης στην είσοδο της, ενώ η έξοδος της οδηγείται σε απαγωγό αερίων. Οι δύο αισθητήρες Pirani συνδέονται στο ίδιο όργανο ένδειξης πίεσης με δυνατότητα επιλογής για την παρακολούθηση του ενός ή του άλλου.

Ένα θερμόμετρο υπερύθρων τύπου IRtec P800 με δυνατότητα καταγραφής επιφανειακής θερμοκρασίας στο εύρος από  $-30^{\circ}\text{C}$  μέχρι  $+880^{\circ}\text{C}$  είναι στραμμένο σε μία από τις βάσεις του κυλίνδρου και καταγράφει τη θερμοκρασία της εξωτερικής επιφάνειας του θαλάμου.

### I-3.3.1 Έλεγχος μεταβολής της θερμοκρασίας θαλάμου

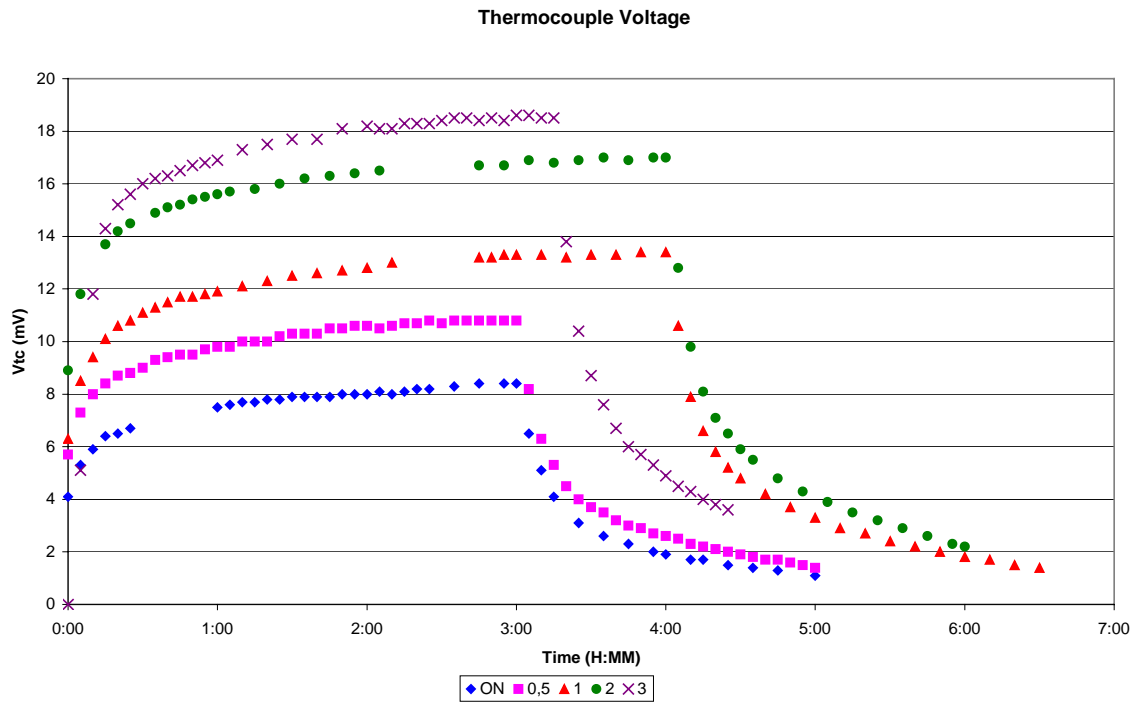
Επειδή η διάταξη του θερμαντικού θαλάμου είναι εργαστηριακής κατασκευής, πραγματοποιήθηκαν ορισμένα προκαταρκτικά πειράματα για τη μελέτη της λειτουργίας της και την εύρεση της αντιστοιχίας μεταξύ της ένδειξης ισχύος τροφοδοσίας και της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στο εσωτερικό του.

Συγκεκριμένα, ο θάλαμος πληρώθηκε με αέριο άζωτο για την αποφυγή οξείδωσης των τοιχωμάτων από το οξυγόνο του αέρα. Υπό σταθερή ένδειξη ισχύος τροφοδοσίας (ON, 0,5, 1, 2 ή 3) καταγράφονταν οι τιμές της θερμοκρασίας του εσωτερικού τοιχώματος με τη βοήθεια του θερμοζεύγους και της εξωτερικής μέσω του θερμομέτρου υπερύθρων για διάστημα λειτουργίας μερικών ωρών. Στη συνέχεια η ηλεκτρική τροφοδοσία διεκόπητο και ο θάλαμος αφηνόταν να ψυχθεί με φυσική ροή προς το περιβάλλον. Οι καμπύλες χρονικής μεταβολής της θερμοκρασίας που προέκυψαν παρουσιάζονται στα **σχήματα I-3.5** έως **I-3.7**.

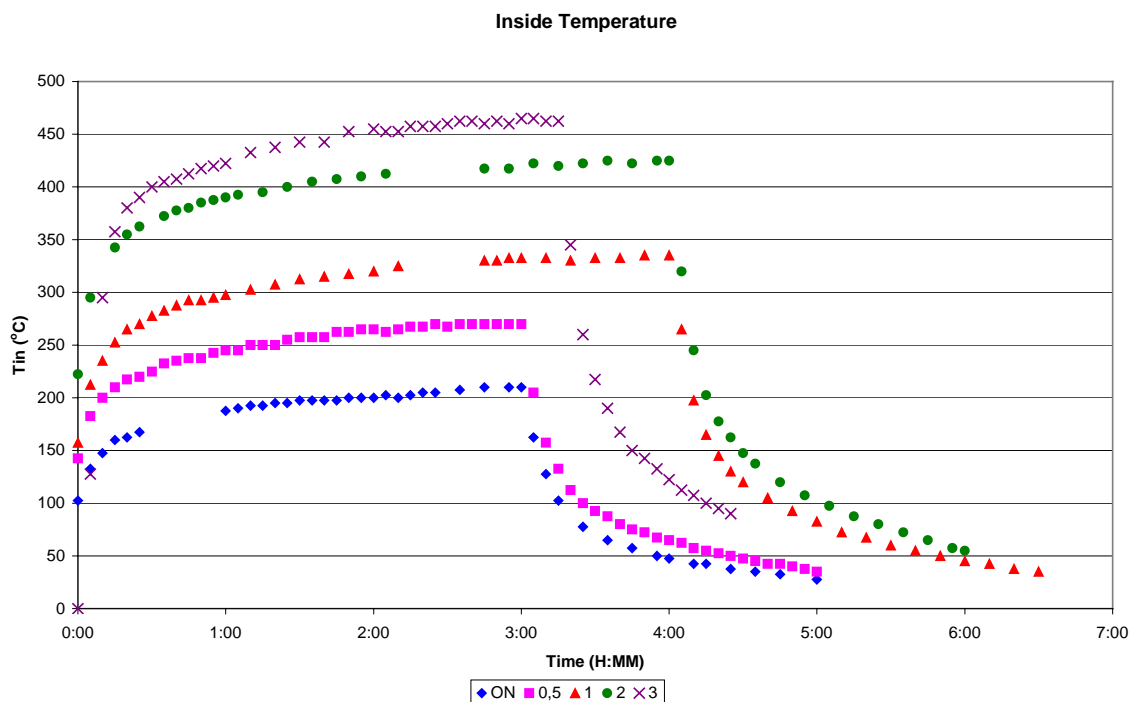
Η εσωτερική θερμοκρασία προέκυψε πολλαπλασιάζοντας την ένδειξη τάσης του θερμοζεύγους με το συντελεστή  $25^{\circ}\text{C}/\text{mV}$ , που προσδιορίζεται από τον κατασκευαστή του. Από τις καμπύλες προκύπτει ότι η άνοδος της εσωτερικής θερμοκρασίας τείνει εκθετικά προς μια

μέγιστη τιμή. Ο χρόνος ανόδου στο 90% της μέγιστης τιμής είναι 1 h. Η πτώση της θερμοκρασίας γίνεται και αυτή εκθετικά, με ταχύτερο ρυθμό από την άνοδο.

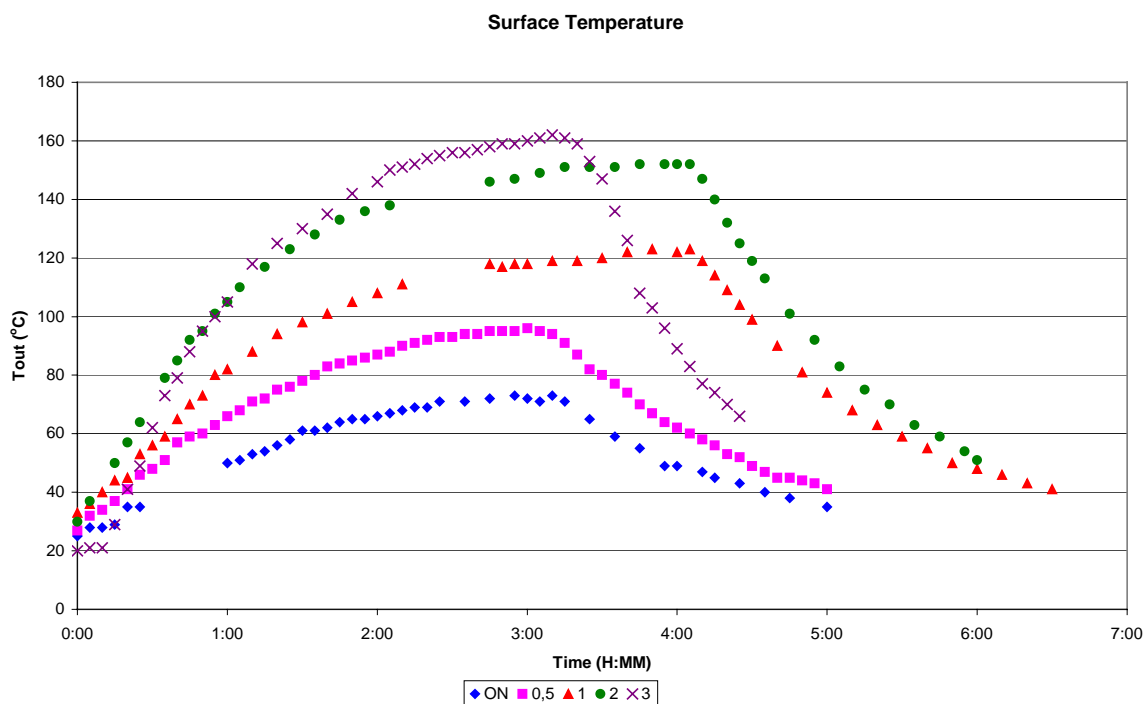
Αντιθέτως, όσον αφορά την εξωτερική θερμοκρασία, η άνοδος και η κάθοδος γίνονται με μικρότερο ρυθμό και, αρχικά τουλάχιστον, με περίπου γραμμικό τρόπο. Είναι προφανές ότι η μέγιστη εξωτερική θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλότερη της εσωτερικής.



Σχήμα I-3.5: Χρονική μεταβολή ένδειξης θερμοζεύγους για διάφορες τιμές ισχύος τροφοδοσίας.



Σχήμα I-3.6: Χρονική μεταβολή θερμοκρασίας του εσωτερικού τοιχώματος του θαλάμου για διάφορες τιμές ισχύος της τροφοδοσίας.



**Σχήμα I-3.7:** Χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας του εξωτερικού τοιχώματος του θαλάμου για διάφορες τιμές ισχύος της τροφοδοσίας.

Στον **πίνακα I-3.1** καταγράφονται συνοπτικά οι μέγιστες τιμές εσωτερικής θερμοκρασίας για διάφορες ενδείξεις ισχύος. Ο πίνακας αυτός χρησιμεύει ως αναφορά για την επιλογή των τιμών τροφοδοσίας ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία θαλάμου σε κάθε πείραμα. Η εκτίμηση ισχύος που δίνεται προκύπτει θεωρώντας ότι η κλίμακα ενδείξεων είναι γραμμική και ότι η μέγιστη ένδειξη 5 του ενδείκτη αντιστοιχεί στη μέγιστη παραγόμενη ισχύ 2,5 kW. Σημειώνεται ότι είναι δυνατή η τοποθέτηση του ενδείκτη και σε ενδιάμεσες θέσεις μεταξύ των παραπάνω (π.χ. 2,5), όχι όμως κάτω από τη θέση ελάχιστης τροφοδοσίας που σημειώνεται με την ένδειξη ON και αντιστοιχεί περίπου σε 0,1 της κλίμακας των ενδείξεων. Από τον πίνακα φαίνεται ότι δεν είναι δυνατή η χρήση της διάταξης για θέρμανση σε θερμοκρασίες κάτω των 200°C.

**Πίνακας I-3.1:** Αντιστοιχία ισχύος τροφοδοσίας και μέγιστης θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται στο εσωτερικό τοίχωμα του θαλάμου.

Ένδειξη Ισχύος	ON	0,5	1	2	3
Εκτίμηση Ισχύος (kW)	0,05	0,25	0,5	1,0	1,5
Θερμοκρασία (°C)	210	270	335	425	462

### I-3.4 Πειραματική διαδικασία

Τα αριθμημένα δοκίμια χαλκού και αλουμινίου εισάγονται στο θάλαμο μέσω της θύρας εισόδου, χρησιμοποιώντας λαβίδα, ώστε να μην έρθουν σε επαφή με τα χέρια ή με άλλα σώματα. Καταγράφεται η θέση των δοκιμίων στο θάλαμο, για να διαπιστωθεί πιθανή εξάρτησης της χημικής προσβολής τους από την εσωτερική ανακύκλωση του αερίου λόγω θερμοκρασιακής κλίσης στο εσωτερικό του θαλάμου. Στο άνοιγμα της εισόδου τοποθετείται μια νέα φλάντζα OFHC χαλκού (τύπου DN40CF) και το κάλυμμα κλείνεται και σφραγίζεται προσεκτικά στρέφοντας διαδοχικά τις αντιδιαμετρικές βίδες που βρίσκονται πάνω του.

Μετά το σφράγισμα, τίθεται σε λειτουργία η περιστροφική αντλία δημιουργίας κενού. Αρχικά και για περίπου 5 min γίνεται καθαρισμός του ελαίου της αντλίας με αεροβολή για την απομάκρυνση της υγρασίας που έχει απορροφηθεί. Δημιουργείται κενό της τάξης των 0,5-0,6 mbar, αρχικά στον προθάλαμο και κατόπιν στον κυρίως θάλαμο, και κλείνει η βαλβίδα της αντλίας. Η τιμή αυτή είναι κατά 10 φορές χαμηλότερη από την τιμή που επιτυγχάνεται στη βιομηχανία κατά την πλήρωση των θαλάμων GIS με αέριο. Συνεπώς, το ποσοστό του εμπεριεχόμενου αέρα στη μήτρα του SF<sub>6</sub> θα είναι κατά πολύ χαμηλότερο στις πειραματικές συνθήκες και το αέριο στο σύνολό του ποιοτικά ανώτερο (ξηρό SF<sub>6</sub>). Ο προθάλαμος γεμίζει 2 φορές με αέριο, που στη συνέχεια απομακρύνεται με την αντλία, για να γίνει έκπλυση του συστήματος και να διασφαλιστεί η είσοδος στο θάλαμο όσο το δυνατόν καθαρότερου SF<sub>6</sub> κι όχι αέρα. Τέλος ο θάλαμος γεμίζει με εξαφθοριούχο θείο, κλείνουν όλες οι βαλβίδες και σταματά η λειτουργία της αντλίας.

Το αέριο του προθαλάμου είναι απομονωμένο από το αέριο του κυρίως θαλάμου, οπότε δεν θερμαίνεται ούτε έρχεται σε επαφή με τα μεταλλικά δοκίμια, και μπορεί ανά πάσα στιγμή να οδηγηθεί στο φασματογράφο μαζών για ανάλυση ως αέριο αναφοράς.

Στη συνέχεια, τίθεται σε λειτουργία το σύστημα θέρμανσης. Η διαδικασία θέρμανσης χωρίζεται σε 3 φάσεις, στη φάση ανόδου της θερμοκρασίας (1 h), στη φάση σταθερής θερμοκρασίας (5 h) και στη φάση ψύξης (περίπου 16 h). Η καταγραφή της θερμοκρασίας γίνεται ανά χρονικά διαστήματα των 5-10 min μέσω του θερμοζεύγους, ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται και η εξωτερική θερμοκρασία του θαλάμου μέσω του θερμομέτρου υπερύθρων. Ενόσω ο θερμαντικός θάλαμος είναι σε υψηλή θερμοκρασία, είναι απομονωμένος από το υπόλοιπο σύστημα μέσω της βαλβίδας κενού που είναι συνδεδεμένη μεταξύ αυτού και του προθαλάμου. Το σύστημα ψύξης διαρρέεται συνεχώς από νερό για την αποφυγή της αύξησης της θερμοκρασίας στην περιοχή της βαλβίδας αυτής, πράγμα που επιβεβαιώνεται μέσω του διμεταλλικού θερμόμετρου.

Μετά την πάροδο των 6 h (συμπεριλαμβανομένης της φάσης ανόδου της θερμοκρασίας), η τροφοδοσία του θαλάμου διακόπτεται με αποτέλεσμα τη σταδιακή πτώση της θερμοκρασίας. Η πρώτη φάση ψύξης του θαλάμου είναι ταχύτερη αφού μετά από 1 h η θερμοκρασία έχει πέσει κάτω από τους 100°C. Όμως, τα δοκίμια παραμένουν στο θερμαντικό θάλαμο έως την επόμενη μέρα (τουλάχιστον 16 h), έτσι ώστε ο θάλαμος να έχει ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου.

Ο **πίνακας I-3.2** περιλαμβάνει ενδεικτικά τις μετρήσεις που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια μίας διαδικασίας θέρμανσης. Στο συγκεκριμένο πείραμα ο στόχος ήταν 375-380°C εσωτερική θερμοκρασία στην περιοχή του μανδύα, οπότε με βάση τον **πίνακα I-3.1** επιλέγεται ως αρχική ένδειξη ισχύος (POWER) το 1,5. Στη συνέχεια, κατά τη διάρκεια του πειράματος, γίνεται ρύθμιση ακριβείας στην τιμή της ισχύος για καλύτερη προσέγγιση της επιθυμητής θερμοκρασίας.

Η εξωτερική θερμοκρασία  $T_{εξ}$  μετράται με το θερμόμετρο υπερύθρων, ενώ η τάση της 3<sup>ης</sup> στήλης είναι η διαφορά δυναμικού στα άκρα του θερμοζεύγους. Από αυτή προκύπτει η θερμοκρασία που επικρατεί στην περιοχή του εσωτερικού τοιχώματος του θαλάμου, που υπολογίζεται με βάση την παραδοχή ότι 4 mV αντιστοιχούν σε αύξηση 100°C.

Πριν το άνοιγμα του θαλάμου και την εξαγωγή των δοκιμίων προηγείται η λήψη φάσματος του θερμικά καταπονημένου αερίου. Για να οδηγηθεί το αέριο στον φασματογράφο μαζών πρέπει η αντλία να αδειάσει τον προθάλαμο από το αέριο αναφοράς. Αποφεύγεται η λήψη φάσματος ενώ το αέριο παραμένει θερμό, για να μην προκληθεί βλάβη λόγω αυξημένης θερμοκρασίας σε μέρος του συστήματος.

Στη συνέχεια γίνεται αφαίρεση του καταπονημένου αερίου τόσο από το θάλαμο όσο και από τον προθάλαμο με την βοήθεια της αντλίας, η έξοδος της οποίας συνδέεται με κλειστό σύστημα εξαερισμού. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η απαγωγή του αερίου και των παραπροϊόντων του με ασφάλεια. Το κενό που δημιουργείται είναι ξανά της τάξης των 0,6 mbar. Κατόπιν μέσω της βαλβίδας εισαγωγής αέρα (air inlet) εξισώνεται η πίεση θαλάμου και προθαλάμου με την ατμοσφαιρική πίεση. Τέλος γίνεται το άνοιγμα της θύρας εισόδου και η εξαγωγή των δοκιμίων.

Οι πρώτες πειραματικές παρατηρήσεις είναι οπτικές και αφορούν την αλλαγή του χρώματος των δοκιμίων του χαλκού, που αποτελεί ένδειξη της χημικής προσβολής που έχουν υποστεί. Η πειραματική διαδικασία συνεχίζεται με τη νέα ζύγιση των δοκιμίων. Παράλληλα, πραγματοποιείται νέα ζύγιση των δοκιμίων αναφοράς, για να επιβεβαιωθεί ότι οι τυχόν μεταβολές δεν οφείλονται σε εξωτερικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ευαισθησία του οργάνου (θερμοκρασία – υγρασία). Ακολούθως τα δοκίμια αποθηκεύονται σε διαφανή πλαστικά

σακουλάκια που περιέχουν αέριο άζωτο για την καλύτερη διατήρηση τους (το άζωτο καθιστά την ατμόσφαιρα λιγότερο ενεργή).

Μετά την πειραματική διαδικασία τα δοκίμια υπόκεινται σε διάφορους ελέγχους για τον προσδιορισμό της φύσης και του βαθμού της χημικής προσβολής. Συγκεκριμένα, φωτογραφίζονται με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, και εξετάζονται με τις μεθόδους XRD και EDS.

Με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω πραγματοποιήθηκαν αρκετές σειρές πειραμάτων στο θερμοκρασιακό εύρος 285-405°C. Ειδικά για τα δοκίμια αλουμινίου, λόγω μειωμένης επίδρασης σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος, πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικά πειράματα και σε μεγαλύτερη θερμοκρασία (450°C).

**Πίνακας I-3.2:** Καταγραφή θερμοκρασιών κατά τη διάρκεια ενός πειράματος.

Ωρα [h : min]	Χρονικό Διάστημα [h : min]	Τάση Θερμοζεύγους Vtc [mV]	Εσωτερική Θερμοκρασία Tin [°C]	Εξωτερική Θερμοκρασία Tout [°C]	Σχόλια
10:52	-	0,0	-	24	POWER = 1,5
10:55	0:00	5,1	127,5	24	Αρχή χρόνου
11:05	0:10	10,9	272,5	25	
11:15	0:20	12,3	307,5	38	
11:25	0:30	13,0	325,0	49	
11:35	0:40	13,4	335,0	62	
11:45	0:50	13,7	342,5	72	
12:00	1:05	14,1	352,5	85	
12:10	1:15	14,2	355,0	91	
12:15	1:20	14,4	360,0	95	POWER = 1,75
12:18	1:23	14,9	372,5	98	POWER = 1,5
12:20	1:25	14,9	372,5	99	
12:25	1:30	15,1	377,5	103	
12:30	1:35	15,3	382,5	106	POWER = 1
12:35	1:40	14,7	367,5	109	POWER = 1,25
12:40	1:45	15,0	375,0	112	
12:45	1:50	15,3	382,5	114	
12:50	1:55	15,4	385,0	116	POWER = 1
12:55	2:00	15,0	375,0	118	
13:00	2:05	14,9	372,5	120	
13:05	2:10	14,9	372,5	121	
13:15	2:20	15,0	375,0	123	
13:25	2:30	15,1	377,5	125	
13:35	2:40	15,2	380,0	129	
13:45	2:50	15,1	377,5	131	
14:45	3:50	15,3	382,5	138	
14:55	4:00	15,2	380,0	138	
15:05	4:10	15,3	382,5	139	
15:15	4:20	15,2	380,0	139	
15:25	4:30	15,2	380,0	139	
15:35	4:40	15,3	382,5	141	
15:45	4:50	15,3	382,5	139	
15:55	5:00	15,2	380,0	133	
16:05	5:10	15,3	382,5	124	
16:15	5:20	15,4	385,0	123	
16:25	5:30	15,4	385,0	121	
16:35	5:40	15,3	382,5	121	
16:45	5:50	15,3	382,5	122	
16:55	6:00	15,4	385,0	121	POWER = OFF
17:05	6:10	8,6	215,0	115	
17:15	6:20	6,2	155,0	103	
17:25	6:30	5,0	125,0	92	
17:35	6:40	4,3	107,5	82	
17:50	6:55	3,5	87,5	68	
17:55	7:00	3,3	82,5	64	
18:05	7:10	2,9	72,5	56	
18:15	7:20	2,7	67,5	51	Διακοπή κυκλοφορίας νερού στο ψυκτικό σύστημα

### I-3.5 Αποτελέσματα δοκιμών χαλκού

#### I-3.5.1 Μετρήσεις μάζας

Σε κάθε πείραμα τα δοκίμια ζυγίστηκαν πριν και μετά τη θέρμανση, καθώς και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα για τον εντοπισμό μακροπρόθεσμων επιδράσεων. Στον **πίνακα I-3.3** (επόμενη σελίδα), για κάθε σειρά πειραματικών μετρήσεων, εμφανίζεται η μάζα κάθε δοκιμίου καθώς και οι ποσοστιαίες μεταβολές της σε σχέση με την αρχική τιμή. Ο **πίνακας I-3.4** συνοψίζει τα αποτελέσματα του **πίνακα I-3.3**, καθώς παρουσιάζονται οι μέσοι όροι της ποσοστιαίας μεταβολής σε κάθε θερμοκρασία.

Ορισμένες θέσεις στους πίνακες είναι κενές, επειδή σε κάποια δοκίμια δεν πραγματοποιήθηκαν όλες οι ζυγίσεις. Πιο συγκεκριμένα, δεν υπέστησαν τρίτη ζύγιση τα δοκίμια εκείνα που στο μεταξύ είχαν υποβληθεί σε κάποια εξέταση (XRD ή SEM), ή που για διάφορους άλλους λόγους δεν ήταν πλέον διαθέσιμα.

**Πίνακας I-3.4:** Μέσοι όροι αποτελεσμάτων ζυγίσεων δοκιμών χαλκού.

A/A	Θερμοκρασία (°C)	Μέση % μεταβολή μάζας 1 <sup>ης</sup> – 2 <sup>ης</sup> ζύγισης*	Μέση % μεταβολή μάζας 1 <sup>ης</sup> – 3 <sup>ης</sup> ζύγισης*	Βαθμός επίδρασης
A	285	0,00	-0,03	Μικρή
B	300	+0,01	+0,01	Μικρή
Γ	330	0,00	+0,01	Μέτρια
Δ	330	0,00	+0,01	Μεταβλητή
E	355	+0,02	+0,03	Έντονη
ΣΤ	385	+0,01	+0,02	Έντονη
Z	405	+0,04	-	Έντονη

\*1<sup>η</sup> ζύγιση: Αρχική μάζα δοκιμίου  
2<sup>η</sup> ζύγιση: Αμέσως μετά το πείραμα  
3<sup>η</sup> ζύγιση: 7-22 μέρες μετά το πείραμα

Όπως γίνεται φανερό από τους πίνακες, οι διαφοροποιήσεις στην μάζα είναι μικρές αλλά υπαρκτές. Τα δοκίμια παρουσιάζουν συνήθως μία μικρή αύξηση μάζας. Η αύξηση αυτή σε γενικές γραμμές (αλλά όχι πάντοτε) είναι μεγαλύτερη στα δοκίμια με την εντονότερη προσβολή, ενώ τείνει να αυξάνει με την πάροδο του χρόνου. Σε κάθε περίπτωση η αύξηση είναι της τάξης του 0,04% το πολύ. Για δοκίμιο τυπικής μάζας 1 g αυτή η τιμή αντιστοιχεί σε 0,0004 g, που είναι κοντά στα όρια ακρίβειας του ζυγού.



**Πίνακας Ι-3.3:** Συγκεντρωτικός πίνακας ζυγίσεων δοκιμών χαλκού που εκτέθηκαν σε αέριο SF<sub>6</sub> για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας.

Αύξων Αριθμός Πειράματος – Θερμοκρασία	Κωδική Ονομασία Δοκιμίου	1 <sup>η</sup> Ζύγιση (Αρχική μάζα) [g]	2 <sup>η</sup> Ζύγιση (Αμέσως μετά το πείραμα) [g]	Μεταβολή μάζας (ως προς την αρχική) [g]	Σχετική μεταβολή μάζας [%]	X	3 <sup>η</sup> Ζύγιση (X μέρες μετά το πείραμα) [g]	Μεταβολή μάζας (ως προς την αρχική) [g]	Σχετική μεταβολή μάζας [%]
<b>A</b> <b>285°C</b>	A	1,4990	1,4989	-0,0001	-0,01	22	1,4990	-	-
	B	1,5815	1,5815	-	-		1,5806	-0,0009	-0,06
	Γ (αναφ.)	1,7505					1,7504	-0,0001	-0,01
<b>B</b> <b>300°C</b>	2	2,3189	2,3190	+0,0001	-	14	2,3190	+0,0001	-
	3	1,7379	1,7380	+0,0001	+0,01		1,7380	+0,0001	+0,01
	5	1,0839	1,0840	+0,0001	+0,01		1,0840	+0,0001	+0,01
	1 (αναφ.)	2,2746	2,2747	+0,0001	-				
	4 (αναφ.)	1,6165	1,6165	-	-				
<b>Γ</b> <b>330°C</b>	B	1,5169	1,5169	-	-	9	1,5170	+0,0001	+0,01
	Γ	1,5939	1,5939	-	-		1,5941	+0,0002	+0,01
	4	1,6165	1,6164	-0,0001	-0,01		1,6165	-	-
	A (αναφ.)	2,0486	2,0487	+0,0001	-		2,0486	-	-
	1 (αναφ.)	2,2746	2,2746	-	-		2,2748	+0,0002	+0,01
<b>Δ</b> <b>330°C</b>	A	2,1216	2,1217	+0,0001	-	7	2,1217	+0,0001	-
	Δ	1,7377	1,7378	+0,0001	+0,01		1,7379	+0,0002	+0,01
	E	1,6937	1,6936	-0,0001	-0,01		1,6937	-	-
	B (αναφ.)	2,0724	2,0724	-	-		2,0724	-	-
	Γ (αναφ.)	1,5467	1,5467	-	-		1,5467	-	-
<b>E</b> <b>355°C</b>	1	1,4429	1,4433	+0,0004	+0,03	17	1,4434	+0,0005	+0,03
	3	1,6185	1,6189	+0,0004	+0,02		-	-	-
	4	1,6462	1,6465	+0,0003	+0,02		1,6467	+0,0005	+0,03
	2 (αναφ.)	1,3123	1,3124	+0,0001	+0,01		1,3125	+0,0002	+0,02
<b>ΣΤ</b> <b>385°C</b>	1	1,9741	1,9743	+0,0003	+0,01	7	1,9746	+0,0005	+0,03
	2	2,2544	2,2547	+0,0003	+0,01		2,2550	+0,0006	+0,03
	3	1,4399	1,4400	+0,0001	+0,01		1,4402	+0,0003	+0,02
	5	0,4465	0,4465	-	-		0,4466	+0,0001	+0,02
	4 (αναφ.)	1,3745	1,3745	-	-		1,3745	-	-
<b>Z</b> <b>405°C</b>	A	1,6103	1,6114	+0,0011	+0,07				
	B	1,5203	1,5208	+0,0005	+0,03				
	E	1,2056	1,2060	+0,0004	+0,03				
	Γ (αναφ.)	1,0046	1,0046	-	-				
	Δ (αναφ.)	1,0160	1,0160	-	-				

### I-3.5.2 Οπτικές παρατηρήσεις

Στα δοκίμια χαλκού η χημική προσβολή γίνεται άμεσα αισθητή από την αλλαγή του χρώματος της επιφάνειας, σε θερμοκρασίες 300°C και πάνω.

Στον **πίνακα I-3.5** γίνεται μια προσπάθεια να κωδικοποιηθούν τα χρώματα που συναντώνται στα δοκίμια, με χρήση ονοματολογίας που βρέθηκε στη βιβλιογραφία. [102] Πρέπει να τονισθεί ότι η αντιστοίχιση είναι προσεγγιστική, καθώς το ακριβές χρώμα ποικίλλει, και επιπλέον εξαρτάται μεταξύ άλλων από τις συνθήκες φωτισμού. Ο πίνακας περιλαμβάνει την ονομασία του χρώματος στα αγγλικά, τον κωδικό αριθμό του [102] και τις αντίστοιχες χρωματικές συντεταγμένες όπως μετρήθηκαν για τα δοκίμια στα συστήματα L\*a\*b και RGB.

**Πίνακας I-3.5:** Τα χρώματα που συναντώνται στην επιφάνεια του χαλκού και οι αντίστοιχες χρωματικές συντεταγμένες στα συστήματα L\*a\*b\* και RGB. [102]

Όνομα χρώματος	Κωδικός χρώματος	συντεταγμένες L*a*b*			συντεταγμένες RGB		
Red semi-mat	No. 3.3	52,163	26,53	25,573	169,94	96,53	73,33
Variegated black on brown	No. 3.38	35,103	-4,765	-1,693	65,59	76,86	76,27
Reddish-brown	No. 5.8	31,795	16,785	19,328	97,95	57,76	41,10
Buff gray/satin semi-mat	No. 2.108	33,225	2,9025	4,51	77,51	68,95	63,59

Έτσι, για τα δοκίμια χαλκού στις υψηλές θερμοκρασίες (>355°C) η προσβολή είναι ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια, που αποκτά ένα σκούρο μπλε-γκρι χρώμα (No. 2.108). Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (<330°C) η επίδραση φαίνεται χωρικά εντοπισμένη. Πιο συγκεκριμένα, κάποιες περιοχές του δείγματος έχουν ένα σκούρο χρώμα που υποδηλώνει έντονη προσβολή (No. 2.108), ενώ άλλες φαίνονται πρακτικά ανεπηρέαστες (κόκκινο-πορτοκαλί χρώμα του ψηγματοβολημένου χαλκού, No. 3.3). Μεταξύ των δύο περιοχών παρουσιάζεται μία βαθμιαία μεταβολή στο χρώμα της επιφάνειας (κατά προσέγγιση No. 5.8 και τοπικά No. 3.38), που αντιστοιχεί πιθανότατα σε αντίστοιχα μεταβαλλόμενο βαθμό χημικής προσβολής στη μεταβατική αυτή περιοχή.

Συνήθως οι περιοχές με την εντονότερη προσβολή βρίσκονται κοντά στα συνεστραμμένα άκρα του δοκιμίου, ενώ η προσβολή μειώνεται βαθμιαία προς το εσωτερικό του. Εξάλλου, δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο όψεων του δοκιμίου, εκτός από τα σημεία επαφής με την κεραμική βάση όπου η επίδραση είναι ασθενέστερη. Επομένως δεν υπήρξε κάποιο προϊόν σε μορφή κόνιας που να συκρατηθεί στο εσωτερικό του δοκιμίου λόγω του σχήματος σκάφης του.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι τα δοκίμια που τοποθετήθηκαν πιο μακριά από την θύρα εισόδου, στο βάθος του θαλάμου, υπέστησαν πάντοτε εντονότερη επίδραση. Στην περιοχή αυτή του θαλάμου υπάρχει εντονότερη εσωτερική κυκλοφορία του αερίου κατά τη διεξαγωγή του

πειράματος, επειδή οι φυσικές διαδικασίες μεταφοράς θερμότητας προκαλούν ροή αερίου προς και από τον ψυχόμενο σωλήνα εισόδου-εξόδου, στον οποίο έχει χαμηλότερη θερμοκρασία αφού περιβάλλεται από το ψυκτικό μέσο. Επομένως φαίνεται ότι (για δεδομένη πίεση και θερμοκρασία), ο βαθμός προσβολής εξαρτάται από τον αριθμό των μορίων του αερίου που προσπίπτουν σε μοναδιαία επιφάνεια χαλκού.

Παρόμοιες χρωματικές μεταβολές παρατηρήθηκαν και στις χάλκινες φλάντζες που κλείνουν την είσοδο του θαλάμου, στις περιοχές που αυτές ήταν εκτεθειμένες στο θερμαινόμενο εξαφθοριούχο θείο.



**Σχήμα I-3.8:** Χρωματικές διαφορές δοκιμίων Cu. Δείγμα αναφοράς (a) και δείγματα μετά από θέρμανση παρουσία SF<sub>6</sub> σε θερμοκρασία 300°C (b), 330°C (c), 355°C (d) και 385°C (e).

### I-3.5.3 Οπτική μικροσκοπία

Τα δοκίμια χαλκού φωτογραφήθηκαν σε μεγέθυνση x25 με τη βοήθεια του στερεοσκοπικού μικροσκοπίου (που περιγράφεται στο Παράρτημα Β). Ορισμένες ενδεικτικές φωτογραφίες φαίνονται στο **σχήμα I-3.9**. Διακρίνονται τα διάφορα χρώματα στις περιοχές της επιφάνειας που αντιστοιχούν σε διαφορετικό βαθμό προσβολής.

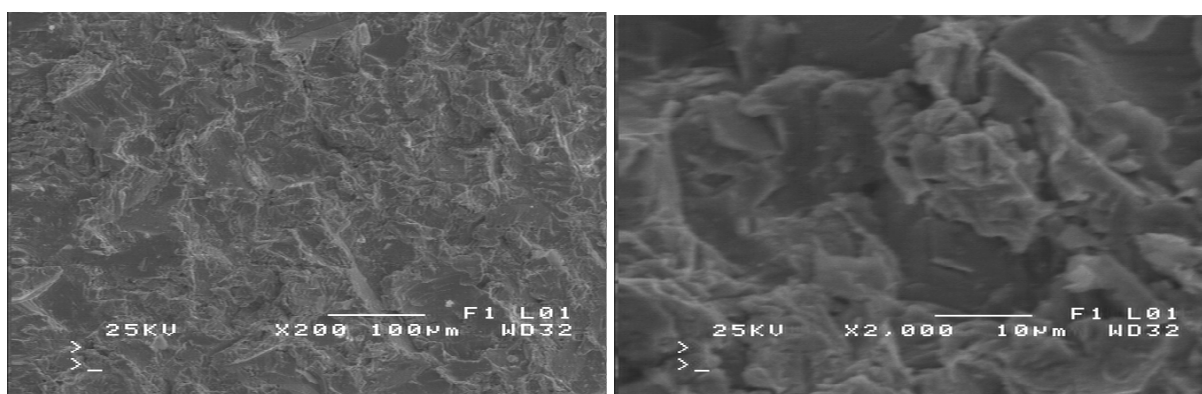


**Σχήμα I-3.9:** Φωτογραφίες επιφάνειας δειγμάτων χαλκού από οπτικό μικροσκόπιο (μεγέθυνση x25). Στην αριστερή φωτογραφία εικονίζεται δείγμα αναφοράς, ενώ στη μεσαία και στη δεξιά μερικώς προσβεβλημένα δείγματα.

#### I-3.5.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM) και ανάλυση με διασπορά ενέργειας ακτίνων X (EDS)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία απεικονιστική τεχνική που επιτυγχάνει μεγάλες τιμές μεγέθυνσης. Ταυτόχρονα με αυτή πραγματοποιείται η φασματοσκοπία με διασπορά ενέργειας ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) που είναι μια μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης επιφάνειας. Οι δύο τεχνικές περιγράφονται αναλυτικότερα στο Παράρτημα Β.

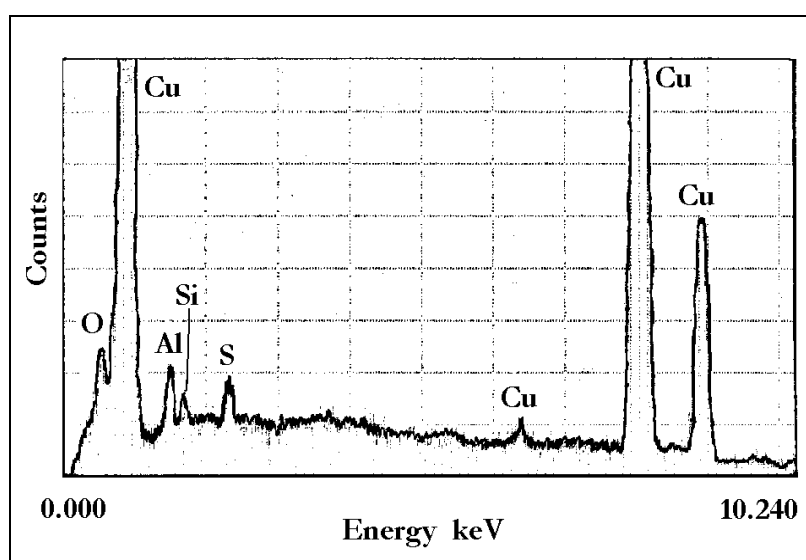
Εξέταση SEM/EDS πραγματοποιήθηκε σε δοκίμιο χαλκού που θερμάνθηκε στους 355°C παρουσία SF<sub>6</sub> και είχε εμφανή ίχνη χημικής προσβολής. Παρατίθενται μικροφωτογραφίες του δείγματος σε μεγεθύνσεις x200 και x2000, στο **σχήμα I-3.10**. Από τις φωτογραφίες αυτές φαίνεται ότι η επιφάνεια του δοκιμίου δεν είναι ομοιόμορφη, χωρίς όμως να προκύπτει κάποιο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό.



**Σχήμα I-3.10:** Μικροφωτογραφίες δείγματος χαλκού μετά από θέρμανση στους 355°C. Αριστερά: μεγέθυνση x200, δεξιά: μεγέθυνση x2000.

Παράλληλα όμως με τη φωτογράφιση, πραγματοποιήθηκε ανάλυση EDS σε διάφορα σημεία του δοκιμίου (spot analysis). Τα ποσοτικά αποτελέσματα των αναλύσεων βρίσκονται στον **πίνακα I-3.9**, ενώ στο **σχήμα I-3.11** φαίνεται ένα τυπικό ενεργειακό διάγραμμα όπου

σημειώνονται τα στοιχεία δίπλα στις κορυφές. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, ανιχνεύεται θείο (S) στην επιφάνεια σε ατομική αναλογία έως 2,5%. Αντίθετα, δεν ανιχνεύεται καθόλου φθόριο (F). Ανιχνεύονται επίσης αλουμίνιο (Al) και πυρίτιο (Si) σε μεταβλητές αναλογίες (της τάξης του 5% και 1,5% αντίστοιχα). Υπενθυμίζεται ότι τα κύρια συστατικά της ψηγματοβολής είναι  $Al_2O_3$  και  $SiO_2$ , ίχνη των οποίων παγιδεύονται στη μαλακή επιφάνεια του χαλκού. Η παρουσία του οξυγόνου (O) θα μπορούσε να αποδοθεί εν μέρει στα ίχνη αυτά και εν μέρει σε διαδικασίες απορρόφησης αερίων ή υγρασίας από την επιφάνεια. Σύμφωνα με αυτά τα δεδομένα, οι πιο πιθανές ενώσεις στην επιφάνεια είναι οι δύο τύποι θειούχου χαλκού,  $CuS$  και  $Cu_2S$ , που μετά από έκθεση στην ατμόσφαιρα μετατρέπονται στην πιο σταθερή ένωση  $CuSO_4$ .



**Σχήμα I-3.11:** Τυπικό διάγραμμα ανάλυσης EDS δείγματος Cu μετά από θέρμανση στους 355°C παρουσία  $SF_6$ . Διακρίνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στα διάφορα στοιχεία.

**Πίνακας I-3.6:** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ανάλυσης EDS για διάφορα σημεία της επιφάνειας δείγματος χαλκού μετά από θέρμανση στους 355°C.

Περιοχή δοκιμής	Cu (% ατ.)	S (% ατ.)	Al (% ατ.)	Si (% ατ.)
A	93,01	1,17	5,32	0,50
B	97,91	1,41	0,68	0,00
Γ	90,47	0,27	9,25	0,00
E	91,13	2,08	5,12	1,67
Z	90,89	2,08	2,08	1,67
H	79,45	1,71	5,07	1,26
Θ	90,29	1,97	5,81	1,45
I	92,00	2,68	3,56	1,76
K	94,53	0,91	3,61	0,96

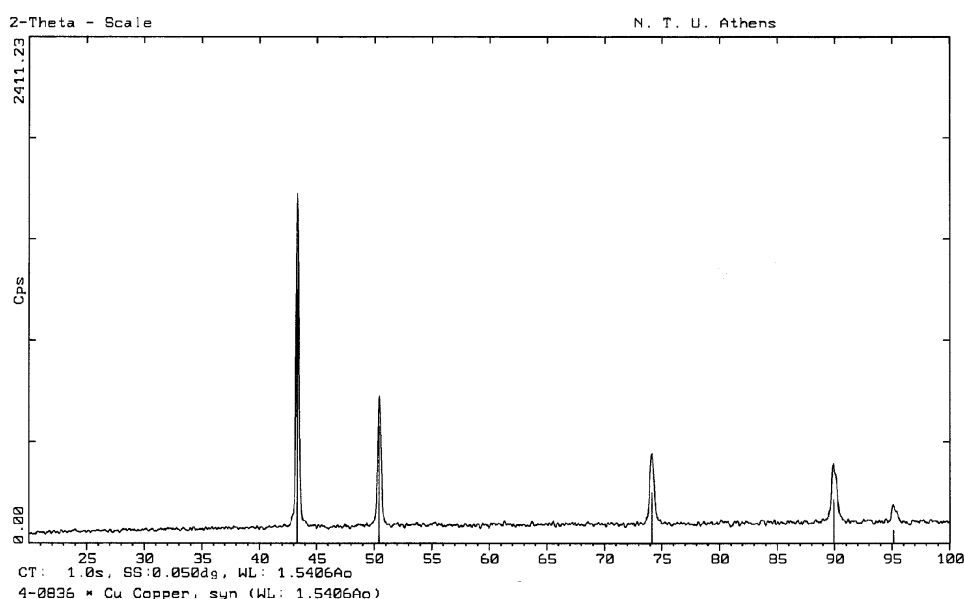
Τα ενδεικτικά αποτελέσματα του **πίνακα I-3.6** οδηγούν σε ορισμένες επιπλέον χρήσιμες παρατηρήσεις:

- Οι περιοχές με μεγάλη περιεκτικότητα σε αλουμίνιο και μικρή ή μηδενική σε πυρίτιο εμφανίζουν μικρή ατομική αναλογία θείου. Οι περιοχές αυτές περιέχουν κατά πάσα πιθανότητα εγκλωβισμένους κόκκους  $Al_2O_3$  πάνω στην επιφάνεια του χαλκού.
- Αντίθετα, στις περιοχές όπου είναι παρόν τόσο το αλουμίνιο όσο και το πυρίτιο η παρουσία του θείου είναι εντονότερη. Στις περιοχές αυτές φαίνεται ότι οι εγκλωβισμένοι στην επιφάνεια κόκκοι αποτελούνται από μείγμα  $Al_2O_3$  με γυαλί.

#### I-3.5.5 Φασματομετρία περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Η εξέταση ενός δείγματος με περίθλαση ακτίνων X είναι μία διαδομένη μέθοδος ποιοτικής χημικής ανάλυσης για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης και κρυσταλλικής δομής του. Η μέθοδος περιγράφεται στο Παράρτημα Β.

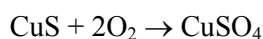
Ανάλυση XRD πραγματοποιήθηκε σε δείγμα χαλκού που θερμάνθηκε στους  $355^\circ C$  παρουσία  $SF_6$  και υπέστη ορατή χημική προσβολή σε όλη την έκταση της επιφάνειας. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο **σχήμα I-3.12**. Οι μοναδικές κορυφές που διακρίνονται είναι αυτές του χαλκού, που αποτελεί το υπόστρωμα του δοκιμίου, Αυτό σημαίνει ότι οι επιφανειακές εναποθέσεις είτε είναι άμορφες (οπότε δεν έχουν κρυσταλλική δομή) είτε το πάχος τους είναι πολύ μικρό για να δώσει ανιχνεύσιμες κορυφές. Επομένως, η ανάλυση αυτή δεν μπορεί να μας δώσει θετικά αποτελέσματα για τη φύση του στρώματος εναπόθεσης.



**Σχήμα I-3.12:** Αποτελέσματα XRD για δοκίμιο Cu μετά από θέρμανση σε  $SF_6$  στους  $355^\circ C$ .

### I-3.5.6 Ερμηνεία των αποτελεσμάτων στα δοκίμια χαλκού

Τα δοκίμια Cu υφίστανται χημική προσβολή από το SF<sub>6</sub> υπό συνθήκες θέρμανσης στους 300°C και άνω διάρκειας 5 h. Η προσβολή αυτή φαίνεται ότι ξεκινά από ορισμένα σημεία της επιφάνειας και επεκτείνεται. Σε θερμοκρασίες 350°C και άνω, η επίδραση είναι αρκετά έντονη ώστε η προσβολή να γίνεται ορατή σε όλη την επιφάνεια. Τα δοκίμια παρουσιάζουν μικρή αύξηση μάζας, πράγμα που υποδηλώνει την ύπαρξη λεπτού στρώματος επικαθήσεων στην επιφάνεια. Τα αποτελέσματα της εξέτασης EDS έδειξαν ότι στις επιφάνειες με έντονα ίχνη προσβολής ανιχνεύεται θείο. Επομένως, οι πιθανότερες ενώσεις είναι οι δύο τύποι θειούχου χαλκού (CuS, Cu<sub>2</sub>S). Η εξέταση με XRD δεν έδειξε ποια από τις παραπάνω ενώσεις επικρατεί, πιθανότατα επειδή το πάχος του στρώματος επικάλυψης είναι ιδιαίτερα λεπτό. Η επιπλέον αύξηση μάζας μετά την έκθεση στην ατμόσφαιρα δείχνει ότι απορροφάται οξυγόνο, οδηγώντας στο σχηματισμού του σταθερότερου θεικού χαλκού:

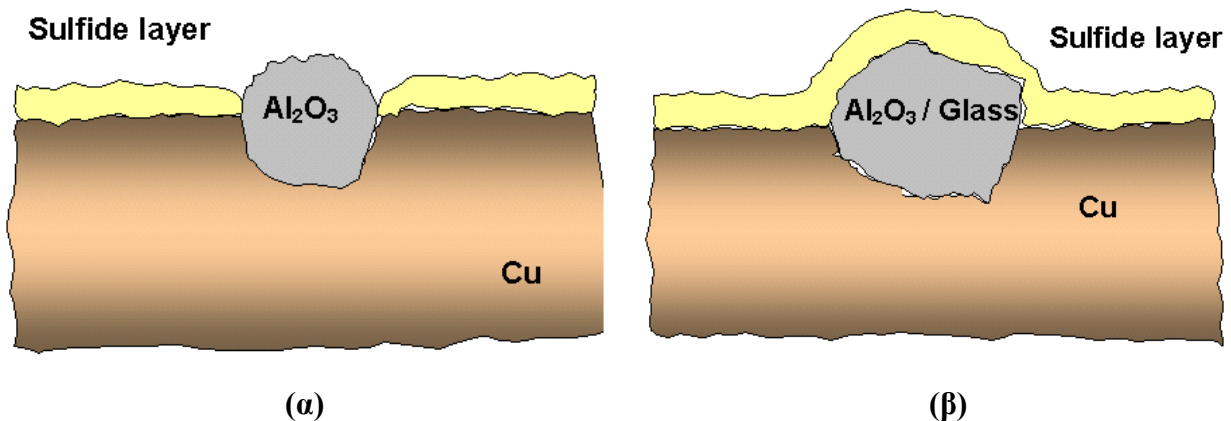


Δεδομένου ότι η πυκνότητα του CuS είναι 4,8 g/cm<sup>3</sup> και του Cu<sub>2</sub>S είναι 5,5 g/cm<sup>3</sup>, θεωρώντας μια μέση πυκνότητα 5 g/cm<sup>3</sup> μπορεί να εκτιμηθεί χονδρικά το πάχος του στρώματος αυτού. Υπολογίζοντας την επιφάνεια διαφόρων δοκιμίων (που κυμαίνεται από 5 cm<sup>2</sup> έως 23 cm<sup>2</sup>) και την αντίστοιχη αύξηση μάζας (που κυμαίνεται από 0,0001 g έως 0,0006 g) προκύπτουν τιμές πάχους μεταξύ 4·10<sup>-6</sup> cm και 1,1·10<sup>-5</sup> cm (ή 0,04 μm έως 0,11 μm). Υπενθυμίζεται για λόγους σύγκρισης ότι το πάχος του φύλλου χαλκού είναι 0,12 mm ή 120 μm. Εκτιμάται ότι τα διαφορετικά πάχη των επιστρωμάτων συμβάλλουν στη δημιουργία των διαφόρων αποχρώσεων στην επιφάνεια του χαλκού.

Σε ορισμένα σημεία της επιφάνειας βρίσκονται εγκλωβισμένοι κόκκοι των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την ψηγματοβολή. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα SEM/EDS, φαίνεται ότι το θείο δεν εναποτίθεται πάνω στα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αλλά μόνο γύρω από αυτά, όπως εικονίζεται ποιοτικά στο **σχήμα I-3.13(α)**. Αντίθετα, η παρουσία του Si (κύριο συστατικό του γυαλιού, ως SiO<sub>2</sub>) επιτρέπει την εναπόθεση S πάνω από το σωματίδιο, όπως εικονίζεται ποιοτικά στο **σχήμα I-3.13(β)**. Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με την μη εναπόθεση θειούχων ενώσεων πάνω στην επιφάνεια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, όπως αναφέρεται σε επόμενη παράγραφο. Παράλληλα, η δυνατότητα χημικής αντίδρασης μεταξύ του SiO<sub>2</sub> και SF<sub>6</sub> είναι γνωστή, αν και οι κατασκευαστές εγγυώνται ότι δεν χρειάζεται να ληφθεί υπόψη για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 550°C. [2]

Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι η ακριβής θερμοκρασία πάνω στην επιφάνεια των δοκιμίων δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί, λόγω απορρόφησης θερμότητας με μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR absorption) από τα μόρια του εξαφθοριούχου θείου. Είναι πάντως οπωσδήποτε

χαμηλότερη από την καταγραφόμενη θερμοκρασία του εσωτερικού τοιχώματος του θερμαντικού θαλάμου.



**Σχήμα I-3.13:** Γραφική απεικόνιση των θειούχων επικαθήσεων σε επιφάνεια χαλκού με διασκορπισμένα σωματίδια. (α) Σωματίδιο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (β) Σωματίδιο μείγματος Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και γυαλιού.

### I-3.6 Αποτελέσματα δοκιμών αλουμινίου

#### I-3.6.1 Μετρήσεις μάζας

Στον **πίνακα I-3.7** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ζυγίσεων όλων των δοκιμών αλουμινίου και οι ποσοστιαίες μεταβολές μάζας που παρατηρήθηκαν πριν και μετά τη θέρμανση των δοκιμών παρουσία του SF<sub>6</sub> σε διάφορες θερμοκρασίες. Ο **πίνακας I-3.8** συνοψίζει τα αποτελέσματα του **πίνακα I-3.7**, παρουσιάζοντας για κάθε θερμοκρασία τους μέσους όρους της ποσοστιαίας μεταβολής μάζας για τον κάθε τύπο δοκιμίου.

Το καθαρό αλουμίνιο εμφανίζεται μάλλον αδρανές στην έκθεση στο αέριο και την υψηλή θερμοκρασία, με μηδενικές ή σχεδόν μηδενικές μεταβολές μάζας και χωρίς εμφανή επιφανειακή επίδραση. Εξαιρέση αποτελεί το πείραμα στην θερμοκρασία των 355°C όπου η μάζα μειώνεται ελαφρώς κατά 0,03%. Όμως δεδομένου ότι αναφερόμαστε σε ένα μόνο δοκίμιο τυπικής μάζας 0,5 g, το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί μόλις σε 0,00015 g και η μέτρηση δεν μπορεί να θεωρηθεί απολύτως αξιόπιστη.

Τα δοκίμια που δέχτηκαν κάποια επεξεργασία στην επιφάνεια τους φαίνεται να επηρεάστηκαν από τις συνθήκες του πειράματος. Συγκεκριμένα, το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσίασε μία μικρή μεταβολή της τάξης του 0,01% μέχρι τους 330°C (που όμως αυξήθηκε έως το +0,10% με την πάροδο μερικών ημερών), ενώ η μεταβολή αυτή ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη (+0,03% και +0,06%) αντίστοιχα για τις θερμοκρασίες των 355°C και 385°C.



**Πίνακας I-3.7:** Συγκεντρωτικός πίνακας ζυγίσεων δοκιμίων αλουμινίου που εκτέθηκαν σε αέριο SF<sub>6</sub> για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας.

Αύξων Αριθμός Πειράματος - Θερμοκρασία	Κωδική ονομασία δοκιμίου – Είδος επιφάνειας	1 <sup>η</sup> Ζύγιση (Αρχική μάζα) [g]	2 <sup>η</sup> Ζύγιση (Αμέσως μετά το πείραμα) [g]	Μεταβολή μάζας (ως προς την αρχική) [g]	Σχετική μεταβολή μάζας [%]	X	3 <sup>η</sup> Ζύγιση (X μέρες μετά το πείραμα) [g]	Μεταβολή μάζας (ως προς την αρχική) [g]	Σχετική μεταβολή μάζας [%]
<b>A</b> 285°C	1 (Al)	1,0377	1,0376	-0,0001	-0,01				
	2 (Al)	1,0646	1,0645	-0,0001	-0,01				
	3 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,1191	1,1190	-0,0001	-0,01				
	4 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,2159							
	5 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O)	1,3265	1,3257	-0,0008	-0,06				
	6 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O)	1,2061	1,2050	-0,0011	-0,09				
<b>B</b> 300°C	1 (Al)	0,7070	0,7071	+0,0001	+0,01				
	2 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,7168	0,7169	+0,0001	+0,01				
	3 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,7180	0,7168	-0,0012	-0,17				
<b>Γ</b> 330°C	1 (Al)	0,7070	0,7070	-	-	9	0,7070	-	-
	2 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,7171	0,7172	+0,0001	+0,01		0,7177	+0,0006	+0,08
	3 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O)	0,7173	0,7163	-0,0010	-0,14		0,7163	-0,0010	-0,14
<b>Δ</b> 330°C	4 (Al)	1,0468	1,0468	-	-	7	1,0470	+0,0002	+0,02
	5 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,8667	0,8668	+0,0001	+0,01		0,8676	+0,0009	+0,10
	6 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O)	0,9504	0,9482	-0,0022	-0,23		0,9490	-0,0014	-0,15
<b>E</b> 365°C	7 (Al)	1,0822	1,0819	-0,0003	-0,03				
	8 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,7681	0,7683	+0,0002	+0,03				
	9 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O)	0,7511	0,7496	-0,0015	-0,20				
<b>ΣΤ</b> 385°C	7 (Al)	1,1672	1,1672	-	-				
	8 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,8144	0,8149	+0,0005	+0,06				
	9 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O)	0,9097	0,9066	-0,0031	-0,34				
<b>Z</b> 405°C	1 (Al)	0,5582	0,5582	-	-				
	8 (Al-Mg 5054)	1,3192	1,3193	+0,0001	+0,01				
	9 (Al-Mg 5054)	1,1627	1,1627	-	-				

**Πίνακας I-3.8:** Μέσοι όροι αποτελεσμάτων ζυγίσεων δοκιμίων αλουμινίου. Σε κάθε στήλη παρουσιάζεται η % μεταβολή μεταξύ 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> ζύγισης. Οι αριθμοί σε αγκύλες αναφέρονται στη σύγκριση μεταξύ 1<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> ζύγισης, που έλαβε χώρα 7-9 μέρες μετά το πείραμα.

A/A	Θερμοκρασία (°C)	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	5054
A	285 (SF <sub>6</sub> )	-0,01%	-0,01%	-0,06 έως -0,09%	
B	300 (SF <sub>6</sub> )	+0,01%	+0,01%	-0,17%	
Γ	330 (SF <sub>6</sub> )	0 [0]	+0,01% [+0,08%]	-0,14% [-0,14%]	
Δ	330 (SF <sub>6</sub> )	0 [+0,02%]	+0,01% [+0,10%]	-0,23% [-0,15%]	
E	355 (SF <sub>6</sub> )	-0,03%	+0,03%	-0,20%	
ΣΤ	385 (SF <sub>6</sub> )	0,00%	+0,06%	-0,34%	
Z	405 (SF <sub>6</sub> )	0,00%			0 έως +0,01%
H	285 (N <sub>2</sub> )	0 έως -0,01%	-0,01%	-0,15%	

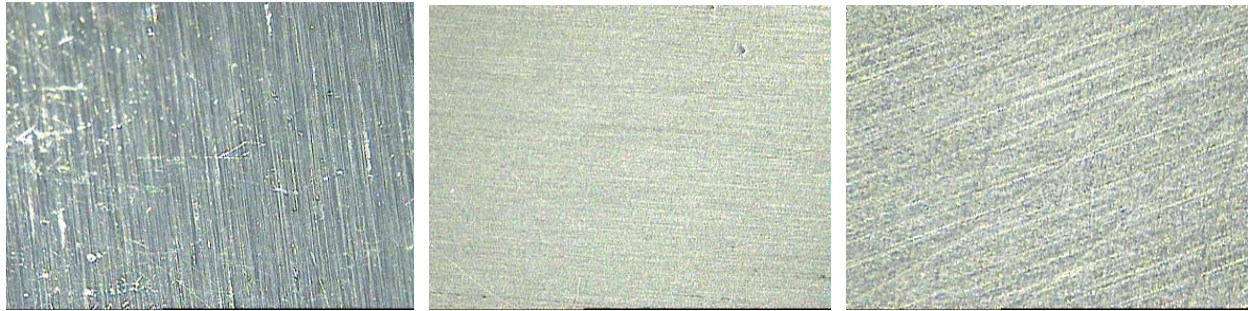
Τα αποτελέσματα για το ένυδρο οξείδιο του αλουμινίου δείχνουν συστηματική μείωση της μάζας των δοκιμίων, που κυμαινόταν μεταξύ του 0,06% και 0,34%. Σε κάποιες περιπτώσεις, μετά την πάροδο μερικών ημερών, η μάζα των δοκιμίων αυξήθηκε χωρίς όμως να φτάσει στην αρχική τιμή. Όμως κατόπιν βοηθητικού πειράματος (αριθμός H) που έγινε με θέρμανση στους 285°C σε περιβάλλον αζώτου αντί SF<sub>6</sub> παρατηρήθηκε και πάλι μείωση μάζας της τάξης του 0,15%. Συμπερασματικά, η διαφοροποίηση αυτή φαίνεται να οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας και όχι στην παρουσία του εξαφθοριούχου θείου. Συγκεκριμένα, κατά τη θέρμανση το στρώμα υδροξειδίου του Al(OH)<sub>3</sub> χάνει ορισμένα μόρια νερού (μείωση της μάζας του δοκιμίου) αποκαλύπτοντας έτσι μια πολύ ενεργό επιφάνεια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η επιφάνεια αυτή, μετά την εξαγωγή του δοκιμίου από το θερμαντικό θάλαμο, είναι δυνατό να απορροφήσει μόρια ατμοσφαιρικού αέρα και αυτό δικαιολογεί την ακόλουθη αύξηση της μάζας.

Το κράμα αλουμινίου – μαγνησίου παρουσίασε πολύ μικρή έως αμελητέα αύξηση μάζας παρόλο που θερμάνθηκε σε υψηλή θερμοκρασία, 405°C.

Σημειώνεται ότι τα δοκίμια αλουμινίου όλων των τύπων μετά τη θέρμανση δεν εμφανίζουν καμία διαφοροποίηση ορατή με γυμνό μάτι.

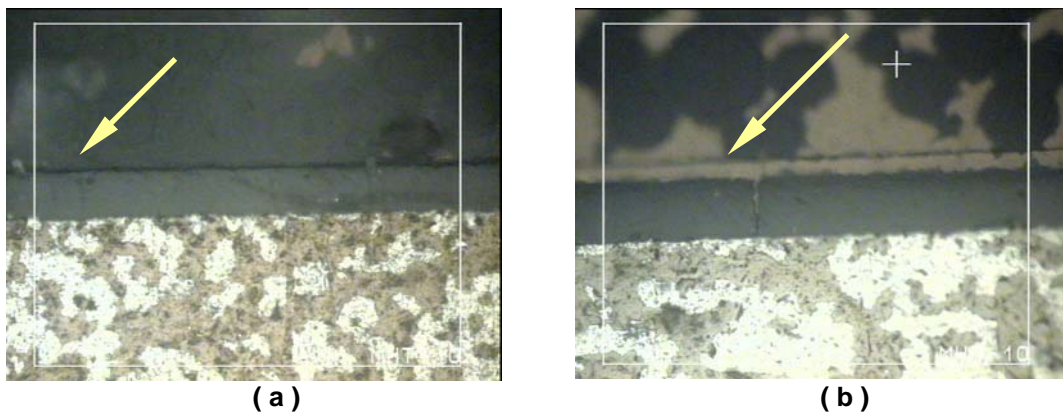
### I-3.6.2 Οπτική μικροσκοπία και μετρήσεις σκληρότητας

Στο **σχήμα I-3.14** φαίνονται οι φωτογραφίες από το στερεοσκοπικό μικροσκόπιο των διαφόρων τύπων δοκιμίων αλουμινίου μετά τη θέρμανση παρουσία SF<sub>6</sub>. Οι επιφάνειες έχουν ελαφρώς διαφορετικό χρώμα, με το δοκίμιο καθαρού Al να είναι το πιο σκούρο και το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> το πιο ανοιχτόχρωμο. Επίσης το δείγμα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> φαίνεται να έχει λιγότερες γραμμώσεις και πιο ομαλή επιφάνεια. Πάντως παρόλο που η μεγέθυνση είναι μεγαλύτερη (x100) σε σύγκριση με το χαλκό, δεν παρατηρείται κάποιο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό που να υποδηλώνει χημική προσβολή.



**Σχήμα I-3.14:** Φωτογραφίες επιφάνειας δειγμάτων αλουμινίου από οπτικό μικροσκόπιο (μεγέθυνση  $\times 100$ ). Στην αριστερή φωτογραφία εικονίζεται δείγμα καθαρού Al, στη μεσαία δείγμα με επιφάνεια οξειδίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ενώ στη δεξιά με επιφάνεια ένυδρου οξειδίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Αντίθετα, οι φωτογραφίες της τομής δοκιμίου ενυδατωμένου οξειδίου με μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (περιγράφεται στο Παράρτημα Β) που φαίνονται στο **σχήμα I-3.15** δείχνουν ορισμένες χρήσιμες πληροφορίες. Φαίνεται καθαρά το λεπτό στρώμα  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  σαν μια λεπτή σκούρα γραμμή πάνω στο παχύτερο στρώμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Επίσης, μετά τη θερμική καταπόνηση παρουσία  $\text{SF}_6$  το συνολικό πάχος του στρώματος  $\text{Al}_2\text{O}_3$  είναι σημαντικά μεγαλύτερο.



**Σχήμα I-3.15:** Φωτογραφίες τομής της δομής  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  από μεταλλογραφικό μικροσκόπιο σε μεγέθυνση  $\times 500$ . Τα βέλη δείχνουν το επίπεδο του λεπτού επιστρώματος  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  πάνω από το στρώμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (σκούρο γκρι). Από κάτω βρίσκεται το υπόστρωμα Al, με εναλλασσόμενες περιοχές ασημί και ανοιχτό γκρι. Στο πάνω μέρος κάθε φωτογραφίας φαίνεται το οργανικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε κατά τη μεταλλογραφική τομή της δομής. (a) Πριν από τη θέρμανση. (b) Μετά τη θέρμανση παρουσία  $\text{SF}_6$  στους  $400^\circ\text{C}$ .

Με τη βοήθεια του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου και της κατάλληλης διάταξης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροσκληρότητας κατά Vickers (περιγράφονται επίσης στο Παράρτημα Β) των δειγμάτων αλουμινίου πριν και μετά τη θέρμανση παρουσία  $\text{SF}_6$ . Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον **πίνακα I-3.9**.

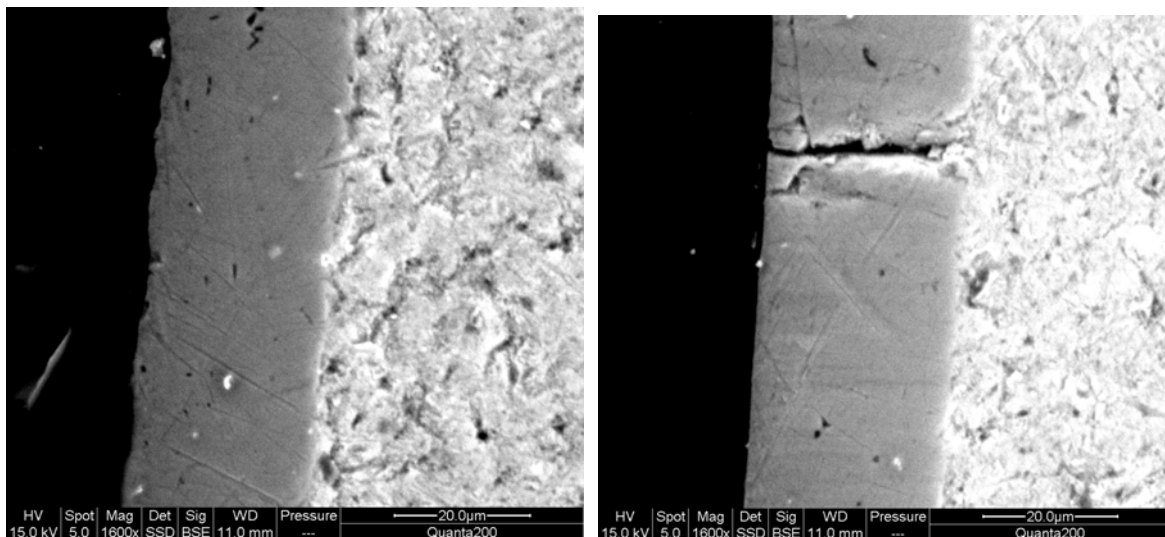
**Πίνακας I-3.9:** Μετρήσεις μικροσκληρότητας Vickers στις επιφάνειες δειγμάτων αλουμινίου.

Είδος επιφάνειας	Μικροσκληρότητα Vickers (HV)	
	Προ θερμικής καταπόνησης παρουσία SF <sub>6</sub>	Μετά τη θερμική καταπόνηση παρουσία SF <sub>6</sub>
Al 99,6%	38	28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480	450
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	558	460
Al-Mg 5054	101	102
Θερμοκρασία εσωτερικού τοιχώματος: 385°C για Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O 405°C για Al, Al-Mg		

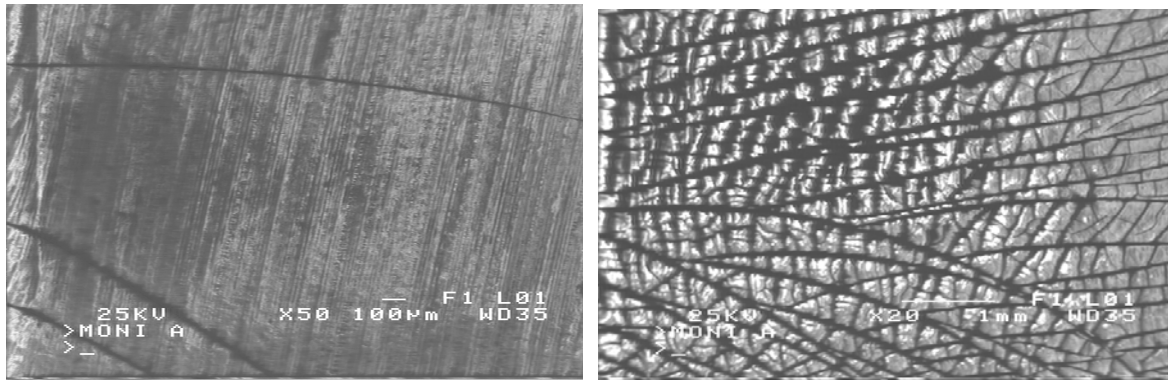
Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι η σκληρότητα όλων των επιφανειών μειώθηκε μετά τη θέρμανση, με την εξαίρεση του κράματος 5054 όπου έμεινε πρακτικά σταθερή. Επομένως οι επιφάνειες υπέστησαν επανακρυστάλλωση μετά τη θέρμανση. Η μεγαλύτερη μείωση αντιστοιχεί στο ένυδρο οξείδιο, που είχε την μεγαλύτερη αρχική (αλλά και τελική) τιμή σκληρότητας.

### I-3.6.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM) και ανάλυση με διασπορά ενέργειας ακτίνων X (EDS)

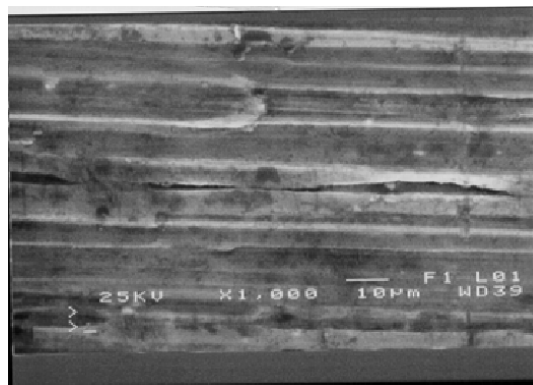
Μικροφωτογράφιση SEM και ανάλυση EDS πραγματοποιήθηκαν σε όλους τους τύπους δειγμάτων αλουμινίου πριν και μετά τη θέρμανση παρουσία SF<sub>6</sub> στους 450°C. Στις φωτογραφίες που ακολουθούν φαίνονται οι επιφάνειες και τομές ορισμένων δειγμάτων.



**Σχήμα I-3.16:** Τομή δείγματος Al με επιφάνεια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τη θέρμανση σε SF<sub>6</sub> (μεγέθυνση x1600). Το στρώμα οξειδίου φαίνεται στην αριστερή πλευρά της τομής. Παρατηρείται η ρωγμή στο οξείδιο μετά τη θέρμανση, η αύξηση στο πάχος του στρώματος και η αλλαγή μορφής στην επιφάνεια.



**Σχήμα I-3.17:** Επιφάνεια  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  πριν (αριστερά, μεγέθυνση x50) και μετά (δεξιά, μεγέθυνση x20) τη θέρμανση σε  $\text{SF}_6$ . Παρά τη διαφορά μεγέθυνσης, φαίνεται ότι οι ρωγμές στην επιφάνεια έχουν αυξηθεί.



**Σχήμα I-3.18:** Επιφάνεια δείγματος Al-Mg 5054 μετά τη θέρμανση σε  $\text{SF}_6$  (μεγέθυνση x1000). Φαίνονται τα λεπτά ζελατινοειδή στρώματα, που αποτελούνται πιθανότατα από  $\text{AlF}_3$ .

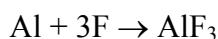
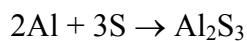
Τα ποσοτικά αποτελέσματα της ανάλυσης όσον αφορά την παρουσία θείου και φθορίου στην επιφάνεια των δειγμάτων παρουσιάζονται στον **πίνακα I-3.10**. Ακολουθεί αναλυτικότερος σχολιασμός για κάθε τύπο δοκιμίων ξεχωριστά.

**Πίνακας I-3.10:** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ανάλυσης EDS για διαφορετικές επιφάνειες δειγμάτων αλουμινίου μετά από θέρμανση στους  $450^\circ\text{C}$ .

Είδος επιφάνειας	S % κ.β. (πριν)	S% κ.β. (μετά)	F% κ.β. (πριν)	F% κ.β. (μετά)
Al	0	16,5	0	2
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	15,26	14	0	0
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	16,49	15,82	0	9,86

- *Καθαρό μέταλλο Al*

Η ανάλυση EDS έδειξε ότι το καθαρό Al δεν αντέδρασε με το αέριο  $\text{SF}_6$  για θερμοκρασίες κάτω από  $400^\circ\text{C}$ . Όμως, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ( $450^\circ\text{C}$ ) στην επιφάνεια του αλουμινίου ανιχνεύθηκαν S και F. Καθώς το θείο και το φθόριο αντιδρούν με το αλουμίνιο, μπορεί να σχηματιστεί θειούχο ή φθοριούχο αλουμίνιο, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Το θειούχο αλουμίνιο έχει μορφή σκόνης με κίτρινο-γκρι χρώμα και σημείο τήξης 1100°C, ενώ το τριφθοριούχο αλουμίνιο είναι λευκό στερεό κρυσταλλικό με σημείο τήξης 1290°C.

- *Al με επικάλυψη ανοδιωμένου στρώματος  $\text{Al}_2\text{O}_3$*

Η ανάλυση EDS δοκιμίων πριν τη θέρμανση έδειξε ότι τα δοκίμια ήδη από την κατασκευή τους έχουν σημαντικό ποσοστό θείου στην επιφάνεια. Φαίνεται ότι θειούχες ενώσεις απορροφώνται στους πόρους του  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  κατά τη διαδικασία ανοδίωσης, η οποία γίνεται σε διάλυμα θεικού οξέος. Μετά τη θέρμανση παρουσία  $\text{SF}_6$  δεν αυξάνει η συγκέντρωση του θείου (αντίθετα μειώνεται ελαφρά) και εξακολουθεί να μην ανιχνεύεται φθόριο. Αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα EDS για τα σωματίδια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε επιφάνειες χαλκού που αναφέρθηκαν προηγουμένως (**σχήμα I-3.13**). Επομένως η παρατηρούμενη αύξηση μάζας δεν μπορεί να αποδοθεί σε σχηματισμό στερεών παραπροϊόντων. Η μείωση της σκληρότητας (**πίνακας I-3.9**) υποδηλώνει αλλαγές στη μικροδομή, οι οποίες διερευνήθηκαν περαιτέρω μελετώντας την τομή των δειγμάτων. Από λεπτομερή σύγκριση της τομής όμοιων δειγμάτων  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ , πριν και μετά τη θερμική καταπόνηση (**σχήμα I-3.16**) καταγράφονται οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

(i) Η θέρμανση παρουσία  $\text{SF}_6$  οδηγεί σε ομαλότερη επιφάνεια του στρώματος  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και σε σαφώς καθορισμένη διεπιφάνεια μεταξύ του στρώματος αυτού και του υποστρώματος Al. Η μορφολογία της επιφάνειας έχει μεγάλη σημασία σε ηλεκτρολογικές εφαρμογές, καθώς η έλλειψη επιφανειακών ανωμαλιών αναμένεται να μειώνει την ηλεκτρονική εκπομπή πεδίου σε συνθήκες ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου και επομένως να ελαχιστοποιήσει τις απώλειες λόγω φαινομένου corona ή μερικών εκκενώσεων σε εφαρμογές GIL.

(ii) Το πάχος του στρώματος  $\text{Al}_2\text{O}_3$  αυξάνει περίπου κατά 10% (28,8  $\mu\text{m}$  μετά τη θέρμανση, έναντι αρχική τιμής 26  $\mu\text{m}$ ).

(iii) Μετά τη θερμική καταπόνηση, είναι δυνατόν να σχηματιστούν επιμήκεις ρωγμές στο στρώμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , εκτεινόμενες σε βάθος μέχρι το υπόστρωμα. Οι ρωγμές αυτές μπορεί να προκαλούνται είτε από την αυξημένη μικροσκληρότητα του στρώματος οξειδίου, είτε από τις διαφορές μεταξύ του θερμικού συντελεστή διαστολής μεταξύ των δύο υλικών:  $8,1 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$  για το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  έναντι του  $24 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$  για το Al.

(iv) Η πορώδης υφή του υποστρώματος αλουμινίου κοντά στη διεπιφάνεια με το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  μειώνεται σημαντικά, πράγμα που πιθανόν σχετίζεται με μεταβολές στη μικροδομή μετά τη θερμική διαδικασία. Σημειώνεται ότι τα δοκίμια εκτέθηκαν σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν το

45% του σημείου τήξης του αλουμινίου (660°C). Άλλωστε, στη μεταλλουργία κατά τη χύτευση του Al (ή του Mg) η μείωση των πόρων επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα μανδύα αερίου SF<sub>6</sub> κατά την τήξη του μετάλλου. [2]

Από τις παραπάνω τέσσερις παρατηρήσεις, η αύξηση μάζας των ανοδιωμένων επιφανειών θα μπορούσε να αποδοθεί στους παράγοντες (ii) ή (iv).

Συμπερασματικά, το θερμό SF<sub>6</sub> δεν αντιδρά χημικά με το ανοδιωμένο αλουμίνιο στο εξεταζόμενο εύρος θερμοκρασιών. Έχει όμως κρυσταλλογραφική επίδραση τόσο στο υπόστρωμα Al όσο και στο επιφανειακό στρώμα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- *Al με επικάλυψη ενυδατωμένου ανοδιωμένου στρώματος Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Η ανάλυση EDS στην επιφάνεια πριν τη θέρμανση έδωσε 16,49% κ.β. θείου, που προέρχεται και εδώ από υπολείμματα της ανοδίωσης. Μετά τη θερμική καταπόνηση το θείο μειώθηκε ελαφρά 15,82% κ.β.) ενώ ανιχνεύθηκε φθόριο σε ποσοστό 9,8% κ.β. Επομένως το κύριο στοιχείο που εναποτέθηκε ήταν το φθόριο.

Οι μεταλλογραφικές τομές επέτρεψαν την ανάλυση EDS σε διαφορετικά βάθη από την επιφάνεια, δίνοντας πληροφορίες για τη μεταβολή της στοιχειακής σύστασης με το βάθος. Τα δεδομένα σε κάθε σημείο προέρχονται από ολοκλήρωση για όγκο 1 μm<sup>3</sup> στο στρώμα του οξειδίου. Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **πίνακα I-3.11**.

**Πίνακας I-3.11:** Αποτελέσματα ανάλυσης EDS δείγματος Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O μετά τη θέρμανση παρουσία SF<sub>6</sub>, σε διαφορετικές τιμές του βάθους από την επιφάνεια.

Βάθος (μm)	O (% κ.β.)	Al (% κ.β.)	F (% κ.β.)	S (% κ.β.)
8	40,64	31,26	26,38	1,73
18	46,58	30,70	20,90	1,09

Επομένως με την αύξηση του βάθους μειώνεται η συγκέντρωση του φθορίου και αυξάνει η συγκέντρωση του οξυγόνου, πράγμα που δείχνει ότι η επικάλυψη του φθορίου είναι κυρίως επιφανειακή.

- *Κράμα Al-Mg 5054*

Στα δοκίμια του κράματος Al-Mg μετά τη θέρμανση στους 450°C ανιχνεύθηκε φθόριο, χωρίς όμως να προσδιοριστεί η περιεκτικότητά του. Πάντως στην περίπτωση αυτή, η προσβολή είναι ορατή στις φωτογραφίες SEM ως λεπτά στρώματα ζελατινοειδούς υφής, πιθανότατα αποτελούμενα από AlF<sub>3</sub>, πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου (**σχήμα I-3.17**).

#### I-3.6.4 Σύνοψη αποτελεσμάτων στα δοκίμια αλουμινίου

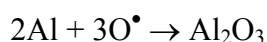
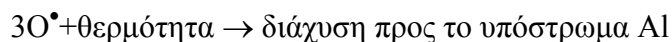
Στα δοκίμια καθαρού αλουμινίου δεν παρατηρείται μεταβολή μάζας και δεν ανιχνεύεται θείο ή φθόριο στην επιφάνεια σε θερμοκρασίες κάτω των 400°C. Στους 400°C ανιχνεύονται θείο και φθόριο, πιθανότατα ως  $\text{Al}_2\text{S}_3$  και  $\text{AlF}_3$ .

Τα ανοδιωμένα δοκίμια (επιφάνεια  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) παρουσιάζουν ελαφριά αύξηση μάζας και αλλαγή μορφής στην επιφάνεια, αλλά η συγκέντρωση θείου δεν μεταβλήθηκε και δεν βρέθηκε φθόριο. Επομένως η αύξηση της μάζας οφείλεται κυρίως στην αύξηση του πάχους του στρώματος οξειδίου.

Τα ανοδιωμένα και ενυδατωμένα δοκίμια (επιφάνεια  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) επηρεάζονται με αρκετά συστηματικό τρόπο. Μπορεί μάλιστα να προταθεί ένας πιθανός μηχανισμός για την ερμηνεία της αύξησης πάχους του στρώματος οξειδίου σε αυτή την περίπτωση. Συγκεκριμένα, κατά τη θέρμανση το στρώμα υδροξειδίου του αλουμινίου  $\text{Al}(\text{OH})_3$  χάνει ορισμένα μόρια νερού (ή ρίζες υδροξυλίου) αποκαλύπτοντας έτσι μια πολύ ενεργό επιφάνεια  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Άτομα φθορίου (προερχόμενα από διάσπαση του  $\text{SF}_6$ ) επικάθονται στο στρώμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και καταλαμβάνουν τη θέση ατόμων οξυγόνου, σχηματίζοντας τριφθοριούχο αλουμίνιο  $\text{AlF}_3$ .



Οι παραγόμενες ρίζες οξυγόνου διαχέονται στο εσωτερικό του στρώματος οξειδίου, μέχρι να φτάσουν στο υπόστρωμα αλουμινίου, με το οποίο αντιδρούν σχηματίζοντας νέες ποσότητες οξειδίου  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :



Επομένως, το συνολικό πάχος του στρώματος  $\text{Al}_2\text{O}_3$  αυξάνει λόγω της αντικατάστασης των επιφανειακών ατόμων O από F και την επακόλουθη διάχυση των ατόμων O προς το υπόστρωμα Al, το οποίο οξειδώνουν προς  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Λόγω όμως της ποσότητας νερού που αφαιρέθηκε, η συνολική μεταβολή της μάζας είναι αρνητική. Μετά την εξαγωγή από το θάλαμο, ατμοσφαιρικά αέρια προσροφούνται στην επιφάνεια και αυτό δικαιολογεί την ακόλουθη μικρή αύξηση της μάζας.

Είναι πιθανό η αύξηση του πάχους και του ανοδιωμένου οξειδίου να οφείλεται στον ίδιο μηχανισμό. Όμως στην περίπτωση αυτή η επιφάνεια του οξειδίου δεν είναι τόσο ενεργή και το φαινόμενο είναι λιγότερο έντονο. Έτσι η αύξηση του πάχους είναι μικρότερη και ίσως η δέσμευση φθορίου στην επιφάνεια είναι πολύ ασθενής για να ανιχνευθεί με βεβαιότητα.

Τα δοκίμια κράματος Al-Mg 5054 προσβάλλονται επίσης από το φθόριο, σχηματίζοντας λεπτά στρώματα  $\text{AlF}_3$  ζελατινοειδούς υφής, τα οποία αποσπώνται εύκολα από την επιφάνεια.



## I-3.7 Τετραπολική φασματομετρία μαζών

### I-3.7.1 Η διάταξη και η λειτουργία της

Ο τετραπολικός φασματογράφος μαζών (Quadrupole Mass Spectrometer, QMS) αποτελεί αναλυτική συσκευή που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των αερίων και την ανίχνευση ουσιών με εξαιρετικά χαμηλές περιεκτικότητες (της τάξης των ppm) στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Πρόκειται για ένα όργανο καταγραφής μερικών πιέσεων που χρησιμοποιείται στην δειγματοληψία των επιμέρους πιέσεων των συστατικών αερίων δειγμάτων. Είναι μία πιο σύνθετη κατασκευή από τις κοινές πύλες ιονισμού, που χρησιμοποιούνται για την καταγραφή της συνολικής πίεσης σε χώρους όπου αυτή δεν υπερβαίνει τα  $10^{-5}$  mbar. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου σχετίζεται με την ανίχνευση ηλεκτρικά φορτισμένων σωματιδίων. Πιο αναλυτικά, δημιουργούνται θετικά ιόντα από μία ηλεκτρονική δέσμη, τα οποία οδηγούνται σε ένα σύστημα διαχωρισμού όπου διαχωρίζονται με βάση το λόγο μαζικού αριθμού προς φορτίο (amu/q) και στη συνέχεια ανιχνεύονται από κατάλληλη διάταξη. [7], [103] Περισσότερα στοιχεία για την τετραπολική φασματομετρία μαζών παρουσιάζονται στο Παράρτημα Γ.

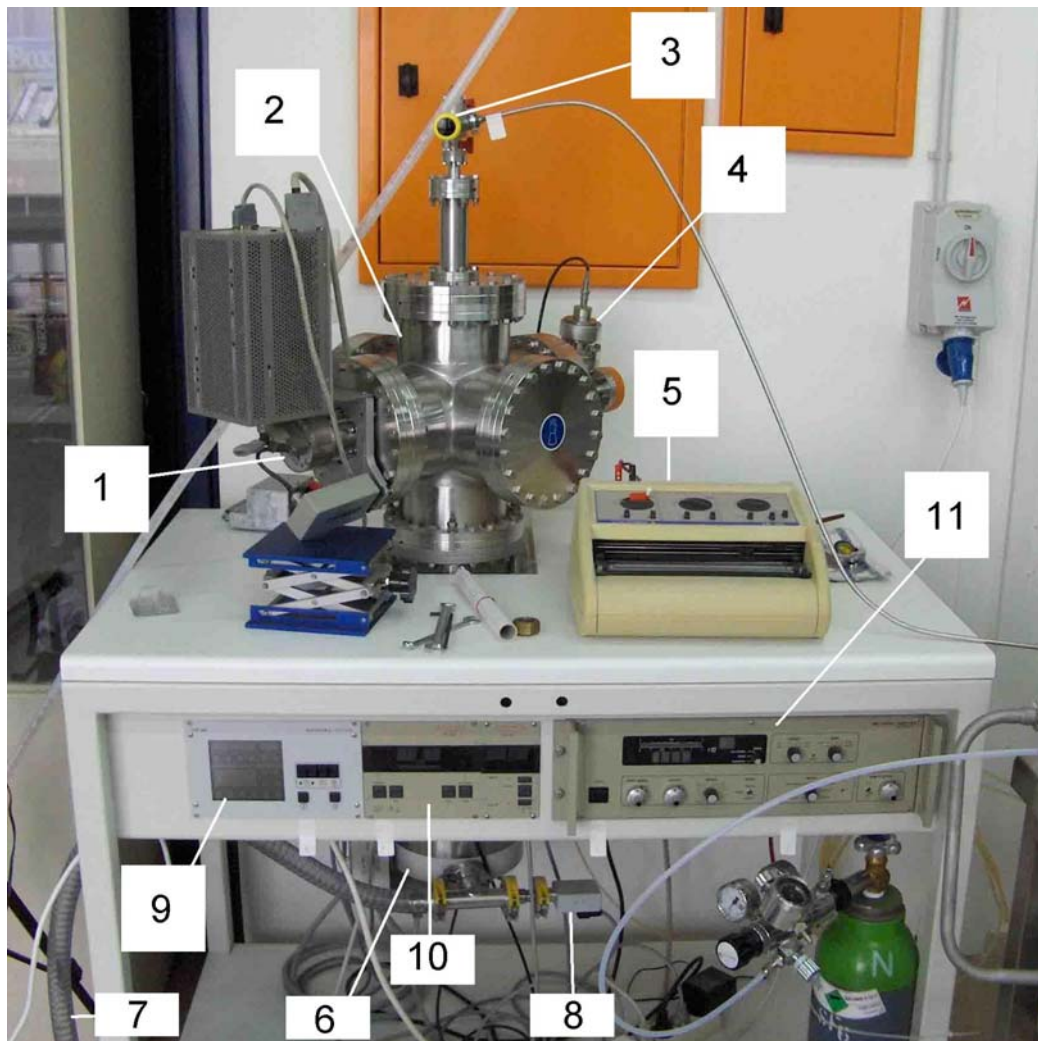
Το σύστημα τετραπολικής φασματομετρίας μαζών του εργαστηρίου είναι τύπου Balzers QMG 11, [104] αποτελούμενο από έναν αναλυτή QMA 125, μια μονάδα ελέγχου QMS 112A και ορισμένα βοηθητικά στοιχεία. Ο ιονισμός του αερίου γίνεται μέσω δέσμης ηλεκτρονίων ενέργειας 100 eV που παράγεται από νήμα ρηνίου (Rh). Η διάταξη βρίσκεται μέσα σε θάλαμο εξαιρετικά υψηλού κενού (UHV) κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα. Η δημιουργία κενού εξασφαλίζεται με δύο αντλίες συνδεδεμένες σε σειρά. Η πρώτη είναι στροβιλομοριακή αντλία (Turbo Molecular Pump, TMP) τύπου Pfeiffer TMH/U 520 [105] με δυνατότητα ώθησης 300 l/s και λειτουργεί με τη βοήθεια ελεγκτή TCP 380. [106] Η δεύτερη είναι διβάθμια περιστροφική αντλία (Edwards RV5) [107] με δυνατότητα ώθησης 5 m<sup>3</sup>/h, η οποία χρησιμοποιείται για να διατηρεί την πίεση στην έξοδο της στροβιλομοριακής αντλίας στα επίπεδα των  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  mbar.

### I-3.7.2 Διαδικασία λήψης φάσματος

Παράλληλα με τη θέρμανση του αερίου στο θάλαμο, το αέριο του προθαλάμου (καθαρό SF<sub>6</sub>) μπορεί να οδηγηθεί στον τετραπολικό φασματογράφο μαζών για την λήψη φάσματος. Επίσης, μετά την ψύξη του, το θερμασμένο αέριο οδηγείται και αυτό στο φασματογράφο και το φάσμα που προκύπτει συγκρίνεται με το αρχικό.

Η διαδικασία που ακολουθείται για τη λήψη φάσματος ενός αερίου είναι η ακόλουθη: Αρχικά, τίθενται σε λειτουργία οι αντλίες και η συχνότητα περιστροφής της στροβιλομοριακής αντλίας αυξάνει αργά μέχρι τη μέγιστη τιμή των 810 Hz (48600 στροφές/min). Αφού η αντλία

λειτουργήσει έτσι για λίγη ώρα και έχει αφαιρεθεί το μεγαλύτερο μέρος του αέρα (πίεση θαλάμου της τάξης των  $10^{-5}$  mbar), μεταβαίνει σε λειτουργία αναμονής (stand-by) οπότε η ταχύτητα περιστροφής πέφτει στα 540 Hz (32400 στροφές/min) και παραμένει σταθερή για την περαιτέρω μείωση της πίεσης στα  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  mbar. Τότε τροφοδοτείται με ρεύμα το θερμαινόμενο νήμα της πηγής ιόντων και ενεργοποιείται ο ανιχνευτής του φασματογράφου.



**Σχήμα I-3.19:** Η διάταξη του τετραπολικού φασματογράφου μαζών.

- |                              |                                     |
|------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Φασματογράφος (QMS)       | 7. Προς περιστροφική αντλία κενού   |
| 2. Θάλαμος κενού             | 8. Αισθητήρας οπίσθιας πίεσης (BP)  |
| 3. Βαλβίδα εισαγωγής αερίου  | 9. Μονάδα ελέγχου αντλίας TMP       |
| 4. Αισθητήρας πίεσης θαλάμου | 10. Ενδείκτες πίεσης θαλάμου και BP |
| 5. Καταγραφικό (plotter)     | 11. Μονάδα ελέγχου QMS              |
| 6. Μοριακή αντλία (TMP)      |                                     |

Στη συνέχεια λαμβάνονται ένα ή περισσότερα φάσματα για να καταγραφούν τα εναπομείναντα αέρια (residual gases) του θαλάμου κενού πριν την εισαγωγή του μελετούμενου αερίου. Ένα παράδειγμα τέτοιας μέτρησης φαίνεται στο **σχήμα I-3.20**. Στον **πίνακα I-3.12**

παρουσιάζονται τα ιόντα που αντιστοιχούν στις διάφορες κορυφές του φάσματος. Οι κύριες κορυφές αντιστοιχούν στο μόριο του νερού και τα θραύσματά του. Παρατηρείται επίσης ότι η συγκέντρωση του αζώτου είναι μικρότερη αυτής του διοξειδίου του άνθρακα, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στον ατμοσφαιρικό αέρα. Αυτό υποδηλώνει μεγαλύτερη δυσκολία αφαίρεσης του CO<sub>2</sub> από το θάλαμο. Εξάλλου, η ποσότητα του μοριακού οξυγόνου (O<sub>2</sub><sup>+</sup>) είναι ιδιαίτερα μικρή και αυτό σημαίνει ότι το ατομικό οξυγόνο O<sup>+</sup> που παρατηρείται στη θέση 16 προέκυψε από την διάσπαση του μορίου του νερού και όχι του μορίου του οξυγόνου.

**Πίνακας I-3.12:** Τα ιόντα που αντιστοιχούν στις κυριότερες κορυφές του φάσματος κενού.

amu/q	1	2	12	16	17	18	20	28	32	44
ιόν	H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sup>+</sup>	O <sup>+</sup>	OH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	HF <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>

Το αέριο εισάγεται στο θάλαμο σε πίεση περίπου μία με δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την πίεση του κενού, ώστε η συγκέντρωσή του να είναι πολύ υψηλότερη από αυτή των εναπομεινάντων αερίων του θαλάμου. Ακολουθεί η μέτρηση του ρεύματος ιόντων για τιμές του λόγου amu/q στο επιθυμητό εύρος τιμών (μεταξύ 1 και 200 amu/q) και η καταγραφή του με την βοήθεια του plotter σε λογαριθμικό διάγραμμα που καταλαμβάνει τρεις τάξεις μεγέθους, στο διάστημα 10<sup>-14</sup> έως 10<sup>-11</sup> A. Τιμές ρευμάτων μεγαλύτερες από 10<sup>-11</sup> A ψαλιδίζονται και οι αντίστοιχες κορυφές εμφανίζονται ίσες μεταξύ τους (αν και με διαφορετικό πάχος). Για άμεση σύγκριση του ύψους των κορυφών αυτών (που αντιστοιχούν στα κύρια συστατικά του υπό εξέταση αερίου) το διάστημα καταγραφής ρευμάτων μπορεί να μετατοπιστεί προς υψηλότερες τιμές ρεύματος (10<sup>-9</sup> έως 10<sup>-12</sup> A) με κατάλληλη ρύθμιση της μονάδας ελέγχου του φασματογράφου.

Καθώς το αέριο εισέρχεται στο θάλαμο ιονισμού, η διάσπαση των μορίων σε ιονισμένα θραύσματα εξαρτάται από τις αντίστοιχες πιθανότητες ιονισμού. Παράλληλα υπάρχει η δυνατότητα αντίδρασης των θραυσμάτων μεταξύ τους και με τα εναπομεινάντα αέρια προς το σχηματισμό δευτερογενών προϊόντων, που μεταξύ άλλων εξαρτώνται από τις συνθήκες καθαρότητας του θαλάμου. Οι συγκεντρώσεις όλων των σωματιδίων είναι σε δυναμική ισορροπία μεταξύ τους, η οποία βασίζεται στην κινητική των αντιδράσεων, δηλαδή τους ρυθμούς δημιουργίας και τους αναμενόμενους χρόνους ζωής των διαφόρων ιόντων.

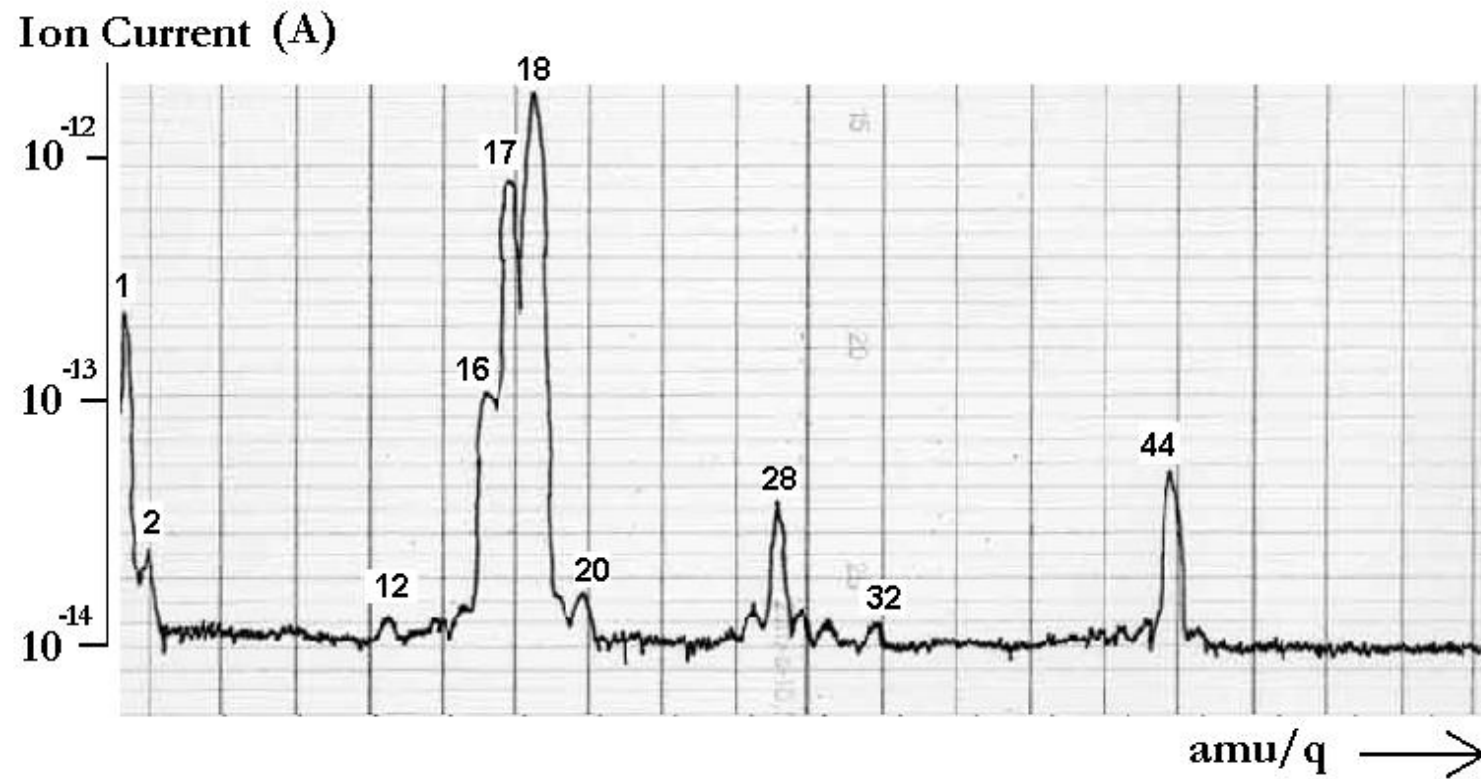
Μετά το τέλος της μέτρησης κλείνει η βαλβίδα εισαγωγής του αερίου και δεδομένου ότι οι αντλίες εξακολουθούν να λειτουργούν, η πίεση επανέρχεται πολύ γρήγορα στα προηγούμενα επίπεδα των 10<sup>-7</sup> mbar.

### I-3.7.3 Αποτελέσματα φασματομετρίας

Στα **σχήματα I-3.21** και **I-3.22** παρουσιάζεται το τυπικό φάσμα του αερίου SF<sub>6</sub> πριν και μετά τη θέρμανση στους 385°C για διάρκεια 5 h. Τα ιόντα που αντιστοιχούν στις κυριότερες κορυφές καταγράφονται στον **πίνακα I-3.13**. Σημειώνεται ότι η μικρή κορυφή που παρατηρείται στη θέση amu/q = 92,5 οφείλεται σε διπλά ιονισμένα άτομα εξαχλωμένου ρηνίου του νήματος (<sup>185</sup>Rh<sup>++</sup>). Τα ιόντα <sup>32</sup>SF<sub>3</sub><sup>+</sup> και <sup>32</sup>SF<sub>5</sub><sup>+</sup> παρέχουν υψηλές χαρακτηριστικές κορυφές και επομένως είναι κατάλληλα για την ανίχνευση μικρών ποσοτήτων SF<sub>6</sub> στον αέρα. Τα θραύσματα του SF<sub>6</sub> που περιέχουν το ισότοπο <sup>34</sup>S (αναλογία στη φύση 4%) δίνουν κορυφές μετατοπισμένες κατά δύο μονάδες (απλά ιονισμένα) ή κατά μία μονάδα (διπλά ιονισμένα) προς τα δεξιά σε σχέση με τα ιόντα του <sup>32</sup>S. Παρατίθεται επίσης στο **σχήμα I-3.23** το τυπικό φάσματα αερίου SF<sub>6</sub> μετά τη θέρμανση στους 450°C.

**Πίνακας I-3.13:** Τα ιόντα που αντιστοιχούν στις κυριότερες κορυφές του φάσματος του SF<sub>6</sub>.

amu/q	ión που αντιστοιχεί	amu/q	ión που αντιστοιχεί
14	N <sup>+</sup>	54	SF <sub>4</sub> <sup>++</sup>
16	O <sup>+</sup>	60	COS <sup>+</sup>
17	OH <sup>+</sup>	64	SO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
18	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	66	COF <sub>2</sub> <sup>+</sup>
19	F <sup>+</sup>	67	SOF <sup>+</sup>
20	HF <sup>+</sup>	70	SF <sub>2</sub> <sup>+</sup>
25,5	SF <sup>++</sup>	83	SO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>
28	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	86	SOF <sub>2</sub> <sup>+</sup>
32	S <sup>+</sup>	89	SF <sub>3</sub> <sup>+</sup>
35	SF <sub>2</sub> <sup>++</sup>	102	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup>
38	F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	105	SOF <sub>3</sub> <sup>+</sup>
44,5	SF <sub>3</sub> <sup>++</sup>	108	SF <sub>4</sub> <sup>+</sup>
48	SO <sup>+</sup>	127	SF <sub>5</sub> <sup>+</sup>
51	SF <sup>+</sup>	131	SO <sub>5</sub> F <sup>+</sup>



Σχήμα I-3.20: Τυπικό φάσμα κενού.

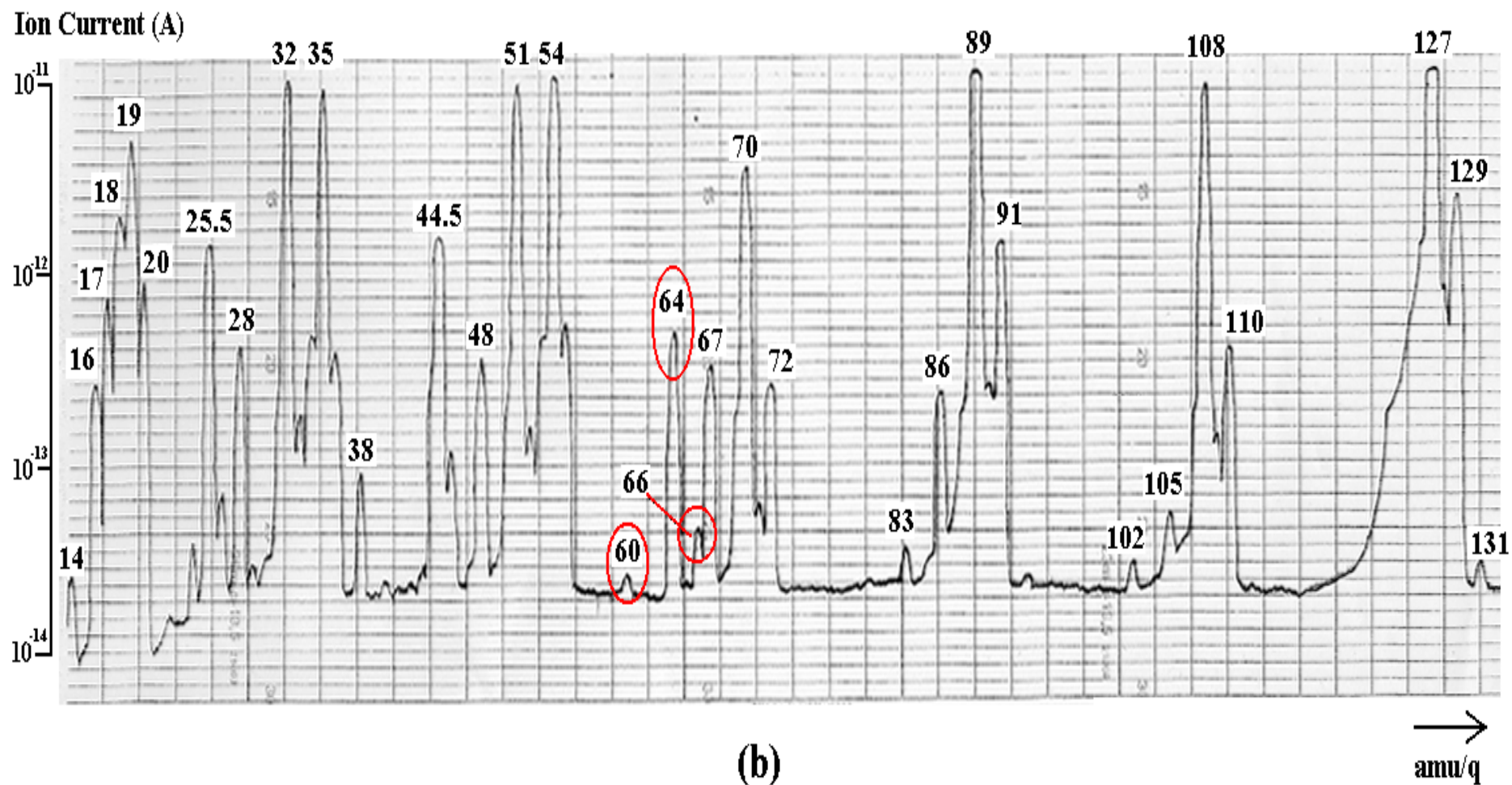
Ion Current (A)



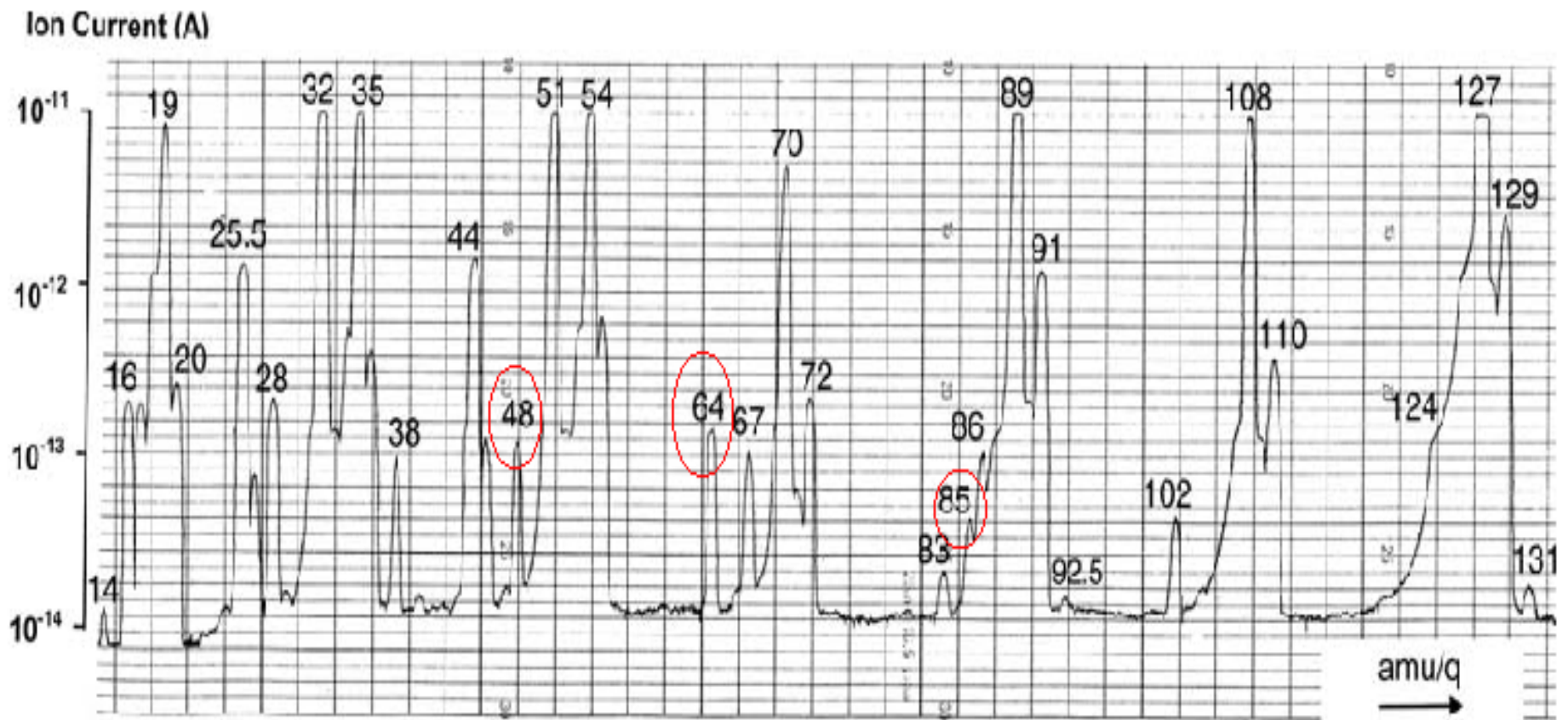
(a)

→  
amu/q

Σχήμα I-3.21: Τυπικό φάσμα καθαρού και ξηρού αερίου SF<sub>6</sub> (πριν τη θέρμανση).



Σχήμα I-3.22: Τυπικό φάσμα αερίου SF<sub>6</sub> μετά τη θερμική καταπόνηση στους 385°C.



Σχήμα I-3.23: Τυπικό φάσμα αερίου SF<sub>6</sub> μετά τη θερμική καταπόνηση στους 450°C.



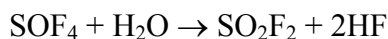
Όπως φαίνεται στο **σχήμα I-3.21**, τα ανιχνευόμενα προϊόντα στο καθαρό αέριο SF<sub>6</sub> προέρχονται είτε από υπολείμματα συστατικών του αέρα (<sup>14</sup>N<sup>+</sup> = 14, <sup>16</sup>O<sup>+</sup> = 16, OH<sup>+</sup> = 17, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> = 18, <sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>+</sup> = 28), είτε παράγονται από χημικές αντιδράσεις της υγρασίας με τα θραύσματα του SF<sub>6</sub>. Μερικά από τα παραπροϊόντα που σχηματίζονται αντιδρούν έντονα με τα μέταλλα, όπως τα HF<sup>+</sup> = 20, SO<sup>+</sup> = 48, SO<sub>2</sub><sup>+</sup> = 64, ή παρουσιάζουν τοξικότητα, όπως οι οξυφθοριούχες ενώσεις SOF<sup>+</sup> = 67, SO<sub>2</sub>F<sup>+</sup> = 83, SOF<sub>2</sub><sup>+</sup> = 86, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup> = 102, SOF<sub>3</sub><sup>+</sup> = 105 και SO<sub>3</sub>F<sup>+</sup> = 131.

Το **σχήμα I-3.22** παρουσιάζει το τυπικό φάσμα του αερίου SF<sub>6</sub>, όπως λαμβάνεται μετά τη θέρμανση στους 385°C παρουσία μετάλλων (Al, Cu, και θάλαμος ανοξειδωτού χάλυβα). Εδώ, η κύρια αύξηση παρουσιάζεται στις θέσεις 48 = SO<sup>+</sup> and 64 = SO<sub>2</sub><sup>+</sup>, δείχνοντας ότι σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες κυριαρχεί ο σχηματισμός οξειδίων του θείου. Επιπλέον, οι νέες κορυφές που εμφανίζονται στις θέσεις 60 = COS<sup>+</sup> και 66 = COF<sub>2</sub><sup>+</sup> υποδηλώνουν την πιθανότητα χημικών αντιδράσεων μεταξύ του άνθρακα και του SF<sub>6</sub>. Ο άνθρακας είναι δυνατόν να βρίσκεται στο θάλαμο θέρμανσης είτε ως προϊόν διάσπασης του υπολειμματικού CO<sub>2</sub>, είτε από τα τοιχώματα ανοξειδωτού χάλυβα, είτε από τη βαλβίδα κενού που περιέχει ένα δακτύλιο από νεοπρένιο (αντικείμενο No. 8, στο **σχήμα I-3.3**).

Το **σχήμα I-3.23** παρουσιάζει το τυπικό φάσμα του αερίου SF<sub>6</sub>, όπως λαμβάνεται μετά τη θέρμανση στους 450°C παρουσία των παραπάνω μετάλλων. Εδώ, μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

Οι κορυφές των ιόντων <sup>19</sup>F<sup>+</sup> = 19, <sup>19</sup>F<sub>2</sub><sup>+</sup> = 38 και <sup>32</sup>S<sup>+</sup> = 32 εμφανίζονται υψηλότερες, σαν αποτέλεσμα της αυξημένης διάσπασης του μορίου του SF<sub>6</sub>.

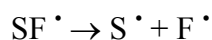
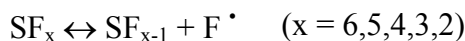
Οι κορυφές των ιόντων που προέρχονται από μόρια νερού (OH<sup>+</sup> = 17 και H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> = 18) εμφανίζονται μειωμένες, υποδηλώνοντας αντίδραση του νερού με θραύσματα του SF<sub>6</sub> προς το σχηματισμό οξυφθοριούχων ενώσεων. Η αύξηση της κορυφής στη θέση 102 αντιστοιχεί σε εμφάνιση της ένωσης SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>. Επιπλέον, η μείωση των κορυφών των SOF<sup>+</sup> = 67 και SOF<sub>3</sub><sup>+</sup> = 105, που αποτελούν θραύσματα του SOF<sub>4</sub>, είναι σε συμφωνία με την αντίδραση σχηματισμού του SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>:



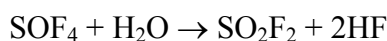
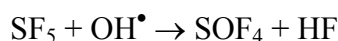
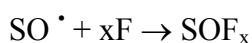
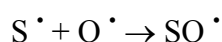
Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του **σχήματος I-3.22**, οι συγκεντρώσεις οξειδίων του θείου μειώνονται στις υψηλότερες θερμοκρασίες, και το ίδιο συμβαίνει με το HF. Όμως, λόγω της υψηλής τους αντιδραστικότητας, αυτή η μείωση πιθανόν υποδηλώνει απλώς τη δέσμευσή τους μέσω αντιδράσεων με τις μεταλλικές επιφάνειες. Τέλος, η κορυφή που εμφανίζεται στη θέση 85 θα μπορούσε να αποδοθεί σε έναν sp<sup>3</sup> υβριδισμό του θείου, που οδηγεί στο σχηματισμό της ασταθούς ρίζας H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F<sup>+</sup>.

### I-3.8 Χημική συμπεριφορά του SF<sub>6</sub> παρουσία μετάλλων

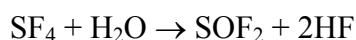
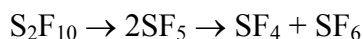
Με βάση τα παραπάνω, μπορεί να υποστηριχθεί ότι υπό συνθήκες θερμικής καταπόνησης, το αέριο SF<sub>6</sub> είναι δυνατόν να διασπάται σύμφωνα με τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις:



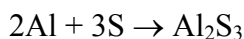
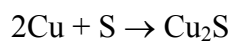
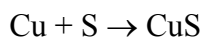
Τα συστατικά στοιχεία S και F μπορούν να αντιδράσουν με τα θραύσματα του νερού και του αέρα (ρίζες οξυγόνου και υδροξυλίου) προς το σχηματισμό οξειδίων του θείου και οξυφθοριούχων ενώσεων:



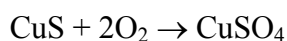
Εναλλακτικά, οι οξυφθοριούχες ενώσεις είναι δυνατό να παράγονται ως προϊόντα διάσπασης της ακόλουθης αλυσίδας αντιδράσεων, που ξεκινά από τους 250°C:



Το θείο επίσης δεσμεύεται στην επιφάνεια του χαλκού, δημιουργώντας θειούχο χαλκό (I) και (II) και με το αλουμίνιο δημιουργώντας θειούχο αλουμίνιο:

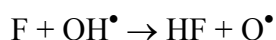
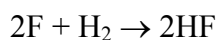
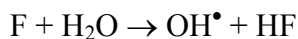


Με την παρουσία οξυγόνου που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια του δείγματος, ή όταν ο θειούχος χαλκός εκτίθεται στην ατμόσφαιρα, μπορεί να μετατραπεί στη σταθερότερη θειική ένωση:

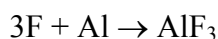


Αυτό ερμηνεύει ίσως και τις παρατηρούμενες μεταβολές στις επιφάνειες και τη μάζα των δοκιμίων μετά από την έκθεσή τους στην ατμόσφαιρα.

Το φθόριο μπορεί να αντιδράσει με το νερό ή και απευθείας με το H<sub>2</sub> σχηματίζοντας HF, το οποίο προσβάλλει κυρίως τις χαλύβδινες επιφάνειες.



Επιπλέον, ο μαλακός χάλυβας (mild steel), που περιέχει έως και 0,15% άνθρακα, υπό συνθήκες υψηλών τάσεων είναι δυνατό να παρέχει ιόντα άνθρακα, τα οποία αντιδρούν με το φθόριο σχηματίζοντας CF<sub>4</sub>. Το φθόριο αντιδρά επίσης με το αλουμίνιο σχηματίζοντας λεπτούς ημιδιαφανείς κρυστάλλους AlF<sub>3</sub>.



### I-3.9 Αέρια παραπροϊόντα και προδιαγραφές ασφαλείας

Οι επιτρεπόμενες μέσες συγκεντρώσεις ξένων ενώσεων στο χρησιμοποιημένο αέριο SF<sub>6</sub> που προέρχεται από εξοπλισμό GIS δίνονται από το πρότυπο IEC 60480 [70] και παρουσιάζονται στον **πίνακα I-3.14**. Παράλληλα, ο **πίνακας I-3.15** συνοψίζει τις οριακές τιμές κατωφλίου των συχνότερα ανιχνευόμενων παραπροϊόντων του SF<sub>6</sub> σε ηλεκτρικές εγκαταστάσεις.

Ορισμένα από αυτά τα παραπροϊόντα ανιχνεύτηκαν από τη διάταξη QMS στο θερμικά καταπονημένο αέριο. Επομένως είναι δυνατόν να σχηματίζονται και κατά τη θερμική καταπόνηση του αερίου SF<sub>6</sub> (χωρίς την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου). Η χημική τους συμπεριφορά και η αλληλεπίδρασή τους με τις μεταλλικές επιφάνειες πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, όσον αφορά την πιθανή επίδραση στην ικανότητα μόνωσης του εξοπλισμού και στην υγεία των εργαζομένων, τόσο κατά τη διάρκεια επισκευών ή συντήρησης, όσο και εξαιτίας τυχόν διαρροών. Αυτές οι προσμίξεις μπορούν να απομακρυνθούν με φυσικές ή χημικές μεθόδους (διαχωρισμός με μεμβράνες, καθαρισμός με αέριο – gas scrubbing), αλλά οι πιο τοξικές όπως το S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> πρέπει να καταστρέφονται είτε με πυρόλυση σε θερμοκρασίες 250°C και άνω είτε με φωτόλυση με υπεριώδη ακτινοβολία. [28]

**Πίνακας I-3.14:** Επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις διαφόρων ενώσεων σε χρησιμοποιημένο SF<sub>6</sub> που προέρχεται από πεδία δοκιμών. [70]

Ένωση	IEC 60480	Συμπεριφορά
SF <sub>6</sub>	96,99%	
Αέρας (O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> )	3,0%	Αδρανή
CF <sub>4</sub>		
SO <sub>2</sub>	50 ppm	Υδρολύονται
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		
S <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	Μη διαθέσιμο	Σταθερό ως τους 250°C Δεν υδρολύεται

**Πίνακας I-3.15:** Οριακές τιμές κατωφλίου (Threshold Limit Values – TLV<sup>a</sup>) πιθανών αέριων προϊόντων διάσπασης του SF<sub>6</sub>. [1], [108]

Χημική ένωση	Χημικός τύπος	TLV <sup>a</sup> (ppm)	Σχόλια
εξαφθοριούχο θείο	SF <sub>6</sub>	1000	Καθαρό αέριο SF <sub>6</sub>
φθοριούχο θειονύλιο	SOF <sub>2</sub>	1	Μυρωδιά χαλασμένου αυγού <sup>b, e</sup>
φθοριούχο σουλφουρύλιο	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5	<sup>b, e</sup>
thionyl tetrafluoride	SOF <sub>4</sub>	0,5	Έντονη μυρωδιά <sup>b, e</sup>
διοξειδίο του θείου	SO <sub>2</sub>	2	Έντονη μυρωδιά <sup>b, d, e</sup>
υδροφθόριο	HF	3	Έντονη μυρωδιά <sup>b, d, e</sup>
υδρόθειο	H <sub>2</sub> S	10	Μυρωδιά χαλασμένου αυγού
τετραφθοριούχο θείο	SF <sub>4</sub>	0,1	Έντονη μυρωδιά <sup>c, d, e</sup>
διφθοριούχο διθείο	S <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0,5	<sup>c</sup>
δεκαφθοριούχο διθείο	S <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	κάτω από 0,025	<sup>c, f</sup>
διφθοριούχο θείο	SF <sub>2</sub>	1	<sup>b, e</sup>
εξαφθοριούχο βολφράμιο	WF <sub>6</sub>	0,1	<sup>b, e</sup>
τετραφθοριούχο πυρίτιο	SiF <sub>4</sub>	0,6	<sup>b, e</sup>
τετραφθοράνθρακας	CF <sub>4</sub>	1000	<sup>b, e</sup>
διθειάνθρακας	CS <sub>2</sub>	10	<sup>e</sup>
μονοξειδίο του άνθρακα	CO	50	<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Οριακές τιμές κατωφλίου (ppm κ.ό. στους 25°C υπό πίεση 760 mmHg) προσαρμοσμένες για εργάτες που εκτίθενται πάνω από 40 ώρες την εβδομάδα. Η έκθεση σε συγκεντρώσεις ίσες με τις TLV για μικρότερα διαστήματα δεν θα οδηγήσει σε επιδράσεις στους εργαζόμενους στη συντήρηση.

<sup>b</sup> Τοξικό παραπροϊόν ιδιαίτερα ανησυχητικό λόγω της αέριας κατάστασης σε συνήθεις συνθήκες.

<sup>c</sup> Τοξικό αέριο παραπροϊόν που αντιδρά με άλλα παρόμοια αέρια ή υγρασία προς το σχηματισμό SO<sub>2</sub>, HF, SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> και SOF<sub>4</sub>.

<sup>d</sup> Πολύ ενεργό ή διαβρωτικό αέριο παραπροϊόν

<sup>e</sup> Αέριο παραπροϊόν που είναι δυνατόν να απομακρυνθεί με φιλτράρισμα του αερίου SF<sub>6</sub> χρησιμοποιώντας φίλτρα ενεργού άνθρακα ή αλουμίνιας.

<sup>f</sup> Το όριο δεν είναι επακριβώς γνωστό λόγω υψηλής κυτταροτοξικότητας.

### I-3.10 Συμπεράσματα

Όταν θερμανθεί για 5 h σε θερμοκρασία 300°C και άνω, το SF<sub>6</sub> διασπάται θερμικά και αντιδρά με τον καθαρό χαλκό σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα θειούχων ενώσεων στην επιφάνειά του. Αντίδραση με το καθαρό αλουμίνιο, καθώς και με κράμα αλουμινίου-μαγνησιου, παρατηρείται πάνω από τους 400°C. Στην περίπτωση που η επιφάνειά του καλύπτεται από οξειδίο (ενυδατωμένο ή μη), παρατηρείται μείωση στη σκληρότητα της επιφάνειας, ενώ το πάχος του οξειδίου αυξάνει παράλληλα με την προσβολή από το φθόριο. Παράγονται επίσης αέρια παραπροϊόντα του SF<sub>6</sub>, τα οποία πρέπει είτε να απομακρύνονται είτε να καταστρέφονται.

Το εξαφθοριούχο θείο χρησιμοποιείται σήμερα σε μεγάλο φάσμα εφαρμογών. Μέχρι τώρα, οι ανησυχίες για τη χρήση του σχετίζονται με την παγκόσμια θέρμανση (όταν το αέριο διαρρέει στην ατμόσφαιρα) και το σχηματισμό πιθανών τοξικών παραπροϊόντων (όταν καταπονείται ηλεκτρικά παρουσία επιμολυσματικών ενώσεων στο εσωτερικό διακοποτών ισχύος). Αντίθετα, το SF<sub>6</sub> θεωρείται θερμικά σταθερό και αδρανές μέχρι τους 500°C.

Όμως, αυτή η πειραματική εργασία δείχνει ότι το ζήτημα της αδράνειας και χημικής σταθερότητας του θερμού SF<sub>6</sub> παρουσία κατασκευαστικών υλικών μπορεί να χρειάζεται αναθεώρηση σε όλες τις σχετικές εφαρμογές. Οι κυριότερες περιπτώσεις όπου εμφανίζονται θερμά μόρια SF<sub>6</sub> είναι:

- (i) στη μεταλλουργία, σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αλουμινίου και μαγνησίου, και
- (ii) σε εξοπλισμό ηλεκτρικής ισχύος GIS, δηλαδή συστήματα όπου το διηλεκτρικό αέριο SF<sub>6</sub> χρησιμοποιείται ως ηλεκτρική μόνωση. Αν και κανονικά τα συστήματα αυτά λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι δυνατό να παρουσιαστούν εσωτερικά σημεία με υψηλότερη θερμοκρασία.

Σε κάθε περίπτωση, είναι δυνατόν να ξεκινήσει η διάσπαση των μορίων SF<sub>6</sub> λόγω της θερμικής καταπόνησης και οι δευτερογενείς αντιδράσεις των προϊόντων της διάσπασης με τις γειτονικές επιφάνειες (μέταλλα ή οργανικοί μονωτές) ή παράγοντες επιμόλυνσης (υγρασία) μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό νέων παραπροϊόντων. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, χωρίς την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου, οι αντιδράσεις με τον άνθρακα και ο σχηματισμός οξειδίων του θείου κυριαρχούν και οδηγούν σε χημική προσβολή των μεταλλικών επιφανειών. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες σχηματίζονται κυρίως τοξικές οξυφθοριούχες ενώσεις, της μορφής SO<sub>2</sub>F<sub>x</sub>, ενώ και οι μεταλλικές επιφάνειες προσβάλλονται χημικά.

Τα παραπάνω αποτελέσματα και παρατηρήσεις οδηγούν σε μια επιπλέον ανησυχία σχετικά με τους μετασχηματιστές ισχύος με μόνωση SF<sub>6</sub>. Οι μετασχηματιστές αυτοί κατασκευάστηκαν

πρόσφατα και χρησιμοποιούνται κυρίως σε δημόσια κτίρια, επειδή προσφέρουν αυξημένη αξιοπιστία, ελαχιστοποίηση του θορύβου και μείωση μεγέθους. Στην περίπτωση όμως πυρκαγιάς με ταυτόχρονη διαρροή αερίου, θα σχηματιστούν τοξικά παραπροϊόντα κατά την ισχυρή θερμική καταπόνηση του αερίου ακόμη και αν το σύστημα δεν είναι σε λειτουργία. Η κατάσβεση της φωτιάς δεν πρέπει να γίνεται με χρήση νερού, ώστε να ελαχιστοποιηθεί ο σχηματισμός των τοξικών αυτών παραπροϊόντων.

Η παρούσα έρευνα κατέδειξε και τεκμηρίωσε την ύπαρξη του φαινομένου, διερευνώντας ορισμένες πλευρές του. Θέματα που χρήζουν περαιτέρω μελέτης είναι η πιθανή επίδραση στη διαδικασία παραγόντων όπως η διάρκεια της θέρμανσης, οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι θέρμανσης-ψύξης και η πίεση του αερίου, καθώς και η παρουσία άλλων μετάλλων και κραμάτων που συναντώνται επίσης σε περιβάλλον SF<sub>6</sub>.

## **Μέρος II**

Στερεά κοκκώδη διηλεκτρικά

Οξείδια και ανθρακικά άλατα





## Κεφάλαιο Π-1: Διηλεκτρικά μεγέθη και μετρήσεις σε στερεά

### Π-1.1 Στερεά διηλεκτρικά

Ένα στερεό (ή υγρό) υλικό λέγεται διηλεκτρικό όταν έχει την ικανότητα να αποθηκεύει ενέργεια κατά την επιβολή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Για παράδειγμα, όταν μεταξύ των παραλλήλων πλακών (οπλισμών) ενός πυκνωτή βρίσκεται κάποιο διηλεκτρικό, τότε αποθηκεύεται περισσότερη ενέργεια σε σύγκριση με την περίπτωση όπου μεταξύ των οπλισμών υπάρχει κενό (ή αέρας). Αυτό συμβαίνει επειδή το διηλεκτρικό αυξάνει τη χωρητικότητα του πυκνωτή, εξουδετερώνοντας κάποια από τα φορτία των ηλεκτροδίων και επομένως επιτρέποντας τη συσσώρευση περισσότερων φορτίων για την ίδια τιμή πεδιακής έντασης (άρα και διαφοράς δυναμικού) μεταξύ των οπλισμών. Η αύξηση της χωρητικότητας καθορίζεται από το μέγεθος που ονομάζεται διηλεκτρική σταθερά και περιγράφεται αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους. [7], [109]-[120].

Πρέπει να σημειωθούν τα εξής:

α) Ένα στερεό ή υγρό διηλεκτρικό υλικό λέγεται μονωτικό όταν οι ιδιότητές του είναι τέτοιες ώστε να μπορεί να χρησιμεύσει για την ηλεκτρική μόνωση των αγωγών μεταξύ τους και μεταξύ αγωγών και εδάφους σε ηλεκτρικές εγκαταστάσεις. Συγκεκριμένα η σχετική διηλεκτρική σταθερά ενός μονωτικού πρέπει να είναι αρκετά μικρή (έως περίπου 10), ενώ για ένα διηλεκτρικό γενικά μπορεί να πάρει και αρκετά μεγαλύτερη τιμή. Επίσης ένα μονωτικό οφείλει να έχει εξαιρετικά χαμηλή αγωγιμότητα, τόσο σε συνεχές όσο και σε εναλλασσόμενο πεδίο. Οι λέξεις διηλεκτρικό και μονωτικό χρησιμοποιούνται συχνά ως περίπου συνώνυμες, όμως με την πρώτη δίνουμε έμφαση στις ιδιότητες του υλικού από φυσική άποψη, ενώ με τη δεύτερη στη χρήση του σε πρακτικές εφαρμογές.

β) Κατά τη μελέτη των στερεών ή υγρών διηλεκτρικών, δεν γίνεται διάκριση μεταξύ του κενού (σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς ακριβώς ίσης με 1) και της παρουσίας αερίου (όπου η διηλεκτρική σταθερά είναι ελαφρώς υψηλότερη, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο I-1.4.7). Στην πράξη οι μετρήσεις «χωρητικότητας κενού» γίνονται σχεδόν πάντοτε στον αέρα υπό ατμοσφαιρική πίεση.

γ) Σε ολόκληρο το Μέρος II ο όρος διηλεκτρικό υλικό θα αναφέρεται σχεδόν αποκλειστικά σε στερεά διηλεκτρικά. Οι περισσότερες πάντως από τις παρατηρήσεις του παρόντος κεφαλαίου ισχύουν επίσης και για τα υγρά διηλεκτρικά.

## Π-1.2 Διηλεκτρικά μεγέθη

### Π-1.2.1 Δύναμη μεταξύ φορτίων – μιγαδική επιτρεπτότητα

Η δύναμη μεταξύ δύο ηλεκτρικών φορτίων  $Q_1$  και  $Q_2$  που βρίσκονται σε απόσταση  $r$  δίνεται από το νόμο του Coulomb:

$$F = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

όπου  $\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12}$  F/m η διηλεκτρική σταθερά του κενού χώρου.

Αν παρεμβάλλεται διηλεκτρικό υλικό μεταξύ των φορτίων η δύναμη είναι μικρότερη και δίνεται από τη σχέση:

$$F = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

όπου  $\epsilon > \epsilon_0$ . Το  $\epsilon$  ονομάζεται απόλυτη διηλεκτρική σταθερά ή επιτρεπτότητα. Μπορεί να γραφεί στη μορφή  $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$ , όπου  $\epsilon_r$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά ή σχετική επιτρεπτότητα. Το  $\epsilon$  (όπως και το  $\epsilon_0$ ) έχει διαστάσεις F/m, ενώ το  $\epsilon_r$  είναι καθαρός αριθμός μεγαλύτερος ή ίσος του 1 (η ισότητα ισχύει μόνο για το κενό).

Αντίστοιχα η χωρητικότητα ενός πυκνωτή αποτελούμενου από δύο παράλληλες πλάκες εμβαδού  $A$  που βρίσκονται σε απόσταση  $d$  δίνεται από τη σχέση:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{d}$$

ενώ η παρουσία διηλεκτρικού μειώνει το πεδίο μεταξύ των πλακών λόγω της ύπαρξης ενός πεδίου πόλωσης αντίθετης φοράς στο εσωτερικό του υλικού. Τότε η σχέση γίνεται:

$$C = \frac{\epsilon \cdot A}{d} = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d} = \epsilon_r \cdot C_0$$

Για έναν ιδανικό μονωτή το  $\epsilon$  είναι πραγματικός αριθμός. Σε οποιοδήποτε πρακτικό διηλεκτρικό υλικό όμως υπάρχει και μια φανταστική συνιστώσα που σχετίζεται με την πεπερασμένη αγωγιμότητα (διηλεκτρικές απώλειες) του υλικού. Στη γενική περίπτωση το  $\epsilon$  λέγεται μιγαδική επιτρεπτότητα (οπότε συχνά συμβολίζεται και με  $\epsilon^*$ ) και περιγράφει συνολικά την αλληλεπίδραση των υλικών με το μεταβλητό ηλεκτρικό πεδίο. Η θεώρηση αυτή χρησιμοποιείται κυρίως σε συνθήκες εναλλασσόμενου πεδίου. Για τις συνιστώσες του  $\epsilon$  χρησιμοποιείται ο συμβολισμός:

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$$

### Π-1.2.2 Σχετική μιγαδική επιτρεπτικότητα

Συνήθως αντί της απόλυτης χρησιμοποιείται η σχετική μιγαδική επιτρεπτικότητα. Το μέγεθος αυτό προκύπτει από τη μιγαδική επιτρεπτικότητα, αν αυτή διαιρεθεί με τη διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_0$  του κενού:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \left( \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \right) - j \cdot \left( \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} \right) = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r''$$

Τα δύο μεγέθη (απόλυτο και σχετικό) είναι απολύτως ισοδύναμα, δεδομένου ότι συνδέονται με μια πολλαπλασιαστική σταθερά. Όμως για πρακτικούς λόγους συνήθως προτιμάται το σχετικό μέγεθος, που είναι αδιάστατο και λαμβάνει απλές αριθμητικές τιμές.

Η πραγματική συνιστώσα  $\epsilon_r'$  αποτελεί ένδειξη για το πόση ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί στο υλικό από το επιβαλλόμενο πεδίο και λέγεται σχετική διηλεκτρική σταθερά. Για το κενό ισχύει  $\epsilon_r' = 1$ , ενώ για τα αέρια μονωτικά υλικά  $\epsilon_r' \approx 1$ . Όμως για τα περισσότερα υγρά και στερεά μονωτικά είναι  $1 \leq \epsilon_r' \leq 10$ . Για τους ημιαγωγούς ισχύει συνήθως  $10 \leq \epsilon_r' \leq 20$ , ενώ για τα μέταλλα (που βεβαίως δεν είναι διηλεκτρικά) συμβατικά θεωρείται ότι  $\epsilon_r' \rightarrow \infty$ .

Η φανταστική συνιστώσα  $\epsilon_r''$  εκφράζει τις διηλεκτρικές απώλειες του υλικού και δείχνει τη χαλαρότητα του υλικού ως προς το εξωτερικά επιβαλλόμενο πεδίο. Ένα υλικό λέγεται χαλαρό σε μια συχνότητα όταν ο κυρίαρχος μηχανισμός πόλωσης είναι ικανός να ακολουθεί τις μεταβολές του εφαρμοζόμενου πεδίου. Σε όλα τα πρακτικά μονωτικά υλικά πρέπει να ισχύει η σχέση  $\epsilon_r'' \ll \epsilon_r'$ .

Ως γνωστόν, τα χρονικά μεταβαλλόμενα συστήματα ηλεκτρικών φορτίων χαρακτηρίζονται από ταυτόχρονη εμφάνιση ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου. Παράγονται τότε ηλεκτρομαγνητικά κύματα, που διαδίδονται στον ελεύθερο χώρο με ταχύτητα  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$  και διαθέτουν ενεργειακό περιεχόμενο σε ευρύ φάσμα μηκών κύματος  $\lambda$ . Πολλά από τα θέματα που μελετώνται στη διάδοση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων συνδέονται με τη διηλεκτρική σταθερά των υλικών. Για παράδειγμα κατά την μετάβαση ενός κύματος από τον ελεύθερο χώρο στο εσωτερικό ενός υλικού, ένα μέρος της προσπίπτουσας ενέργειας ανακλάται στην επιφάνεια, ενώ το υπόλοιπο διαθλάται και μεταδίδεται μέσα στο υλικό με μειωμένη ταχύτητα. Τόσο το ποσό της ανακλώμενης ενέργειας όσο και η ταχύτητα διάδοσης στο υλικό εξαρτώνται από το δείκτη διάθλασης, που ισούται με την τετραγωνική ρίζα της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς στη θεωρούμενη συχνότητα. Εξάλλου, κατά την εισαγωγή του κύματος σε ένα χαλαρό υλικό αναμένεται να υπάρχει απώλεια ενέργειας, και άρα απόσβεση της έντασης του κύματος.

Παρατήρηση: Το  $\epsilon_r$  συναντάται και με το συμβολισμό  $\epsilon_r^*$  (για να τονισθεί η μιγαδική φύση του), καθώς και ως  $\kappa$  (ή  $\kappa^*$ ) =  $\kappa' - j\kappa''$  και ονομάζεται επίσης μιγαδική διηλεκτρική σταθερά. Επομένως ισχύουν  $\kappa' = \epsilon_r'$  (σχετική διηλεκτρική σταθερά) και  $\kappa'' = \epsilon_r''$  (διηλεκτρικές απώλειες). Ο συμβολισμός  $\epsilon_r$  χρησιμοποιείται συνήθως από φυσικούς επιστήμονες, ενώ ο  $\kappa$  από μηχανικούς. Σε αυτό και στα επόμενα κεφάλαια, για πρακτικούς λόγους χρησιμοποιήθηκε ο συμβολισμός  $\epsilon_r$  για το θεωρητικό μέρος και ο  $\kappa$  για το πειραματικό.

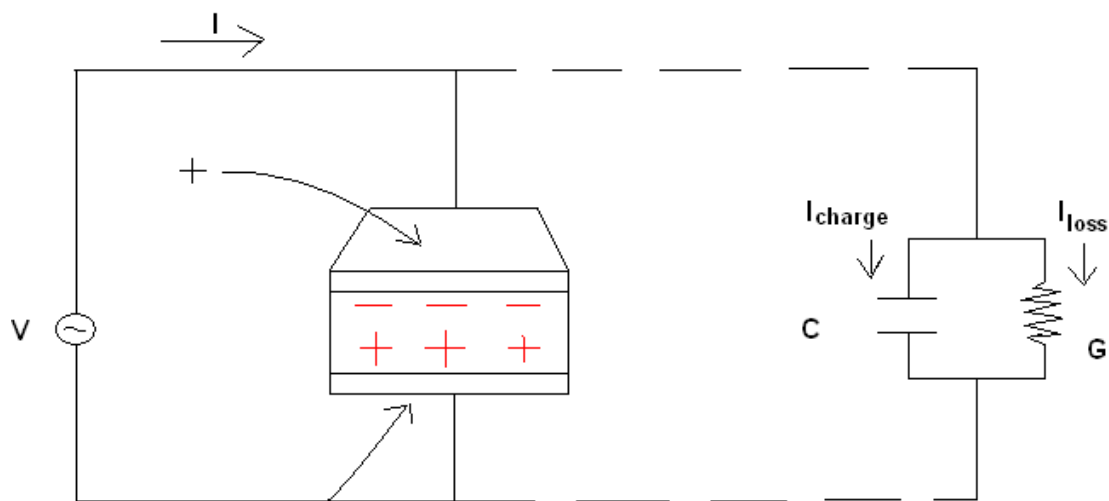
### Π-1.2.3 Εναλλακτική θεώρηση της μιγαδικής επιτρεπτότητας

Η έννοια της μιγαδικής επιτρεπτότητας γίνεται πιο κατανοητή αν παρουσιαστεί σε συνδυασμό με τις εξισώσεις των ρευμάτων και τάσεων σε ένα μη ιδανικό πυκνωτή.

Όταν εφαρμοστεί εναλλασσόμενη τάση σε ιδανικό πυκνωτή (με διηλεκτρικό υλικό αλλά χωρίς απώλειες), τότε το κύκλωμα διαρρέεται από ρεύμα που φορτίζει και εκφορτίζει τον πυκνωτή σε κάθε περίοδο (ρεύμα φόρτισης  $I_{charge}$ ). Το ρεύμα αυτό έχει διαφορά φάσης  $90^\circ$  με την τάση και χρησιμοποιώντας το μιγαδικό συμβολισμό δίνεται από τη σχέση:

$$I = I_{charge} = V \cdot j \cdot \omega \cdot C = V \cdot j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r' \quad (1)$$

Αν η ίδια τάση εφαρμοστεί σε πραγματικό πυκνωτή που περιέχει διηλεκτρικό, το συνολικό ρεύμα θα προέρχεται από το άρθιοσμα δύο ρευμάτων. Εκτός από το ρεύμα φόρτισης, υπάρχει και το ρεύμα απωλειών ( $I_{loss}$ ), το οποίο σχετίζεται με την κατανάλωση ενέργειας στο υλικό και επομένως είναι ομοφασικό με την τάση. Οι απώλειες μοντελοποιούνται ως μια αγωγιμότητα ( $G$ ) που συνδέεται παράλληλα με τη χωρητικότητα  $C = \epsilon_r' \cdot C_0$  του πυκνωτή. Χρησιμοποιείται δηλαδή το παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα χωρητικότητας-αγωγιμότητας (C-G), που φαίνεται στο **σχήμα Π-1.1**.



**Σχήμα Π-1.1:** Ο μη ιδανικός πυκνωτής ως παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα C-G.

Το συνολικό ρεύμα που διαρρέει το δοκίμιο μέσα από τον πυκνωτή ( $I_{charge}$ ) και μέσα από την αγωγιμότητα απωλειών ( $I_{loss}$ ) είναι:

$$I = I_{charge} + I_{loss} = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C + G) = V \cdot \left( j \cdot \omega \cdot C_o \cdot \varepsilon_r' + G \right) \Rightarrow$$

$$I = V \cdot j \cdot \omega \cdot C_o \cdot \left( \varepsilon_r' - j \cdot \frac{G}{\omega \cdot C_o} \right)$$

Ορίζοντας  $\varepsilon_r'' = G/(\omega \cdot C_o)$  και  $\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j \cdot \varepsilon_r''$ , η προηγούμενη σχέση γίνεται:

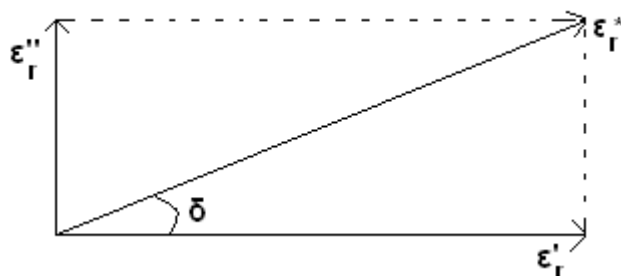
$$I = V \cdot j \cdot \omega \cdot C_o \cdot \varepsilon_r^* \quad (2)$$

Η εξίσωση (2) έχει την ίδια μορφή με την εξίσωση (1), όμως η (πραγματική) σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\varepsilon_r'$  έχει αντικατασταθεί από τη μιγαδική επιτρεπτότητα  $\varepsilon_r^*$ . Μπορεί επίσης να οριστεί η μιγαδική χωρητικότητα  $C^* = \varepsilon_r^* \cdot C_o$ , που περιλαμβάνει τόσο την πραγματική χωρητικότητα όσο και τις απώλειες λόγω της αγωγιμότητας του υλικού.

Η μιγαδική επιτρεπτότητα  $\varepsilon_r^*$  αποτελείται επομένως από το πραγματικό μέρος ( $\varepsilon_r'$ ), όπου αποδίδεται η αποθήκευση των ηλεκτρικών φορτίων στον ιδανικό πυκνωτή και το φανταστικό ( $\varepsilon_r''$ ), όπου αποδίδονται οι απώλειες των ηλεκτρικών φορτίων μέσα από την ισοδύναμη αγωγιμότητα (G) του εξεταζόμενου διηλεκτρικού.

#### Π-1.2.4 Εφαπτομένη απωλειών

Όταν η σχετική μιγαδική επιτρεπτότητα σχεδιασθεί σε διανυσματική μορφή, όπως στο **σχήμα Π-1.2**, τότε η πραγματική και η φανταστική συνιστώσα εμφανίζουν διαφορά φάσης  $90^\circ$ . Το διανυσματικό άθροισμα σχηματίζει γωνία  $\delta$  με τον πραγματικό άξονα  $\varepsilon_r'$ . Η γωνία  $\delta$  δείχνει τη διαφορά φάσης (χρονική προπορεία) με την οποία το διηλεκτρικό υλικό παρακολουθεί τη μεταβολή του πεδίου σε ένα πυκνωτή.



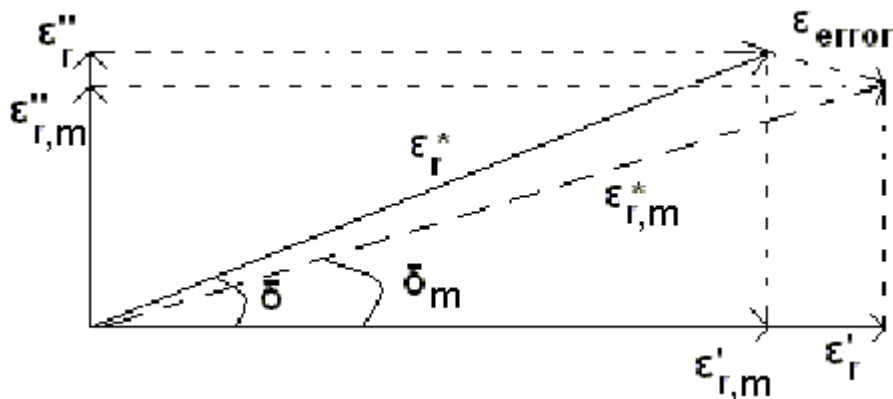
**Σχήμα Π-1.2:** Διανυσματικό διάγραμμα της σχετικής μιγαδικής επιτρεπτότητας.

Η εφαπτομένη της γωνίας αυτής ( $\tan\delta$ ) αποτελεί σημαντικό παράγοντα χαρακτηρισμού των διηλεκτρικών και ονομάζεται εφαπτομένη απωλειών. Γενικά σε κάθε συχνότητα ισχύει:

$$\tan \delta = \frac{\kappa''}{\kappa'} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} = \frac{I_{loss}}{I_{charge}}$$

Τα ρεύματα φόρτισης και απωλειών είναι ανάλογα της ενέργειας που αποθηκεύεται στη χωρητικότητα και της ενέργειας που εκλύεται με μορφή θερμότητας αντίστοιχα. Επομένως η  $\tan\delta$  καθορίζει την αναλογία εκλυόμενης προς αποθηκευόμενη ενέργεια στο χρόνο μιας περιόδου, δείχνει δηλαδή το επίπεδο χαλαρότητας κάθε υλικού.

Όταν πραγματοποιούνται μετρήσεις σε ισχυρά μονωτικά υλικά, η αγωγιμότητα  $G$  είναι πολύ μικρή (αλλά πάντοτε θετική), και το ίδιο ισχύει για τη φανταστική συνιστώσα  $\varepsilon_r''$ . Επομένως το διάνυσμα  $\varepsilon_r^*$  προσεγγίζει αυτό του  $\varepsilon_r'$ , ενώ η  $\tan\delta$  λαμβάνει ιδιαίτερα μικρές θετικές τιμές. Όμως κάθε διάταξη μέτρησης εισάγει κάποιο σφάλμα, το οποίο στην προκειμένη περίπτωση είναι διανυσματικό. Έτσι, προκύπτει το διάγραμμα του **σχήματος Π-1.3**. Όταν το μέτρο του  $\varepsilon_r''$  του υλικού γίνει συγκρίσιμο με το μέτρο του (διανυσματικού) σφάλματος  $\varepsilon_{error}$  της διάταξης μέτρησης, η συνολικά μετρούμενη γωνία  $\delta_m$  μπορεί να γίνει αρνητική, πράγμα που δεν έχει βεβαίως κάποια φυσική σημασία.



**Σχήμα Π-1.3:** Διανυσματικό διάγραμμα μέτρησης της σχετικής μιγαδικής επιτρεπτότητας λαμβάνοντας υπόψη το διάνυσμα σφάλματος  $\varepsilon_{error}$ . Ο δείκτης  $m$  δηλώνει τις μετρούμενες ποσότητες.

Για τον προσδιορισμό της  $\tan\delta$  ενός τέτοιου μονωτικού υλικού, είναι απαραίτητη η μείωση του σφάλματος μέτρησης. Συνήθως το σφάλμα οφείλεται κυρίως στην αδυναμία ακριβούς μέτρησης του ρεύματος απωλειών  $I_{loss}$ . Επειδή το ρεύμα αυτό είναι πολύ μικρό, πρέπει η γεωμετρία του συστήματος ηλεκτροδίων μέτρησης να είναι τέτοια ώστε να ενισχύει το σήμα, προκειμένου να μπορεί να καταγραφεί από μιας υψηλής ακρίβειας γέφυρα LCR σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με αύξηση του εμβαδού των οπλισμών, ή γενικότερα με τον κατάλληλο σχεδιασμό του κελιού μετρήσεων.

Παρατήρηση: Η  $\tan\delta$  ορισμένες φορές ονομάζεται συντελεστής (διηλεκτρικών) απωλειών (loss factor, dissipation factor) και συμβολίζεται με  $D$ . Όμως η ονομασία αυτή μπορεί να οδηγήσει σε σύγχυση με το φανταστικό μέρος  $\epsilon''$  της μιγαδικής επιτρεπτότητας, ενώ ως  $D$  συμβολίζεται και το μέγεθος της ηλεκτρική μετατόπισης που χρησιμοποιείται σε επόμενες παραγράφους. Για τους λόγους αυτούς, η παραπάνω ονομασία και ο αντίστοιχος συμβολισμός δεν χρησιμοποιούνται στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

### **Π-1.3 Ηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες ηλεκτρομονωτικών υλικών**

Τα μονωτικά υλικά χαρακτηρίζονται από τις ηλεκτρικές (ειδική αντίσταση όγκου και επιφανείας) και τις διηλεκτρικές ιδιότητες (μιγαδική επιτρεπτότητα, που καθορίζει τη σχετική διηλεκτρική σταθερά και την  $\tan\delta$ ).

Οι παραπάνω ιδιότητες δεν είναι σταθερές για κάθε υλικό. Μερικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή τους είναι η συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου, η κατεύθυνση του υλικού κατά την οποία γίνεται η μέτρηση, οι συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, πίεση) και η όλη δομή του υλικού. Για παράδειγμα η διηλεκτρική σταθερά ενός μίγματος εξαρτάται από την αναλογία των συστατικών του, ενώ ορισμένα υλικά δίνουν διαφορετικές τιμές διηλεκτρικών ιδιοτήτων όταν μετρώνται σε διαφορετικές κατευθύνσεις (ανισοτροπικά υλικά).

#### Π-1.3.1 Ειδική αγωγιμότητα όγκου και επιφάνειας

Οι ειδικές αγωγιμότητες όγκου ( $\sigma$ ) και επιφάνειας ( $\sigma_e$ ) εμφανίζονται σε όλα τα στερεά μονωτικά σώματα και ισχύει γενικά ότι  $\sigma \ll \sigma_e$ . Η ειδική αγωγιμότητα όγκου είναι πολύ μικρή για τους μονωτές, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στα μέταλλα. Η ειδική επιφανειακή αγωγιμότητα ( $\sigma_e$ ) μπορεί να γίνει αρκετά μεγάλη, καθώς επηρεάζεται σημαντικά από την υγρασία του περιβάλλοντος και την επιφανειακή ρύπανση του σώματος. Είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία του ρεύματος ερπυσμού. Το ρεύμα αυτό έχει αρκετά σταθερή τιμή, η κατανομή όμως της πυκνότητάς του δεν είναι ομοιόμορφη, διότι οι φορείς του ακολουθούν κατά προτίμηση ορισμένους αγωγίμους δρόμους διαρροής στην επιφάνεια ή τις ρωγμές του σώματος.

Ένα ιδανικό μονωτικό έχει μηδενική ή σχεδόν μηδενική αγωγιμότητα, επειδή το ενεργειακό διάκενο είναι πολύ μεγάλο και τα ηλεκτρόνια δεν έχουν αρκετή ενέργεια να μεταβούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Η μετάβαση αυτή γίνεται ευκολότερη όταν υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις στο εσωτερικό του διακένου. Επομένως οι αγωγιμότητες της επιφάνειας και του όγκου του υλικού εξαρτώνται από την ύπαρξη και την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων διακένου στην επιφάνεια και τον όγκο του αντίστοιχα.

### Π-1.3.2 Διηλεκτρικοί μηχανισμοί

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι μηχανισμοί πόλωσης (ή διηλεκτρικοί μηχανισμοί) των υλικών, που αποτελούν τη φυσική αιτία των διηλεκτρικών ιδιοτήτων και της εξάρτησής τους από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Ένα υλικό μπορεί να αναπτύξει αρκετούς διηλεκτρικούς μηχανισμούς που συμβάλλουν στη διαμόρφωση της μιγαδικής του επιτρεπτότητας. Τα διηλεκτρικά υλικά εμφανίζουν μια χωρική κατανομή ηλεκτρικών φορτίων, που μπορεί να μεταβληθεί κατά την επιβολή εξωτερικού πεδίου. Τα θετικά και αρνητικά φορτία προσανατολίζονται σε αντίθετες κατευθύνσεις, ώστε το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από την πόλωση να αντισταθμίζει μερικώς το εξωτερικά επιβαλλόμενο. Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί πόλωσης, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι ο ηλεκτρονικός, ο ιοντικός, ο διπολικός, και ο διεπιφανειακός. Επειδή η πόλωση περιλαμβάνει κίνηση φορτίων, απαιτεί ένα πεπερασμένο χρονικό διάστημα (που εξαρτάται από την αδράνεια των φορτίων) για να ολοκληρωθεί. Επομένως για κάθε διηλεκτρικό μηχανισμό υπάρχει ένα όριο συχνότητας, πάνω από το οποίο η πόλωση δεν είναι δυνατόν να παρακολουθήσει τις μεταβολές του πεδίου.

- Η **ηλεκτρονική** (ή **ατομική**) **πόλωση** παρατηρείται σε όλα τα υλικά. Οφείλεται στη μετατόπιση του κέντρου μάζας του νέφους ηλεκτρονίων που περιβάλλει κάθε άτομο ή μόριο εξαιτίας της επίδρασης του πεδίου. Λόγω της μικρής αδράνειας των ηλεκτρονίων, αυτό το φαινόμενο είναι εξαιρετικά γρήγορο και μπορεί να παρατηρηθεί μέχρι τις οπτικές συχνότητες. Η έντασή του όμως είναι σχετικά μικρή και συνήθως υπερκαλύπτεται από τους υπόλοιπους μηχανισμούς πόλωσης.
- Η **ιοντική πόλωση** παρατηρείται σε κρυσταλλικά υλικά που αποτελούνται από θετικά και αρνητικά ιόντα. Τα ιόντα αυτά δεν διαχωρίζονται από ασθενή πεδία, μπορούν όμως να υποστούν μικρές ελαστικές μετατοπίσεις γύρω από τη θέση ισορροπίας τους και να σχηματίσουν δίπολα. Λόγω της μεγαλύτερης μάζας των ιόντων από τα ηλεκτρόνια, η πόλωση μπορεί να ακολουθήσει το πεδίο μέχρι τις υπέρυθρες συχνότητες, που είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις συχνότητες ταλάντωσης του κρυσταλλικού πλέγματος.
- Η **διπολική πόλωση** (ή **πόλωση προσανατολισμού**) παρατηρείται σε υλικά που τα μόριά τους εμφανίζουν μόνιμες διπολικές ροπές. Απουσία πεδίου, οι προσανατολισμοί των διπόλων είναι στατιστικά ομοιόμορφα κατανεμημένοι λόγω της θερμικής ενέργειας. Επομένως η συνολική πόλωση του υλικού είναι μηδενική. Κάτω από την επιρροή του πεδίου, τα δίπολα προσανατολίζονται μερικώς, οπότε υπάρχει γραμμική εξάρτηση του διανύσματος πόλωσης  $P$  από το ηλεκτρικό πεδίο  $E$ . Η διπολική πόλωση είναι αρκετά



γρήγορος μηχανισμός και μπορεί να εμφανιστεί σε συχνότητες μέχρι την τάξη των MHz ή GHz.

- Η **διεπιφανειακή πόλωση** παρατηρείται κυρίως σε σύνθετα διηλεκτρικά που αποτελούνται από διαφορετικά υλικά, όπως χαρτί (κυτταρίνη) εμβαπτισμένο σε έλαιο. Η επίδραση ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να οδηγήσει σε απόθεση θετικών και αρνητικών φορτίων στις διεπιφάνειες των υλικών, διαμορφώνοντας έτσι κάποια είδη διπόλων. Το φαινόμενο αυτό είναι αργό και γίνεται αντιληπτό μόνο στην περιοχή συχνοτήτων μεταφοράς ηλεκτρικής ισχύος (μερικές δεκάδες ή εκατοντάδες Hz). Έχει όμως μεγάλη ένταση και γενικά επιδιώκεται η αποφυγή του στις ηλεκτροτεχνικές εφαρμογές, μέσω τη επιλογής κατάλληλου συνδυασμού υλικών.

Συμπερασματικά, η διηλεκτρική πόλωση είναι πάντοτε αποτέλεσμα της σχετικής μετατόπισης θετικών και αρνητικών φορτίων στο εσωτερικό του υλικού. Σημειώνεται ότι κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας το πεδίο δεν είναι ικανό να αναγκάσει τα φορτία να ξεφύγουν από το υλικό, κάτι που θα προκαλούσε ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Καθένας από τους διηλεκτρικούς μηχανισμούς πόλωσης συνδέεται με μια χαρακτηριστική συχνότητα συντονισμού (απότομη αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς γύρω από αυτή τη συχνότητα) ή συχνότητα χαλάρωσης (σταδιακή μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon_r'$  με την αύξηση της συχνότητας). Καθώς η συχνότητα αυξάνεται, οι αργότεροι διηλεκτρικοί μηχανισμοί πόλωσης εξαλείφονται, αφήνοντας μόνο τους ταχύτερους να συμβάλλουν στα φαινόμενα αποθήκευσης ενέργειας. Αντίστοιχα, το φανταστικό μέρος ( $\epsilon_r''$ ) αυξάνει γύρω από κάθε κρίσιμη συχνότητα. Τα φαινόμενα συντονισμού συνήθως συνδέονται με την ηλεκτρονική πόλωση και παρατηρούνται σε πολύ υψηλές συχνότητες. Τα φαινόμενα χαλάρωσης αναπτύσσονται κατά την πόλωση των υπόλοιπων τύπων και συνδέονται με τη μετατόπιση ιόντων, διπόλων ή και χωρικών φορτίων στον όγκο του υλικού.

### II-1.3.3 Απορρόφηση ενέργειας στα μονωτικά υλικά

Η ύπαρξη πεπερασμένης τιμής για την αγωγιμότητα όγκου και την  $\tan\delta$  δείχνει ότι τα μονωτικά υλικά απορροφούν κάποιο ποσό ενέργειας από το ηλεκτρικό πεδίο. Σε συνθήκες συνεχούς τάσης η απορρόφηση ενέργειας οφείλεται στο ρεύμα διαρροής και το επακόλουθο φαινόμενο Joule λόγω της συνεχούς αγωγιμότητας. Υπό εναλλασσόμενη τάση, υπάρχει κίνηση φορτίων κατά την περιοδική πόλωση και αποπόλωση του υλικού, σύμφωνα με τους διάφορους μηχανισμούς πόλωσης. Επομένως εμφανίζεται μια επιπλέον απορρόφηση ενέργειας

(διηλεκτρικές απώλειες). Μπορεί να αποδειχθεί ότι η απώλεια ενέργειας ανά περίοδο και ανά μονάδα όγκου είναι:

$$W = \pi \cdot E_m^2 \cdot \varepsilon_r' \cdot \varepsilon_o \cdot \tan \delta$$

όπου  $E_m$  είναι η μέγιστη τιμή πεδιακής έντασης.

Σε κάθε περίπτωση, παρατηρείται μια ανεπιθύμητη απώλεια ενέργειας, η οποία μετατρέπεται κυρίως σε θερμότητα. Σε περίπτωση που η θερμότητα αυτή δεν αποβάλλεται με επαρκή ρυθμό από τα υλικά προς το περιβάλλον, προκαλεί αύξηση θερμοκρασίας με αποτέλεσμα την κακή λειτουργία, την εκδήλωση πιθανών βλαβών ή/και την πρόωρη καταστροφή των ηλεκτροτεχνικών διατάξεων που τα εμπεριέχουν.

#### II-1.3.4 Επιθυμητές ιδιότητες μονωτικών υλικών

Οι ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα μονωτικό εξαρτώνται από την εφαρμογή στην οποία χρησιμοποιείται. Στο συνεχές πεδίο λαμβάνονται συνήθως υπόψη οι αγωγιμότητες  $\sigma$  και  $\sigma_e$ , ενώ στο εναλλασσόμενο χρησιμοποιούνται κυρίως οι τιμές των  $\varepsilon_r'$  και  $\tan \delta$  στην περιοχή των συχνοτήτων λειτουργίας. Επιπλέον λαμβάνεται υπόψη η διηλεκτρική αντοχή, που ισούται με τη μέγιστη πεδιακή ένταση που μπορεί να εφαρμοστεί στο μονωτικό υλικό χωρίς να πραγματοποιηθεί διάσπαση. Το μέγεθος αυτό έχει ιδιαίτερη βαρύτητα στην επιλογή υλικών για εφαρμογές υψηλών τάσεων. Το κόστος και η θερμική αντοχή είναι επίσης κριτήρια αποφασιστικής σημασίας για την αξιολόγηση των μονωτικών υλικών και την επιλογή τους στις διάφορες εφαρμογές.

Άλλες ιδιότητες των μονωτικών υλικών που αποκτούν μεγάλη σημασία σε ειδικότερες εφαρμογές είναι η θερμική αγωγιμότητα, η μηχανική αντοχή, η χημική σταθερότητα, η υγροσκοπικότητα, η αντοχή στις ακτινοβολίες, η πυκνότητα, το ιξώδες (για υγρά μονωτικά), και η αντοχή σε βιολογικές επιδράσεις, όπως από έντομα ή μικροοργανισμούς. Πολλές από τις ιδιότητες αυτές δεν έχουν σταθερές τιμές, αλλά είναι συνάρτηση άλλων παραγόντων, όπως η συχνότητα του πεδίου, η θερμοκρασία και η υγρασία του περιβάλλοντος.

Η απορρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον, που επηρεάζει προς το χειρότερο τις ιδιότητες των μονωτικών υλικών, περιγράφεται από την υγροσκοπικότητα του υλικού. Η θερμική αγωγιμότητα περιγράφει τη δυνατότητα απαγωγής της παραγόμενης θερμότητας λόγω των ηλεκτρικών απωλειών. Για τα περισσότερα μονωτικά υλικά η ειδική θερμική αγωγιμότητα είναι σχεδόν σταθερή για εύρος θερμοκρασιών 20-100°C.

Ανάλογα με τη χρήση ενός μονωτικού υλικού αποκτά μεγαλύτερη σημασία η μία ή η άλλη ιδιότητά του. Για παράδειγμα στις ηλεκτρικές μονώσεις σημαντικότερη είναι η μεγάλη

διηλεκτρική αντοχή, για την αποφυγή της ηλεκτρικής διάσπασης. Στους πυκνωτές επιδιώκεται η μεγάλη χωρητικότητα ώστε να εξασφαλίζεται η αποθήκευση μεγάλου φορτίου στους οπλισμούς τους. Έτσι, εκτός από υψηλή διηλεκτρική αντοχή, το διηλεκτρικό πρέπει να έχει μεγάλο  $\epsilon_r'$ , ενώ από μηχανική άποψη είναι επιθυμητή η δυνατότητα μορφοποίησης σε λεπτά στρώματα. Επίσης για την αποφυγή μεγάλων απωλειών στο συνεχές ρεύμα ή στις χαμηλές συχνότητες είναι απαραίτητη η μεγάλη ειδική αντίσταση. Για τον ίδιο λόγο, στις υψίσυχνες εφαρμογές παράλληλα με χαμηλή τιμή της εφαπτομένης απωλειών, το υλικό πρέπει να έχει και μικρή διηλεκτρική σταθερά ( $\epsilon_r''$ ). Είναι φανερό από τα προηγούμενα ότι πολλές φορές πρέπει να γίνεται κάποιος συμβιβασμός μεταξύ των αλληλοσυγκρουόμενων απαιτήσεων.

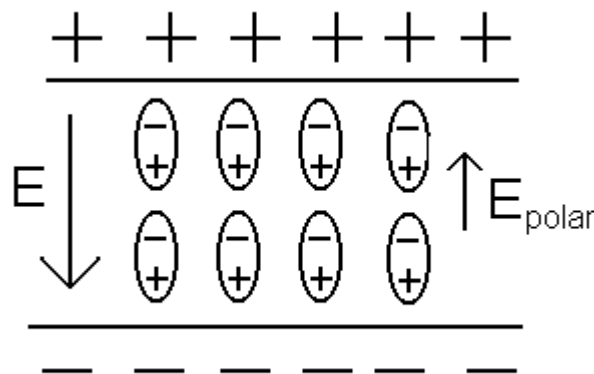
## Π-1.4 Διηλεκτρικές μετρήσεις

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται και εξηγείται με βάση την ηλεκτρομαγνητική θεωρία ο τρόπος με τον οποίο προσδιορίζονται τα διηλεκτρικά μεγέθη ενός υλικού.

### Π-1.4.1 Παράλληλες πλάκες με διηλεκτρικό

Η πλέον συνηθισμένη διάταξη διηλεκτρικού χαρακτηρισμού είναι ένας πυκνωτής παραλλήλων πλακών, στο εσωτερικό του οποίου βρίσκεται το υλικό προς μελέτη.

Όπως αναφέρθηκε, η χωρητικότητα ενός ζεύγους παράλληλων φορτισμένων πλακών αυξάνεται με την εισαγωγή ενός διηλεκτρικού υλικού. Η χωρητικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ η παρουσία διηλεκτρικού μειώνει το πεδίο μεταξύ των πλακών λόγω της ύπαρξης στο εσωτερικό του υλικού ενός πεδίου πόλωσης αντίθετης φοράς, όπως φαίνεται στο **σχήμα Π-1.4**.



**Σχήμα Π-1.4:** Παράλληλες φορτισμένες πλάκες με διηλεκτρικό.

Για τα ηλεκτρικά πεδία στον αέρα και στο διηλεκτρικό ισχύουν αντίστοιχα οι σχέσεις  $E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = \frac{V}{d}$ , και  $E_{effective} = E - E_{polar} = \frac{\sigma}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}$ , όπου V η εφαρμοζόμενη τάση και d η

απόσταση μεταξύ των πλακών, ενώ με  $\sigma$  στην περίπτωση αυτή συμβολίζεται η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου σε κάθε οπλισμό. Η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_r$  επομένως δείχνει μεταξύ άλλων το ποσό της μείωσης του ενεργού πεδίου σε σχέση με το αρχικό. Η μείωση αυτή του πεδίου συνεπάγεται τη δυνατότητα αποθήκευσης περισσότερης ενέργειας στον πυκνωτή για την ίδια τιμή της διαφοράς δυναμικού στα άκρα του.

Ταυτόχρονα με την αποθήκευση, ο μη ιδανικός αυτός πυκνωτής χαρακτηρίζεται και από κατανάλωση ενέργειας (απώλειες). Υπενθυμίζεται ότι στα διηλεκτρικά υλικά διακρίνονται δύο ειδών απώλειες:

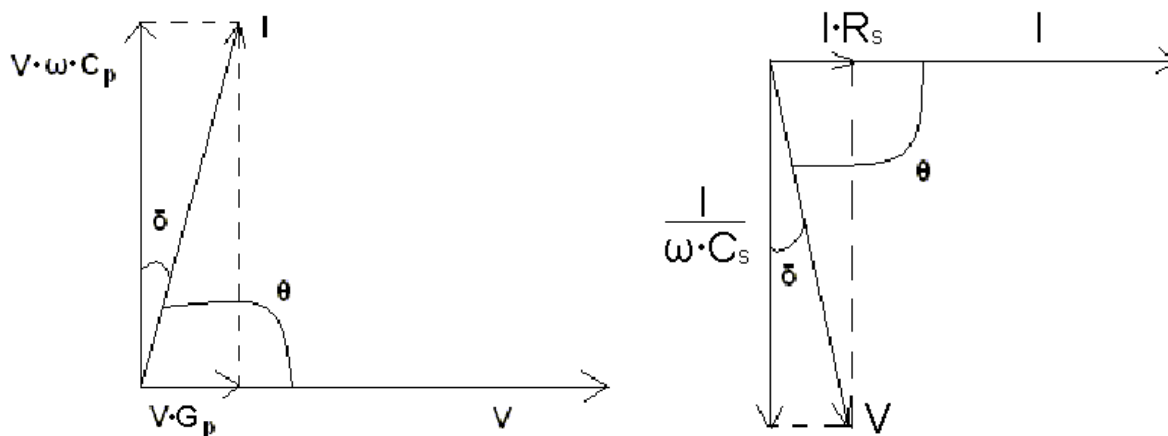
- i) **Ωμικές απώλειες:** Οφείλονται στην αντίσταση όγκου ( $R_V$ ) και την επιφανειακή αντίσταση ( $R_S$ ). Οι δύο αυτές αντιστάσεις θεωρούνται παράλληλες μεταξύ τους, επομένως η συνολική αντίσταση είναι:  $R_{total} = \frac{R_V \cdot R_S}{R_V + R_S}$ . Οι ωμικές απώλειες εκφράζουν καθαρή συνολική μετατόπιση ηλεκτρικών φορτίων διαμέσου του υλικού. Επομένως υφίστανται τόσο υπό συνεχές όσο και υπό εναλλασσόμενο πεδίο και γίνονται πιο αισθητές με την αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού.
- ii) **Διηλεκτρικές απώλειες:** Εμφανίζονται μόνο στο εναλλασσόμενο πεδίο, λόγω της αλλαγής πολικότητας των στοιχειωδών τμημάτων του διηλεκτρικού σε κάθε περίοδο, σύμφωνα με τους διάφορους μηχανισμούς πόλωσης. Η αλλαγή αυτή προκαλεί ταλαντώσεις που παράγουν θερμότητα λόγω τριβής, άρα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας χάνεται σε θερμότητα.

Μια διάταξη μέτρησης δεν είναι δυνατόν να διακρίνει μεταξύ των ωμικών και των διηλεκτρικών απωλειών, που εκφράζονται και οι δύο με μορφή αγωγιμότητας. Επομένως η μετρούμενη φανταστική συνιστώσα  $\epsilon_r''$ , που θεωρείται γενικά ότι οφείλεται στους μηχανισμούς διηλεκτρικών απωλειών, στην πράξη λαμβάνει υπόψη και την αγωγιμότητα όγκου των υλικών, όπως εξηγείται στο τέλος της παραγράφου Π-1.4.3.3.

#### Π-1.4.2 Σειριακό και παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα

Το ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται για να προσομοιώσει ένα μη ιδανικό πυκνωτή παραλλήλων πλακών αποτελείται από μια αντίσταση (ή αγωγιμότητα) και μια χωρητικότητα συνδεδεμένες είτε σε σειρά είτε παράλληλα. Συνήθως γίνεται χρήση του

παράλληλου ισοδυνάμου κυκλώματος. Τα διανυσματικά διαγράμματα ρευμάτων και τάσεων για τα δύο κυκλώματα φαίνονται στο **σχήμα II-1.5**. Στην περίπτωση του παράλληλου κυκλώματος η διαφορά δυναμικού  $V$  είναι κοινή, ενώ το ρεύμα αναλύεται σε δύο κάθετες μεταξύ τους συνιστώσες. Το συνολικό ρεύμα  $I$  προηγείται της τάσης κατά γωνία  $\theta$ , της οποίας συμπληρωματική είναι η  $\delta$ . Αντίθετα, στο σειριακό κύκλωμα η αντίσταση και η χωρητικότητα διαρρέονται από το ίδιο ρεύμα  $I$ , οι τάσεις όμως στα άκρα τους παρουσιάζουν διαφορά φάσης  $90^\circ$ . Η συνολική τάση  $V$  υστερεί και πάλι του ρεύματος κατά γωνία  $\theta$ .



**Σχήμα II-1.5:** Διανυσματικό διάγραμμα ρευμάτων και τάσεων παράλληλου (αριστερά) και σειριακού (δεξιά) ισοδυνάμου κυκλώματος πραγματικού πυκνωτή.

Τα δύο κυκλώματα περιγράφουν το ίδιο φυσικό σύστημα και επομένως οφείλουν να οδηγούν στο ίδιο αποτέλεσμα για τη σχέση ρεύματος-τάσης ως προς τα μέτρα και τις φάσεις. Επομένως οι αντίστοιχες γωνίες  $\theta$ ,  $\delta$  των δύο σχημάτων ταυτίζονται και επιπλέον η συνολική σύνθετη (μιγαδική) αντίσταση είναι και στις δύο περιπτώσεις η ίδια.

Πρέπει να τονισθεί ότι τόσο ο τύπος του ισοδυνάμου κυκλώματος όσο και η τιμή των στοιχείων του δεν έχουν κάποια ανεξάρτητη φυσική σημασία. Για παράδειγμα, η αγωγιμότητα  $G_p$  (ή η  $G_s=1/R_s$ ) δεν ταυτίζεται με την αγωγιμότητα όγκου (ή επιφάνειας) του διηλεκτρικού, αλλά συμπεριλαμβάνει την επίδραση των παραπάνω καθώς και όλων των ενεργών διηλεκτρικών μηχανισμών στη δεδομένη συχνότητα και υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες εφαρμοζόμενου πεδίου.

Σε προηγούμενη παράγραφο προσδιορίστηκαν τα διηλεκτρικά μεγέθη του υλικού με βάση το παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα. Ακολούθως παρουσιάζονται οι εξισώσεις που συνδέουν τα μεγέθη του σειριακού κυκλώματος με τη μιγαδική επιτρεπτότητα και την εφαπτομένη απωλειών.

Στις εξισώσεις με  $R_s$ ,  $C_s$  συμβολίζονται η αντίσταση και η χωρητικότητα του σειριακού κυκλώματος, ενώ με  $R_p=1/G_p$  και  $C_p$  τα αντίστοιχα μεγέθη του παράλληλου κυκλώματος. Οι γωνίες  $\delta$ ,  $\theta$  είναι αυτές που φαίνονται στο **σχήμα II-1.5** και  $X_p=1/\omega C_p$  η χωρητική αντίσταση του

παράλληλου κυκλώματος. Η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  προκύπτει με βάση το παράλληλο κύκλωμα:

$$\tan\delta = \cot\theta = \frac{X_p}{R_p} = \frac{G}{\omega \cdot C_p} = \frac{1}{\omega \cdot C_p \cdot R_p} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}$$

ενώ ταυτόχρονα με βάση το σειριακό κύκλωμα ισχύει  $\tan\delta = \omega \cdot R_s \cdot C_s$ .

Η μιγαδική αγωγιμότητα του παράλληλου κυκλώματος είναι  $Y_p = G_p + j \cdot \omega \cdot C_p$  και επομένως η μιγαδική αντίσταση θα είναι  $Z_p = 1/Y_p$ . Από το σειριακό κύκλωμα προκύπτει άμεσα η

$$\text{μιγαδική αντίσταση } Z_s = R_s + \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_s}.$$

Η ισότητα των δύο μιγαδικών αντιστάσεων ( $Z_p = Z_s$ ) οδηγεί σε δύο εξισώσεις (πραγματικά και φανταστικά μέρη ίσα αντιστοίχως). Επιλύοντας το σύστημα των εξισώσεων και χρησιμοποιώντας τις προηγούμενες σχέσεις για την  $\tan\delta$  προκύπτει η σχέση παράλληλης χωρητικότητας και σειριακών μεγεθών:

$$C_p = \frac{C_s}{1 + \tan^2\delta} \Rightarrow C_p = \frac{C_s}{1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2}$$

ενώ για τις αντιστάσεις  $R_s, R_p$  βρίσκεται ότι ισχύει:  $\frac{R_p}{R_s} = \frac{1 + \tan^2\delta}{\tan^2\delta} = 1 + \frac{1}{\tan^2\delta}$

Έτσι το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της σχετικής μιγαδικής επιτρεπτότητας δίνονται από τις σχέσεις:

$$\varepsilon_r' = \frac{C_p}{C_0} \Rightarrow \varepsilon_r' = \frac{C_s}{C_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)}$$

$$\text{και } \varepsilon_r'' = \varepsilon_r' \cdot \tan\delta = \varepsilon_r' \cdot \omega \cdot R_s \cdot C_s = \frac{\omega \cdot R_s \cdot C_s^2}{C_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)}.$$

Αφού  $\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j \cdot \varepsilon_r''$  η σχετική μιγαδική επιτρεπτότητα προκύπτει τελικά:

$$\varepsilon_r^* = \frac{C_s}{C_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)} - j \cdot \frac{\omega \cdot R_s \cdot C_s^2}{C_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)}$$

Η τελευταία σχέση παρέχει τη σχετική μιγαδική επιτρεπτότητα με τη βοήθεια του σειριακού ισοδύναμου κυκλώματος. Στη πράξη, το αποτέλεσμα που λαμβάνεται για ένα υλικό πρέπει να είναι ανεξάρτητο από το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται. Η αιτία για τη συχνότερη χρήση του παράλληλου κυκλώματος είναι ο κατά πολύ απλούστερος υπολογισμός των  $\varepsilon_r', \varepsilon_r''$  με βάση το κύκλωμα αυτό. Αντίθετα, η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  υπολογίζεται εξίσου εύκολα για τα δύο κυκλώματα.

### Π-1.4.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

Στα προηγούμενα θεωρείται ότι το πεδίο που εφαρμόζεται πάνω στο διηλεκτρικό είναι ημιτονοειδές σταθερής συχνότητας. Στην πράξη υπάρχει πάντοτε ενδιαφέρον για τη συμπεριφορά του υλικού σε διαφορετικές συνθήκες. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία καταγράφει τη μεταβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός υλικού με το χρόνο ή την συχνότητα. Η μετάβαση από τις μετρήσεις μίας συχνότητας στις μετρήσεις περισσότερων συχνοτήτων είναι απλή, καθώς εφαρμόζοντας κάθε φορά πεδίο διαφορετικής συχνότητας προσδιορίζεται το αντίστοιχο ισοδύναμο κύκλωμα, από τα στοιχεία του οποίου υπολογίζονται τα  $\epsilon_r^*$  και  $\tan\delta$ .

Αντίθετα, στο πεδίο του χρόνου τα πράγματα είναι διαφορετικά. Ένα χρονικά μεταβαλλόμενο πεδίο (π.χ. μια βηματική συνάρτηση ή ένας τετραγωνικός παλμός) εμπεριέχει πληροφορία που αντιστοιχεί σε ένα μεγάλο (θεωρητικά άπειρο) εύρος συχνοτήτων. Επομένως τα διηλεκτρικά μεγέθη που έχουν οριστεί μέχρι τώρα δεν είναι κατάλληλα να περιγράψουν άμεσα τα παρατηρούμενα φαινόμενα. Για το λόγο αυτό παρακάτω μελετάται η συμπεριφορά ενός υλικού σε ένα χρονικά μεταβαλλόμενο πεδίο ξεκινώντας από στοιχειώδεις έννοιες του ηλεκτρομαγνητισμού και περιγράφονται οι εξισώσεις μεταξύ των ηλεκτρικών ποσοτήτων στο πεδίο του χρόνου. Στη συνέχεια με χρήση μετασχηματισμών Laplace ή Fourier τα μεγέθη μεταφέρονται στο πεδίο της συχνότητας και συνδέονται με την έννοια της μιγαδικής επιτρεπτότητας.

#### Π-1.4.3.1 Πόλωση και ηλεκτρική μετατόπιση

Στο εσωτερικό ενός ιστροπικού και ομογενούς διηλεκτρικού τα διανύσματα της μακροσκοπικής πόλωσης  $P$  και του ηλεκτρικού πεδίου  $E$  έχουν την ίδια κατεύθυνση και είναι ανάλογα μεταξύ τους. Η αναλογία μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση:

$$P = \chi \cdot \epsilon_0 \cdot E$$

όπου ο παράγοντας  $\chi$  ονομάζεται ηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού. Το  $\chi$  οφείλεται στην αθροιστική επίδραση όλων των τύπων πόλωσης στο διηλεκτρικό και είναι αδιάστατος-καθαρός αριθμός, ενώ για το κενό ισούται με το μηδέν.

Η ηλεκτρική μετατόπιση  $D$  καθορίζεται από το συνολικό θετικό ή αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας που επάγεται στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο. Τα φορτία αυτά των δύο ηλεκτροδίων είναι η προέλευση όλων των δυναμικών γραμμών του πεδίου. Σε περιοχή μεταξύ ηλεκτροδίων χωρίς διηλεκτρικό, η μετατόπιση είναι παράλληλη του πεδίου  $E$  και συνδέεται με αυτό σύμφωνα με τη σχέση  $D = \epsilon_0 \cdot E$ . Όταν υπάρχει ιστροπικό διηλεκτρικό μεταξύ των ηλεκτροδίων, η ηλεκτρική μετατόπιση  $D$  αυξάνεται κατά το ποσό της

μακροσκοπικής πόλωσης και γίνεται  $D = \varepsilon_0 \cdot E + P$ . Αυτό συμβαίνει επειδή σε κάθε ηλεκτρόδιο ένα μέρος του φορτίου δημιουργεί το ηλεκτρικό πεδίο  $E$ , ενώ το υπόλοιπο αντισταθμίζει τα φορτία πόλωσης του διηλεκτρικού. Αντικαθιστώντας την πόλωση  $P$  από την προηγούμενη σχέση, προκύπτει η ηλεκτρική μετατόπιση ως:

$$D = \varepsilon_0 \cdot E + \chi \cdot \varepsilon_0 \cdot E = (1 + \chi) \cdot \varepsilon_0 \cdot E$$

Επομένως σε ένα σταθερό χρονικά πεδίο το  $D$  είναι ανάλογο του  $E$ . Επίσης τα διανύσματα  $P$ ,  $D$  είναι παράλληλα με το  $E$  για τα ισοτροπικά υλικά. Ο συντελεστής αναλογίας  $(1+\chi) \cdot \varepsilon_0$  είναι η διηλεκτρική σταθερά  $\varepsilon$  του υλικού και το  $1+\chi = \varepsilon_r$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά του. Σημειώνεται ότι στην περίπτωση αυτή δεν χρειάζεται να χρησιμοποιηθούν μιγαδικά μεγέθη.

#### II-1.4.3.2 Διηλεκτρική απόκριση στο πεδίο του χρόνου

Όταν το πεδίο είναι χρονικά μεταβαλλόμενο, το  $D$  στο κενό ακολουθεί άμεσα τις μεταβολές του πεδίου και ισχύει  $D(t) = \varepsilon_0 \cdot E(t)$ . Η πυκνότητα φορτίων στα ηλεκτρόδια καθορίζεται από το ρεύμα μετατόπισης, που προέρχεται από την πηγή τάσης και ισούται με  $dQ/dt$ , όπου  $Q$  το συνολικό φορτίο για κάθε ηλεκτρόδιο.

Στην περίπτωση που το κενό αντικαθίσταται από ισοτροπικό διηλεκτρικό υλικό, με βάση τα προηγούμενα ισχύει:

$$D = \varepsilon_0 \cdot E(t) + P(t)$$

Όμως η χρονική εξάρτηση του  $P(t)$  δεν είναι η ίδια με του  $E(t)$ . Αυτό συμβαίνει επειδή η πόλωση του διηλεκτρικού δεν γίνεται άμεσα με την εφαρμογή του πεδίου, αλλά παρουσιάζει χρονική καθυστέρηση που είναι ξεχωριστή για τις διάφορες διαδικασίες πόλωσης. Για να παρουσιαστεί η σχέση μεταξύ πεδίου και πόλωσης θα επιχειρηθεί ο προσδιορισμός μιας χρονικά μεταβαλλόμενης συνάρτησης επιδεκτικότητας  $\chi = \chi(t)$  (άρα και σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς  $\varepsilon_r(t) = 1+\chi(t)$ ), ώστε να ισχύουν οι σχέσεις:

$$P(t) = \chi(t) \cdot \varepsilon_0 \cdot E(t)$$

$$\text{και } D(t) = [1 + \chi(t)] \cdot \varepsilon_0 \cdot E(t)$$

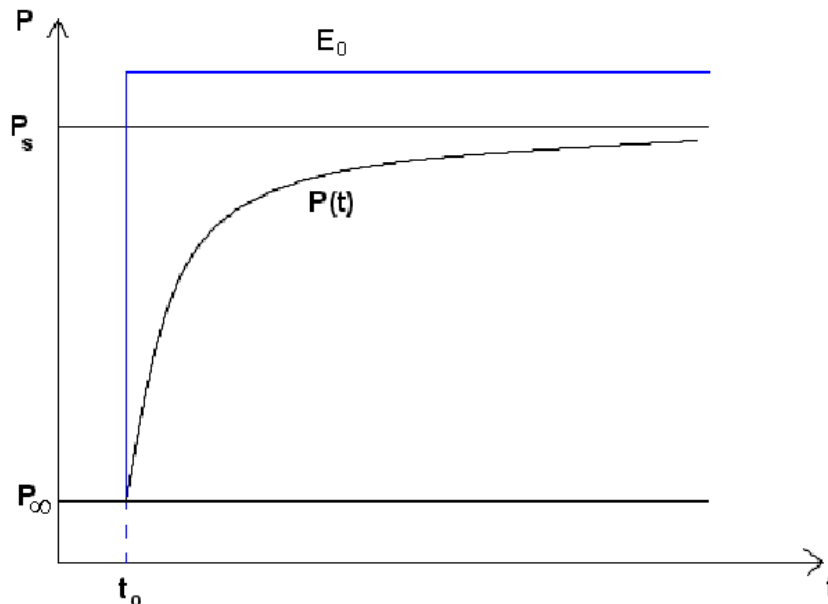
- **Απόκριση σε βηματική διέγερση**

Για μια αναλυτικότερη μελέτη του συστήματος καταρχήν θεωρείται μια χαρακτηριστική περίπτωση χρονικής μεταβολής του πεδίου, η βηματική συνάρτηση  $u(t)$ . Αρχικά το πεδίο είναι μηδενικό. Τη χρονική στιγμή  $t_0$  εφαρμόζεται σταθερή τιμή πεδίου  $E_0$ , που διατηρείται για  $t > t_0$ .



Επομένως το ηλεκτρικό πεδίο δίνεται από τη σχέση  $E(t) = E_0 \cdot u(t - t_0)$ . Τότε η πόλωση  $P(t)$  του διηλεκτρικού συνδέεται με τη χρονικά εξαρτώμενη επιδεκτικότητα του  $\chi(t)$  σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{P(t)}{E_0} = \varepsilon_0 \cdot \chi(t) \cdot u(t - t_0)$$



**Σχήμα Π-1.6:** Η χρονική μεταβολή της πόλωσης του διηλεκτρικού ως αποτέλεσμα της εφαρμογής βηματικού ηλεκτρικού πεδίου.

Δηλαδή η χρονική εξάρτηση της πόλωσης ακολουθεί αυτή της επιδεκτικότητας  $\chi(t)$ , που είναι χαρακτηριστική συνάρτηση του υλικού, ενώ το μέτρο της πόλωσης είναι ανάλογο του εφαρμοζόμενου πεδίου.

Η συνάρτηση της πόλωσης (άρα και της επιδεκτικότητας) διακρίνεται γενικά σε τρεις χρονικές περιοχές. Καταρχήν υπάρχουν οι πολύ γρήγορες διαδικασίες πόλωσης (κυρίως η ηλεκτρονική) που μπορεί να θεωρηθεί ότι επιδρούν σχεδόν σε μηδενικό χρόνο. Ταυτόχρονα με την εφαρμογή του πεδίου λοιπόν θεωρείται ότι υπάρχει μια στιγμιαία πόλωση  $P(t=t_0)$ , που συμβολίζεται συνήθως  $P_\infty$  γιατί πραγματοποιείται με πρακτικά άπειρη ταχύτητα. Αυτό το μέρος της συνάρτησης πόλωσης δεν είναι δυνατόν να καταγραφεί με το συνηθισμένο εξοπλισμό μέτρησης. Ακολούθως, δεδομένου ότι όλες οι διαδικασίες πόλωσης είναι πεπερασμένες σε ένταση και σταθεροποιούνται μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα, η πόλωση αποκτά τελικά μια σταθερή τιμή  $P(t \rightarrow \infty) = P_s$ . Λαμβάνοντας υπόψη τις δύο αυτές ακραίες τιμές, η συνολική χρονική συνάρτηση της πόλωσης θα έχει τη μορφή:

$$P(t) = P_\infty + (P_s - P_\infty) \cdot g(t - t_0)$$

όπου  $g(t)$  αδιάστατη, μονότονη αύξουσα συνάρτηση (χαρακτηριστική του υλικού) που καθορίζει τον τρόπο μετάβασης της πόλωσης από την αρχική τιμή  $P_\infty$  στην τελική  $P_s$ .

Χρησιμοποιώντας τους δείκτες  $s$  και  $\infty$  για τις αντίστοιχες τιμές του  $\chi$ , η πόλωση μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$P(t) = \varepsilon_o \cdot [\chi_\infty + (\chi_s - \chi_\infty) \cdot g(t - t_o)] \cdot E_o$$

ενώ θέτοντας  $1 + \chi_s = \varepsilon_s$ ,  $1 + \chi_\infty = \varepsilon_\infty$ , γίνεται τελικά

$$D(t) = \varepsilon_o \cdot [\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot g(t - t_o)] \cdot E_o.$$

Η συνάρτηση  $[\chi_\infty + (\chi_s - \chi_\infty) \cdot g(t - t_o)]$  μπορεί να θεωρηθεί ως η χρονικά εξαρτώμενη ηλεκτρική επιδεκτικότητα  $\chi(t)$  του υλικού και αντίστοιχα η  $\varepsilon(t) = [\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot g(t - t_o)]$  είναι η χρονικά εξαρτώμενη σχετική διηλεκτρική σταθερά. Τα μεγέθη αυτά όμως ισχύουν μόνο για την απλή περίπτωση της βηματικής διέγερσης.

- **Απόκριση σε τυχαία διέγερση**

Στη γενική περίπτωση, το διηλεκτρικό υλικό θεωρείται ως ένα γραμμικό χρονικά αναλλοίωτο (ΓΧΑ) σύστημα, όπου στην είσοδο  $E(t)$  αντιστοιχεί η έξοδος  $P(t)$ . Η μορφή της  $P(t)$  που προσδιορίζεται για την περίπτωση του βηματικού πεδίου είναι η βηματική απόκριση του συστήματος. Με βάση τη θεωρία κυκλωμάτων, μπορεί να υπολογιστεί η χρονικά εξαρτώμενη πόλωση  $P(t)$  για κάθε άλλη μορφή χρονικά εξαρτημένης διέγερσης  $E(t)$  του δοκιμίου, δεδομένου ότι είναι γνωστή η ειδική λύση για τη βηματική διέγερση. Αυτό γίνεται με χρήση της συνέλιξης ή του ολοκληρώματος Duhamel και το αποτέλεσμα είναι:

$$P(t) = \varepsilon_o \cdot \chi_\infty \cdot E(t) + \varepsilon_o \cdot \int_{-\infty}^t f(t - \tau) \cdot E(\tau) \cdot d\tau \quad (*)$$

Η  $f(t)$  είναι μονότονη, φθίνουσα συνάρτηση με διαστάσεις αντίστροφου χρόνου και χαρακτηρίζει το υπό εξέταση διηλεκτρικό. Ονομάζεται συνάρτηση διηλεκτρικής απόκρισης και σχετίζεται άμεσα με την  $g(t)$ , όπως φαίνεται από τον τύπο:

$$f(t) = (\chi_s - \chi_\infty) \cdot \frac{\partial g(t)}{\partial t} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\partial g(t)}{\partial t}$$

Επομένως, η πόλωση και η ηλεκτρική μετατόπιση δίνονται μέσω ολοκληρωτικών (συνελκτικών) σχέσεων που δεν μπορούν να εκφραστούν ως πολλαπλασιασμός του πεδίου με μια χρονικά εξαρτώμενη συνάρτηση (επιδεκτικότητα ή διηλεκτρική σταθερά) που να είναι χαρακτηριστική του υλικού και ανεξάρτητη από τη μορφή του πεδίου.

- **Ρεύμα πόλωσης**

Ακολουθώντας, και επιστρέφοντας στην περίπτωση του βηματικού ηλεκτρικού πεδίου, υπολογίζεται το ρεύμα πόλωσης (ή απορρόφησης ή φόρτισης) που επάγεται στα ηλεκτρόδια. Το ρεύμα αυτό οφείλεται κυρίως στην πόλωση  $P(t)$ . Επιπλέον όμως, είναι δυνατόν να υπάρχει και κάποια «καθαρή» συνεχής αγωγιμότητα  $\sigma_0$ , που αντιπροσωπεύει τη μετακίνηση ελεύθερων φορτίων μέσα στο διηλεκτρικό και δεν περιλαμβάνεται στην πόλωση.

Σύμφωνα με τις εξισώσεις Maxwell, το πεδίο  $E(t)$  παράγει μια συνολική πυκνότητα ρεύματος  $j(t)$ , που μπορεί να γραφεί ως άθροισμα δύο ρευμάτων:

$$j(t) = \sigma_0 \cdot E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} = \sigma_0 \cdot E(t) + \varepsilon_0 \cdot \frac{\partial E(t)}{\partial t} + \frac{\partial P(t)}{\partial t} \quad (**)$$

Αν η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου ξεκινά τη στιγμή  $t=0$ , αντικαθιστώντας την πόλωση από τη σχέση (\*) λαμβάνεται:

$$j(t) = \sigma_0 \cdot E(t) + \varepsilon_0 \cdot [\varepsilon_\infty \cdot \delta(t) + f(t)] \cdot E(t) \quad (1)$$

Χρησιμοποιώντας τις γνωστές σχέσεις που συνδέουν το πεδίο με την τάση και τη χωρητικότητα και λαμβάνοντας υπόψη τον ορισμό της πυκνότητας ρεύματος, το ρεύμα πόλωσης  $i_{pol}(t)$  του δοκιμίου καταγράφεται ως:

$$i_{pol}(t) = C_0 \cdot V_C \cdot \left[ \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} + \varepsilon_\infty \cdot \delta(t) + f(t) \right] \quad (2)$$

όπου  $C_0$  η γεωμετρική χωρητικότητα του δοκιμίου και  $\delta(t)$  η κρουστική συνάρτηση, που προκύπτει από την παραγωγή της βηματικής τάσης τη χρονική στιγμή  $t=0$ . Επομένως το ρεύμα αυτό περιέχει τρεις όρους:

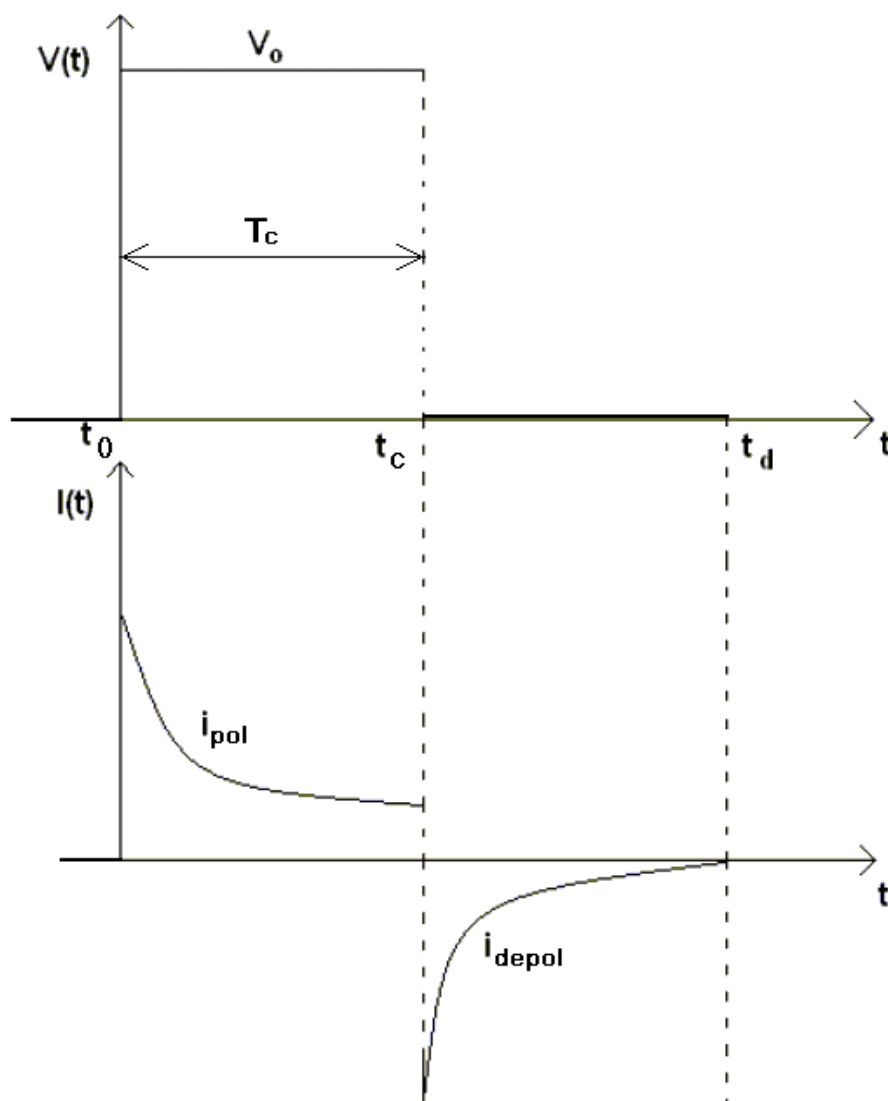
- Ο 1<sup>ος</sup> όρος οφείλεται στη συνεχή αγωγιμότητα  $\sigma_0$  του δοκιμίου (νόμος Ohm) και είναι ανεξάρτητος από οποιοδήποτε είδος πόλωσης.
- Ο 2<sup>ος</sup> όρος, που περιλαμβάνει την κρουστική συνάρτηση  $\delta$ , οφείλεται σε πολύ γρήγορες διαδικασίες πόλωσης και δεν μπορεί να καταγραφεί πρακτικά στο πεδίο του χρόνου.
- Ο 3<sup>ος</sup> όρος αντιπροσωπεύει όλους τις λιγότερο γρήγορους μηχανισμούς πόλωσης που ενεργοποιούνται κατά την εφαρμογή τάσης και ακολουθεί τη χρονική μορφή της συναρτησης διηλεκτρικής απόκρισης  $f(t)$ .

Η εξίσωση (1) περιλαμβάνει βασικά μεγέθη του ηλεκτρομαγνητισμού, ενώ η ισοδύναμή της (2) μεγέθη που μπορούν να μετρηθούν στην πράξη. Οι εξισώσεις αυτές (κυρίως η (2)) μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα για τον προσδιορισμό της συνάρτησης  $f(t)$ , και επομένως για το χαρακτηρισμό των διηλεκτρικών υλικών στο πεδίο του χρόνου. Για το σκοπό αυτό, μια συνεχής βηματική τάση  $V_C$  (κατά το δυνατόν χωρίς κυματισμό) εφαρμόζεται σε ένα πλήρως

αποφορτισμένο δοκίμιο. Καταγράφεται τότε το ρεύμα στο πεδίο του χρόνου, που ξεκινά από μια μεγάλη τιμή (θεωρητικά άπειρη λόγω και της  $\delta(t)$ ) και μειώνεται σταδιακά τείνοντας προς μια σταθερή τιμή  $C_0 \cdot V_c \cdot \sigma_0 / \epsilon_0$ . Ο υπολογισμός της  $f(t)$  από το  $i_{pol}(t)$  γίνεται αφού έχει αφαιρεθεί η σταθερή αυτή συνιστώσα.

- **Ρεύμα αποπόλωσης**

Αν το δοκίμιο βραχυκυκλωθεί σε μια χρονική στιγμή  $t=t_c$  (οπότε η περίοδος φόρτισης είναι  $T_c = t_c - t_0$  και ισούται με  $t_c$  αν έχουμε θεωρήσει  $t_0 = 0$ ), μπορεί να μετρηθεί το ρεύμα αποπόλωσης  $i_{depol}$ , όπως φαίνεται στο **σχήμα Π-1.7**. Στο σχήμα αυτό δεν περιλαμβάνονται οι απειρισμοί του ρεύματος που σχετίζονται με την κρουστική συνάρτηση  $\delta(t)$  και δεν είναι δυνατό να καταγραφούν από τα όργανα.



**Σχήμα Π-1.7:** Πόλωση και αποπόλωση διηλεκτρικού δοκιμίου στο πεδίο του χρόνου.

Ο ξαφνικός μηδενισμός της  $V_0$  θεωρείται αρνητική βηματική τάση στο χρόνο  $t=t_c$ , που δημιουργεί ένα δεύτερο ρεύμα που υπερτίθεται στο ήδη υπάρχον  $i_{pol}(t)$ . Τότε, αμελώντας τους κρουστικούς όρους έχουμε για  $t > t_0 + T_C$ :

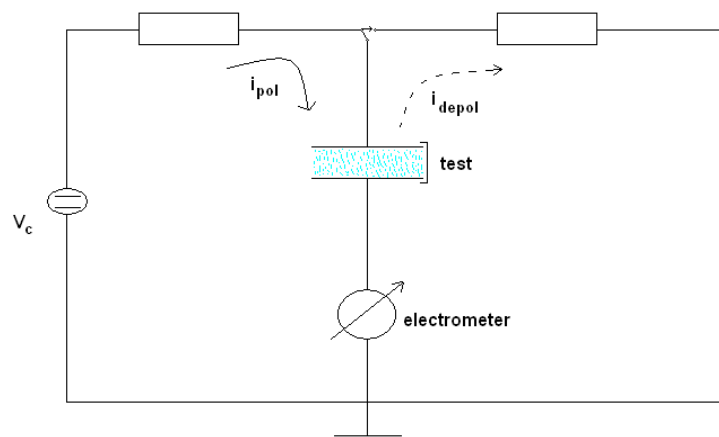
$$i(t) = -C_o \cdot V_C \cdot [f(t) - f(t + T_C)] \quad (3)$$

Αν η περίοδος φόρτισης  $T_C$  είναι αρκετά μεγάλη ώστε να ολοκληρωθούν όλες οι διαδικασίες πόλωσης, ο δεύτερος όρος της σχέσης (3) παραλείπεται και το ρεύμα ταυτίζεται με το ρεύμα αποπόλωσης  $i_{depol}(t)$ . Το ρεύμα αυτό είναι ανάλογο της  $f(t)$  αφού η συνεχής αγωγιμότητα  $\sigma_o$  του διηλεκτρικού δεν επιδρά πλέον. Έτσι, η σχέση (3) είναι μια δεύτερη βασική εξίσωση για τη μέτρηση της  $f(t)$  του διηλεκτρικού υλικού στο πεδίο του χρόνου.

Ωστόσο, αν η περίοδος φόρτισης  $T_C$  είναι ανεπαρκής, στο διάστημα της βραχυκύκλωσης θα εξακολουθούν να επιδρούν οι μηχανισμοί πόλωσης που δεν έχουν ολοκληρωθεί και άρα ο αντίστοιχος όρος δεν θα είναι μηδενικός (φαινόμενο μνήμης του διηλεκτρικού).

- **Μετρήσεις ρευμάτων πόλωσης**

Στην πράξη οι μετρήσεις των  $i_{pol}$  και  $i_{depol}$  πραγματοποιούνται με τη βοήθεια του κυκλώματος που φαίνεται στο **σχήμα II-1.8**. Αρχικά ο διακόπτης είναι ανοιχτός. Τη χρονική στιγμή  $t_0$  ο διακόπτης κλείνει το αριστερό κύκλωμα, οπότε η πηγή  $V_c$  μέσω της αριστερής αντίστασης εφαρμόζει τάση στο δοκίμιο (test) και το ηλεκτρόμετρο καταγράφει το ρεύμα πόλωσης  $i_{pol}$ . Τη χρονική στιγμή  $t_c$  ο διακόπτης μετακινείται απότομα στη δεξιά θέση, οπότε το δοκίμιο εκφορτίζεται μέσω της δεξιάς αντίστασης και το ηλεκτρόμετρο καταγράφει πλέον το ρεύμα  $i_{depol}$  (αντίθετης φοράς). Τα αποτελέσματα είναι συνάρτηση τόσο των ιδιοτήτων του υλικού όσο και της γεωμετρίας του συστήματος.



**Σχήμα II-1.8:** Κύκλωμα μέτρησης των ρευμάτων  $i_{pol}$  και  $i_{depol}$  στο πεδίο του χρόνου.

Οι δύο αντιστάσεις του παραπάνω κυκλώματος αντιπροσωπεύουν μικρούς αντιστάτες προστασίας, ώστε να αποφευχθούν οι πολύ υψηλές τιμές ρεύματος αμέσως μετά την εφαρμογή και το μηδενισμό της τάσης. Αν το δοκίμιο είναι ένα σύνθετο σύστημα που μπορεί να υποδιαιρεθεί σε διαφορετικά υποσυστήματα, τότε πρέπει να γίνουν πολλές διαδοχικές μετρήσεις σε διάφορα σημεία ώστε να προσδιορισθούν τα ρεύματα πόλωσης και αποπόλωσης κάθε ξεχωριστού υποσυστήματος.

### II-1.4.3.3 Διηλεκτρική απόκριση στο πεδίο της συχνότητας

Η μετάβαση από το πεδίο του χρόνου στο πεδίο της συχνότητας γίνεται αναλυτικά με εφαρμογή των μετασχηματισμών Laplace ή Fourier. Η μορφή που παίρνει η εξίσωση (\*\*) (ιδανική βηματική απόκριση για τη συνολική πυκνότητα ρεύματος), όταν η  $f(t)$  λαμβάνει υπόψη και τις πολύ γρήγορες διαδικασίες πόλωσης, είναι:

$$j(t) = \sigma_o \cdot E(t) + \varepsilon_o \cdot \frac{\partial E(t)}{\partial t} + \varepsilon_o \cdot \frac{\partial \left( \int_0^t f(t-\tau) \cdot E(\tau) dt \right)}{\partial t} \quad (4)$$

Μετασχηματίζοντας κατά Laplace, χρησιμοποιούνται οι αντιστοιχίες:

$$j(t) \rightarrow j(p), E(t) \rightarrow E(p), E'(t) \rightarrow p \cdot E(p), f(t) \rightarrow F(p)$$

όπου  $p$  ο τελεστής Laplace. Επομένως (και λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιότητες του ολοκληρώματος συνέλιξης) προκύπτει η σχέση:

$$j(p) = \sigma_o \cdot E(p) + \varepsilon_o \cdot p \cdot E(p) + \varepsilon_o \cdot p \cdot F(p) \cdot E(p) \quad (5)$$

Για τη μετάβαση στη μορφή Fourier, υπενθυμίζεται ότι τελεστής Laplace συνδέεται με την κυκλική συχνότητα με τη σχέση  $p=i \cdot \omega$  (όπου η φανταστική μονάδα συμβολίζεται με  $i$  αντί  $j$ , για να μην συγχέεται με την πυκνότητα ρεύματος). Τότε η σχέση (5) γίνεται:

$$j(\omega) = E(\omega) \cdot [\sigma_o + i \cdot \omega \cdot \varepsilon_o \cdot (1 + F(\omega))] \quad (6)$$

Το  $F(\omega)$  είναι ο μετασχηματισμός Fourier της διηλεκτρικής απόκρισης  $f(t)$ . Όμως επιστρέφοντας στη σχέση (\*\*), θέτοντας  $P = \varepsilon_o \cdot \chi \cdot E$  και μετασχηματίζοντας κατά Fourier, λαμβάνεται μια σχέση όμοια με την (6) όπου αντί του  $F$  υπάρχει το  $\chi$ . Επομένως το  $F(\omega)$  ταυτίζεται με τη μιγαδική επιδεκτικότητα, και ισχύει:

$$\chi(\omega) = F(\omega) = \chi(\omega)' - i \cdot \chi(\omega)'' = \int_0^{\infty} f(t) \cdot \exp(-i \cdot \omega \cdot t) \cdot dt \quad (7)$$

Αντικαθιστώντας στη σχέση (6), λαμβάνεται η συνολική πυκνότητα ρεύματος:

$$j(\omega) = \{ \sigma_o + \varepsilon_o \cdot \omega \cdot \chi''(\omega) + i \cdot \omega \cdot \varepsilon_o \cdot [1 + \chi'(\omega)] \} \cdot E(\omega) \quad (8)$$

Σύμφωνα με τη σχέση (8) το ρεύμα αποτελείται από δύο συνιστώσες. Η μία (πραγματική) είναι συμφασική με το πεδίο (άρα και την εφαρμοζόμενη τάση) και δημιουργεί τις απώλειες του συστήματος. Οι απώλειες διακρίνονται σε ωμικές (η συνιστώσα που περιέχει το  $\sigma_0$ ) και διηλεκτρικές (η συνιστώσα που περιέχει το  $\epsilon_0 \cdot \omega \cdot \chi''(\omega)$ ). Η δεύτερη συνιστώσα του ρεύματος (φανταστική) είναι κάθετη στο πεδίο (διαφορά φάσης  $90^\circ$ ) και αντιπροσωπεύει τη χωρητική συμπεριφορά. Αν εξαιρεθούν οι ωμικές απώλειες, το ρεύμα καθορίζεται από τη μιγαδική ηλεκτρική μετατόπιση  $D(\omega)$ , που είναι ανάλογη με τη σχετική μιγαδική επιτρεπτότητα  $\epsilon_r^*(\omega)$  σύμφωνα με τη σχέση:

$$D(\omega) = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r^*(\omega) \cdot E(\omega) \quad (9)$$

$$\text{όπου } \epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - i \cdot \epsilon_r''(\omega) = (1 + \chi'(\omega)) - i \cdot \chi''(\omega).$$

Η εξίσωση (7) αποκαλύπτει τη δυνατότητα εναλλαγής μεταξύ των πεδίων του χρόνου και της συχνότητας. Κατά συνέπεια το πραγματικό και φανταστικό μέρος της μιγαδικής επιδεκτικότητας  $\chi(\omega)$  μπορούν να μετατραπούν στη συνάρτηση διηλεκτρικής απόκρισης  $f(t)$  και αντίστροφα. Στην πραγματικότητα, αυτό ισχύει εφόσον και οι δύο περιοχές εκτείνονται στο διάστημα  $0 \rightarrow \infty$ . Στην πράξη όμως, οι μετρήσεις στο πεδίο του χρόνου διεξάγονται για πεπερασμένο χρονικό διάστημα, αλλά και οι μετρήσεις στο πεδίο της συχνότητας εκτελούνται σε ένα πεπερασμένο και όχι άπειρο εύρος συχνοτήτων. Επομένως για τη μετατροπή από το ένα πεδίο στο άλλο είναι απαραίτητο να γίνουν παραδοχές για τη συμπεριφορά της κάθε συνάρτησης πέρα από το εύρος των μετρήσεων. Η ορθότητα ή όχι αυτών των παραδοχών καθορίζει το βαθμό ακρίβειας της μετατροπής.

Επιπλέον, από τη σχέση (8) προκύπτει ότι στις μετρήσεις συχνότητας δεν μπορεί να διακριθεί η συμβολή της αγωγιμότητας συνεχούς ρευματος  $\sigma_0$  από αυτή των διηλεκτρικών απωλειών  $\chi''(\omega)$ . Αυτό σημαίνει ότι η μετρούμενη σχετική μιγαδική επιτρεπτότητα  $\epsilon_{rm}^*(\omega)$  περιλαμβάνει και τις απώλειες λόγω της  $\sigma_0$ . Η  $\epsilon_{rm}^*(\omega)$  καθορίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned} j(\omega) &= i \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{rm}^*(\omega) \cdot E(\omega) \Rightarrow \\ \left[ \sigma_0 + \epsilon_0 \cdot \omega \cdot \epsilon_r'(\omega) + i \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r''(\omega) \right] \cdot E(\omega) &= i \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{rm}^*(\omega) \cdot E(\omega) \Rightarrow \\ \epsilon_{rm}^*(\omega) &= \epsilon_r'(\omega) - i \cdot \left[ \epsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \cdot \omega} \right] \Rightarrow \\ \epsilon_{rm}^*(\omega) &= \epsilon_{rm}'(\omega) - i \cdot \epsilon_{rm}''(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - i \cdot \left[ \epsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \cdot \omega} \right] \Rightarrow \\ \epsilon_{rm}^*(\omega) &= 1 + \chi'(\omega) - i \cdot \left[ \chi''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \cdot \omega} \right] \quad (11) \end{aligned}$$

Άρα η μετρούμενη εφαπτομένη απωλειών  $\tan_m \delta(\omega)$  λαμβάνει υπόψη την  $\sigma_0$  και δίνεται από τη σχέση:

$$\tan_m \delta(\omega) = \frac{\varepsilon_{rm}''(\omega)}{\varepsilon_{rm}'(\omega)} = \frac{\varepsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \cdot \omega}}{\varepsilon_r'(\omega)}$$

και όχι από την  $\tan \delta(\omega) = \varepsilon_r''(\omega) / \varepsilon_m'(\omega)$  που θα προέκυπτε λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις διηλεκτρικές απώλειες.

Συνοψίζοντας, μπορούν να διατυπωθούν οι εξής παρατηρήσεις:

- Η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\varepsilon_r' = 1 + \chi'$  είναι ανεξάρτητη από την ύπαρξη διηλεκτρικών και/ή ωμικών απωλειών και δίνεται από μια σχέση της μορφής  $\varepsilon_r' = C/C_0$ . Γενικά είναι συνάρτηση της συχνότητας  $\omega$ .
- Το φανταστικό μέρος της μιγαδικής επιτρεπτότητας που οφείλεται στους διηλεκτρικούς μηχανισμούς ταυτίζεται με το φανταστικό μέρος της μιγαδικής επιδεκτικότητας ( $\varepsilon_r'' = \chi''$ ) και αποτελεί επίσης συνάρτηση της συχνότητας  $\omega$ .
- Κατά τη μέτρηση των διηλεκτρικών μεγεθών με χρήση του ισοδύναμου κυκλώματος, η παράλληλη αγωγιμότητα  $G$  που υπολογίζεται λαμβάνει υπόψη τόσο τη συνεχή αγωγιμότητα  $\sigma_0$  όσο και τη συνεισφορά (μέσω του  $\chi''$ ) όλων των ενεργών διηλεκτρικών μηχανισμών σε αυτή τη συχνότητα. Επομένως, σε κάθε συχνότητα η μετρούμενη τιμή του  $\varepsilon_r''$  προσauξάνεται κατά  $\sigma_0/(\varepsilon_0 \cdot \omega)$  και η εφαπτομένη απωλειών προσauξάνεται κατά  $\sigma_0/(\varepsilon_r' \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega)$ .
- Για τη μελέτη της δομής και των διηλεκτρικών μηχανισμών ενός υλικού, θα ήταν επιθυμητό να διαχωριστούν οι δύο συνιστώσες απωλειών. Στην πράξη αυτό είναι σχετικά εύκολο στο πεδίο του χρόνου, καθώς το ρεύμα μετά από αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα τείνει να σταθεροποιηθεί σε τιμή που εξαρτάται αποκλειστικά από το  $\sigma_0$ . Στο πεδίο της συχνότητας όμως ο καθορισμός του  $\sigma_0$  είναι δυσκολότερος, και συνήθως βασίζεται σε περισσότερο ή λιγότερο αυθαίρετες παραδοχές.
- Από την οπτική γωνία του μηχανικού, συνήθως δεν είναι απαραίτητος ο παραπάνω διαχωρισμός. Στις περισσότερες περιπτώσεις αρκεί ο προσδιορισμός των συνολικών απωλειών, καθώς αυτές είναι που καθορίζουν την καταπόνηση του υλικού και την ικανότητα μονωσης. Άλλωστε για τα συνηθισμένα μονωτικά υλικά η συνεχής αγωγιμότητα είναι εξαιρετικά χαμηλή. Στο υπόλοιπο αυτής της εργασίας (και ιδιαίτερα στο πειραματικό μέρος) δεν γίνεται διαχωρισμός των δύο τύπων απωλειών.

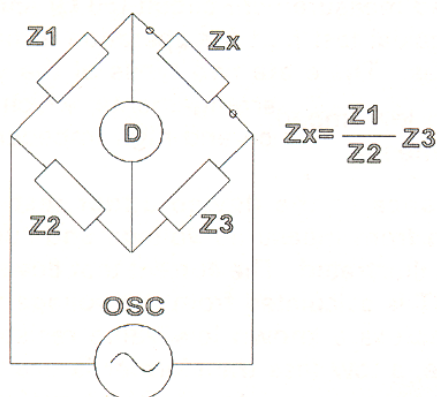


## Π-1.5 Μετρήσεις σύνθετης αντίστασης

Η μέτρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός υλικού ανάγεται με βάση τα προηγούμενα στον προσδιορισμό των μεγεθών ενός ισοδύναμου κυκλώματος, επομένως της σύνθετης αντίστασης (impedance) κάποιας διάταξης. Στην πράξη οι μετρήσεις σύνθετης αντίστασης εκτελούνται με μια ποικιλία μεθόδων, που εξαρτώνται από το είδος και τη μορφή της μετρούμενης διάταξης (device under test, DUT), το εύρος συχνοτήτων μέτρησης και την επιθυμητή ακρίβεια των αποτελεσμάτων, σε συνδυασμό πάντοτε με το κόστος και τη χρηστικότητα του εξοπλισμού. [121]

### Π-1.5.1 Μέθοδοι μέτρησης

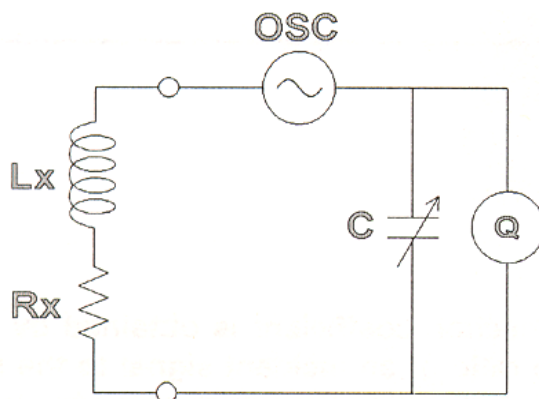
- **Μέθοδος γέφυρας (Bridge method)**



Σχήμα Π-1.9: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου γέφυρας.

Όταν ο ανιχνευτής D διαρρέεται από μηδενικό ρεύμα, η τιμή της άγνωστης σύνθετης αντίστασης  $Z_x$  υπολογίζεται από τις υπόλοιπες τρεις (γνωστές) αντιστάσεις. Ανάλογα με την εφαρμογή, το κύκλωμα μπορεί να υλοποιηθεί με διάφορους συνδυασμούς R, L και C.

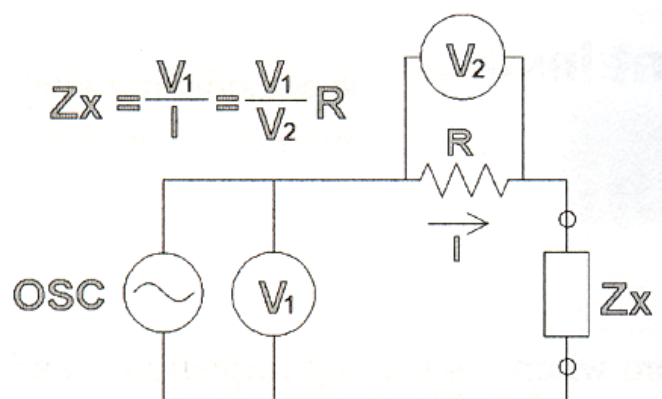
- **Μέθοδος συντονισμού (Resonant method)**



Σχήμα Π-1.10: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου συντονισμού.

Ρυθμίζοντας την τιμή του μεταβλητού πυκνωτή C, επιτυγχάνεται ο συντονισμός του κυκλώματος. Τότε οι άγνωστες παράμετροι  $R_x$ ,  $L_x$  υπολογίζονται από την τιμή του C, τη συχνότητα συντονισμού και το συντελεστή ποιότητας Q. Ο Q μετράται απευθείας με ένα βολτόμετρο συνδεδεμένο στα άκρα του μεταβλητού πυκνωτή. Χάρη στις χαμηλές απώλειες του κυκλώματος, είναι δυνατή η μέτρηση πολύ μεγάλων τιμών Q, έως την τάξη του 1000. Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν διάφορες παραλλαγές της απλής συνδεσμολογίας, με παράλληλη και εν σειρά σύνδεση ανάλογα με την εφαρμογή.

- **Μέθοδος ρεύματος-τάσης (I-V)**

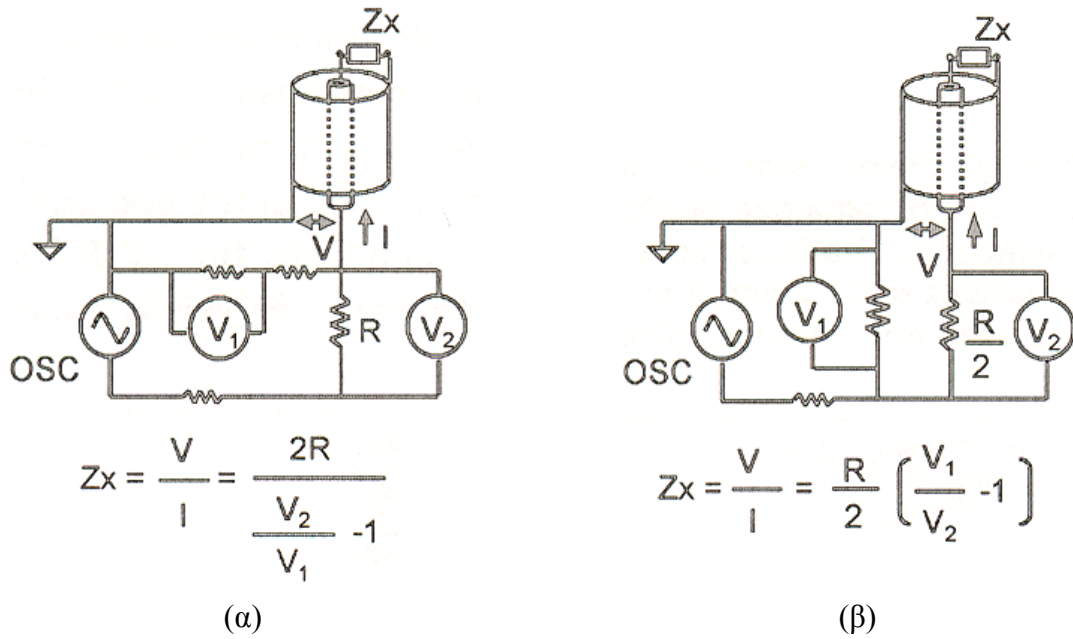


**Σχήμα Π-1.11:** Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου I-V.

Η άγνωστη σύνθετη αντίσταση  $Z_x$  μπορεί να υπολογιστεί από τις μετρούμενες τιμές του ρεύματος και της τάσης. Το ρεύμα υπολογίζεται μετρώντας την πτώση τάσης που προκαλεί κατά μήκος μιας αντίστασης  $R$ , η οποία έχει επακριβώς γνωστή (και σχετικά μικρή) τιμή. Στην πράξη πολλές φορές αντί της  $R$  χρησιμοποιείται μετασχηματιστής χαμηλών απωλειών, ο οποίος όμως εισάγει ένα κάτω όριο στο εύρος συχνοτήτων εφαρμογής της μεθόδου.

- **Μέθοδος ρεύματος-τάσης ραδιοσυχνοτήτων (RF I-V)**

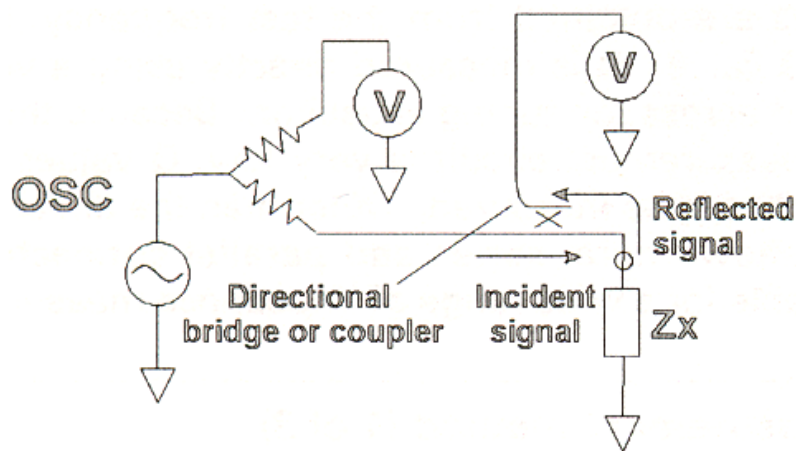
Βασίζεται στην ίδια αρχή με την απλή μέθοδο I-V, αλλά χρησιμοποιεί ένα προσαρμοσμένο (matched) κύκλωμα μέτρησης ( $50 \Omega$ ) και ένα ομοαξονικό ακροδέκτη δοκιμής ακριβείας για λειτουργία σε υψηλότερες συχνότητες. Υπάρχουν δύο συνδεσμολογίες, κατάλληλες για χαμηλές και για υψηλές τιμές σύνθετης αντίστασης (**σχήμα Π-1.12 α** και **β** αντίστοιχα).



**Σχήμα Π-1.12:** Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου RF I-V για (α) χαμηλές και (β) υψηλές τιμές σύνθετης αντίστασης.

- **Μέθοδος ανάλυσης δικτύου (Network Analysis, NA)**

Η μέθοδος είναι κατάλληλη για υψηλές συχνότητες, κυρίως μικροκυματικές. Προσδιορίζει το συντελεστή ανάκλασης, ως το λόγο του ανακλώμενου (reflected) προς το προσπίπτον (incident) ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Η σύνθετη αντίσταση προσδιορίζεται από το συντελεστή ανάκλασης σύμφωνα με τη θεωρία των μικροκυμάτων. [122] Χρησιμοποιείται ένας αναλυτής δικτύου (Network Analyzer) για την παραγωγή και μέτρηση των σημάτων και ένας κατευθυντικός συζεύκτης ή γέφυρα (directional bridge/coupler) για την εφαρμογή τους πάνω στη διάταξη.



**Σχήμα Π-1.13:** Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου ανάλυσης δικτύου.

- **Μέθοδος αυτομάτως ισορροπούμενης γέφυρας (Auto-Balancing Bridge)**

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις που περιγράφονται στα επόμενα κεφάλαια και για το λόγο αυτό περιγράφεται διεξοδικότερα παρακάτω.

Ο πίνακας Π-1.1 συνοψίζει τα κυριότερα χαρακτηριστικά των προηγούμενων μεθόδων. Όσον αφορά την ακρίβεια μέτρησης και την ευκολία χειρισμού, η πλέον κατάλληλη μέθοδος για μετρήσεις έως 110 MHz θεωρείται η μέθοδος της αυτομάτως ισορροπούμενης γέφυρας. Για μεγαλύτερες συχνότητες και έως τα 3 GHz καλύτερα αποτελέσματα δίνει η μέθοδος ρεύματος-τάσης RF, ενώ πάνω από τα 3 GHz χρησιμοποιείται η μέθοδος ανάλυσης δικτύου.

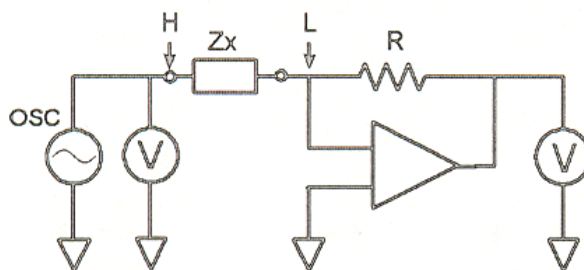
**Πίνακας Π-1.1: Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι μέτρησης σύνθετης αντίστασης. [121]**

	<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>	<b>Εύρος συχνοτήτων</b>	<b>Πεδίο εφαρμογής</b>
<b>Μέθοδος γέφυρας</b>	Υψηλή ακρίβεια (τυπικά 0,1%) Μεγάλο εύρος συχνοτήτων (με χρήση διαφορετικών τύπων) Χαμηλό κόστος	Ανάγκη για εξισορρόπηση Μικρό εύρος συχνοτήτων (για ένα όργανο)	DC-300MHz	Κοινός εργαστηριακός εξοπλισμός
<b>Μέθοδος συντονισμού</b>	Μέτρηση συντελεστή ποιότητας (Q) με ικανοποιητική ακρίβεια (τυπικά 10%) έως μεγάλες τιμές Q	Ανάγκη για ρύθμιση σε συνθήκες συντονισμού Χαμηλή ακρίβεια μέτρησης αντίστασης	10kHz-70MHz	Συσκευές μέτρησης υψηλού Q
<b>Μέθοδος I-V</b>	Δυνατότητα μέτρησης διατάξεων χαμηλής γείωσης (low-grounded) Κατάλληλη για δοκιμές ακροδεκτών	Περιορισμός συχνοτήτων λειτουργίας από μετασχηματιστή	10kHz-100MHz	Μετρήσεις εντός κυκλώματος (in-circuit)
<b>Μέθοδος RF I-V</b>	Υψηλή ακρίβεια (τυπικά 1%) και ευρεία περιοχή αντιστάσεων σε υψηλές συχνότητες	Περιορισμός συχνοτήτων λειτουργίας από μετασχηματιστή	1MHz – 3GHz	Μέτρηση διατάξεων ραδιοσυχνοτήτων (RF)
<b>Μέθοδος Ανάλυσης Δικτύου</b>	Περιοχή υψηλών συχνοτήτων Καλή ακρίβεια όταν η τιμή της άγνωστης αντίσταση είναι κοντά στη χαρακτηριστική	Ανάγκη νέας βαθμονόμησης για αλλαγή του εύρους συχνοτήτων Μικρό εύρος αντιστάσεων	300kHz και άνω	Μέτρηση διατάξεων ραδιοσυχνοτήτων (RF)
<b>Μέθοδος αυτομάτως ισορροπούμενης γέφυρας</b>	Μεγάλο εύρος συχνοτήτων Υψηλή ακρίβεια για μεγάλο εύρος αντιστάσεων	Αδυναμία μέτρησης σε υψηλότερες συχνότητες	5Hz-40MHz	Μετρήσεις γενικής φύσης σε χαμηλές συχνότητες

### Π-1.5.2 Η αυτομάτως ισορροπούμενη γέφυρα

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου φαίνεται στο **σχήμα Π-1.14**. Το ρεύμα που διαρρέει την άγνωστη αντίσταση  $Z_x$  διαρρέει επίσης την αντίσταση  $R$ . Το σημείο  $L$  διατηρείται σε δυναμικό μηδέν και ονομάζεται «εικονική γείωση» (virtual ground), καθώς τόσο η αντίσταση εισόδου όσο και το κέρδος ανοιχτού βρόχου του ενισχυτή λαμβάνουν πολύ μεγάλες τιμές. Η σύνθετη αντίσταση  $Z_x$  υπολογίζεται μετρώντας το δυναμικό στο σημείο  $H$  και τη διαφορά δυναμικού στα άκρα της  $R$ , που παρέχει την τιμή του ρεύματος.

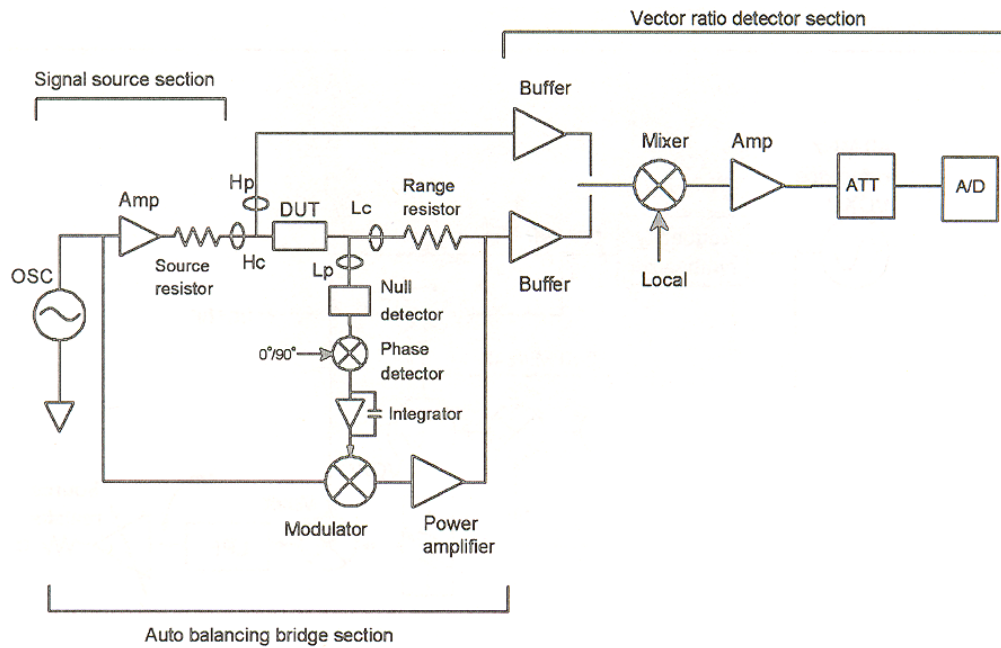
Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ευρεία περιοχή συχνοτήτων εφαρμογής και η υψηλή ακρίβεια για μεγάλο εύρος τιμών σύνθετης αντίστασης. Είναι η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται για μετρήσεις σε χαμηλές και μεσαίες συχνότητες.



**Σχήμα Π-1.14:** Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου αυτομάτως ισορροπούμενης γέφυρας.

Στην πράξη, η ακριβής μορφή και συνδεσμολογία της γέφυρας εξαρτάται από τον τύπο του οργάνου. Οι απλές γέφυρες LCR που χρησιμοποιούνται σε συχνότητες κάτω από 100 kHz περιέχουν έναν απλό τελεστικό ενισχυτή (operational amplifier, opamp). Σε υψηλότερες συχνότητες όμως ο ενισχυτής αυτός δίνει αποτελέσματα μειωμένης ακρίβειας. Οι γέφυρες LCR ευρείας ζώνης (wideband) και οι αναλυτές σύνθετης αντίστασης (impedance analyzers) χρησιμοποιούν ένα εξελιγμένο σύστημα ανίχνευσης μηδενισμού (null detector), ανίχνευσης φάσης (phase detector), ολοκληρωτή (φίλτρο βρόχου) και διανυσματικού διαμορφωτή (vector modulator) προκειμένου να αυξήσουν το διαθέσιμο εύρος συχνοτήτων πάνω από το 1 MHz, με ανώτατο όριο τα 110 MHz.

Στο **σχήμα Π-1.15** παρουσιάζεται το απλοποιημένο διάγραμμα του οργάνου Agilent 4294A. Το όργανο αυτό είναι ένας αναλυτής σύνθετης αντίστασης, με μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων (100 Hz – 40 MHz) σε σχέση με το HP 4284A (20 Hz – 1 MHz) που χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος της εργασίας και παρουσιάζεται σε επόμενο κεφάλαιο. [123]



**Σχήμα Π-1.15:** Απλοποιημένο λειτουργικό διάγραμμα του αναλυτή σύνθετης αντίστασης Agilent 4294A. [121]

Όπως φαίνεται από το σχήμα, το αναλογικό μέρος της διάταξης αποτελείται από το τμήμα πηγής σημάτων (signal source section), το τμήμα αυτομάτως ισορροπούμενης γέφυρας (auto balancing bridge section) και το τμήμα ανίχνευσης των μετρούμενων παραμέτρων (vector ratio detector section). Υπάρχει επίσης το ψηφιακό μέρος, που εκτελεί τρεις ομάδες λειτουργιών: ελέγχει τη λειτουργία του αναλογικού τμήματος, επεξεργάζεται και αποθηκεύει τα δεδομένα της μέτρησης (μετά τη μετατροπή τους σε ψηφιακά από τον A/D μετατροπέα) και επικοινωνεί με το εξωτερικό περιβάλλον και το χρήστη, είτε μέσω της οθόνης και των πλήκτρων ελέγχου είτε μέσω κάρτας επικοινωνίας με H/Y.

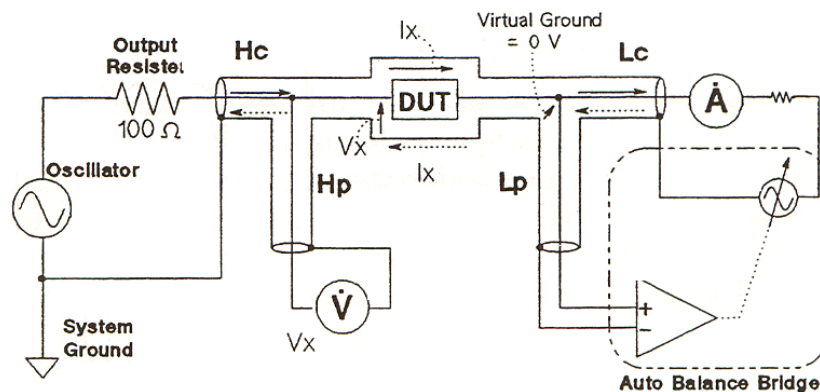
### Π-1.5.3 Ακροδέκτες και καλώδια

Μια αυτομάτως ισορροπούμενη γέφυρα διαθέτει 4 ομοαξονικούς ακροδέκτες για σύνδεση με τη μετρούμενη διάταξη (DUT). Το δυναμικό και το ρεύμα που τους διαρρέει δεν είναι εκ των προτέρων γνωστά, για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως άγνωστοι ακροδέκτες (unknown terminals). Διακρίνονται σε υψηλού ρεύματος (High current, Hc), υψηλού δυναμικού (High potential, Hp), χαμηλού ρεύματος (Low current, Lc) και χαμηλού δυναμικού (Low potential, Lp). Τα Hc, Lc χρησιμεύουν για την εφαρμογή του σήματος ρεύματος στη DUT και τα Hp, Lp για τη μέτρηση της αναπτυσσόμενης τάσης στα άκρα της.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι διασύνδεσης της DUT με τους άγνωστους ακροδέκτες. Ο απλούστερος είναι με χρήση μόνο δύο ακροδεκτών (2 Terminal, 2T), όπου τα Hc, Hp και τα Lc,

$L_p$  βραχυκυκλώνονται ανά δύο μεταξύ τους. Στην περίπτωση αυτή όμως εμφανίζονται πολλές πηγές σφάλματος. Ο πλέον ακριβής τρόπος είναι με τέσσερις ακροδέκτες ανά ζεύγη (4 Terminal Pair configuration, 4TP), όπου χρησιμοποιούνται ομοαξονικά καλώδια για την απομόνωση των σημάτων ρεύματος από τα σήματα τάσης και επομένως την ελαχιστοποίηση της αμοιβαίας σύζευξης. Συγκεκριμένα, το ρεύμα επιστρέφει μέσω του εξωτερικού αγωγού προστασίας (shield) του ομοαξονικού καλωδίου και επομένως οι μαγνητικές ροές του εσωτερικού και του εξωτερικού αγωγού αλληλοαναιρούνται. Με τον τρόπο αυτό η διάταξη μπορεί να μετρήσει χαμηλές τιμές αντίστασης, ιδανικά μέχρι και κάτω από 1 Ω. Το ακριβές εύρος της δυνατότητας μέτρησης εξαρτάται από το έως πόσο κοντά στη DUT διατηρούνται οι τέσσερις ακροδέκτες απομονωμένοι ο ένας από τον άλλο. Η μέθοδος 4TP παρουσιάζεται στο **σχήμα Π-1.16**.

Στη μέθοδο 4TP το μήκος των καλωδίων σύνδεσης περιορίζεται από τη συχνότητα μέτρησης, καθώς πρέπει να είναι πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος που αντιστοιχεί σε αυτή. Συμβατικά θεωρείται ότι πρέπει να ισχύει  $fL \leq 15$ , όπου  $f$  η συχνότητα σε MHz και  $L$  το μήκος σε m.



**Σχήμα Π-1.16:** Η συνδεσμολογία τεσσάρων ακροδεκτών ανά ζεύγη (4TP configuration). [121]

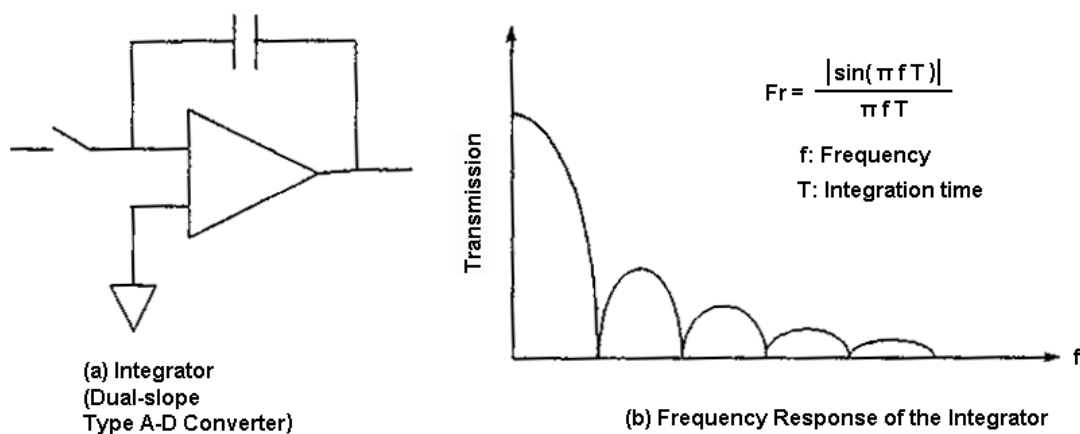
#### Π-1.5.4 Χρόνος ολοκλήρωσης

Ο μετατροπέας Αναλογικού σήματος σε Ψηφιακό (A/D converter) που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των τάσεων είναι τύπου διπλής κλίσης (dual slope), όπου ο χρόνος ολοκλήρωσης μπορεί να λάβει τρεις τιμές: σύντομος (short), μεσαίος (medium) και μεγάλος (long). Ο χρόνος αυτός ( $T$ ) καθορίζει την απόκριση συχνότητας  $F_r$  του ολοκληρωτή, σύμφωνα με τη σχέση:

$$F_r = \frac{|\sin(\pi f T)|}{\pi f T}$$

Ο ολοκληρωτής μπορεί να μοντελοποιηθεί ως ένα σύνθετο φίλτρο, που συνδυάζει ένα βαθυπερατό φίλτρο με σημείο αποκοπής που μειώνεται με την αύξηση του χρόνου ολοκλήρωσης και ένα οδοντωτό (notch) φίλτρο (αντίθετο του ζωνοπερατού) του οποίου η

χαρακτηριστική συχνότητα εξασθένησης εξαρτάται επίσης από το χρόνο ολοκλήρωσης. Επομένως, η σωστή ρύθμιση του χρόνου ολοκλήρωσης μπορεί να μειώσει ανεπιθύμητα σήματα (όπως η συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος του δικτύου και οι αρμονικές της), όταν η περίοδος των σημάτων αυτών είναι κοντά στο χρόνο ολοκλήρωσης.



**Σχήμα II-1.17:** Ο ολοκληρωτής (a) και η απόκριση συχνότητάς του (b). [121]

#### II-1.5.5 Σφάλματα μετρήσεων

Τα σφάλματα κατά τις μετρήσεις οφείλονται σε τρεις κύριες πηγές: έλλειψη ακρίβειας του οργάνου (συμπεριλαμβάνονται πιθανές ασάφειες στην ακριβή τιμή της εφαρμοζόμενης συνεχούς και εναλλασσόμενης τάσης), εναπομείνουσες σύνθετες αντιστάσεις (residuals) του κελιού μετρήσεων και των καλωδίων σύνδεσης και θόρυβος.

Τα εσωτερικά παρασιτικά μεγέθη της μετρούμενης διάταξης δεν θεωρούνται πηγές σφάλματος, καθώς είναι μέρος της διάταξης και επομένως είναι σωστό να λαμβάνονται υπόψη κατά τη μέτρηση.

Τα σφάλματα που προκαλούν οι εναπομείνουσες αντιστάσεις του κελιού και των καλωδίων, εφόσον είναι σταθερά, μπορούν να απαλειφθούν μέσω της αντιστάθμισης (compensation). Η αντιστάθμιση πραγματοποιείται συνήθως αυτόματα από το ψηφιακό τμήμα του οργάνου μέτρησης και λαμβάνει υπόψη μεταξύ άλλων το μήκος και τον τύπο του καλωδίου σύνδεσης. Της αντιστάθμισης συνήθως προηγείται η βαθμονόμηση (calibration) του οργάνου, για την οποία χρησιμοποιείται μια διάταξη με επακριβώς γνωστή μιγαδική αντίσταση.

Η ακρίβεια μέτρησης του οργάνου συνήθως είναι μέγιστη στο μέσον περίπου του επιτρεπτού εύρους κάθε μεγέθους. Τέλος, η επίδραση του εξωτερικού θορύβου μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την τοποθέτηση του κελιού μετρήσεων σε κατάλληλο κλωβό Faraday, ο οποίος όμως εισάγει νέες παρασιτικές χωρητικότητες που πρέπει να ληφθούν υπόψη στην αντιστάθμιση.



## Κεφάλαιο Π-2: Ορισμένα στερεά διηλεκτρικά υλικά

### Π-2.1 Γενικά

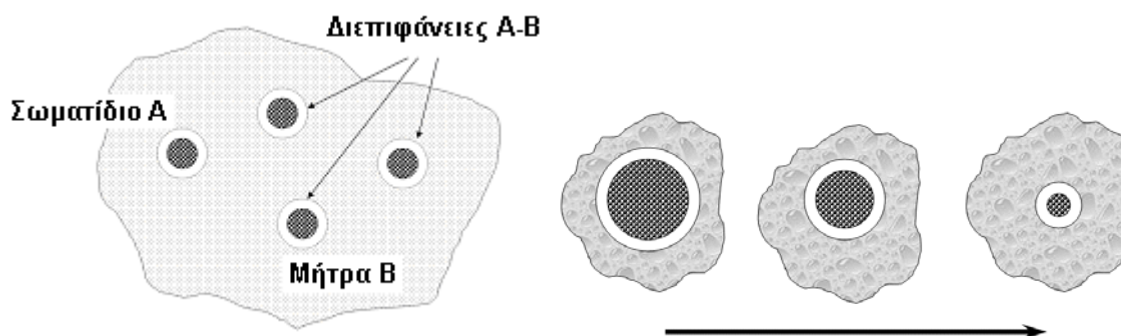
#### Π-2.1.1 Συστήματα πολλαπλών φάσεων

Τα στερεά διηλεκτρικά που μελετώνται στην παρούσα έρευνα είναι ανόργανα υλικά σε μορφή λεπτής κονίας (powder) σχεδόν σφαιρικών σωματιδίων (κόκκων), με διαστάσεις που βρίσκονται στο διάστημα μετάβασης από την περιοχή του μικροκρυστάλλου προς αυτή του νανοκρυστάλλου. Στην απλούστερη περίπτωση των κόκκων ενός τύπου, το υπό εξέταση υλικό και η ολική του μορφολογία μπορεί να προσεγγιστεί με ένα σύστημα δύο φάσεων: η μία φάση αποτελείται από τους κόκκους του μονωτικού και η δεύτερη από τα διαστήματα αέρα μεταξύ των κόκκων. Σε πιο σύνθετες περιπτώσεις εισάγονται επιπλέον φάσεις που αντιστοιχούν σε κόκκους με διαφορετικό μέγεθος και διαφορετική χημική σύσταση.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η συμπίεση των κόκκων λεπτής κονίας επηρεάζεται από τις ισχυρές συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των κόκκων, και ότι οι ιδιότητες της συμπιεσμένης κονίας εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την πυκνότητα συμπίεσης. Οι παράγοντες που καθορίζουν τη χωρική διεύθυνση των κόκκων είναι (α) οι δυνάμεις μεταξύ τους (van der Waals και ηλεκτροστατικές), που επικρατούν έναντι των βαρυτικών δυνάμεων, και (β) τα συσσωματώματα που σχηματίζουν οι κόκκοι νανο-σκοπικού μεγέθους, οι οποίοι συνήθως δεν συμπεριφέρονται ως ξεχωριστά σωματίδια. [124], [125]

Σε οποιοδήποτε σύνθετο σύστημα δύο ή περισσότερων φάσεων, οι διεπιφάνειες μεταξύ της συνεχούς φάσης (μήτρας) και των κόκκων καταλαμβάνουν μεγάλο μέρος του όγκου του υλικού και επομένως κυριαρχούν όσον αφορά τις ιδιότητες δυναμικής και ισορροπίας. [126]-[128] Στις διεπιφάνειες παρατηρείται απότομος τερματισμός του κρυσταλλικού πλέγματος και επομένως εισάγονται τα λεγόμενα διεπιφανειακά φράγματα δυναμικού. Ένα σχετικό παράδειγμα χρήσης των διεπιφανειακών μηχανισμών βρίσκεται στην έρευνα για ολοκληρωμένα κυκλώματα επόμενης γενιάς, που οφείλουν να παρουσιάζουν μειωμένη χρονική καθυστέρηση στη σύνδεση μεταξύ των στοιχείων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ζητείται η ανάπτυξη υλικών με μικρή σχετική διηλεκτρική σταθερά (από 2,0 έως 1,5) και χαμηλές απώλειες. [129]-[131] Οι απαιτήσεις αυτές μπορεί να ικανοποιηθούν από τα διάφορα συστήματα τύπου sol-gel (στερεοποιημένα κolloειδή διαλύματα), που βασίζονται σε οργανικά ή ανόργανα πολυμερή με πυρίτιο και έχουν μεγέθη πόρων της τάξης των nm. [132]-[134] Άλλοι υποψήφιοι είναι οι περιοδικές πορώδεις οργανο-πυριτικές ενώσεις (organosilicates), με χαμηλές τιμές σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς (έως και

2). [135] Όλα τα παραπάνω είναι παραδείγματα διφασικών συστημάτων (A-B), στα οποία η φάση A αποτελείται από κενά στο εσωτερικό της μήτρας B, όπως φαίνεται στο **σχήμα Π-2.1**.



**Σχήμα Π-2.1** Σύνθετο (composite) υλικό από σωματίδια A στο εσωτερικό υλικού B (μήτρα). Όταν το μέγεθος των σωματιδίων φτάνει την τάξη των nm, η διεπιφάνεια (interface) A-B παίζει το σημαντικότερο ρόλο στις ιδιότητες του υλικού.

### Π-2.1.2 Νανοδιηλεκτρικά

Ειδικότερα, τα μονωτικά υλικά που ενσωματώνουν μέσα στον όγκο τους διασκορπισμένα σωματίδια με διάμετρο της τάξης μερικών δεκάδων nm αναφέρονται ως «νανοδιηλεκτρικά» (nanodielectrics). [136]-[138] Τα τελευταία χρόνια τα νανοδιηλεκτρικά έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον χάρη στις ιδιαίτερες φυσικές τους ιδιότητες και την καταλληλότητά τους για ένα ευρύ φάσμα τεχνολογικών εφαρμογών. Ένας ενδεικτικός κατάλογος τέτοιων υλικών φαίνεται στον **πίνακα Π-2.1**.

**Πίνακας Π-2.1.** Μέταλλα και οξείδια που μπορούν να πάρουν τη μορφή νανοδιηλεκτρικών, και οι πιθανές εμπορικές εφαρμογές τους. [137]

Ένωση	Εφαρμογές
Οξείδιο του αλουμινίου (αλουμίνη) ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	Προηγμένα κεραμικά, επικαλύψεις, υποστρώματα, καταλύτες
Φερρίτης του βαρίου ( $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Μέσα μαγνητικής εγγραφής, σύνθετοι (bonded) μαγνήτες
Τιτανικό βάριο ( $\text{BaTiO}_3$ )	Πυκνωτές, φερροηλεκτρικές διατάξεις
Θειούχο κέριο ( $\text{Ce}_2\text{S}_3$ )	Καταλύτες, πιγμέντα (κόκκινο χρώμα)
Οξείδιο του κερίου (κερία) ( $\text{CeO}_2$ )	Μέσα χημικής/μηχανικής στίλβωσης, υλικά προσμείξεων
Σίδηρος (Fe)	Μαγνητικά υγρά, σύνθετα μαγνητικά υλικά, καταλύτες
Οξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Πιγμέντα (κόκκινο χρώμα)
Νικέλιο (Ni)	Μαγνητικά υγρά, καταλύτες
Άργυρος (Ag)	Ηλεκτρικά αγώγιμες βαφές, καταλύτες
Φερρίτης του στροντίου ( $\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Μέσα μαγνητικής εγγραφής, σύνθετοι μαγνήτες
Οξείδιο του κασσίτερου ( $\text{SnO}_2$ )	Στίλβωτικά διαλύματα, αισθητήρες
Οξείδιο του τιτανίου (ανατάσης) ( $\text{TiO}_2$ )	Αντηλιακά, καλλυντικά, πυκνωτές, καταλύτες
Οξείδιο του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ )	Καταλύτες, καλλυντικά, αντιστάσεις Varistor
Οξείδιο του ζirkονίου ( $\text{ZrO}_2$ )	Προηγμένα κεραμικά, αισθητήρες, μέσα στίλβωσης, επικαλύψεις
Χαλκός (Cu)	Αγωγοί σε μορφή ταινίας, ηλεκτρόδια, ακροδέκτες
Άργυρος με πρόσμειξη χαλκού	Προστασία από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές (EMI/RFI), κολλοειδή αργύρου, επικαλύψεις, μελάνες
Άργυρος με παλλάδιο (Pd) και χαλκό	Αγώγιμες κόλλες, πυκνωτές πολλών στρωμάτων

### Π-2.1.3 Σκοπός της έρευνας - επιλογή υλικών

Ο σκοπός της έρευνας είναι διπλός:

- Αφενός να εξετάσει τη διηλεκτρική συμπεριφορά των κρυσταλλικών ενώσεων που βρίσκονται σε μορφή κόκκων, διερευνώντας τα κοινά διηλεκτρικά χαρακτηριστικά μεταξύ των διαφορετικών υλικών και επιχειρώντας την αιτιολόγηση της απόκρισής τους με βάση τα φαινόμενα διεπιφανειακής πόλωσης και τους παράγοντες που την επηρεάζουν.
- Αφετέρου, να προτείνει υλικά με συγκεκριμένες ιδιότητες όσον αφορά τα διηλεκτρικά τους μεγέθη. Τα υλικά αυτά θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συγκεκριμένες εφαρμογές ηλεκτρονικού ή τηλεπικοινωνιακού χαρακτήρα.

Από την πληθώρα των ανόργανων κρυσταλλικών υλικών στη φύση, επιλέχθηκαν ορισμένα που ήταν εργαστηριακά διαθέσιμα σε μορφή κονίας και έχουν χρησιμοποιηθεί ως διηλεκτρικά, είτε σε ερευνητικό είτε σε εφαρμοσμένο-βιομηχανικό επίπεδο.

Το **ανθρακικό ασβέστιο**, ιδιαίτερα με τη μορφή του ασβεστίτη, είναι μια από τις πιο διαδεδομένες και χαμηλού κόστους ενώσεις. Ειδικότερα, το μάρμαρο αποτελεί μια από τις καθαρότερες και ευγενέστερες μορφές ασβεστίτη και ένα από τα χαρακτηριστικότερα πετρώματα του ελληνικού χώρου. Η μελέτη λοιπόν των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του ασβεστίτη, και ιδιαίτερα η μεταβολή τους κατά το θρυμματισμό του στερεού μαρμάρου και τη μετατροπή του σε κονία, παρουσιάζει ενδιαφέρον από ερευνητική άποψη και αποτέλεσε τη βάση της έρευνας.

Η κατεργασία των κονιών σε θερμοκρασίες της τάξης των 1000°C οδηγεί στην ενοποίηση των γειτονικών κόκκων (πυροσυσσωμάτωση) και το σχηματισμό ενιαίου κεραμικού υλικού. Η διαδικασία αυτή είναι η αντίστροφη της προηγούμενης διαδικασίας θρυμματισμού του μαρμάρου, οπότε θεωρήθηκε σκόπιμο να εξεταστεί σε αντιπαραβολή με αυτή. Άλλωστε τα κεραμικά αποτελούν σημαντική κατηγορία διηλεκτρικών υλικών. Όμως το ανθρακικό ασβέστιο δεν είναι ανθεκτικό στη θερμική κατεργασία. Επιδιώχθηκε επομένως η χρήση και άλλων υλικών, ώστε να παρασκευαστούν δείγματα κεραμικών υλικών και να προσδιοριστούν οι διηλεκτρικές τους ιδιότητες.

Η σύγχρονη κεραμική βασίζεται στη θερμική κατεργασία μειγμάτων ενώσεων (συνήθως οξειδίων), που περιλαμβάνουν ένα ή δύο κύρια συστατικά και ένα ή περισσότερα άλλα σε μικρές αλλά καθορισμένες συγκεντρώσεις. [139]-[143] Το **διοξείδιο του τιτανίου** (τιτανία) και το **τριοξείδιο του αλουμινίου** (αλουμίνα) αποτελούν δύο από τα σημαντικότερα οξείδια της βιομηχανίας των κεραμικών, ενώ το μέγεθος των κόκκων τους μπορεί να γίνει αρκετά μικρό ώστε να χρησιμοποιηθούν ως νανοδιηλεκτρικά. Το **λίθιο** και το **σαμάριο** είναι δύο από τα

στοιχεία που έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσμείξεις, κυρίως με τη μορφή οξειδίων. [144] Τα τέσσερα αυτά υλικά επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν για τους σκοπούς της έρευνας. Ειδικότερα για το λίθιο, προτιμήθηκε η μορφή ανθρακικού άλατος, ώστε να λειτουργήσει και ως μέτρο σύγκρισης για τον ασβεστίτη. Άλλωστε, η θέρμανση του ανθρακικού λιθίου οδηγεί στη διάσπασή του προς το αντίστοιχο οξείδιο, και είναι αρκετά διαδεδομένη διαδικασία στην κεραμική να χρησιμοποιείται ανθρακικό άλας ως πρώτη ύλη, με στόχο το οξείδιο ως τελικό προϊόν.

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται αναλυτικότερα τα παραπάνω υλικά. Περιγράφεται η δομή, η προέλευση, καθώς και ορισμένες ιδιότητες και χρήσεις του καθενός. Ειδικότερα, το ανθρακικό ασβέστιο και τα οξείδια του τιτανίου και του αλουμινίου έχουν μεγάλη διάδοση στη φύση και ποικιλία εφαρμογών. Για το λόγο αυτό παρουσιάζονται ανεξάρτητα από τα αντίστοιχά τους μέταλλα. Αντίθετα, το οξείδιο του σμαρίου και το ανθρακικό λίθιο, λόγω της σχετικής σπανιότητάς τους και της περιορισμένης χρήσης τους σε εφαρμογές, περιγράφονται σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα μεταλλικά στοιχεία.

Αναφέρεται ακόμη η μορφή των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά και ο τρόπος παρασκευής ή η προέλευσή τους. Στην περίπτωση του ασβεστίτη, όπου η πρώτη ύλη ήταν πεντελικό μάρμαρο, περιγράφεται η διαδικασία παρασκευής και χαρακτηρισμού της κονίας. Αντίθετα, για τα υπόλοιπα υλικά χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά διαθέσιμες κονίες γνωστών διεθνών χημικών οίκων.

## II-2.2 Ο ασβεστίτης

### I-2.2.1 Ιδιότητες και χρήσεις

Το ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) είναι πολυμορφικό υλικό και εμφανίζεται σε τρεις άνυδρους κρυσταλλικούς τύπους: ασβεστίτης (calcite), αραγονίτης (aragonite) και βατερίτης (vaterite). Ο ασβεστίτης είναι θερμοδυναμικά ο πιο σταθερός τύπος  $\text{CaCO}_3$  σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου, ακολουθούμενος από τον αραγονίτη και τέλος το βατερίτη που είναι ο πιο ασταθής. Ορισμένες ιδιότητες του ανθρακικού ασβεστίου και των πολυμορφισμών του φαίνονται στον **πίνακα II-2.2**.

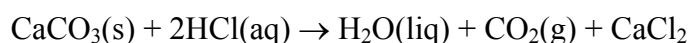
**Πίνακας II-2.2:** Ιδιότητες του ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$ . [24]

Ιδιότητα	Ασβεστίτης	Αραγονίτης	Βατερίτης
Μοριακό Βάρος	100,087		
Κρυσταλλική δομή	τριγωνική/ εξαγωνική	ορθορομβική	εξαγωνική
Πυκνότητα, $\text{g/cm}^3$	2,71	2,83	2,71
Σκληρότητα Mohs	3	3,5-4	3
Χρώμα	άσπρο/κίτρινο/ κόκκινο κ.ά.	άχρωμο προς άσπρο/γκρι	άχρωμο
Δείκτες διάθλασης	$n_\alpha = 1,486$ $n_\beta = 1,658$	$n_\alpha = 1,531$ $n_\beta = 1,68$ $n_\gamma = 1,686$	$n_\alpha = 1,55$ $n_\beta = 1,645$
Διαλυτότητα	αδιάλυτο στο νερό διαλυτό σε αραιά όξινα διαλύματα		

Το ανθρακικό ασβέστιο είναι μια από τις πλέον διαδεδομένες χημικές ενώσεις στη φύση. Αποτελεί περίπου το 14% του γήινου φλοιού και εμφανίζεται σε πολλά διαφορετικά γεωλογικά περιβάλλοντα. Ο ασβεστίτης μπορεί να σχηματίσει πετρώματα μεγάλης μάζας, που ανήκουν και στους τρεις κύριους τύπους ταξινόμησης πετρωμάτων (ιζηματογενή, μεταμορφωσιγενή, πυριγενή). Σε ιζηματογενές (sedimentary) περιβάλλον σχηματίζει ωολιθικούς (oolitic), απολιθωματοφόρους (fossiliferous) και ογκώδεις ασβεστόλιθους (massive limestones) και λειτουργεί ως συνδετικό υλικό για πολλούς ψαμμίτες (sandstones) και σχιστόλιθους (shales). Η κιμωλία (chalk) είναι ένα μαλακό και πορώδες ιζηματογενές πέτρωμα από ασβεστίτη. Υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας ο ασβεστόλιθος μετατρέπεται σε μάρμαρο (marble), μέσω του φαινομένου της μεταμόρφωσης. Τέλος, ο ασβεστίτης είναι σημαντικό συστατικό του

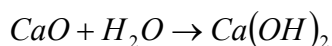
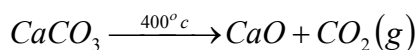
πυριγενούς (igneous) πετρώματος καρμπονατίτη (carbonatite) και πολλών υδροθερμικών φλεβών (hydrothermal veins). Ορισμένα από τα παραπάνω πετρώματα αποτελούνται κατά τουλάχιστον 99% από ασβεστίτη. [145], [146]

Όπως όλα τα ανθρακικά άλατα, ο ασβεστίτης αντιδρά με τα οξέα (ακόμα και σε πολύ αραιά διαλύματα ή διαλύματα ασθενών οξέων) εκλύοντας διοξείδιο του άνθρακα. Για παράδειγμα, διασπάται από το υδροχλωρικό οξύ HCl σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή έχει ως φυσική συνέπεια τη διάβρωση των ασβεστολιθικών πετρωμάτων από την όξινη βροχή. Στην περίπτωση που το νερό της βροχής εισχωρεί στα πετρώματα, διαλύει μέρος αυτών, ενώ στη συνέχεια σε εσωτερικές κοιλότητες του εδάφους αποβάλλει το CO<sub>2</sub> και επανακρυσταλλώνεται σχηματίζοντας ιδιαίτερους σχηματισμούς (σταλακτίτες και σταλαγμίτες).

Ο ασβεστίτης κατά τη θέρμανση διασπάται σε οξείδιο του ασβεστίου ελευθερώνοντας διοξείδιο του άνθρακα. Η αντίδραση αυτή είναι γνωστή ως ασβεστοποίηση. Το οξείδιο του ασβεστίου με την προσθήκη νερού μετατρέπεται σε υδροξείδιο:



Ο εμπειρικός όρος ασβέστης (lime) συνήθως περιγράφει το οξείδιο του ασβεστίου. Για το υδροξείδιο χρησιμοποιούνται οι όροι σβησμένος ή ένυδρος ασβέστης (slaked lime, hydrated lime).

Ο ασβεστίτης χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό (filler) στη βιομηχανία χρωμάτων και πιγμέντων, καθώς και σε άλλους τομείς όπως τα καλλυντικά ή τα εντομοκτόνα. Λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του στο νερό αξιοποιείται ως πρόσθετο για την κατασκευή γυαλιού. Με τη μορφή κιμωλίας (chalk) χρησιμοποιείται επίσης στην κατασκευή χαρτιού ως υλικό επίστρωσης σε φινίρισμα, δίνοντας στο χαρτί λαμπερότητα (brightness), απαλότητα (smoothness) και αδιαφάνεια. Στις βιομηχανικές του εφαρμογές περιλαμβάνεται ακόμη η χρήση του για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των ελαστικών, αλλά και για την απομάκρυνση των προσμείξεων κατά την επεξεργασία του χάλυβα και ως λειαντικό υλικό. Επιπλέον, χάρη στην ιδιότητα της αντίδρασης με οξέα αξιοποιείται στην κατασκευή αντιόξινων φαρμάκων (antacids) για τη μείωση των οξέων του στομάχου, και ως μέσο καθαρισμού του νερού, εξουδετερώνοντας το όξινο νερό. Στην αρχιτεκτονική και τη διακοσμητική χρησιμοποιείται τόσο με τη μορφή του μαρμάρου όσο και του ασβεστόλιθου. Ο ασβεστόλιθος εξάλλου αποτελεί κύριο συστατικό του κονιάματος (mortar) που χρησιμεύει για τη σύνδεση μεταξύ δομικών

υλικών (τούβλα, τσιμεντόλιθοι, κεραμίδια) στον τομέα των κατασκευών, ενώ αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή ασβέστη (lime).

Ο ασβεστίτης είναι ιοντικός μονωτής χαμηλού κόστους, με ευρύ ενεργειακό διάκενο που έχει προσδιορισθεί πειραματικά ως  $6 \pm 0,35$  eV [147] και θεωρητικά ως  $4,4 \pm 0,35$  eV. [148] Ο κρυσταλλικός ασβεστίτης είναι φυσικό διπλοθλαστικό υλικό που μπορεί να τεμαχίζεται σε κρυστάλλους με επίπεδες επιφάνειες που σχηματίζουν ακριβείς γωνίες μεταξύ τους, δημιουργώντας οπτικούς άξονες. Τέτοιοι κρύσταλλοι χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εξαρτημάτων ελέγχου ή διατήρησης της πόλωσης του φωτός σε οπτικές εφαρμογές.

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες του συνεχούς ορυκτού ασβεστίτη τον καθιστούν χρήσιμο για εφαρμογές ραντάρ διείσδυσης στο έδαφος. Η κονία του ασβεστίτη και άλλων διηλεκτρικών (όπως τα  $Al_2O_3$  και  $TiO_2$  που θα περιγραφούν στη συνέχεια) έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή διατάξεων συμπίεσης παλμών. Πρόκειται για κυματοδηγούς που ορισμένα τμήματά τους έχουν πληρωθεί με διηλεκτρικό, ενώ το υπόλοιπο περιέχει αέρα. [149], [150] Χάρη στις καλές μονωτικές του ιδιότητες, ο ασβεστίτης χρησιμοποιείται σε εποξικά υλικά ως πληρωτικό υλικό με τη μορφή μικροσωματιδίων (μαζί με  $SiO_2$  ή δολομίτη). Τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται σε μετασχηματιστές ξηρού τύπου μέσης τάσης (20 kV) και σε μονώσεις καλωδίων με διασταυρωμένο πολυαιθυλένιο (Cross-Linked Polyethylene, XLPE) υψηλής πυκνότητας. Τέλος, αναφέρεται για ιστορικούς λόγους ότι ο ορυκτός ασβεστίτης έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν ως μονωτικό υλικό βάσης για ηλεκτρικούς πίνακες σε εγκαταστάσεις χαμηλής τάσης.

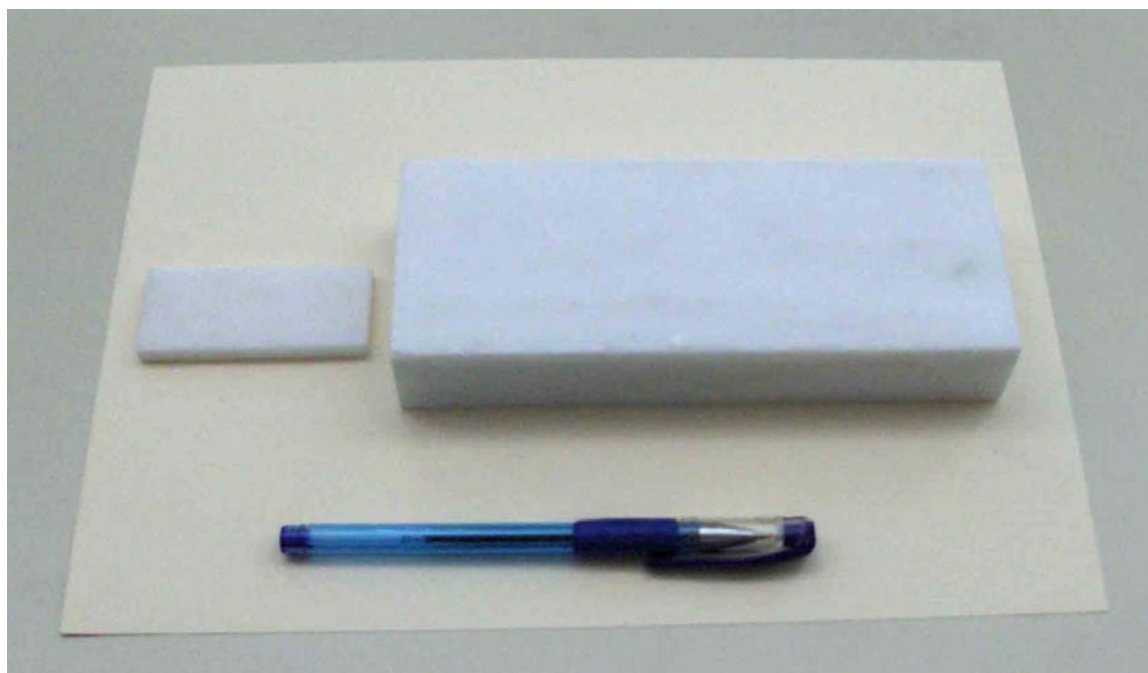
Οι παραπάνω μονωτικές και διηλεκτρικές ιδιότητες, σε συνδυασμό με τη διαθεσιμότητά του, οδήγησαν στη επιλογή για τη μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του ασβεστίτη στην έρευνα αυτή.

#### Π-2.2.2 Πρώτη ύλη – παρασκευή κονίας

Η κονία ασβεστίτη που χρησιμοποιήθηκε παρασκευάστηκε εργαστηριακά, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη καλά κρυσταλλωμένο λευκό Πεντελικό μάρμαρο. Αυτός ο τύπος μαρμάρου είναι ιδιαίτερα γνωστός διεθνώς και οι ιδιότητές του έχουν μελετηθεί εκτενώς, λόγω της χρήσης του στην κατασκευή του Παρθενώνα και άλλων αρχαίων ελληνικών μνημείων.[151], [152]

Ειδικότερα, το μάρμαρο προέρχεται από την περιοχή των αρχαίων λατομείων Πεντέλης, και έχει εξορυχθεί κατόπιν αδείας για ερευνητικούς σκοπούς από μεγάλος βάθος (της τάξης των 2-3 km). Λόγω του βάθους αυτού το υλικό έχει υποστεί μεγαλύτερες γεωλογικές πιέσεις σε

σχέση με το αντίστοιχο υλικό της επιφάνειας, ενώ περιέχει μεγαλύτερες προσμείξεις χαλκού, χωρικά εντοπισμένες σε φλέβες με ελαφριά πράσινη απόχρωση.



**Σχήμα Π-2.2:** Στερεό κομμάτι μαρμάρου (δεξιά) και επίπεδο ορθογώνιο δείγμα (αριστερά).

Το μάρμαρο είχε τη μορφή κομματιών σχήματος ορθογωνίου παραλληλεπιπέδου, τυπικών διαστάσεων  $30\text{ cm} \times 7\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ , τα οποία κόπηκαν από το ορυκτό με τη βοήθεια ενός υδρόψυκτου πριονιού με αδαμαντοτροχό. Ορισμένα κομμάτια τεμαχίστηκαν σε μικρότερα επίπεδα δείγματα ορθογωνίου σχήματος (τυπική διάσταση  $3\text{ cm} \times 7\text{ cm}$  περίπου) και πάχους  $4\text{ mm}$ . Οι επιφάνειές τους εκλεπτύνθηκαν μηχανικά με λεπτό γυαλόχαρτο ( $600\text{ grit}$ ) και καθαρίστηκαν με απιονισμένο νερό, για να αποτελέσουν στερεά δείγματα αναφοράς. Τα υπόλοιπα κομμάτια μαρμάρου θρυμματίστηκαν με τη βοήθεια ενός σπαστήρα και μετά από διαδοχικούς θρυμματισμούς και κοσκινίσματα προέκυψαν κοκκώδη σωματίδια με μέγιστη διάμετρο  $3\text{ mm}$ . Το κοσκίνισμα έγινε ώστε μόνο οι μεγαλύτεροι κόκκοι να υποστούν πρόσθετο θρυμματισμό, προκειμένου να εξασφαλιστεί ο ελάχιστος βαθμός νόθευσης στο  $\text{CaCO}_3$  κατά τη διαδικασία. Η άλεση των σωματιδίων, που έγινε σε μύλο από αγάτη (Fritch Pulverisette 2) για περίπου  $20\text{ min}$ , παρήγαγε μια χονδρή κονία (powder), η οποία στο εξής αναφέρεται ως «(χονδρή) κονία Α». Επιπρόσθετη άλεση της κονίας Α για  $15\text{ min}$  ακόμη παρήγαγε κονία με λεπτότερα σωματίδια, που αναφέρεται ως «(λεπτή) κονία Β».





(α)



(β)

**Σχήμα Π-2.3:** Ο σπαστήρας (α) και το κόσκινο (β) που χρησιμοποιήθηκαν για το θρυμματισμό του στερεού μαρμάρου.



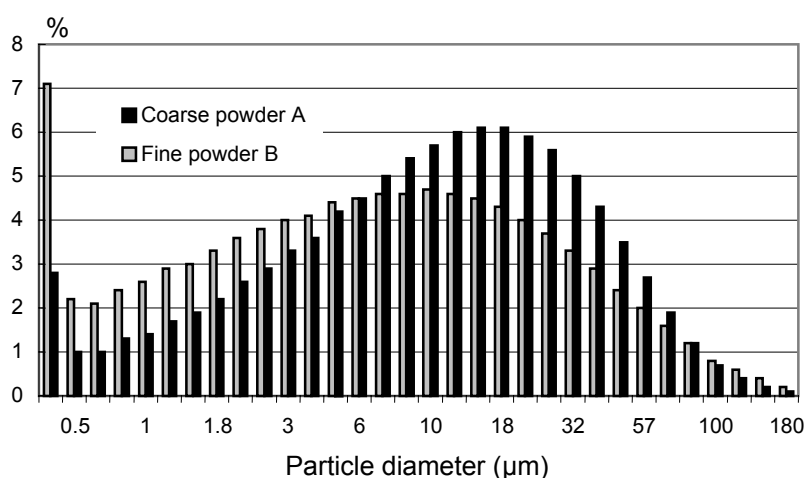
(α)



(β)

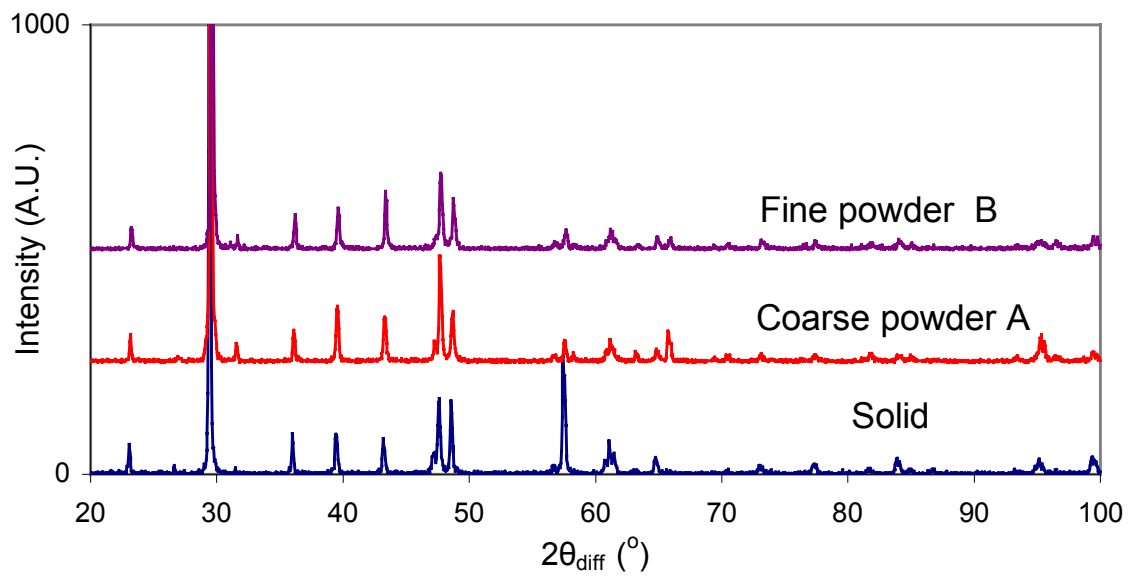
**Σχήμα Π-2.4:** Εξωτερική (α) και εσωτερική (β) όψη του μύλου (Pulverisette) που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή της κονίας ασβεστίτη.

Η κατανομή του μεγέθους των κόκκων για τις κονιές Α και Β μετρήθηκε με ένα κοκκόμετρο (granulometer) τύπου Malvern Mastersizer/E. Το όργανο αυτό εκμεταλλεύεται τη διάθλαση ακτίνων Laser πάνω στους κόκκους ενός υλικού (που βρίσκονται μέσα σε νερό με μορφή αιωρήματος) για να προσδιορίσει τη διάμετρό τους. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρίας φαίνονται στο **σχήμα II-2.5**. Για τη χονδρή κονία Α, η υψηλότερη συγκέντρωση (6,1%) για τη διάμετρο των σωματιδίων βρέθηκε στο διάστημα 15-18  $\mu\text{m}$ , ενώ το 2,1% των δειγμάτων είχαν διάμετρο κάτω από 590 nm. Για τη λεπτή κονία Β, η υψηλότερη συγκέντρωση δειγμάτων (4,1%) συναντάται για διάμετρο μεταξύ 10-12  $\mu\text{m}$ , ενώ το 7,1% των κόκκων είχαν διάμετρο κάτω από 590 nm.



**Σχήμα II-2.5:** Συνάρτηση κατανομής μεγέθους κόκκων [σχετική συχνότητα επανάληψης (%) ως προς τη διάμετρο ( $\mu\text{m}$ )] για τις κονιές Α και Β.

Δείγματα από τις δύο κονιές και το στερεό μάρμαρο τοποθετήθηκαν στη διάταξη περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), για να επιβεβαιωθεί ότι οι λεπτοί κόκκοι διατηρούν την κρυσταλλική δομή του ασβεστίτη. Το **σχήμα II-2.6** δείχνει τα αποτελέσματα της μελέτης με XRD για (i) στερεό μάρμαρο, (ii) χονδρή κονία Α και (iii) λεπτή κονία Β. Αξιοσημείωτη είναι η μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής του ασβεστίτη στη γωνία σκέδασης  $2\theta=57,5^\circ$  και για τα δύο είδη κονιάς, υποδεικνύοντας μεταβολή της προνομιακής ανάπτυξης του κρυστάλλου κατά το επίπεδο  $\langle 212 \rangle$ , που υπάρχει στο Πεντελικό ορυκτό μάρμαρο. Όλες οι άλλες κορυφές παρέμειναν αμετάβλητες ενώ δεν παρατηρήθηκαν νέες, δηλώνοντας την αποφυγή εισαγωγής ξένων υλικών ή σχηματισμού κρυστάλλων νερού κατά τη διαδικασία θρυμματισμού. Η παρουσία  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  στην κονία ασβεστίτη αποκλείστηκε, αφού η κύρια κορυφή του αντιστοιχεί στη γωνία  $2\theta=20,6^\circ$ , όπου καμία κορυφή δεν παρατηρήθηκε στο φάσμα XRD.



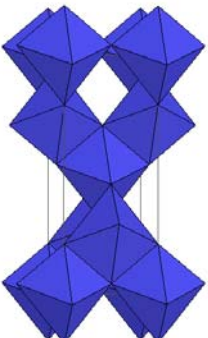
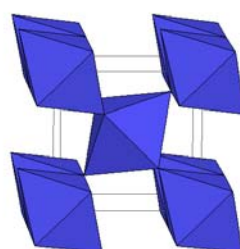
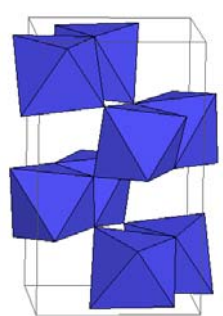
**Σχήμα Π-2.6:** Φάσματα XRD των τριών τύπων δειγμάτων. Από κάτω προς τα πάνω απεικονίζονται το στερεό Πεντελικό μάρμαρο, η χονδρή κονία Α και η λεπτή κονία Β.

## II-2.3 Η τιτανία

### II-2.3.1 Κρυσταλλική δομή - πολυμορφισμοί

Όπως το ανθρακικό ασβέστιο, η τιτανία (διοξείδιο του τιτανίου,  $TiO_2$ ) είναι επίσης πολυμορφικό ορυκτό και εμφανίζεται σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές: τον ανατάση (anatase), το ρουτίλιο (rutile) και τον μπρουκίτη (brookite). Συνοπτικά οι κρυσταλλικές δομές τους και κάποιες σχετικές ιδιότητές τους παρατίθενται στον **πίνακα II-2.3**. [24], [146], [153]-[155]

**Πίνακας II-2.3:** Οι πολυμορφισμοί του  $TiO_2$ , η κρυσταλλική δομή και μερικές ιδιότητές τους.

Ιδιότητα	Ανατάσης	Ρουτίλιο	Μπρουκίτης
Κρυσταλλικό σύστημα	Τετραγωνικό (tet)	Τετραγωνικό (tet)	Ορθορομβικό (orth)
Μοριακό βάρος	79,890		
Αριθμός σύνταξης (Coordination number)	4	2	8
Ομάδα σημείου (Point Group)	4/mmm	4/mmm	mmm
Ομάδα χώρου (Space Group)	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	Pbca
Απεικόνιση Κρυσταλλικής δομής			
Όγκος (Vol) (g/l)	136,25	62,07	257,38
Μοριακός όγκος (mol/l)	20,156	18,693	19,377
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	3,895	4,2743	4,123
Σκληρότητα Mohs	5,5 – 6	6 – 6,5	5,5 - 6

Το πιο κοινό από τα τρία ορυκτά είναι το ρουτίλιο και το σπανιότερο ο ανατάσης. Το ρουτίλιο έχει επίσης την πιο σταθερή δομή, καθώς ο ανατάσης και ο μπρουκίτης μετατρέπονται αυθόρμητα σε ρουτίλιο όταν θερμανθούν στους 915°C περίπου. Όμως, στην περίπτωση της νανοπούδρας (nanopowder, κόνια με μέγεθος κόκκων της τάξης των nm), η δομή του ανατάση είναι σταθερότερη. [156], [157] Αυτό ίσως εξηγεί γιατί η εμπορικά διαθέσιμη νανοπούδρα

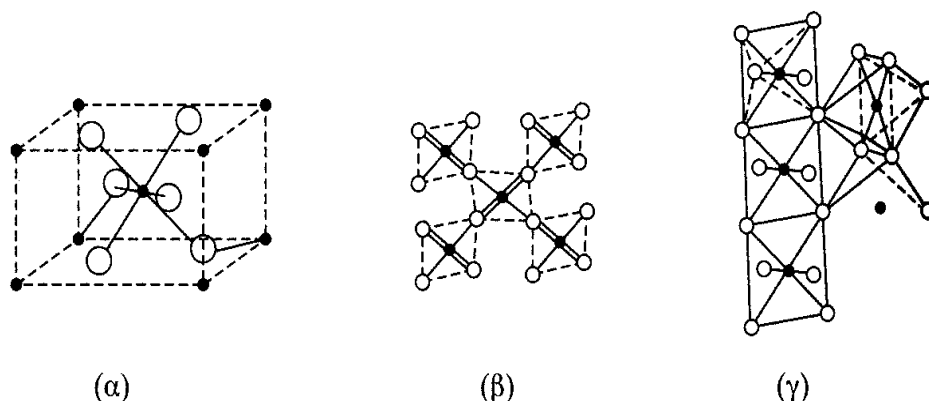
τιτανίας (της τάξης των 15 nm) συνήθως εμφανίζει τη δομή του ανατάση. Καθώς οι κόκκοι της τιτανίας θερμαίνονται, τα όρια μεταξύ των κόκκων μετατοπίζονται και το μέγεθος των κόκκων μεγαλώνει πέρα από τα όρια σταθερότητας του ανατάση. Τότε παρουσιάζεται το φαινόμενο της αλλαγής φάσης, δηλαδή ο ανατάσης και ο μπρουκίτης μετατρέπονται σε ρουτίλιο. [125], [158]-[162]

Υπό συνθήκες δεδομένης θερμοκρασίας, ο βαθμός μετατροπής του ανατάση σε ρουτίλιο είναι δυνατόν να εξαρτάται από ποικιλία παραγόντων. Ενδεικτικά αναφέρονται το σχήμα και το μέγεθος των κόκκων [163], [164], η καθαρότητα του υλικού, [163], [165] η ύπαρξη πηγής φορτίων, [166] η περιβάλλουσα ατμόσφαιρα, [165] οι συνθήκες παρασκευής, [167]-[170] το κλάσμα όγκου του μπρουκίτη στην κονία, [171] η συγκέντρωση κρυσταλλικών ατελειών, [159] ο βαθμός συμπίεσης των κόκκων, [172] οι καταστάσεις στα όρια των κόκκων [173] ή ακόμη και η επίδραση μεταλλικών ή άλλων προσμείξεων. [143], [174]

Αρκετές ιδιότητες του ανατάση, όπως η λάμψη, η σκληρότητα και η πυκνότητα, είναι παρόμοιες με αυτές του ρουτιλίου. Πάντως το ρουτίλιο είναι ελαφρώς πυκνότερο και σκληρότερο από τον ανατάση. Ο ανατάσης και το ρουτίλιο επίσης διαφέρουν ελαφρώς στις κρυσταλλικές τους ιδιότητες, και πιο συγκεκριμένα ως προς τον τρόπο που τέμνονται κατά κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Παρά την διαφορετική δομή τους, εμφανίζουν την ίδια συμμετρία, τετραγωνική 4/m 2/m 2/m. Ο κρύσταλλος του ρουτιλίου αποτελείται από οκτάεδρα που σχηματίζονται από  $TiO_2$ , καθένα από τα οποία μοιράζεται δύο ακμές με άλλα οκτάεδρα σχηματίζοντας αλυσίδες. Οι αλυσίδες αυτές διατάσσονται σε μία τετραπλή συμμετρία (four-fold symmetry). Στον ανατάση, τα γειτονικά οκτάεδρα μοιράζονται τέσσερις ακμές και έτσι δικαιολογείται η ύπαρξη τετραπλού άξονα (four-fold axis). Από την άλλη, ο μπρουκίτης έχει το ίδιο χρώμα και στιλπνότητα με το ρουτίλιο. Η σκληρότητά του είναι παρόμοια με του ανατάση, ενώ η πυκνότητα βρίσκεται μεταξύ των δύο άλλων μορφών. Η κρυσταλλική δομή του είναι εντελώς διαφορετική, καθώς ακολουθεί το ορθορομβικό σύστημα.

Στη δομή του ρουτιλίου τα ιόντα  $Ti^{4+}$  περιέχονται στο εσωτερικό μίας πυκνά δομημένης σειράς ιόντων  $O^{2-}$  και αυτό οδηγεί σε παραμόρφωση της αρχικής ιδανικής δομής που φαίνεται στο **σχήμα Π-2.7(α)**. Μία αναπαράσταση στο επίπεδο των ιόντων  $Ti^{4+}$  και των συρρικνωθέντων  $O^{2-}$  δίνεται στο **σχήμα Π-2.7(β)**. Επίσης, αφού η δομή περιλαμβάνει δύο αναγνωρίσιμα πολύεδρα (ελαφρώς παραμορφωμένα οκτάεδρα  $TiO_4$  και σχεδόν ισόπλευρα τρίγωνα  $OTi_3$ ), μπορεί να περιγραφεί με το πρότυπο της πολυεδρικής συνεισφοράς. Σύμφωνα με αυτό, η δομή του ρουτιλίου αποτελείται από οκτάεδρα  $TiO_4$  που ενώνονται στις ακμές τους σχηματίζοντας

αλυσίδες, οι οποίες είναι παράλληλες μεταξύ τους και συνδέονται μέσω των ελεύθερων κορυφών, όπως φαίνεται στο **σχήμα Π-2.7(γ)**.



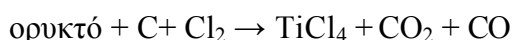
**Σχήμα Π-2.7:** Απόψεις της δομής του ρουτιλίου. Διακρίνονται τα ιόντα  $Ti^{4+}$  με μαύρο χρώμα και  $O^{2-}$  με άσπρο. (α) ιδανική τετραγωνική μορφή, (β) επίπεδη αναπαράσταση, (γ) αναπαράσταση πολυεδρικής συνεισφοράς.

### Π-2.3.2 Βιομηχανική παραγωγή

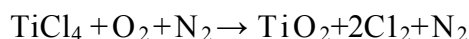
Οι κύριες διαδικασίες βιομηχανικής παραγωγής διοξειδίου του τιτανίου είναι δύο. Η παλαιότερη και ακόμη επικρατούσα είναι η διαδικασία των θεικών, ενώ νεότερη είναι η τεχνική των χλωριόντων. Και οι δύο παρουσιάζουν οικονομοτεχνικά προβλήματα, καθώς χρησιμοποιούν ακριβά αντιδραστήρια, έχουν υψηλή ενεργειακή κατανάλωση και οδηγούν σε παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων παραπροϊόντων με μικρό οικονομικό ενδιαφέρον. [175], [176]

Η τεχνική των θεικών βασίζεται στην κατεργασία των κατάλληλων ορυκτών με θεικό οξύ. Αρχικά γίνεται κατεργασία του ιλμενίτη ( $FeTiO_3$ ) με πυκνό θεικό οξύ (98%) σε υψηλές θερμοκρασίες με σκοπό να μετατραπούν το τιτάνιο και ο σίδηρος στα αντίστοιχα θειικά άλατα, που μπορούν να απομακρυνθούν από την κύρια μάζα του ορυκτού με νερό ή αραιό διάλυμα οξέος. Μετά την απομάκρυνση των αλάτων του σιδήρου, ακολουθεί κατεργασία με ατμό για την υδρόλυση του θεικού τιτανιλίου ( $TiOSO_4$ ), μία ισχυρώς εξώθερμη διαδικασία. Πριν από την υδρόλυση προστίθενται ορισμένα αντιδραστήρια για τη δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης, που καθορίζουν τον κρυσταλλικό τύπο του  $TiO_2$ . Για την παραγωγή ρουτιλίου προστίθενται μικρές ποσότητες ψευδαργύρου ή αλάτων του αλουμινίου, ενώ για την παραγωγή ανατάση προστίθενται φωσφορικά άλατα. Τότε παράγεται η λεγόμενη «πάστα θεικών», που πυρώνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 800-900°C, όπου απαιτείται αυστηρός έλεγχος της θερμοκρασίας με ανοχή  $\pm 5^\circ C$  για να αποτραπεί η πυροσυσσωμάτωση ή ο αποχρωματισμός. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει τελικά το  $TiO_2$ .

Στην τεχνική των χλωριόντων, η ορυκτή πρώτη ύλη αντιδρά με κωκ (C) και χλώριο στους 950°C:



Στη συνέχεια το TiCl<sub>4</sub> καθαρίζεται και θερμαίνεται σε αέρα εμπλουτισμένο με οξυγόνο στους 1000°C, οπότε με οξείδωση παράγεται TiO<sub>2</sub>:



### Π-2.3.3 Ιδιότητες και χρήσεις

Το TiO<sub>2</sub> είναι ένα πολύ αδρανές υλικό. Δεν διαλύεται στο νερό και χαρακτηρίζεται από μεγάλη αντοχή στη διάβρωση από οξέα.

Η τιμή του συντελεστή διάθλασης (n=2,71) είναι ιδιαίτερα μεγάλη, χαμηλότερη μόνο από αυτή του αδάμαντα. Επομένως όταν το φως προσπίπτει πάνω του υφίσταται μεγάλη διάθλαση, η οποία προκαλεί δευτερεύον κύμα κατάλληλου εύρους συχνοτήτων ώστε να γίνεται αντιληπτό από το ανθρώπινο μάτι ως λευκό χρώμα, που παρουσιάζει μεγάλη αδιαφάνεια, φωτεινότητα και ζωντάνια. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται σήμερα στη ζωγραφική, τη διακόσμηση και τη βιομηχανία πλαστικών αντί του τοξικού μολύβδου.

Οι κόκκοι του TiO<sub>2</sub> έχουν πολύ μικρή διάμετρο, 200-500 nm περίπου. Με κατάλληλες μεθόδους επεξεργασίας μπορούν να πάρουν τη μορφή νανοπούδρας, με ακόμη μικρότερο μέγεθος. Έτσι μπορούν εύκολα να διαπεράσουν τους πόρους του δέρματος και να εισχωρήσουν στο εσωτερικό του οργανισμού, ενώ στη συνέχεια αποβάλλονται με την ίδια ευκολία. Έτσι το υλικό αυτό, χάρη και στη μη τοξικότητά του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μεταφέρει ουσίες σε συγκεκριμένα σημεία του σώματος και να συμβάλλει στην αποτελεσματική εφαρμογή μίας φαρμακευτικής αγωγής.

Το TiO<sub>2</sub> εκτιθέμενο σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV, λ < 380 nm) εμφανίζει καταλυτικές ιδιότητες. Όταν προσπίπτει UV ακτινοβολία στο TiO<sub>2</sub>, ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους περνούν στη ζώνη αγωγιμότητας και συμβάλλουν στο σχηματισμό ενεργών μορφών οξυγόνου (reactive oxygen species - ROS), όπως είναι το υδροξύλιο (OH<sup>+</sup>), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και οι ελεύθερες ρίζες οξυγόνου (π.χ. O<sup>•</sup>). Αυτή η ιδιότητα ονομάζεται φωτοκατάλυση του TiO<sub>2</sub> και βρίσκει εφαρμογή στον καθαρισμό του νερού και του αέρα. [177], [178] Οι ROS βοηθούν την ακτινοβολία να καταστρέψει ανεπιθύμητες οργανικές ουσίες (όπως το αιθυλένιο) και να τις μετατρέψει σε νερό και CO<sub>2</sub>. Καταστρέφουν επίσης τους υπάρχοντες παθογόνους και μη μικροοργανισμούς. [179] Το TiO<sub>2</sub> μπορεί είτε απλά να προστεθεί στο μολυσμένο υλικό, αέριο ή υγρό (οπότε ένα μέρος του καταναλώνεται), είτε να είναι ενσωματωμένο στην επιφάνεια

κάποιου φορέα σε μορφή πορώδους ταινίας. Στην περίπτωση αυτή το υλικό δεν καταναλώνεται, αλλά επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση (αυτοκαθαρισμός).

Το  $\text{TiO}_2$  βρίσκει επίσης εφαρμογή στην κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων που διεγείρονται με χρωστική (dye-sensitized solar cells - DSSC). [180] Στην εφαρμογή αυτή μία επιστροφή από ισχυρά απορροφητική χρωστική τοποθετείται στο ημιαγώγιμο  $\text{TiO}_2$ . Όταν η χρωστική διεγείρεται από τον ήλιο, παρέχει ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Έτσι η χρήση της ηλιακής ενέργειας δεν εξαρτάται από την ικανότητα απορρόφησης της από τον ίδιο τον ημιαγωγό. Καλύπτοντας ένα μεγάλο κρύσταλλο  $\text{TiO}_2$  με τη χρωστική ουσία δεν επιτυγχάνεται μεγάλη απορρόφηση ενέργειας. Όμως, χρησιμοποιώντας κρυσταλλικούς κόκκους με μέγεθος στην περιοχή των nm, αυξάνεται σημαντικά η συνολική επιφάνεια του ημιαγωγού και η απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Η μέγιστη απόδοση που έχει επιτευχθεί με τη χρήση  $\text{TiO}_2$  έχει φτάσει το 11%.

Το  $\text{TiO}_2$  μπορεί να πάρει τη μορφή νανοσωλήνα (nanotube), οπότε χρησιμοποιείται στην κατασκευή αισθητήρων υδρογόνου. [181] Το στοιχείο που αξιοποιείται είναι η μεγάλη συνεκτικότητα μεταξύ των νανοσωλήνων, καθώς η παρουσία υδρογόνου προκαλεί μεταβολή στην ηλεκτρική αντίσταση του υλικού. Οι αισθητήρες αυτοί εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία και καλή απόκριση, παράγονται εύκολα και δεν φτάνουν σε κορεσμό. Μπορούν να μετρήσουν περιεκτικότητες υδρογόνου από ένα εκατομμυριοστό (1 part per million - ppm) έως 4%. Χρησιμοποιούνται για έλεγχο ποιότητας σε εργοστάσια τροφίμων, για τη μέτρηση των παραγόμενων ρύπων σε μηχανές καύσης και για την παρακολούθηση της εξέλιξης βακτηριακών λοιμώξεων.

#### II-2.3.4 Το $\text{TiO}_2$ ως διηλεκτρικό υλικό

Το ενεργειακό διάκενο του  $\text{TiO}_2$  κυμαίνεται από 3 έως 3,5 eV, ανάλογα με την κρυσταλλική δομή του. Αποτελεί δηλαδή μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ μονωτή και ημιαγωγού. Μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό διάκενο (high bandgap semiconductor). [182] Επομένως έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά και γενικότερα εμφανίζει ενδιαφέρουσες διηλεκτρικές ιδιότητες.

Το  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια στην ανάπτυξη καινοτόμων μικροηλεκτρονικών διατάξεων και μικροκυματικών συστημάτων επικοινωνίας. Τα κύρια πλεονεκτήματά του είναι η υψηλή διηλεκτρική σταθερά (>10) και ο χαμηλός συντελεστής απωλειών, που μάλιστα παρουσιάζουν μια σχετική σταθερότητα ως προς τη θερμοκρασία και τις υπόλοιπες μεταβολές του περιβάλλοντος. [125], [183]



Στην έρευνα για υλικά που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στα MOSFET σαν μονωτές πύλης (gate insulator) και σε πυκνωτές μεγάλης χωρητικότητας, το  $\text{TiO}_2$  είναι μεταξύ των υλικών που έχουν κερδίσει την προσοχή. Κύριοι λόγοι είναι η υψηλή διηλεκτρική σταθερά (high-κ) και το κατάλληλο ύψος φράγματος δυναμικού. Έχουν κατασκευαστεί τρανζίστορ που ονομάζονται MTOS (Metal-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si) και περιλαμβάνουν ένα στρώμα  $\text{TiO}_2$  μεταξύ της πύλης (μετάλλου) και του μονωτικού  $\text{SiO}_2$ . Θεωρητικά τα δύο διαδοχικά στρώματα οξειδίων ( $\text{SiO}_2$  και  $\text{TiO}_2$ ) είναι ισοδύναμα με δύο χωρητικότητες σε σειρά, επομένως αναμένεται η συνολική χωρητικότητα των MTOS να είναι αρκετά χαμηλότερη από την αντίστοιχη των MOS (όπου το μονωτικό αποτελείται μόνο από  $\text{SiO}_2$ ). Όμως, όπως υπολογίζεται πειραματικά, η μείωση της χωρητικότητας είναι αρκετά μικρή και αυτό οφείλεται στη διάχυση των ατόμων στα όρια μεταξύ των στρωμάτων. Παρόλα αυτά, τα MTOS εμφανίζουν μικρότερη τάση κατάρρευσης (breakdown voltage), μικρότερο ρεύμα διαρροής και συνεπώς μεγαλύτερη αξιοπιστία από τα MOS. Έτσι είναι μια υποσχόμενη τεχνολογία για χρήση σε μνήμες και άλλες λογικές ψηφιακές διατάξεις. [184], [185]

Επιπλέον το  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιείται, όπως και άλλα υλικά με τιμές σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς μεταξύ 10 και 15 για συχνότητες μεγαλύτερες του 1 GHz, σε προβλήματα βιοϊατρικής μοντελοποίησης (όπως η μελέτη της σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας), προσομοιώνοντας ανθρώπινα όργανα ή τμήματά τους (π.χ. ήπαρ, νεφρά, εγκέφαλος, επιθηλιακοί και λιπώδεις ιστοί). [186], [187]

Εκτός από την καθαρή μορφή του, το  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζει ενδιαφέρον ως προς τις διηλεκτρικές του ιδιότητες όταν περιέχει προσμείξεις άλλων στοιχείων (π.χ. Ta και Ca ή Nb και Ba). Γενικότερα, κεραμικά συστήματα δύο ή περισσότερων οξειδίων (ενδεικτικά  $\text{TiO}_2\text{-HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ , ή  $\text{BaO-La}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ) είναι δυνατόν να επιτύχουν μεγάλες τιμές διηλεκτρικής σταθεράς. [139]-[142], [188]-[190]

Από τα προηγούμενα γίνεται φανερή η σημασία του  $\text{TiO}_2$  ως κύριο συστατικό κεραμικών διηλεκτρικών υλικών και αιτιολογείται η σκοπιμότητα της χρήσης του στην παρούσα έρευνα.

### Π-2.3.5 Εργαστηριακή πρώτη ύλη

Το  $\text{TiO}_2$  που χρησιμοποιήθηκε ήταν εμπορικά διαθέσιμη κονία της εταιρείας MERCK (κωδικός προϊόντος 1.00808). Σύμφωνα με τον κατασκευαστή το υλικό έχει καθαρότητα μεγαλύτερη του 99,0%, ενώ είναι δυνατόν να περιέχονται οι ακόλουθες προσμείξεις: έως 0,5% ουσίες διαλυτές σε  $\text{H}_2\text{O}$ , έως 0,5% ουσίες διαλυτές σε αραιό υδροχλωρικό οξύ, έως 0,05%  $\text{SO}_4^{2-}$ , έως 0,005% Pb και έως 0,005% Fe. Το μέγεθος των κόκκων δεν καθορίζεται από τις

προδιαγραφές, όμως η φωτογράφιση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) έδειξε ότι κυμαίνεται περίπου στα 200-500 nm. [125] Η μέθοδος της κοκκομετρίας με Laser που χρησιμοποιήθηκε για την κόνια ασβεστίτη δεν είναι εφαρμόσιμη, καθώς δίνει αποτελέσματα για κόκκους μεγαλύτερους από 500 nm περίπου (και για μεγαλύτερη ακρίβεια μεγαλύτερους από 2 μm). Οι κόκκοι του TiO<sub>2</sub> είναι δηλαδή σαφώς μικρότεροι από τους κόκκους ασβεστίτη ακόμη και της λεπτής κόνιας B, χωρίς όμως να είναι αρκετά μικροί ώστε το υλικό να μπορεί να χαρακτηριστεί νανοπούδρα. Από την εξέταση με XRD (τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο) προκύπτει ότι το υλικό είναι κυρίως ανατάσης, ενώ μόνο ένα μικρό μέρος του έχει τη δομή του ρουτιλίου.

## Π-2.4 Η αλουμίνα

### Π-2.4.1 Γενικά

Ο όρος αλουμίνα περιλαμβάνει τις διάφορες μορφές του τριοξειδίου του αλουμινίου, με γενικό τύπο  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [146], [154], [155], [175], [176], [191]-[193] Ορισμένες φυσικές ιδιότητες της αλουμίνας φαίνονται στον **πίνακα Π-2.4**.

**Πίνακας Π-2.4:** Φυσικές ιδιότητες της αλουμίνας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). [24], [146], [193]

Μοριακό Βάρος	101,96
Ειδικό βάρος	3,4 – 4,0
Φαινόμενη (apparent) πυκνότητα ( $\text{g/cm}^3$ )	0,7 – 0,9
Ασυμπιεστή (loose bulk) πυκνότητα ( $\text{g/cm}^3$ )	~0,83 – 1,01
Σημείο τήξης ( $^\circ\text{C}$ )	2054
Σημείο ζέσεως ( $^\circ\text{C}$ )	2980
Τάση ατμών ( $\text{kN/m}^2$ ) στους $2148^\circ\text{C}$ στοις $2977^\circ\text{C}$	0,133 101,325
Ειδική επιφάνεια (Specific Surface Area) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	0,5 – 50
Θερμική αγωγιμότητα ( $\text{cal/s}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}$ )	0,004 – 010
Σκληρότητα Mohs στους $20^\circ\text{C}$	9,0
pH	7 – 9
Δείκτης διάθλασης, στους $300^\circ\text{C}$ , 550 nm	1,63
Κρυσταλλική δομή	Εξαγωνική

Η αλουμίνα που βρίσκεται στη φύση σε καθαρή μορφή αποτελεί το ορυκτό κορούνδιο (corundum). Οι προσμείξεις σε κρυστάλλους κορούνδιου δίνουν διαφορετικό χρώμα και ονομασία: το κόκκινο χρώμα οφείλεται σε ιόντα χρωμίου ( $\text{Cr}^{3+}$ ) και χαρακτηρίζει το ρουμπίτι (ruby). Άλλοι κρύσταλλοι χαρακτηρίζονται ως σάπφειροι (sapphires) και έχουν διαφορετικά χρώματα, όπως το γαλάζιο που οφείλεται σε άτομα τιτανίου. Γενικά οι ενώσεις που βασίζονται στην αλουμίνα αντιπροσωπεύουν το 25% του στερεού φλοιού της γης. Όμως σπάνια συναντάται με τη μορφή καθαρού  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Το ιόν  $\text{Al}^{3+}$  έχει μικρό μέγεθος και υψηλό φορτίο, όπως το  $\text{Si}^{4+}$ . Είναι επομένως εύκολο να σχηματιστούν κρυσταλλικές ενώσεις που περιέχουν τα δύο αυτά ιόντα σε διαφορετικές αναλογίες, σε συνδυασμό με αρνητικά ιόντα οξυγόνου (αργιλοπυριτικά).

Η αλουμίνα είναι ένα απαραίτητο ενδιάμεσο στάδιο για την παρασκευή του μετάλλου αλουμινίου. Ταυτόχρονα όμως είναι το πλέον διαδεδομένο υλικό στη βιομηχανία των κεραμικών, κάτι ανάλογο με το σίδηρο στη βιομηχανία των μετάλλων. Η κονία (powder) αλουμίνας παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και με μικρό κόστος. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία τύπων κεραμικής αλούμινας, με αρκετές διαφορές στις ιδιότητές τους. Συναντάται σε μεγάλα κομμάτια που προκύπτουν με πύρωση (sintering), σε κόκκους που λειαινούνται με μηχανική

περιστροφή (tumbling), σε κολλοειδή διαλύματα και σε κόνιες διαφόρων μεγεθών που μπορεί να φτάσουν την τάξη των nm (νανοσωματίδια).

Η αλουμίνα δεν διαλύεται στο νερό και σε οργανικούς διαλύτες, ενώ διαλύεται ελαφρά σε αλκαλικά διαλύματα. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά της είναι τα ακόλουθα:

- Μεγάλη αντοχή στη συμπίεση
- Μεγάλη σκληρότητα
- Αντοχή στις εκδορές
- Χημική σταθερότητα ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες
- Υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- Αντοχή στις απότομες μεταβολές θερμοκρασίας (θερμικό σοκ)
- Υψηλό σημείο τήξης
- Μεγάλη διηλεκτρική αντοχή
- Υψηλή ηλεκτρική αντίσταση ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες
- Διαπερατότητα σε μικροκυματικές συχνότητες
- Χαμηλή ενεργός διατομή δέσμησης νετρονίων
- Εύκολα διαθέσιμη πρώτη ύλη

#### Π-2.4.2 Προέλευση – μέθοδοι παραγωγής

Η βιομηχανική αλουμίνα προέρχεται από δύο κατηγορίες μεταλλευμάτων: το βωξίτη και τα αργιλώδη ή αργιλοπυριτικά πετρώματα.

Ο βωξίτης (bauxite) συχνά θεωρείται ορυκτό με χημικό τύπο  $Al_2O(OH)_4$ . Συνήθως όμως πρόκειται για μείγμα διαφόρων ορυκτών, με κυριότερα τον υδραργιλίτη ή γουσίτη (gibbsite,  $Al(OH)_3$ ) τον βοημίτη (bohemite,  $AlO(OH)$ ) και τον διάσπορο (diaspore,  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ). Οι τύποι αυτοί αντιπροσωπεύουν διάφορα στάδια ενυδάτωσης. Φυσικά στο μέταλλευμα περιλαμβάνονται και άλλα υλικά, όπως οξείδια του σιδήρου και του τιτανίου, αλλά και καολινίτης.

Άλλη κατηγορία μεταλλευμάτων είναι τα αργιλοπυριτικά. Συνήθως χαρακτηρίζονται ως καολίνης (kaoline) ή άργιλος (argil ή clay), αν και η ορολογία ποικίλλει. Το κυριότερο ορυκτό που περιέχεται σε αυτά είναι ο καολινίτης (kaolinite,  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ).

Οι διαδικασίες παρασκευής διαφέρουν ανάλογα με την πρώτη ύλη, την τεχνογνωσία και τις πηγές ενέργειας κάθε χώρας. Ακολουθούν μερικά παραδείγματα.

- *Μέθοδος Bayer και παραλλαγές της*

Η διεργασία αυτή περιγράφηκε το 1888 από τον K.J. Bayer και είναι η πλέον διαδεδομένη για παραγωγή φθηνής αλουμίνας από βωξίτη. Τέσσερις τόνοι βωξίτη απαιτούνται για την

παραγωγή δύο τόνων αλουμίνας. Τα εργοστάσια παραγωγής βρίσκονται συνήθως κοντά στα ορυχεία βωξίτη. Το κόστος παραγωγής εξαρτάται από τον απαιτούμενο βαθμό καθαρότητας και την κοκκομετρική διαβάθμιση.

Με επίδραση διαλύματος καυστικού νατρίου σε βωξίτη υπό πίεση 4 atm, παράγεται διάλυμα αργλικού νατρίου. Με συμπύκνωση του διαλύματος μέχρι κορεσμού και ελεγχόμενη γήρανση, σχηματίζεται λεπτόκοκκος γυψίτης με καθορισμένο μέγεθος κόκκων, υφή και καθαρότητα. Στη συνέχεια με υδρόλυση δημιουργείται παχύρρευστο ίζημα  $\text{Al}(\text{OH})_3$  και ακολουθεί πύρωση. Η τελική πύρωση γίνεται σε θερμοκρασίες πάνω από  $1200^\circ\text{C}$  για τη μετατροπή του γυψίτη σε κεραμική αλουμίνα. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας απομακρύνονται προσμείξεις όπως ο σίδηρος, το πυρίτιο και το τιτάνιο, που αποτελούν τη λεγόμενη ερυθρά ιλύ (red mud). Το ποσοστό καθαρότητας της αλουμίνας που μπορεί να επιτευχθεί με τη μέθοδο αυτή αγγίζει το 90%.

Παραλλαγή της μεθόδου είναι η πυρογενετική μέθοδος (όπου σε αρχικό στάδιο γίνεται κατεργασία του βωξίτη στους  $1200^\circ\text{C}$ ), η οποία όμως δεν προτιμάται λόγω αυξημένου κόστους σε ενέργεια και αντιδραστήρια. Άλλη παραλλαγή είναι η μέθοδος Peniakoff, που χάρη σε μια εξώθερμη αντίδραση στους  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$  παρουσιάζει μικρότερο ενεργειακό κόστος, αλλά οδηγεί σε αλουμίνα μικρότερης καθαρότητας.

- *Μέθοδοι επεξεργασίας αργίλου*

Πρώτη ύλη για τις μεθόδους αυτές είναι ο καολινίτης. Η απλούστερη και φθηνότερη διαδικασία είναι με θέρμανση του καολινίτη στους  $500^\circ\text{C}$ , οπότε αφυδατώνεται και μετατρέπεται σε μετακαολινίτη. Ακολουθεί κατεργασία με ισχυρό οξύ ( $\text{HCl}$  ή  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Στο διάλυμα που προκύπτει περιέχεται αλουμίνα, που λαμβάνεται με συμπύκνωση και κατεργασία του υγρού. Παραπροϊόν της διαδικασίας είναι δύο μόρια πυριτίας ( $\text{SiO}_2$ ) που παράγονται ανά μόριο αλουμίνας.

Αντίθετα, με απευθείας χημική επεξεργασία της αργίλου (π.χ. επίδραση αμμωνίας σε αργλικό διάλυμα) παράγεται γυψίτης, ο οποίος εκπλύεται και πυρώνεται όπως στη μέθοδο Bayer. Η αλουμίνα που παράγεται με τη μέθοδο αυτή είναι ιδιαίτερα υψηλής καθαρότητας.

### II-2.4.3 Κρυσταλλικές δομές

Λόγω των διαφορετικών μεθόδων παρασκευής και της ευρείας περιοχής θερμοκρασιών πύρωσης υπάρχει ποικιλία τύπων αλουμίνας, που χαρακτηρίζονται με ελληνικά γράμματα. Πρέπει να τονισθεί ότι συνήθως δεν πρόκειται για πολυμορφισμούς, δηλαδή διαφορετικές κρυσταλλώσεις με την ίδια χημική σύσταση (όπως στον άνθρακα ή το διοξείδιο του τιτανίου). Η

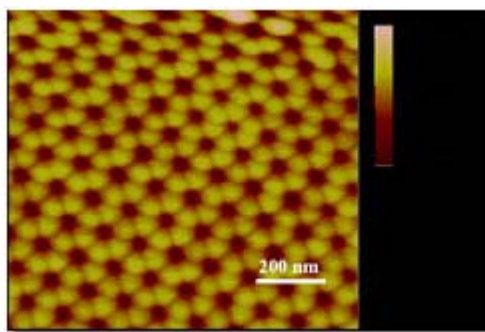
καθαρή αλουμίνα συναντάται σε μία μόνο κρυσταλλική δομή, την  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Οι υπόλοιποι τύποι αλουμίνας περιέχουν αποκλίσεις από την ιδανική στοιχειομετρία  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Έτσι, ως  $\beta$ -αλουμίνα χαρακτηρίζεται μία σειρά δυαδικών οξειδίων με γενικό τύπο  $\text{M}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ . Το στοιχείο που βρίσκεται συχνότερα στη θέση M είναι το νάτριο (Na). Μπορεί όμως να είναι κάποιο άλλο μονοσθενές στοιχείο, όπως το λίθιο (Li), ο άργυρος (Ag) και το κάλιο (K).

Αντίστοιχα, η  $\gamma$ -αλουμίνα περιλαμβάνει στο κρυσταλλικό της πλέγμα μόρια νερού (μερικώς αφυδατωμένος τύπος) και συνήθως αποτελεί ενδιάμεσο στάδιο που σχηματίζεται κατά την πύρωση του γυψίτη.

Οι διάφοροι τύποι αλουμίνας έχουν μερικώς άτακτη κρυσταλλική δομή, αλλά όλοι βασίζονται σε μια συμπαγή (closed-packed) δομή ατόμων οξυγόνου με τα άτομα αλουμινίου τοποθετημένα σε περιφερειακές θέσεις. Η δομή γίνεται πιο οργανωμένη πλησιάζοντας στην ισορροπία.

Ο **πίνακας II-2.5** δείχνει ορισμένα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τους διάφορους τύπους αλουμίνας, όπως προκύπτουν από εξέταση XRD σε μονοκρυστάλλους.



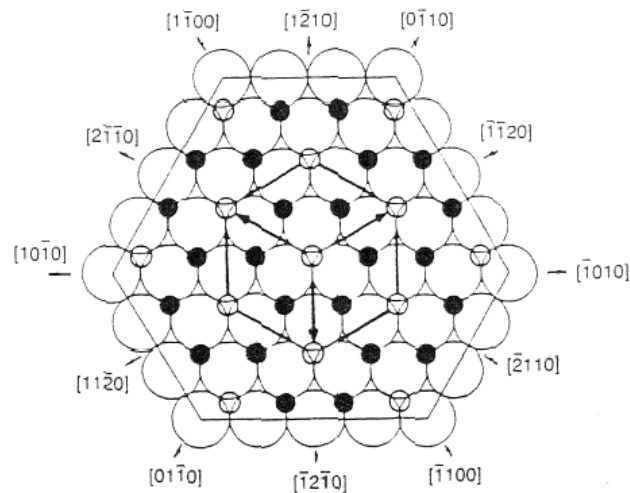
**Σχήμα II-2.8:** Η εξαγωνική δομή της αλουμίνας σε φωτογραφία μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων (atomic force microscope). [194]

**Πίνακας II-2.5:** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για διάφορους τύπους αλουμίνας.

	$\alpha$	$\gamma$	$\eta$	$\chi$	$\delta$	$\theta$	$\kappa$	$\iota$	$\epsilon$
Κρυσταλλικό σύστημα	ροβμοεδρικό	κυβικό	κυβικό	Εξαγωνικό	τετραγωνικό	μονοκλινές	ορθορομβικό		εξαγωνικό
Ομάδα χώρου	$R\bar{3}c$	Fd3m				A2/m			P63m
Παράμετροι πλέγματος (Å)									
a	4,7389	7,9	7,94		7,943	5,62			5,544
b						2,906			
c	12,991				23,5	11,79			9,024
$\alpha$									
$\beta$						103,74			
$\gamma$									
Αριθμός JCPDS*	10-173	10-425	4-875	34-4930	16-394	37-1462	4-878	12-539	26-31

\*Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Πρόκειται για την κωδική ονομασία των κρυσταλλικών δομών που καταγράφεται στις βάσεις δεδομένων XRD.

Η καθαρή αλουμίνα (α-αλουμίνα) έχει εξαγωνική δομή, με 2 άτομα Al και 6 άτομα O ανά μοναδιαία κυψελίδα. Είναι η πιο σταθερή θερμοδυναμικά φάση. Το εξαγωνικό δομικό κελί είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο για την περιγραφή της α-αλουμίνας, παρόλο που ο κρύσταλλος είναι στην πραγματικότητα ρομβοεδρικός. Η δομή του κρυστάλλου περιγράφεται συνήθως να έχει ανιόντα  $O^{2-}$  σε σχεδόν εξαγωνική συμπαγή διάταξη με κατιόντα  $Al^{3+}$  να καταλαμβάνουν τα δύο τρίτα των διακένων του οκταέδρου όπως φαίνεται στο **σχήμα Π-2.9**.



**Σχήμα Π-2.9:** Ο βασικός σχηματισμός της α-αλουμίνας. Μεγάλοι λευκοί κύκλοι: συμπαγές υπόστρωμα ανιόντων, μαύροι κύκλοι: κατιόντα που καταλαμβάνουν τα δύο τρίτα των διακένων του οκταέδρου, μικροί λευκοί κύκλοι: κενά.

#### Π-2.4.4 Εμπορικοί τύποι αλουμίνας

Όσον αφορά τις εφαρμογές, η αλουμίνα ταξινομείται λιγότερο με βάση την κρυσταλλική της δομή και περισσότερο με βάση τη μακροσκοπική μορφή της και το βαθμό καθαρότητας. Έτσι, η *χυτή* ή *μεταλλουργική αλουμίνα* (smelter grade) χρησιμοποιείται στην παρασκευή του μετάλλου αλουμινίου. Παρασκευάζεται από υδροξείδιο του αλουμινίου (γυψίτη) με πύρωση σε ειδικούς ρευστοποιητές, σε εύρος θερμοκρασιών 180°C-600°C. Εάν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 1100°C (calcination), τότε παράγεται *άνυδρη α-αλουμίνα*, μέσα σε επιμήκεις περιστροφικούς κλιβάνους.

Η *ενεργός αλουμίνα* (reactive) έχει σχετικά υψηλή καθαρότητα και μικρό μέγεθος κρυσταλλικών κόκκων (< 1 μm). Η *στρωματοποιημένη αλουμίνα* (tabular) είναι α-αλουμίνα η οποία έχει υποστεί είτε τήξη και στη συνέχεια πυροσυσσωμάτωση, είτε επανακρυστάλλωση. Το κύριο μορφολογικό χαρακτηριστικό της είναι ο μεγάλος αριθμός επίπεδων κρυστάλλων κορουνδίου. Παράγεται με συμπίεση άνυδρης αλουμίνας σε καλούπι και στη συνέχεια θέρμανση

στους 1700-1850°C σε αζονικούς κλιβάνους. Λόγω της πυροσυσσωμάτωσης χάνει σε μεγάλο βαθμό την πορώδη υφή, αποκτά υψηλή πυκνότητα και γίνεται ιδιαίτερα δύστηκτο. Η *τηγμένη αλουμίνα (fused)* παράγεται σε φούρνους ηλεκτρικών τόξων, όπου το ρεύμα που διαρρέει κατακόρυφα ηλεκτρόδια άνθρακα εκλύει μεγάλες ποσότητες θερμότητας.

Η πιο συνηθισμένη πρόσμειξη της αλουμίνας είναι το νάτριο, συνήθως με μορφή οξειδίου ή ανθρακικού νατρίου (soda). Ως *αλουμίνα χαμηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό νάτριο (low soda)* ορίζεται όταν περιέχει λιγότερο από 0,1% κ.β.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Η *υψηλής καθαρότητας αλουμίνα (high purity)* πρέπει να έχει καθαρότητα 99,99%. Αυτοί οι τύποι παρασκευάζονται κυρίως με χημικές μεθόδους.

#### II-2.4.5 Χρήσεις αλουμίνας

Το 90% της ετήσιας παραγωγής 60 εκατομμυρίων τόνων χρησιμοποιείται για την παραγωγή του μετάλλου αλουμινίου. Από τις υπόλοιπες ποσότητες κατασκευάζονται διάφορα προϊόντα, που κατανέμονται ως εξής: πυρίμαχα υλικά (50%), στιλβωτικά (20%), πυρότουβλα και μπουζί (15%), κεραμικά με χρήση στην ηλεκτρονική (10%).

Διάφορα προϊόντα από αλουμίνα φαίνονται στο **σχήμα II-2.10**. Το μέγεθος των κόκκων της κονίας αλουμίνας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή τέτοιων προϊόντων ποικίλει από cm σε μερικές βιομηχανικές εφαρμογές και κατασκευές κτιρίων μέχρι και μm με χρήσεις σε μονολιθικές πυρίμαχες ύλες (monolithic refractories).



**Σχήμα II-2.10:** Προϊόντα κατασκευασμένα από αλουμίνα.



- *Εφαρμογές σχετιζόμενες με τη σκληρότητα*

Η υψηλή σκληρότητα της αλουμίνιας, ιδιαίτερα με τη μορφή του κορουνδίου, την καθιστά κατάλληλη για εργαλεία κοπής μετάλλων και εξαρτήματα αλεστικών μηχανών. Με τη μορφή κονίας χρησιμοποιείται ως λειαντικό, γυαλιστικό, στιλβωτικό κ.α. Με τη μορφή λεπτών σωματίων συνδεδεμένων με πυριτικό γυαλί, είναι η βάση για τα μπουζί των μηχανών εσωτερικής καύσης, για πυρότουβλα και για δοχεία τήξης μετάλλων. Λόγω της υψηλής σκληρότητας εμφανίζει μεγάλη αντοχή σε εκδορές και γενικότερα στη μηχανική φθορά και διάβρωση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ως εσωτερική επένδυση σε σωληνώσεις και δοχεία, για σφράγισμα ασφαλείας σε αντλίες και στρόφιγγες, σε στεγανωτικούς δακτυλίους κ.α. Εξάλλου, κεραμικά πολυκρυσταλλικής αλουμίνιας χρησιμοποιούνται αντί γυαλιού σαν προστατευτικό επίστρωμα σε λάμπες φθορισμού και ηλεκτρονικές συσκευές. Τέλος, η ηλεκτροχημική παραγωγή λεπτού στρώματος  $Al_2O_3$  στην επιφάνεια του αλουμινίου το προστατεύει από διάβρωση.

- *Εφαρμογές σχετιζόμενες με τη θερμική αντοχή*

Η αλουμίνια είναι χημικά σταθερή, λόγω της μεγάλης ελεύθερης ενέργειας (free energy) που περικλείεται στη δομή της. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ως πυρίμαχο υλικό σε περιβάλλοντα υψηλής θερμοκρασίας. Ως ενδεικτικά παραδείγματα αναφέρονται σωλήνες και σκαφίδια (δειγματοφορείς) για φούρνους, σωλήνες εργαστηριακών οργάνων και λαβίδες δειγμάτων, τμήματα οργάνων θερμικών δοκιμών και αισθητήρων θερμοκρασίας.

- *Εφαρμογές σχετιζόμενες με τις μονωτικές – διηλεκτρικές ιδιότητες*

Η υψηλή ειδική αντίσταση και διηλεκτρική αντοχή σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών επιτρέπουν τη χρήση της αλουμίνιας στην ηλεκτρονική, είτε ως υπόστρωμα σε τρανζίστορ είτε ως υλικό διασύνδεσης. Χρησιμοποιείται ακόμη ως αντιστάτης σε μπουζί τροχοφόρων και ως μονωτήρας υψηλού δυναμικού. Εξάλλου, η υψηλή διηλεκτρική σταθερά σε συνδυασμό με τις χαμηλές διηλεκτρικές απώλειες οδηγούν στη χρήση της αλουμίνιας σε εφαρμογές μικροκυματικών συχνοτήτων. Είναι η περιοχή εφαρμογών που σχετίζεται περισσότερο με το αντικείμενο της έρευνας αυτής. [149], [150], [195], [196]

- *Χημικές εφαρμογές*

Στη χημική βιομηχανία αποτελεί πρώτη ύλη για κατασκευή καθαρικών ουσιών του νερού, όπως το θειικό αλουμίνιο (aluminium sulphate), το πολυχλωριούχο αλουμίνιο (poly aluminium chloride) και το αργλικό νάτριο (sodium aluminate), καθώς και καθαρικών για δίσκους CD και DVD εναλλακτικά της ισοπροπυλικής αλκοόλης. Μεγάλες ποσότητες

χρησιμοποιούνται στην παρασκευή ζεολίθων (zeolites), πιγμένων επίστρωσης (σε συνδυασμό με τιτανία) και επιβραδυντών πυρκαγιάς. Μικρότερο ποσοστό χρησιμοποιείται στην παρασκευή φαρμάκων και οδοντόκρεμας, όπως επίσης και στη χρωματογραφία. Στην τελευταία απαντάται σε τρεις τύπους (Brockmann types), ανάλογα με το είδος του pH που δίνει όταν διαλύεται σε νερό (ουδέτερο, βασικό και όξινο). Τέλος η αλουμίνα χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με χρώμιο, μαγγάνιο και κοβάλτιο για τη δημιουργία ροζ χρώματος.

- *Διάφορες εφαρμογές*

Η αλουμίνα χρησιμοποιείται επίσης σε διάφορες άλλες εφαρμογές, όπως μηχανισμούς ρολογιών, βαλλιστικές θωρακίσεις, σωλήνες laser αερίου, συγκολλητικά (cements, welding fluxes, adhesives), αλλά και ορθοπεδικά εμφυτεύματα, κυρίως σε εγχειρήσεις αντικατάστασης ισχίου. Τέλος, πέρα από τη χρήση του στην κοσμηματοποιία, το ρουμπίνι αποτέλεσε σταθμό στην εξέλιξη της τεχνολογίας των laser, καθώς από αυτό το υλικό κατασκευάστηκε το πρώτο laser το 1960. [197], [198]

#### Π-2.4.6 Εργαστηριακή πρώτη ύλη

Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί τύποι κονίας αλουμίνας, λευκού χρώματος. Η μία είναι της εταιρείας MERCK (κωδικός προϊόντος 1.01077). Χαρακτηρίζεται ως «90 ενεργός ουδέτερη για χρωματογραφία στήλης». Έχει βαθμό ενεργότητας I κατά Brockmann, καθώς η περιεκτικότητα σε νερό είναι περίπου 1,2%. Το μέγεθος των κόκκων είναι 63-200 μm, και διέρχεται από κόσκινο (mesh) 73-230. Είναι δηλαδή μεγαλύτερο από αυτό της κονίας ασβεστίτη τύπου A, και παρακάτω αναφέρεται ως χονδρόκοκκη. Η εξέταση XRD δείχνει ότι πρόκειται για δ-αλουμίνα.

Η δεύτερη είναι της εταιρείας Sigma-Aldrich (κωδικός προϊόντος 544833) και χαρακτηρίζεται ως νανοπούδρα (nanopowder). Από κρυσταλλική άποψη είναι γ-αλουμίνα. Το μέγεθος κόκκων είναι κάτω από 50 nm, μικρότερο δηλαδή από την κονία τιτανίας. Έχει ειδική επιφάνεια 35-43 m<sup>2</sup>/g. Λόγω του μικρού αυτού μεγέθους το υλικό είναι ιδιαίτερα υγροσκοπικό. Συχνά αναφέρεται παρακάτω συντομογραφικά ως np.

## Π-2.5 Το samáριο και το οξειδίο του samáριου

### Π-2.5.1 Το μέταλλο samáριο (Sm)

Το samáριο είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 62. [24], [146], [199], [200] Έχει μεταλλική λάμψη και αργυρό χρώμα. Είναι το πιο σκληρό και το πιο εύθραυστο από όλα τα στοιχεία της ομάδας των σπάνιων γαιών.

Είναι αρκετά σταθερό στον αέρα, τείνει όμως να αντιδρά με πολλές ενώσεις υπό σχετικά ήπιες συνθήκες. Εκτός από τρισθενές (όπως οι περισσότερες λανθανίδες) εμφανίζεται επίσης και ως δισθενές. Αντιδρά με το νερό και απελευθερώνει αέριο υδρογόνο. Συνδυάζεται επίσης εύκολα με το οξυγόνο. Στον αέρα αναφλέγεται στους 150°C. Υπάρχουν τρεις κρυσταλλικές μορφές του samáριου, με σημεία μετάβασης τους 734°C και τους 922°C.

Το samáριο ανήκει στα αντισιδηρομαγνητικά υλικά, στα οποία η μαγνητική επιδεκτικότητα  $\chi_v$  λαμβάνει μικρές θετικές τιμές και αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όμως όταν ξεπεραστεί η θερμοκρασία Neel τα υλικά αυτά χάνουν την αντισιδηρομαγνητική ιδιότητα και μετατρέπονται σε παραμαγνητικά. Η τιμή της θερμοκρασίας Neel για το samáριο είναι εξαιρετικά χαμηλή (14,8 K).

Οι ενώσεις του samáριου περιλαμβάνουν φθορίδια ( $\text{SmF}_2$ ,  $\text{SmF}_3$ ), χλωρίδια ( $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{SmCl}_3$ ), βρωμίδια ( $\text{SmBr}_2$ ,  $\text{SmBr}_3$ ) ιωδία ( $\text{SmI}_2$ ,  $\text{SmI}_3$ ), οξειδία ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ), σουλφίδια ( $\text{Sm}_2\text{S}_3$ ), σεληνίδια ( $\text{Sm}_2\text{Se}_3$ ), τελλουρίδια ( $\text{Sm}_2\text{Te}_3$ ).

Το samáριο δεν έχει κάποιο γνωστό βιολογικό ρόλο, αλλά θεωρείται ότι διεγείρει το μεταβολισμό. Όπως συμβαίνει και με τις υπόλοιπες λανθανίδες, οι ενώσεις του samáριου είναι χαμηλής έως μέτριας τοξικότητας, αν και η τοξικότητά τους δεν έχει μελετηθεί λεπτομερώς.

### Π-2.5.2 Χρήσεις του samáριου

Το samáριο (συνήθως με τη μορφή ενώσεών του) χρησιμοποιείται σε ποικιλία εφαρμογών, στις οποίες περιλαμβάνονται:

- ο φωτισμός με τόξο άνθρακα στην κινηματογραφική βιομηχανία (σε συνδυασμό με άλλες σπάνιες γαίες),
- η νόθευση κρυστάλλων  $\text{CaF}_2$  για χρήση σε οπτικές εφαρμογές (masers ή lasers),
- η απορρόφηση νετρονίων σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, που είναι κατά 1,5-2 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του βορίου (B),
- η κατασκευή κραμάτων,
- οι μαγνήτες samáριου – κοβαλτίου. Το  $\text{SmCo}_5$  και το  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  χρησιμοποιούνται για την κατασκευή καινοτόμων μόνιμων μαγνητικών υλικών, που έχουν τη μεγαλύτερη

αντίσταση στην απομαγνήτιση από οποιοδήποτε γνωστό υλικό, και μια ενδογενή δύναμη παραμένουσας μαγνήτισης (coercive force) με την υψηλή τιμή 2200 kA/m. Έχουν επίσης και άλλες επιθυμητές ιδιότητες: Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 700°C) και δεν αντιδρούν εύκολα με τις ενώσεις που τους περιβάλλουν. Οι μαγνήτες Sm – Co χρησιμοποιούνται ευρέως σε κινητήρες για ορισμένα είδη αεροσκαφών.

- Το ιωδιούχο σαμάριο (SmI<sub>2</sub>) χρησιμοποιείται ως χημικό αντιδραστήριο σε οργανικές συνθέσεις, όπως η αντίδραση Barbier (παραγωγή αλκοολών).
- Ενώσεις του σαμαρίου λειτουργούν ως ευαίσθητοποιητές για φωσφορίζουσες διατάξεις που διεγείρονται στο υπέρυθρο και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή τηλεοπτικών συσκευών (καθοδικοί σωλήνες).
- Το ραδιενεργό <sup>153</sup>Sm χρησιμοποιείται στην ιατρική για την αντιμετώπιση του έντονου πόνου που σχετίζεται με καρκίνους που έχουν εξαπλωθεί στα οστά.
- Το σαμάριο σχηματίζει σταθερές ενώσεις με το τιτάνιο, οι οποίες έχουν χρήσιμες διηλεκτρικές ιδιότητες και είναι κατάλληλες για επικαλύψεις και χρήση σε πυκνωτές μικροκυματικών συχνοτήτων. Πρόκειται για την ιδιότητα του σαμαρίου που παρουσιάζει άμεσο ενδιαφέρον για την παρούσα έρευνα.



**Σχήμα Π-2.11:** Μεταλλικό σαμάριο (αριστερά) και μαγνήτες σαμαρίου-κοβαλτίου (δεξιά).

### Π-2.5.3 Ιστορία

Τα στοιχεία που ονομάζονται «σπάνιες γαίες» στην πραγματικότητα δεν είναι τόσο σπάνια στην επιφάνεια της γης. Το όνομα οφείλεται κυρίως στη δυσκολία να διαχωριστούν μεταξύ τους και να απομονωθούν από τα ορυκτά όπου περιέχονται, με αποτέλεσμα για μεγάλο διάστημα οι γνώσεις για το καθένα από αυτά τα στοιχεία να είναι περιορισμένες. Ένα πιο σωστό όνομα για τα στοιχεία αυτά είναι ομάδα των λανθανιδών, από το μέταλλο λανθάνιο (La) που αποτελεί το πρώτο στοιχείο της ομάδας.

Το samarium πρωτοανακαλύφθηκε φασματοσκοπικά το 1853 από τον Ελβετό χημικό Jean Charles Galissard de Marignac, που παρατήρησε τις έντονες γραμμές απορρόφησης στο ορυκτό διδύμιο. Απομονώθηκε στο Παρίσι το 1879 από το Γάλλο χημικό Paul Émile Lecoq de Boisbaudran από το ορυκτό samarskite με χημικό τύπο  $(Y,Ce,U,Fe)_3(Nb,Ta,Ti)_5O_{16}$ . Αργότερα ένας άλλος Γάλλος, ο Eugene-Anatole Demarcay (1852-1904), διαχώρισε το samarium από το νέο στοιχείο ευρώπιο (Eu) που περιέχεται στο εσωτερικό του. Επομένως, η ανακάλυψη του samarium μπορεί να αποδοθεί στον Boisbaudran, τον Marignac, τον Demarcay, ή και στους τρεις από κοινού.

Το samarium, όπως και ο samarskite, ονομάστηκε έτσι από τον Vasili Samarsky-Bykhovets (1803-1870), ο οποίος στο διάστημα 1845-1861 ήταν συνταγματάρχης του ρωσικού σώματος μηχανικών μεταλλείων. Αυτός έδωσε την άδεια για μελέτη των μαύρων ορυκτών που βρέθηκαν στα Ουράλια Όρη. Το samarium είναι το πρώτο στοιχείο που πήρε το όνομα κάποιου προσώπου εν ζωή.

#### Π-2.5.4 Εμφάνιση στη φύση – μέθοδοι παραγωγής

Το samarium είναι το πέμπτο πιο άφθονο στοιχείο της ομάδας των lanthanidών και το τεσσαρακοστό από όλα τα στοιχεία που υπάρχουν στη φύση. Βρίσκεται σε αναλογία περίπου 4,5-7 ppm στο φλοιό της γης. Επομένως είναι εξίσου κοινό με το βόριο (B) και με δύο άλλες lanthanides, το thulium (Tm) και το gadolinium (Gd). Υπάρχει επίσης στο θαλασσινό νερό σε εξαιρετικά μικρή αναλογία: 0,8 μέρη στο τρισεκατομμύριο (parts per trillion, ppt).

Το samarium δεν βρίσκεται ποτέ μόνο του στη φύση, αλλά όπως οι άλλες σπάνιες γαίες περιέχεται σε πολλά ορυκτά, που περιλαμβάνουν τον μοναζίτη (monazite), τον βαστνασίτη (bastnasite) τον samarskite (samarskite), τον kerite (cerite), τον orthite (orthite), τον ytterbite (ytterbite) και τον fluorite (fluorspar). Ο μοναζίτης (στον οποίο βρίσκεται σε ποσοστό έως και 2,8%) και ο βαστνασίτης χρησιμοποιούνται ως πηγές του samarium για εμπορικούς σκοπούς. Το γνωστό και ως «κράμα για τσακμακόπετρες» (Misch metal), που περιέχει περίπου 1% samarium, χρησιμοποιείται από πολύ καιρό για την παραγωγή samarium, αλλά μόνο πρόσφατα απομονώθηκε σχετικά καθαρό μεταλλικό samarium με διαδικασίες ιοντικής ανταλλαγής, τεχνικές εξαγωγής διαλύτη και ηλεκτροχημική εναπόθεση. Το μέταλλο συχνά παράγεται με ηλεκτρόλυση λιωμένου μίγματος χλωριούχου samarium ( $SmCl_3$ ) με χλωριούχο νάτριο ή χλωριούχο ασβέστιο. Το samarium μπορεί επίσης να προέλθει από αναγωγή του οξειδίου του από το lanthanum (La) ή το barium (Ba).

### II-2.5.5 Ισότοπα

Το samarium που βρίσκεται στη φύση αποτελείται από τέσσερα σταθερά ισότοπα,  $^{144}\text{Sm}$ ,  $^{150}\text{Sm}$ ,  $^{152}\text{Sm}$  και  $^{154}\text{Sm}$ , με πιο συνηθισμένο το  $^{152}\text{Sm}$  (φυσική αναλογία 26,75%). Έχουν προσδιοριστεί συνολικά 32 ραδιοϊσότοπα, από τα οποία σταθερότερα είναι το  $^{148}\text{Sm}$  (χρόνος ημιζωής  $7 \cdot 10^{15}$  έτη), το  $^{149}\text{Sm}$  (χρόνος ημιζωής πάνω από  $2 \cdot 10^{15}$  έτη), και το  $^{147}\text{Sm}$  (χρόνος ημιζωής  $1,06 \cdot 10^{11}$  έτη). Όλα τα υπόλοιπα ραδιενεργά ισότοπα έχουν χρόνους ημιζωής κάτω από  $1,04 \cdot 10^8$  έτη, και τα περισσότερα από αυτά κάτω από 48 s. Το στοιχείο αυτό έχει επίσης 5 μετασταθείς καταστάσεις, με την πιο σταθερές να είναι η  $^{141\text{m}}\text{Sm}$  (χρόνος ημιζωής 22,6 min), η  $^{143\text{m}1}\text{Sm}$  (χρόνος ημιζωής 66 s) και η  $^{139\text{m}}\text{Sm}$  (χρόνος ημιζωής 10,7 s).

Ο κύριος μηχανισμός διάσπασης πριν από το αφθονότερο σταθερό ισότοπο  $^{152}\text{Sm}$  είναι η δέσμευση ηλεκτρονίου, ενώ ο κύριος τρόπος μετά από αυτό είναι η διάσπαση  $\beta^-$ . Τα κύρια προϊόντα διάσπασης πριν το  $^{152}\text{Sm}$  είναι τα ισότοπα του στοιχείου προμήθειο (Pm), ενώ τα κύρια προϊόντα διάσπασης μετά από αυτό είναι τα ισότοπα του στοιχείου ευρώπιο (Eu).

### II-2.5.6 Ιδιότητες

Οι κύριες ιδιότητες του μεταλλικού samarium περιγράφονται στον **πίνακα II-2.6**.

**Πίνακας II-2.6:** Ιδιότητες του samarium.

Γενικά – Φυσικές ιδιότητες						
Όνομα, Σύμβολο, Ατομικός αριθμός	Σamarium, Sm, 62					
Χημική σειρά	Lanthanides					
Περίοδος, Ομάδα τροχιακού (Block)	6, f					
Ατομική μάζα	150,36					
Διάταξη ηλεκτρονίων	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>					
Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2, 8, 18, 24, 8, 2					
Φάση	Στερεά					
Χρώμα	Αργυρόλευκο					
Πυκνότητα (σε θερμοκρασία δωματίου)	7,52 g/cm <sup>3</sup>					
Πυκνότητα υγρού στο σημείο τήξης	7,16 g/cm <sup>3</sup>					
Σημείο τήξης	1345 K (1072°C, 1962°F)					
Σημείο βρασμού	2067 K (1794°C, 3261°F)					
Θερμότητα τήξης	8,62 kJ/mol					
Θερμότητα εξάτμισης	165 kJ/mol					
Θερμοχωρητικότητα (στους 25°C)	29,54 J/(mol·K)					
Τάση ατμών						
P (Pa)	1	10	100	1000	10000	100000
T (K)	1001	1106	1240	(1421)	(1675)	(2061)

Ατομικές ιδιότητες	
κρυσταλλική δομή	Ρομβοεδρική
καταστάσεις οξείδωσης	3 (ελαφρώς βασικό οξείδιο)
ηλεκτραρνητικότητα κατά Pauling	1,17
ενέργειες ιοντισμού	1ος ιοντισμός: 544,5 kJ/mol
	2ος ιοντισμός: 1070 kJ/mol
	3ος ιοντισμός: 2260 kJ/mol
ατομική ακτίνα (μετρούμενη)	185 pm
ατομική ακτίνα (θεωρητική)	238 pm
Διάφορα	
μαγνητική διάταξη	αντισιδηρομαγνητική
μαγνητική επιδεκτικότητα	28,02 m <sup>3</sup> /kg, 2,230·10 <sup>-3</sup> emu/Oe·g
θερμοκρασία Neel	14,8 K (-258,35°C)
ειδική ηλεκτρική αντίσταση (σε θερμοκρασία δωματίου) (α, poly)	0,940 μΩ·m
θερμική αγωγιμότητα στους 300 K	13,3 W/m·K
συντελεστής θερμικής διαστολής (σε θερμοκρασία δωματίου) (α, poly)	12,7 μm/(m·K)
ταχύτητα ήχου στους 20°C (λεπτή ραβδος)	2130 m/s
συντελεστής Young (μορφή α)	49,7 GPa
συντελεστής Shear (μορφή α)	19,5 GPa
συντελεστής παραμορφωσης όγκου (μορφή α)	37,8 GPa
λόγος Poisson (μορφή α)	0,274
σκληρότητα Vickers	412 MPa
σκληρότητα Brinell	441 MPa

### II-2.5.7 Το οξείδιο του σαμαρίου (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Το οξείδιο (τριοξείδιο) του σαμαρίου (γνωστό και ως σαμαρία) είναι μια χημική ένωση με μορφή υποκίτρινων κρυστάλλων. Είναι άοσμο, μη εκρηκτικό, δεν καίγεται και είναι αδιάλυτο στο νερό. Είναι μέτρια διαλυτό σε ισχυρά μεταλλικά οξέα. Απορροφά την υγρασία (είναι ελαφρά υγροσκοπικό) και το διοξείδιο του άνθρακα.

Το οξείδιο του σαμαρίου είναι η ένωση του σαμαρίου με τις περισσότερες εμπορικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, χρησιμοποιείται στην κατασκευή γυαλιού για οπτικές εφαρμογές, επειδή επηρεάζει την απορρόφηση του υπέρυθρου φωτός. Χρησιμοποιείται επίσης σε θερμοηλεκτρικές διατάξεις. Από χημική άποψη, λειτουργεί ως καταλύτης για την αφυδάτωση και αφυδρογόνωση της αιθανόλης, για τη βιομηχανική παραγωγή αιθυλενίου. Τέλος, το σαμάριο

που περιέχεται στις ράβδους απορρόφησης νετρονίων στους πυρηνικούς αντιδραστήρες βρίσκεται συνήθως με τη μορφή οξειδίου του σαμαρίου.

Οι κύριες ιδιότητες του οξειδίου του σαμαρίου περιλαμβάνονται στον **πίνακα II-2.7**.

**Πίνακας II-2.7:** Ιδιότητες του οξειδίου του σαμαρίου.

<b>Γενικά</b>	
Μοριακός τύπος	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Μοριακή μάζα	348,72
Εμφάνιση	λευκοί προς υποκίτρινοι κρύσταλλοι
Κρυσταλλική δομή	κυβική
<b>Ιδιότητες</b>	
Πυκνότητα και φάση	7,6 g/cm <sup>3</sup> , στερεό
Διαλυτότητα στο νερό	όχι
Σημείο τήξης	2335°C
Σημείο βρασμού	4118°C
Μαγνητική επιδεκτικότητα	24,98 m <sup>3</sup> /kg, 1,988·10 <sup>-3</sup> emu/Oe·g

#### II-2.5.8 Εργαστηριακή πρώτη ύλη

Στο πειραματικό μέρος της εργασίας χρησιμοποιήθηκε εμπορικά διαθέσιμη κονία οξειδίου του σαμαρίου (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) της εταιρείας MERCK (κωδικός προϊόντος 1.12321). Σύμφωνα με τον κατασκευαστή το υλικό έχει καθαρότητα μεγαλύτερη του 99%. Το μέγεθος των κόκκων δεν καθορίζεται από τις προδιαγραφές, είναι όμως μεγαλύτερο από των κόκκων τιτανίας. Το χρώμα τους είναι λευκό προς υποκίτρινο. Από την εξέταση με XRD επιβεβαιώνεται ότι το υλικό είναι Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με χωροκεντρωμένη μονοκλινη δομή.



## II-2.6 Το λίθιο και το ανθρακικό λίθιο

### II-2.6.1 Το μέταλλο λίθιο (Li)

Το λίθιο είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 3, το δεύτερο μέλος της ομάδας 1 (παλαιότερα IA) του περιοδικού συστήματος και το πρώτο από τα αλκάλια. [24], [146], [201] Ανακαλύφθηκε το 1817 από το Σουηδό χημικό J.A. Arfvedson στο εσωτερικό του ορυκτού πεταλίτη (petalite,  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ). Σε μεταλλική κατάσταση απομονώθηκε για πρώτη φορά από τον Sir H. Davy με ηλεκτρόλυση τήγματος χλωριούχου λιθίου.

Το λίθιο αποτελεί το 0,0065% των πυριγενών πετρωμάτων του στερεού φλοιού της Γης. Με τη μορφή αλάτων του απαντά σε μεταλλικά νερά. Επίσης βρίσκεται στο θαλασσινό νερό σε συγκέντρωση της τάξης των 0,1 ppm. Ορισμένα ακατέργαστα φωσφορικά ορυκτά που εξάγονται από τις άλμες της λίμνης Searls της Καλιφόρνιας περιέχουν λίθιο σε αναλογία 20%, υπολογισμένη ως οξείδιο του λιθίου ( $\text{Li}_2\text{O}$ ). Το λίθιο βρίσκεται σε εκμεταλλεύσιμες ποσότητες σε ορισμένα πηγματιτικά (pegmatitic) ορυκτά, όπως ο σποδομένης (spodumene,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) ο λιθιοφυλίτης (lithiophyllite,  $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ ) και κυρίως ο λεπιδόλιθος (lepidolite, γνωστός και ως Li-mica). Βρίσκεται επίσης στον αμβλυγωνίτη (amblygonite,  $(\text{Li,Na})\text{Al}[(\text{F,OH})|\text{PO}_4]$ ) με περιεκτικότητα  $\text{Li}_2\text{O}$  4%-8,5%, στον τριφυλίτη (triphylite,  $\text{LiFePO}_4$ ) κ.α.

### II-2.6.2 Παραγωγή του λιθίου

Η χημική κατεργασία των μεταλλευμάτων του λιθίου οδηγεί στο σχηματισμό υδροξειδίου ( $\text{LiOH}$ ), ανθρακικού ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ή θεικού λιθίου ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ), τα οποία στη συνέχεια είναι δυνατό να μετατραπούν σε άλλες ενώσεις του λιθίου. Το μεταλλικό λίθιο παρασκευάζεται με ηλεκτρόλυση τήγματος χλωριούχου λιθίου ( $\text{LiCl}$ ) και καλίου ( $\text{KCl}$ ).

Το  $\text{LiCl}$  παράγεται συνήθως από κατάλληλη χημική κατεργασία αργιλοπυριτικών ορυκτών του λιθίου (σποδομένης, λεπιδόλιθος). Η προσθήκη του  $\text{KCl}$  επιτρέπει τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (της τάξης των 400-420°C). Δεδομένου ότι η τάση εναπόθεσης του  $\text{LiCl}$  είναι χαμηλότερη από του  $\text{KCl}$ , το μεταλλικό λίθιο εναποτίθεται με καθαρότητα >97%. Το ηλεκτρολυτικό κελί περιλαμβάνει ανόδους από γραφίτη και καθόδους από χάλυβα. Το τήγμα του μεταλλικού λιθίου χύνεται σε καλούπια, σε θερμοκρασία ελαφρώς υψηλότερη του σημείου πήξης του, ώστε να διευκολύνεται ο διαχωρισμός του από τον ήδη στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη. Το στερεό λίθιο που παράγεται επανατήκεται ώστε να αυξηθεί η καθαρότητα του, οπότε η περιεκτικότητα σε κάλιο μειώνεται σε επίπεδα κάτω από 100 ppm.

Πολλά κράματα του λιθίου παράγονται απευθείας με ηλεκτρόλυση τήγματος  $\text{LiCl}$  αναμειγμένου με τα αντίστοιχα χλωριούχα άλατα, ή με χρήση καθόδων κατασκευασμένων

από κατάλληλα υλικά, που αντιδρούν με το εναποτιθέμενο μεταλλικό λίθιο εισάγοντας τα επιθυμητά χημικά στοιχεία.

### Π-2.6.3 Ιδιότητες του λιθίου

Ορισμένες ιδιότητες του λιθίου παρουσιάζονται στον **πίνακα Π-2.8**.

**Πίνακας Π-2.8:** Ιδιότητες του λιθίου.

Σύμβολο	Li
Ατομικός αριθμός	3
Ατομικό βάρος	6,941
Ομάδα περιοδικού πίνακα	1 (IA παλαιότερα)
Ηλεκτρονική δομή	2-1, $1s^2 2s^1$
Συνήθης αριθμός οξείδωσης	+1
Μορφή	Μαλακό αργυρόλευκο μέταλλο
Σύστημα κρυστάλλωσης	Χωροκεντρωμένο κυβικό
Σημείο τήξης	180,5°C
Σημείο βρασμού	1342°C
Πυκνότητα	0,534 g/cm <sup>3</sup>
Ηλεκτραρνητικότητα Pauling	1,0
Ενέργεια 1 <sup>ου</sup> ιοντισμού	520,1 kJ/mol
Πρότυπο ηλεκτροχημικό δυναμικό	-3,02 V

- **Φυσικές ιδιότητες**

Το λίθιο είναι το ελαφρύτερο από όλα τα στερεά χημικά στοιχεία. Είναι μέταλλο πιο μαλακό από το μόλυβδο (αλλά σκληρότερο από τα υπόλοιπα αλκάλια), ελατό και όλκιμο. Ανιχνεύεται επειδή χρωματίζει κόκκινη τη φλόγα του λύχνου Bunsen (**σχήμα Π-2.12**).



**Σχήμα Π-2.12:** Μεταλλικό λίθιο (αριστερά) και το κόκκινο χρώμα που δίνουν οι ενώσεις του στη φλόγα του λύχνου Bunsen (δεξιά).

- **Χημικές ιδιότητες**

Το λίθιο χαρακτηρίζεται από υψηλή χημική δραστηριότητα και παρουσιάζει ανάλογες ιδιότητες με τα κοινότερα αλκάλια νάτριο και κάλιο. Επίσης παρουσιάζει σημαντικές αναλογίες με τις αλκαλικές γαίες και ιδιαίτερα με το μαγνήσιο, που έχει ατομική και ιοντική ακτίνα της ίδιας τάξης μεγέθους. Αντιδρά με το οξυγόνο (καύση) προς τα οξειδία  $\text{Li}_2\text{O}$  και  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Σε κατάσταση ερυθροπύρωσης ενώνεται με το υδρογόνο παρέχοντας υδρίδιο ( $\text{LiH}$ ), ενώ αντιδρά με το άζωτο ακόμη και στη συνήθη θερμοκρασία, σχηματίζοντας το αντίστοιχο νιτρίδιο ( $\text{Li}_3\text{N}$ ). Το λίθιο επιπλέει στο νερό, και ταυτόχρονα αντιδρά με αυτό, σχηματίζοντας  $\text{LiOH}$  και υδρογόνο. Λόγω της δραστηριότητάς του διατηρείται βυθισμένο μέσα σε αδρανή υγρά, όπως η κηροζίνη ή η νάφθα, ώστε να αποτρέπεται η αντίδραση του με την υγρασία ή με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα.

- **Πυρηνικές ιδιότητες**

Το φυσικό λίθιο είναι μείγμα των δύο σταθερών ισοτόπων  ${}^6\text{Li}$  (7,4%) και  ${}^7\text{Li}$  (92,6%). Έχουν παρασκευαστεί τρία ραδιενεργά ισότοπα ( ${}^5\text{Li}$ ,  ${}^8\text{Li}$  και  ${}^9\text{Li}$ ), με χρόνους ημιζωής μικρότερους από 1 s. Το 1932 πυρήνες ατόμων λιθίου χρησιμοποιήθηκαν ως στόχοι σε πυρηνικές αντιδράσεις. Σε αυτά τα πρωτοποριακά για την εποχή πειράματα των J. Cockroft και E. Walton, κάθε πυρήνας λιθίου απορροφούσε ένα πρωτόνιο, μετατρέπόμενος σε δύο πυρήνες ηλίου (σωματίδια  $\alpha$ ). Τέλος, κατά το βομβαρδισμό του  ${}^6\text{Li}$  με θερμικά νετρόνια παράγονται ήλιο και τρίτιο.

- **Βιολογικές ιδιότητες**

Το λίθιο απορροφάται εύκολα από τα φυτά, όπου μπορεί να φτάσει σε περιεκτικότητες της τάξης των 30 ppm. Η ευρεία διάδοσή του σε αυτά έχει ως αποτέλεσμα μια αντίστοιχη, αλλά μικρότερη, διάδοση στα ζώα. Τα άλατα του λιθίου δεν είναι ιδιαίτερα τοξικά για τον οργανισμό, διαταράσσουν όμως εκείνες τις λειτουργίες που επηρεάζονται από το ισοζύγιο των αλάτων. Δηλητηρίαση από λίθιο είναι δυνατό να επέλθει σε ασθενείς που καταναλώνουν τροφές με χαμηλή περιεκτικότητα σε νάτριο. Εκδηλώνεται με αταξία, εμετούς, διανοητική σύγχυση, ενώ στη συνέχεια ο ασθενής είναι δυνατόν να πέσει σε κόμα. Τα άλατα του λιθίου απορροφώνται από τον οργανισμό, αλλά αποβάλλονται πολύ γρήγορα με τα ούρα.

#### Π-2.6.4 Χρήσεις του μεταλλικού λιθίου

Το λίθιο χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές στην πυρηνική τεχνολογία. Το μεταλλικό λίθιο έχει την υψηλότερη ειδική θερμότητα από όλα τα στερεά στοιχεία. Εξάλλου το  ${}^7\text{Li}$ , το αφθονότερο από τα δύο σταθερά ισότοπα του λιθίου, έχει μικρή ενεργό διατομή απορρόφησης

νετρονίων ( $0,003 \text{ barn} = 0,003 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ). Επομένως αποτελεί σε κατάσταση τήγματος ιδανικό ψυκτικό μέσο του πρωτεύοντος κυκλώματος ψύξης πυρηνικών αντιδραστήρων σε θερμοκρασίες υψηλότερες των  $800^\circ\text{C}$ . Τέτοιοι αντιδραστήρες βρίσκονται συνήθως σε κινούμενα συστήματα, όπως είναι τα διαστημόπλοια και οι τεχνητοί δορυφόροι. Το δεύτερο σταθερό ισότοπο  ${}^6\text{Li}$ , κατά το βομβαρδισμό του με νετρόνια, παρέχει αέριο τρίτιο, το οποίο, μεταξύ άλλων, χρησιμοποιείται για την κατασκευή πυρηνικών όπλων. Το λίθιο, εξάλλου, αποτελεί, μαζί με το τρίτιο ( ${}^3\text{H}$ ), ένα από τα κύρια υλικά των πειραματικών θερμοπυρηνικών αντιδραστήρων σύντηξης τύπου Tokamak.

Οι κύριες βιομηχανικές εφαρμογές του λιθίου βρίσκονται στο χώρο της μεταλλουργίας. Χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των προσμείξεων από μέταλλα όπως ο σίδηρος, το νικέλιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και τα κράματα τους, επειδή έχει την ικανότητα να δεσμεύει μη μεταλλικά στοιχεία, όπως το οξυγόνο, το υδρογόνο, το άζωτο, ο άνθρακας, το θείο και τα αλογόνα.

Κράματα λιθίου με αλουμίνιο, χαλκό, μαγνήσιο, μαγγάνιο και κάδμιο χρησιμοποιούνται στην αεροναυτική και σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς είναι ανθεκτικά και ελαφρά. Το λεγόμενο «μέταλλο σιδηροτροχιάς» (γερμανικά *Bahnmetall*) είναι κράμα μολύβδου με 0,04% λίθιο, 0,7% ασβέστιο και 0,6% νάτριο. Είναι σκληρότερο από τον καθαρό μολύβδο και χρησιμοποιήθηκε για εξαρτήματα σιδηροδρόμων (κυρίως ρουλεμάν).

Το λίθιο χρησιμοποιείται ως υλικό ανόδου μπαταριών, λόγω του υψηλού ηλεκτροχημικού δυναμικού. Το μεταλλικό λίθιο, τέλος, αποτελεί πρώτη ύλη για την παρασκευή  $\text{LiH}$  και άλλων ενώσεών του.

#### Π-2.6.5 Ενώσεις του λιθίου και εφαρμογές τους

Το λίθιο χαρακτηρίζεται από αυξημένη χημική δραστηριότητα, καθώς το μονοσθενές ιόν  $\text{Li}^+$  ενώνεται με όλα σχεδόν τα ανόργανα και τα οργανικά ανιόντα. Έχει μικρότερη ιοντική ακτίνα από τα υπόλοιπα αλκάλια, επομένως δημιουργεί ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο. Τα άλατα που σχηματίζονται συχνά διαφέρουν σημαντικά ως προς τη διαλυτότητα από τις αντίστοιχες ενώσεις των άλλων αλκαλίων. Ορισμένες ενώσεις του είναι εύτηκτες και χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά ροής (fluxes), όπως το  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  και το  $\text{LiF}$ , ενώ άλλες ιδιαίτερα δύστηκτες και χαρακτηρίζονται ως *refractories*, όπως το ζirkονικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) και το σπινέλιο λιθίου-αλουμινίου ( $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ).

Οι σημαντικότερες από την άποψη των εφαρμογών ενώσεις του λιθίου είναι οι ακόλουθες:

- **Το υδρίδιο του λιθίου ( $\text{LiH}$ )** χρησιμοποιείται ως πηγή υδρογόνου για την πραγματοποίηση αναγωγών.
- **Το υδρίδιο λιθίου-αλουμινίου ( $\text{LiAlH}_4$ )** χρησιμοποιείται ως πηγή υδρογόνου για την πραγματοποίηση αναγωγών, σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες, οργανικών κυρίως ενώσεων, όπως η αναγωγή των αλδεϋδών, κετονών και εστέρων σε αλκοόλες, και ως καταλύτης αντιδράσεων πολυμερισμού.
- **Το υδροξείδιο του λιθίου ( $\text{LiOH}$ )** χρησιμοποιείται ως πρόσθετο λιπαντικών ελαίων, ως συστατικό του ηλεκτρολύτη αλκαλικών συσσωρευτών (μπαταριών) και ως μέσο απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα σε διαστημικά οχήματα.
- **Τα αλογονίδια του λιθίου ( $\text{LiF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$  και  $\text{LiI}$ ).** Το  $\text{LiF}$  χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό μεταλλικών επιφανειών και ως συστατικό τεχνητού σμάλτου και γυαλιού. Το  $\text{LiCl}$  χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεταλλικού λιθίου και άλλων ενώσεών του. Το  $\text{LiBr}$  χρησιμοποιείται ως συστατικό αλκαλικών συσσωρευτών, ως ξηραντικό μέσον, καθώς και στη φαρμακευτική ως υπνωτικό και καταπραϋντικό του νευρικού συστήματος. Το  $\text{LiCl}$  και το  $\text{LiBr}$  σχηματίζουν πυκνά υδατικά διαλύματα, τα οποία απορροφούν υγρασία σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και βρίσκουν εφαρμογή σε μεγάλα συστήματα κλιματισμού. Το  $\text{LiI}$  χρησιμοποιείται σε συστήματα κλιματισμού και ως καταλύτης σε οργανικές αντιδράσεις.
- **Το ανθρακικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )** περιγράφεται αναλυτικότερα παρακάτω.
- **Το θεικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )** χρησιμοποιείται στην κεραμική και τη φαρμακευτική.
- **Το οξείδιο του λιθίου ( $\text{Li}_2\text{O}$ ),** γνωστό και ως λιθία, είναι λευκό στερεό, ειδικού βάρους  $2\text{g/cm}^3$  και τήκεται στους  $1427^\circ\text{C}$ . Έχει έντονο βασικό χαρακτήρα. Χρησιμοποιείται στην υαλουργία και την κεραμική, για την παραγωγή υαλωδών επιστρώσεων (glazes). Έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, που συνήθως διατηρείται και στα κεραμικά ή γυαλιά που το περιέχουν. Για το λόγο αυτό, οι επιστρώσεις με υψηλή περιεκτικότητα σε λίθιο τείνουν να θρυμματίζονται. Επομένως η περιεκτικότητα των υαλωδών επιστρώσεων σε λίθιο δεν ξεπερνά συνήθως το 5%. Η προσθήκη μικρής ποσότητας λιθίου στη θερμική επεξεργασία (firing) του χαλαζία (quartz) εμποδίζει τη μετάβασή του από τη δομή α στη β κατά τη φάση της ψύξης. Η παρουσία λιθίας στο γυαλί επιταχύνει την αποϋαλοποίηση (devitrification), ενώ σε μικρότερες ποσότητες εξομαλύνει τις επιφάνειες.
- **Το υπεροξείδιο του λιθίου ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )** είναι λευκό κρυσταλλικό στερεό, ειδικού βάρους  $2,15\text{g/cm}^3$ . Όταν θερμαίνεται, διασπάται απελευθερώνοντας οξυγόνο. Παρασκευάζεται με επίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) σε  $\text{LiOH}$ . Βρίσκει εφαρμογή ως πηγή υδρογόνου.

- Το νιτρίδιο του λιθίου ( $Li_3N$ ) χρησιμοποιείται ως πηγή αζώτου και ως αναγωγικό μέσον σε χημικές αντιδράσεις.
- Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του λιθίου έχουν παραπλήσια δομή με τις οργανομαγνησιακές ενώσεις (αντιδραστήρια Grignard), και βρίσκουν ανάλογες εφαρμογές σε οργανικές συνθέσεις, όπως για την παραγωγή τεχνητών καουτσούκ (βουτυλο-λίθιο,  $C_4H_9Li$ ) και λιπαντικών (στεατικό λίθιο,  $C_{18}H_{35}O_2Li$ ).

#### Π-2.6.6 Φαρμακευτική χρήση του λιθίου

Τα άλατα του λιθίου, και συγκεκριμένα το ανθρακικό και το γλυκονικό (lithium gluconate,  $C_6H_{11}O_7Li$ ) χρησιμοποιούνται στην ψυχιατρική ως ρυθμιστές της ψυχικής διάθεσης. [202], [203] Ασκούν θεραπευτική δράση σε καταστάσεις μανιακής διέγερσης και προληπτική στις μανιοκαταθλιπτικές ψυχώσεις. Στις καταθλιπτικές (μελαγχολικές) καταστάσεις, το λίθιο αυξάνει την ευαισθησία στα αντικαταθλιπτικά, των οποίων μπορούν να ελαττωθούν οι δόσεις. Οι παρενέργειες των αλάτων του λιθίου είναι ασήμαντες (ναυτία, διάρροια, τρεμούλα) και υποχωρούν ύστερα από ένα χρονικό διάστημα θεραπείας. Η δηλητηρίαση όμως από λίθιο είναι βαριά, όπως περιγράφεται παραπάνω.

#### Π-2.6.7 Το ανθρακικό λίθιο ( $Li_2CO_3$ )

Το ανθρακικό λίθιο παρασκευάζεται με επίδραση θεικού οξέος σε μέταλλωμα λιθίου στους  $250^\circ C$  και διύλιση του προϊόντος, που δίνει διάλυμα θεικού λιθίου. Το ανθρακικό άλας παράγεται στη συνέχεια ως ίζημα με επίδραση διαλύματος ανθρακικού νατρίου. Μπορεί επίσης να δημιουργηθεί με διοχέτευση αέριου διοξειδίου του άνθρακα πάνω σε  $Li_2O$ . Έχει μορφή λευκής κονίας. Είναι ελαφρά διαλυτό στο νερό, όπου η διαλυτότητά του μειώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Είναι διαλυτό σε όξινα διαλύματα, αλλά αδιάλυτο στην αιθανόλη. Ορισμένες ιδιότητές του συνοψίζονται στον **πίνακα Π-2.9**.

Το ανθρακικό λίθιο χρησιμοποιείται σαν ενισχυτικό ροής (flux) κατά την παραγωγή αλουμινίου, γυαλιού και κεραμικών, για να βελτιώσει τη λαμπερότητα των υαλωδών επιστρώσεων (glazes) και να αυξήσει το εύρος θερμοκρασιών επεξεργασίας (firing range). Αξιοποιείται ως προσθετικό στη βιομηχανία τσιμέντων για να επιταχύνει τη διαδικασία πήξης, καθώς και στην κατασκευή δαπέδων. Χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή λιθίας και άλλων ενώσεων του λιθίου, όπως υλικών με πιεζοηλεκτρικές και ηλεκτροοπτικές ιδιότητες ( $LiNbO_3$ ,  $LiTaO_3$ ). Άλλες εφαρμογές του σχετίζονται με την κατασκευή μπαταριών ιόντων λιθίου και με την καταλυτική παραγωγή οργανικών ενώσεων. Τέλος, ανθρακικό λίθιο

φαρμακευτικής ποιότητας χρησιμοποιείται για τη θεραπεία της κατάθλιψης και της διπολικής διαταραχής (bipolar disorder).

**Πίνακας Π-2.9:** Ιδιότητες του ανθρακικού λιθίου.

<b>Μοριακός τύπος</b>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
<b>Μοριακό Βάρος</b>	73,89
<b>Μορφή</b>	Άοσμη λευκή κρυσταλλική κονία
<b>Κρυσταλλική δομή</b>	Μονοκλινής
<b>Αριθμός CAS</b>	[554-13-2]
<b>Πυκνότητα</b>	2,11 g/cm <sup>3</sup>
<b>Διαλυτότητα (στο νερό)</b>	1,33 g/100 ml στους 20°C
<b>Σημείο τήξης</b>	723°C
<b>Θερμοκρασία διάσπασης</b>	1310°C
<b>Ειδική θερμότητα</b>	98,32 J/mol·K
<b>Θερμότητα σχηματισμού</b>	-1214,1 kJ/mol
<b>Θερμότητα τήξης</b>	37,6 kJ/mol



**Σχήμα Π-2.13:** Άποψη της ερήμου Ατακάμα στη Χιλή. Τα επιφανειακά κοιτάσματα αλάτων αποτελούν μία από τις κυριότερες πηγές ανθρακικού λιθίου παγκοσμίως. [204]

Η εκτεταμένη χρήση του ανθρακικού λιθίου στην κεραμική και η υψηλή χημική δραστηριότητά του, που οδηγεί στη δυνατότητα σχηματισμού ποικιλίας ενώσεων (ιδιαίτερα σε περιβάλλον υψηλών θερμοκρασιών) καθιστά ενδιαφέρουσα τη μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του σε συνδυασμό με ένα ή περισσότερα από τα υπόλοιπα υλικά που μελετώνται.

#### Π-2.6.8 Εργαστηριακή πρώτη ύλη

Η κονία ανθρακικού λιθίου ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας MERCK (κωδικός προϊόντος 1.05680). Έχει καθαρότητα μεγαλύτερη του 99% και χαρακτηρίζεται ως κατάλληλη για χημική ανάλυση. Είναι δυνατόν να περιέχονται οι ακόλουθες προσμείξεις: ουσίες αδιάλυτες σε αραιό υδροχλωρικό οξύ (έως 0,01%),  $\text{Cl}^-$  (έως 0,002%),  $\text{NO}_3^+$  (έως 0,0005%), θειούχες ενώσεις (όπως  $\text{SO}_4^{2-}$ , έως 0,2%), βαρέα μέταλλα (όπως Pb, έως 0,001%), Ca (έως 0,005%), Fe (έως 0,001%), K (έως 0,005%), Mg (έως 0,001%) και Na (έως 0,002%). Το μέγεθος των κόκκων δεν καθορίζεται σαφώς, είναι αρκετά μικρό χωρίς να μπορεί να θεωρηθεί νανοπούδρα. Το χρώμα του υλικού είναι λευκό, και μάλιστα πιο έντονο από της τιτανίας. Η εξέταση με XRD έδειξε ότι το υλικό έχει την κρυσταλλική δομή του ζαμπουελίτη (zabuyelite).



## Κεφάλαιο Π-3: Μελέτη στερεών διηλεκτρικών με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

### Π-3.1 Γενικά

Τα υλικά που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο είναι κρυσταλλικά στερεά ιοντικής μορφής, και συγκεκριμένα ενώσεις μετάλλων, τόσο οξειδία (τιτανίου, αλουμινίου, σαμαρίου) όσο και ανθρακικά άλατα (ασβεστίου, λιθίου). Πρόκειται συνεπώς για διηλεκτρικά, όπου ο κύριος μηχανισμός πόλωσης στον όγκο του υλικού είναι ο ιοντικός. Επιπλέον, λόγω της κοκκώδους μορφής τους, στις χαμηλές συχνότητες παρουσιάζεται έντονα το φαινόμενο της πόλωσης των επιφανειών. Σκοπός της παρούσας έρευνας είναι να προσδιορίσει τις διηλεκτρικές ιδιότητες (μιγαδική επιτρεπτότητα, ισοδύναμα σχετική διηλεκτρική σταθερά και εφαπτομένη απωλειών) των υλικών αυτών σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων (από 20 Hz έως 1 MHz, δηλαδή σχεδόν 5 τάξεις μεγέθους) και να διερευνήσει την εξάρτησή τους από τις περιβαλλοντικές επιρροές.

Οι διηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιούνται τοποθετώντας το προς μελέτη δείγμα μεταξύ των πλακών ενός πυκνωτή. Για το λόγο αυτό το δείγμα πρέπει να είναι στερεό, με σαφώς καθορισμένο σχήμα και επίπεδες επιφάνειες. Για τα περισσότερα υλικά, αυτή η απαίτηση ικανοποιείται μορφοποιώντας τις κονίες σε συμπαγή δισκία καθορισμένης διαμέτρου με τη βοήθεια μηχανικής πίεσης. Τα δισκία αυτά μπορούν να υφίστανται στη συνέχεια θερμική κατεργασία με στόχο τη μετατροπή σε κεραμικό. Ειδικά για τον ασβεστίτη, χρησιμοποιήθηκαν δύο ακόμη κατηγορίες δειγμάτων: το στερεό μάρμαρο, που αποτέλεσε την πρώτη ύλη για την παρασκευή της κονίας, και η κονία χωρίς μηχανική συμπίεση, που αντιμετωπίστηκε ως ρευστό.

Ο όρος περιβαλλοντικές επιρροές είναι αρκετά ευρύς και σε αυτόν περιλαμβάνονται μεταξύ άλλων τα ακόλουθα :

- Η *σύσταση και μορφολογία* του υλικού. Σε ένα συμπαγές υλικό, οι ιδιότητές του παρατηρούνται κατά κύριο λόγο στον όγκο του. Όταν όμως έχει τη μορφή κονίας, οι επιμέρους κόκκοι αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σε μεγάλο βαθμό. Η κατανομή μεγέθους των κόκκων και ο βαθμός συμπίεσής τους είναι οι κύριοι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη όταν αυτοί αποτελούνται από το ίδιο υλικό. Επιπλέον, όταν κάθε κόκκος περιβάλλεται και από κόκκους διαφορετικής χημικής σύστασης, οι ιδιότητες του μείγματος επηρεάζονται όχι μόνο από τις ιδιότητες κάθε υλικού ξεχωριστά, αλλά και από τον τρόπο αλληλεπίδρασης μεταξύ τους.

- Οι *συνθήκες* που επικρατούν κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Ένα διηλεκτρικό υλικό χρησιμοποιείται σε ευρύ φάσμα συνθηκών, που εξαρτάται από την εφαρμογή, και οι τιμές των ιδιοτήτων του επηρεάζονται από τις συνθήκες αυτές. Οι συνθήκες που λαμβάνονται υπόψη εδώ είναι η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος χώρου. Η θερμοκρασία του χώρου (άρα και του υλικού) καθορίζει την εσωτερική του ενέργεια και την κατανομή των στοιχειωδών σωματιδίων του στις διάφορες ενεργειακές καταστάσεις, επομένως και το βαθμό πόλωσης από ηλεκτρικό πεδίο. Από την άλλη, ο βαθμός σχετικής υγρασίας επηρεάζει την απορρόφηση νερού από το διηλεκτρικό, πράγμα σημαντικό τόσο σε μικροσκοπικό επίπεδο (τα μόρια του νερού είναι ισχυρά δίπολα) όσο και σε μακροσκοπικό (εμφάνιση ρευμάτων διαρροής).

- Η *θερμική κατεργασία*. Τα μελετούμενα υλικά υποβάλλονται σε υψηλές θερμοκρασίες (της τάξης των 500-1100°C) και ενώ το διάστημα θέρμανσης δεν ξεπερνά τις λίγες ώρες, οι επιδράσεις που υφίστανται τα υλικά είναι μόνιμες. Συγκεκριμένα, οι παρατηρούμενες μεταβολές μπορούν να διακριθούν σε μακροσκοπικές (μεταβολή μεγέθους δείγματος, αλλαγή χρώματος), μικροσκοπικές (αλλαγή μεγέθους κόκκων, σχηματισμός κεραμικού), κρυσταλλικές (αλλαγή κρυσταλλικής δομής) και χημικές (διάσπαση ανθρακικών αλάτων, σχηματισμός σύνθετων οξειδίων). Οι μεταβολές αυτές επηρεάζουν την τιμή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων με ποικιλία τρόπων. Οι κύριοι παράγοντες που διερευνώνται είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος της θέρμανσης, που έχουν διαφορετική επίδραση σε κάθε υλικό ή μείγμα.

## Π-3.2 Παραγωγή, προετοιμασία και θερμική κατεργασία δειγμάτων

### Π-3.2.1 Πρώτες ύλες – ανάμειξη

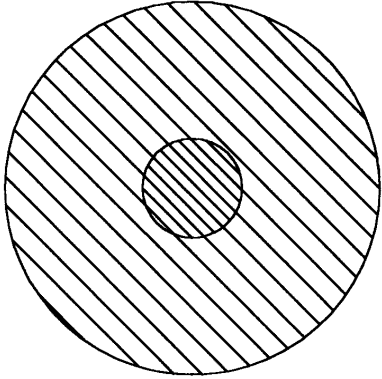
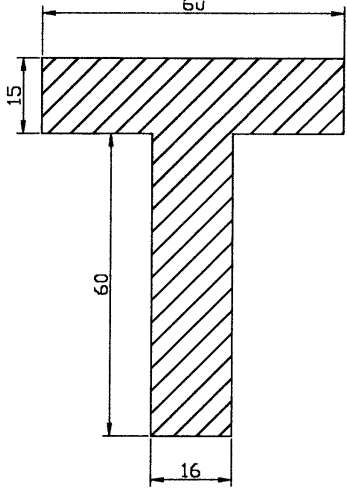
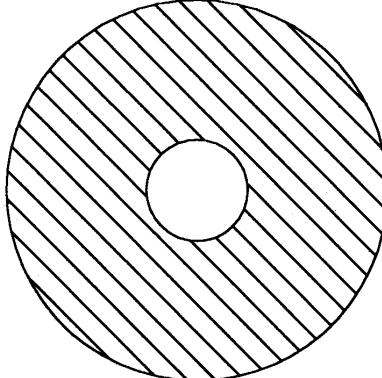
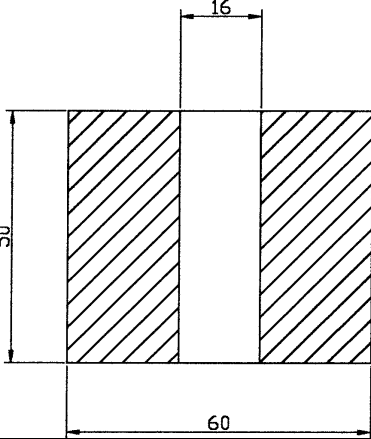
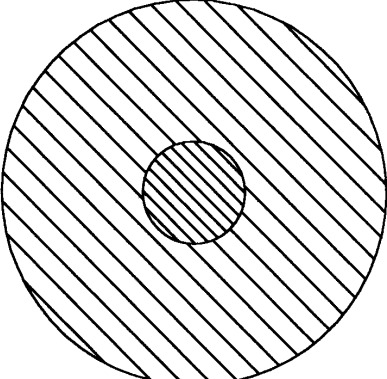
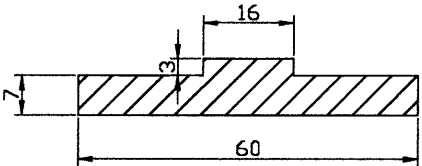
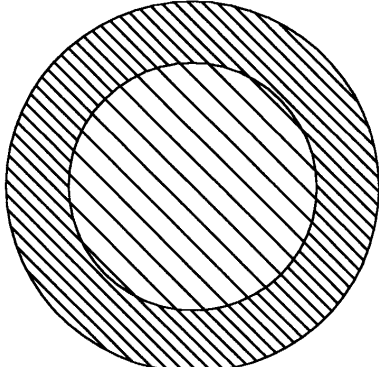
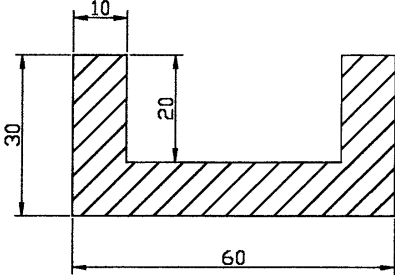
Πρόκειται για τις κονίες των υλικών που περιγράφονται αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο. Συνοπτικά χρησιμοποιήθηκαν δύο κονίες ασβεστίτη διαφορετικού μεγέθους κόκκων (χονδρή - A και λεπτή - B), δύο τύποι κονιάς αλουμίνιας (χονδρή και νανοπούδρα) και από ένας τύπος κονιάς για την τιτανία, τη σαμαρία και το ανθρακικό λίθιο. Ειδικά για τον ασβεστίτη υπενθυμίζεται και η ύπαρξη των δειγμάτων στερεού μαρμάρου, που μελετώνται συγκριτικά ως προς τις κονίες.

Οι παραπάνω κονίες αναμείχθηκαν μεταξύ τους με δύο διαφορετικούς τρόπους για την παρασκευή μειγμάτων με ποικίλη σύσταση. Στον πρώτο τρόπο (υγρή ανάμειξη) τα δύο συστατικά διαλύονται σε κρυσταλλωτήριο που περιέχει καθαρή ακετόνη ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ), ακολουθεί ανάδευση του διαλύματος και φυσική ξήρανση σε απαγωγό αερίων για τουλάχιστον 24 h. Στη συνέχεια το ομογενές μείγμα αλέθεται σε μαρμάρινο γουδί για να διαλυθούν τα συσσωματώματα των κόκκων. Ο δεύτερος τρόπος (ξηρή ανάμειξη) γίνεται με τοποθέτηση των δύο κονιών στο ίδιο δοχείο και απλή μηχανική ανάδευση με σπαθίδα για ομογενοποίηση του μείγματος. Και στις δύο περιπτώσεις προηγείται η ζύγιση της επιθυμητής ποσότητας από κάθε υλικό, χρησιμοποιώντας ζυγό τύπου Ohaus Galaxy 110 ακριβείας 0,0001 g.

Η υγρή ανάμειξη οδηγεί θεωρητικά σε καλύτερη ομογενοποίηση, όμως η παρουσία υπολειμμάτων οργανικού διαλύτη (αν και μόριο μέτριας πολικότητας) είναι δυνατό να συνεισφέρει στην διεπιφανειακή πόλωση μεταβάλλοντας τις ενεργειακές στάθμες επιφανείας των κρυστάλλων. Για το λόγο αυτό, και δεδομένου ότι στην πράξη δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά ομοιογένειας, για τα μείγματα που κατασκευάστηκαν σε μεταγενέστερο στάδιο προτιμήθηκε η μέθοδος της ξηρής ανάμειξης.



**Σχήμα Π-3.1:** Καλούπι από ανοξείδωτο χάλυβα. Από αριστερά προς τα δεξιά: έμβολο, μήτρα, βάση και βοηθητικό στοιχείο αποδέσμευσης δείγματος.

Τμήμα	Κάτοψη	Πλάγια όψη
Έμβολο		
Μήτρα		
Βάση		
Βοηθητικό στοιχείο για την αποδέσμευση		

**Σχήμα Π-3.2:** Μηχανολογικό σχέδιο των τμημάτων του καλουπιού. Οι διαστάσεις είναι σε mm.



**Σχήμα Π-3.3:** Γενική άποψη της υδραυλικής πρέσας ελαίου.

### Π-3.2.2 Κατασκευή κυλινδρικών δισκίων

Με τη βοήθεια του καλουπιού του **σχήματος Π-3.1** και της υδραυλικής πρέσας του **σχήματος Π-3.2** συμπίεστηκαν μικρές ποσότητες (0,7-2 g) από το κάθε είδος κονιάς, ώστε να μορφοποιηθούν κυλινδρικά δισκία διαμέτρου 16 mm (όσο η διάμετρος του καλουπιού). Το πάχος του δισκίου κυμαινόταν στο διάστημα 1,2 έως 3 mm περίπου, ανάλογα με το είδος της κονιάς, την ακριβή τιμή της μάζας και το βαθμό συμπίεσης.

Η ένδειξη πίεσης στο έλαιο της πρέσας ήταν από 20 έως 200 bar, ανάλογα με την επιθυμητή συμπίεση. Στην πράξη όμως, αυτή η πίεση εκφράζεται ως δύναμη στο έμβολο της πρέσας ( $F = P_{oil} \cdot A_p$ , όπου  $P_{oil}$  η πίεση του ελαίου και  $A_p$  το εμβαδό του εμβόλου), το οποίο πιέζει το έμβολο του καλουπιού. Τελικά η ασκούμενη δύναμη μεταφέρεται στην κονία ( $F = P_x \cdot A_x$ , όπου  $P_x$  η πίεση στην κονία και  $A_x$  το εμβαδό της επιφάνειας του δισκίου). Επειδή το εμβαδόν του εμβόλου της πρέσας είναι μεγαλύτερο από το εμβαδόν του καλουπιού (διάμετρος  $D_p = 35$  mm έναντι  $D_x = 16$  mm), η πίεση μεταφέρεται στην κονία αυξημένη κατά το λόγο των εμβαδών σε σχέση με την πίεση του ελαίου. Συγκεκριμένα ισχύει:

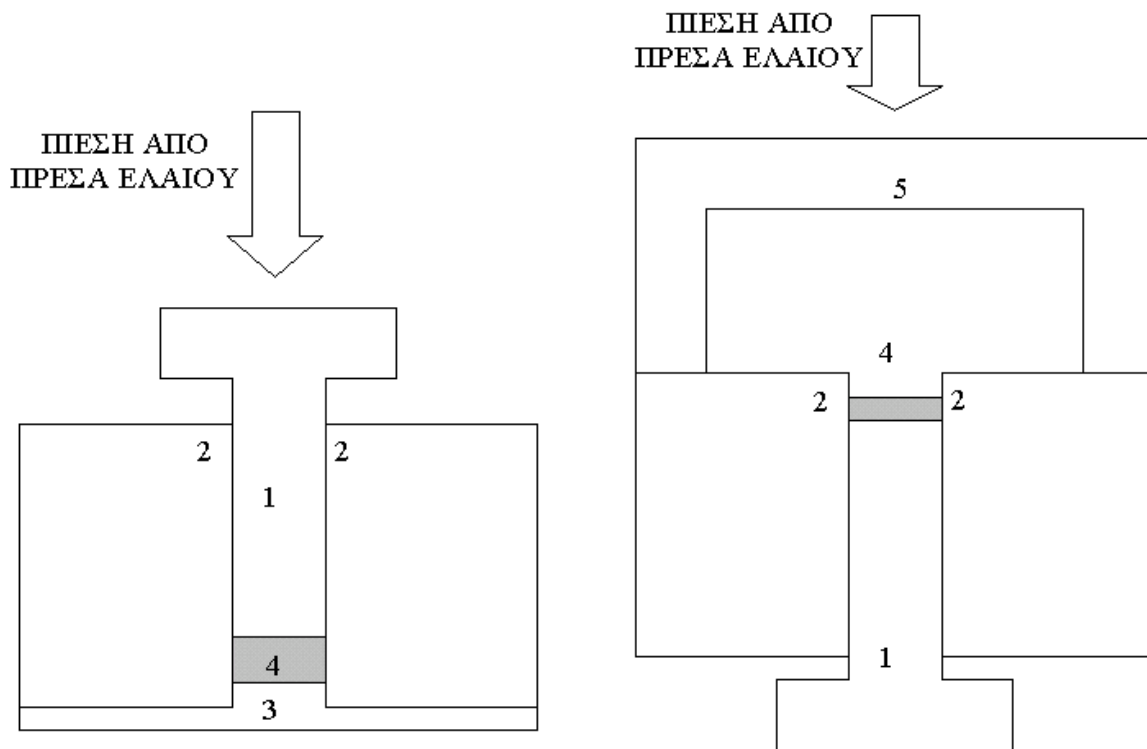
$$P_{oil} \cdot A_p = F = P_x \cdot A_x \Rightarrow$$
$$P_x = P_{oil} \cdot \frac{A_p}{A_x} = P_{oil} \cdot \left(\frac{D_p}{D_x}\right)^2 = P_{oil} \cdot \left(\frac{35}{16}\right)^2 = 4,785 \cdot P_{oil}$$

Επομένως η πίεση που δέχεται η κονία για πίεση ελαίου  $P_{oil} = 40$  bar είναι  $P_x = 191,4$  bar, ενώ για  $P_{oil} = 200$  bar είναι  $P_x = 957$  bar.

Η διαδικασία κατασκευής του δισκίου είναι η εξής: η επιθυμητή ποσότητα κονιάς ζυγίζεται και εισάγεται στο καλούπι, το οποίο τοποθετείται κάτω από το έμβολο της πρέσας και υποβάλλεται σε μηχανική πίεση για 20 min. Το δισκίο πλέον έχει σχηματιστεί, αλλά βρίσκεται εγκλωβισμένο στο εσωτερικό της μήτρας. Κατόπιν, η συνδεσμολογία του καλουπιού τροποποιείται κατάλληλα (βλέπε **σχήμα Π-3.4-β**) και εισάγεται ξανά στην πρέσα. Το έμβολο της πρέσας πιέζει το βοηθητικό στοιχείο, που ωθεί αργά και ομαλά τη μήτρα προς τα κάτω, ενώ το δισκίο παραμένει σταθερό πάνω στο έμβολο του καλουπιού. Με τον τρόπο αυτό, και υπό την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχουν εσωτερικές ρωγμές και τάσεις, το δισκίο αποδεσμεύεται από τη μήτρα και είναι έτοιμο για διηλεκτρικό χαρακτηρισμό.

Η συχνή χρήση του καλουπιού και τα διαφορετικά υλικά που χρησιμοποιούνται μπορούν να προκαλέσουν φθορές στα σημεία έρχονται σε επαφή με το υλικό κατά τη διάρκεια της συμπίεσης (βάση, έμβολο, μήτρα). Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η συχνή λείανση των επιφανειών με τρίψιμο σε λεπτό γυαλόχαρτο, χρησιμοποιώντας νερό ως λιπαντικό. Επιπλέον,

μεταξύ δύο διαδοχικών χρήσεων το καλούπι και όλα τα υπόλοιπα σκεύη (λαβίδες, σπαθίδες, δοχεία ζύγισης) καθαρίζονται με βιομηχανική ακετόνη ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα από το προηγούμενο δισκίο ή άλλα σώματα που μπορεί να είχαν επικαθίσει στις επιφάνειές του.



(α)



(β)

**Σχήμα Π-3.4:** Οι δύο τρόποι τοποθέτησης του καλουπιού στην πρέσα, (α) για τη συμπίεση της κονίας και (β) την εξαγωγή του παραγόμενου δισκίου.

Υπόμνημα: (1) Έμβολο, (2) Μήτρα, (3) Βάση, (4) Κονία, (5) Βοηθητικό στοιχείο αποδέσμευσης δείγματος.

Στην πράξη, κάθε υλικό ή μείγμα παρουσίασε τις δικές του ιδιαιτερότητες όσον αφορά την κατασκευή. Για το λόγο αυτό, παράμετροι όπως η μάζα του δισκίου, η πίεση και ο χρόνος εφαρμογής της επιλέχθηκαν κάθε φορά ώστε να δίνουν ικανοποιητικά δείγματα. Ο πίνακας Π-3.1 παρουσιάζει τους τύπους δισκίων που παρασκευάστηκαν από τα διάφορα είδη κονιάς και τις παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή τους.

**Πίνακας Π-3.1:** Οι διάφοροι τύποι δισκίων που κατασκευάστηκαν και το εύρος θερμοκρασιών κατεργασίας τους.

A/A	Σύσταση	Αναλογίες μάζας	Μάζα (g)	Πίεση ελαίου (bar)	Θερμοκρασία κατεργασίας (°C)
1	CaCO <sub>3</sub> A		1,0-2,0	100-200	όχι
2	CaCO <sub>3</sub> B		1,0-2,0	100-200	όχι
3	TiO <sub>2</sub>		0,7	40-88	850-1150, 2-3h
4	TiO <sub>2</sub> -CaCO <sub>3</sub> B	50:50, 70:30	0,7	20-30	700-1100, 2h
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> np	50:50, 60:40, 70:30	0,7	100	500-1150, 2-3h
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> np		1,0	100	700-1150, 2-3h
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	50:50	0,7	100	900-1100, 2h
8	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		0,7	80	600-700, 3h
9	TiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99:1, 95:5, 90:10, 70:30, 50:50	0,7	80	600-1100, 3h
10	TiO <sub>2</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99:1, 98:2, 95:5, 90:10, 70:30, 50:50	0,7	80-88	600-950, 3h
11	TiO <sub>2</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	98:1:1, 96:2:2, 85:10:5, 85:5:10, 70:20:10, 70:10:20, 50:20:30	0,7	80-88	600-1100, 3h

### Π-3.2.3 Θερμική κατεργασία

Για τη θερμική κατεργασία των δισκίων χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος Nadertherm R 60/750/12 με ελεγκτή B170 (MB1). [205], [206] Είναι σωληνωτός (tube furnace) και προσφέρει θέρμανση μίας ζώνης. Η διάμετρος του σωλήνα είναι 60 mm, η ζώνη θέρμανσης έχει μήκος 75 cm και η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να αναπτυχθεί είναι 1200°C. Μέσω του ελεγκτή (controller) ο χρήστης μπορεί να ορίσει τη μέγιστη επιθυμητή θερμοκρασία, το χρόνο ανόδου, το χρόνο παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία και τη χρονοκαθυστέρηση εκκίνησης της διαδικασίας.

Η αύξηση της θερμοκρασίας στο φούρνο γίνεται γραμμικά. Μετά το τέλος του χρόνου παραμονής η τροφοδοσία σβήνει. Επομένως η πτώση της θερμοκρασίας γίνεται με φυσική απαγωγή και έχει προσεγγιστικά εκθετική μορφή. Ενδεικτικά, για χρόνο ανόδου 3 h, μέγιστη θερμοκρασία 1050°C και χρόνο παραμονής σε αυτή 1 h, η καμπύλη ανόδου που μετρήθηκε πειραματικά έχει τη μορφή του **σχήματος Π-3.6**.

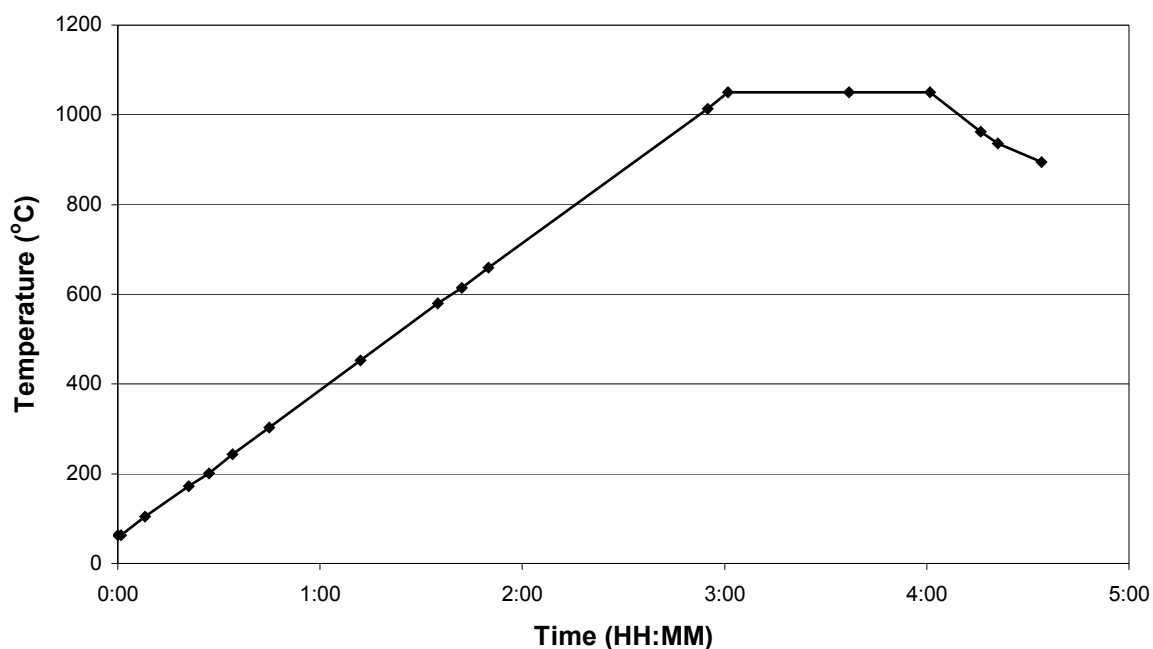
Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με τη χρήση θερμοζεύγους PtRh-PT, το οποίο βρίσκεται στη μέση του σωλήνα. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, ακόμα και όταν τα άκρα είναι κλειστά, η θερμοκρασία δεν είναι ίση με την καθορισμένη τιμή σε όλο το μήκος του



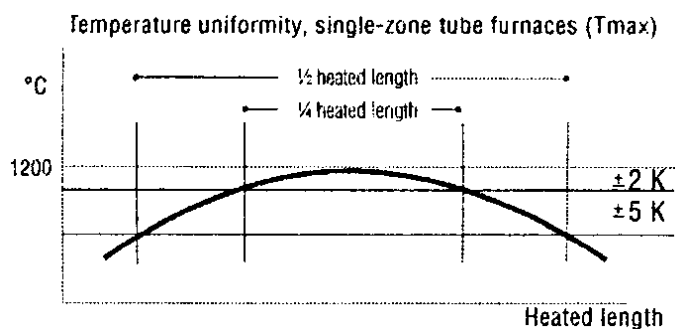
σωλήνα, όπως φαίνεται στο **σχήμα Π-3.7** που δίνεται από τον κατασκευαστή. Είναι όμως με καλή προσέγγιση ( $5^{\circ}\text{C}$ ) ίση σε όλη την κεντρική περιοχή, σε συνολικό μήκος ίσο με το ήμισυ του μήκους του σωλήνα.



**Σχήμα Π-3.5:** Ο φούρνος Nabertherm R 60/750/12.



**Σχήμα Π-3.6:** Πειραματική καμπύλη της χρονικής μεταβολής της θερμοκρασίας στο φούρνο. Φαίνεται καθαρά ότι η αύξηση είναι γραμμική, ενώ η πτώση γίνεται με φυσικό τρόπο.



**Σχήμα Π-3.7:** Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά μήκος της ζώνης θέρμανσης. [205]

Για το λόγο αυτό τα δοκίμια τοποθετούνται στη μέση του σωλήνα, του οποίου τα άκρα παραμένουν κλειστά κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Τα δισκία εισάγονται στο φούρνο μέσα σε σκαφίδια κατασκευασμένα από αλουμίνια χωρίς εφυσωμένη επιφάνεια, ώστε να αντέχουν στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται. Η χρήση τους είναι απαραίτητη ώστε τα δισκία να μεταφέρονται εντός και εκτός του σωλήνα θέρμανσης με ακρίβεια, ευκολία και με μειωμένες πιθανότητες θραύσης.



**Σχήμα Π-3.8:** Πυρίμαχο σκαφίδι και δισκία προς θερμική κατεργασία.

Τα δισκία των διαφόρων τύπων που κατασκευάστηκαν θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 500°C έως 1150°C. Για κάθε υλικό ή μείγμα επιλέχθηκε διαφορετικό εύρος θερμοκρασιών (**πίνακας Π-3.1**), ανάλογα με το είδος και το βαθμό των παρατηρούμενων επιδράσεων, που παρουσιάζονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο Π-6. Ο χρόνος παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία ήταν 2 ή 3 h, ανάλογα με τον επιθυμητό βαθμό κατεργασίας. Ο ρυθμός ανόδου είναι εύκολο να καθοριστεί λόγω της γραμμικής αύξησης της θερμοκρασίας στο φούρνο. Στην πράξη, ήταν επιθυμητό να διατηρείται σταθερός ρυθμός ανόδου για όλα τα δοκίμια. Επιλέχθηκε να είναι τέτοιος ώστε η μετάβαση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C) στους 850°C να γίνεται σε 3 h, οπότε ο ρυθμός είναι 276,67°C/h. Έτσι ορίζοντας το ρυθμό ανόδου και γνωρίζοντας την αρχική θερμοκρασία προσδιορίζεται και ο χρόνος ανόδου. Σε κάθε περίπτωση, η υγρασία που τυχόν υπάρχει στα δείγματα απομακρύνεται στα πρώτα στάδια της θερμικής κατεργασίας (100-150°C) και επομένως δεν προηγήθηκε κάποια ειδική διαδικασία αφύγρανσης (π.χ. εισαγωγή σε σύστημα κενού ή θέρμανση σε χαμηλή θερμοκρασία).

### Π-3.3 Όργανα και διατάξεις διηλεκτρικών μετρήσεων

Για τη διεξαγωγή των διηλεκτρικών μετρήσεων χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο μια γέφυρα μέτρησης LCR τύπου 4284A της εταιρείας Hewlett Packard (Agilent), στην οποία συνδέεται κατά περίπτωση ένα από τα κελιά μετρήσεων 16451B (επίπεδων στερεών) ή 16452A (ρευστών). Ο έλεγχος της διάταξης γίνεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή, μέσω της κάρτας επικοινωνίας HP-IB και με τη βοήθεια ειδικά σχεδιασμένου λογισμικού σε γλώσσα C.

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε ακόμη ένα σύστημα δημιουργίας κενού δύο αντλιών για την ξήρανση των δοκιμίων, ένας θάλαμος ελεγχόμενης θερμοκρασίας τύπου Weiss KWP64 για τη δημιουργία θερμοκρασιακού περιβάλλοντος και μια διάταξη που σχεδιάστηκε και υλοποιήθηκε εργαστηριακά για τη δημιουργία συνθηκών ελεγχόμενης υγρασίας. Ακολούθως περιγράφεται σύντομα η μορφή και λειτουργία των παραπάνω οργάνων και διατάξεων.

#### Π-3.3.1 Γέφυρα μέτρησης LCR (HP 4284A)



Σχήμα Π-3.9: Η γέφυρα LCR (1) και ο ΗΥ (2) για τον έλεγχό της.

Η γέφυρα μέτρησης LCR χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σύνθετης αντίστασης, ισοδύναμης της χωρητικότητας και της αγωγιμότητας των δειγμάτων, ώστε να υπολογιστεί κατόπιν η μιγαδική τους επιτρεπτότητα. Το όργανο HP 4284A αποτελεί μια υλοποίηση της αυτομάτως ισορροπούμενης γέφυρας, η δομή και λειτουργία της οποίας περιγράφεται στην παράγραφο II-1.5.2. Είναι κατάλληλη, εκτός από εργαστηριακή-ερευνητική χρήση, για τον έλεγχο των εισερχόμενων εξαρτημάτων σε μια γραμμή παραγωγής και τον έλεγχο ποιότητας παραγωγής. Το HP 4284A χρησιμοποιείται για να μετρήσει τις παραμέτρους ισοδύναμου κυκλώματος LCR, υλικών και διατάξεων ημιαγωγών σε ένα ευρύ φάσμα μεταβλητών συχνοτήτων (από 20 Hz έως 1 MHz) με πειραματικά σήματα 5 mV ως 40 V rms (Option 01).

Το HP 4284A παρέχει μετρήσεις χωρητικότητας-εφαπτομένης απωλειών (C-D) με βασική ακρίβεια 0,05% στη χωρητικότητα και 0,0005% στην εφαπτομένη απωλειών και ανάλυση 6 δεκαδικών ψηφίων σε όλες τις συχνότητες δοκιμής (η διακριτική ικανότητα για την εφαπτομένη απωλειών είναι 0,000001). [123]

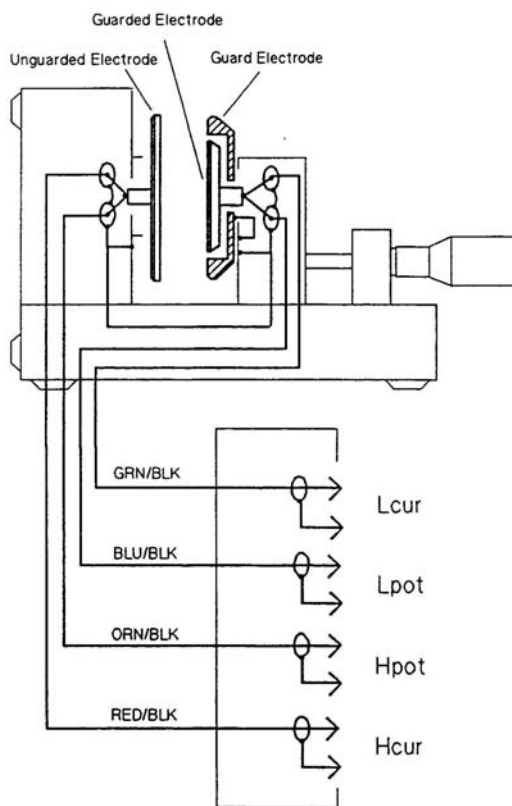
Η κάρτα HP-IB είναι μια κάρτα διασύνδεσης με ηλεκτρονικό υπολογιστή και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εγκατάσταση ενός αυτόματου συστήματος δοκιμής για το διηλεκτρικό χαρακτηρισμό υλικών με χειρισμό αποκλειστικά μέσω του υπολογιστή.

### II-3.3.2 Κελί διηλεκτρικών μετρήσεων στερεών (HP 16451B)

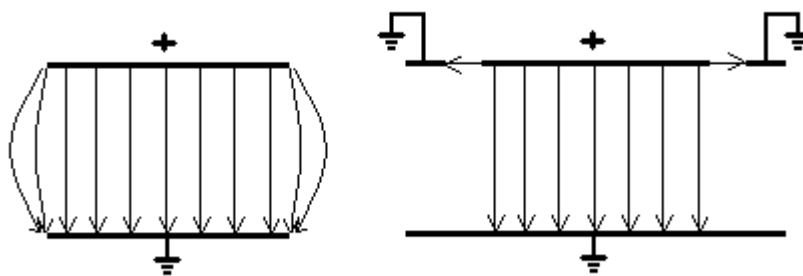
Το κελί αυτό είναι ένας πυκνωτής παραλλήλων πλακών, ο οποίος χρησιμοποιείται για διηλεκτρικό χαρακτηρισμό επίπεδων στερεών δειγμάτων, όπως τα δισκία και το στερεό μάρμαρο. Το HP 16451B συνδέεται με μια γέφυρα LCR και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συχνότητες μέχρι 15 MHz. [207] Είναι εξοπλισμένο με ένα τετραπολικό ομοαξονικό καλώδιο (**σχήμα II-3.10**) που αντισταθμίζει τις θερμοκρασιακές μεταβολές στα άκρα του για θερμοκρασίες μεταξύ 0°C και 55°C και ένα μικρόμετρο (βερνιέρο) που μετρά την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το καλώδιο συνδέεται απευθείας στον τετραπολικό ακροδέκτη της γέφυρας LCR και ακολουθεί τη συνδεσμολογία 4TP. Το όργανο συνοδεύεται από ηλεκτρόδια τεσσάρων τύπων: ηλεκτρόδια με μεγάλη πλάκα (τύπου A), με μικρή πλάκα (τύπου B) και δύο ηλεκτρόδια για δείγματα με εξαχνωμένο λεπτό μεταλλικό επίστρωμα (τύπου C, D).

Σε όλους τους τύπους ηλεκτροδίων, το κάτω ηλεκτρόδιο (που ονομάζεται μη προστατευμένο – unguarded) συνδέεται με την εικονική γείωση μέσω του ακροδέκτη  $L_p$ , ενώ το πάνω ηλεκτρόδιο (προστατευμένο – guarded) περιβάλλεται από έναν εξωτερικό γειωμένο δακτύλιο (προστατευτικό ηλεκτρόδιο – guard). Αυτό αποσκοπεί στην ομογένεια του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ των πλακών, καθώς οι δυναμικές γραμμές που ξεκινούν από την περιφέρεια του

προστατευμένου ηλεκτροδίου οδηγούνται στο γειωμένο δακτύλιο και δεν καταλήγουν στο κάτω ηλεκτρόδιο μέσω καμπύλης διαδρομής, όπως φαίνεται στο **σχήμα Π-3.11**.



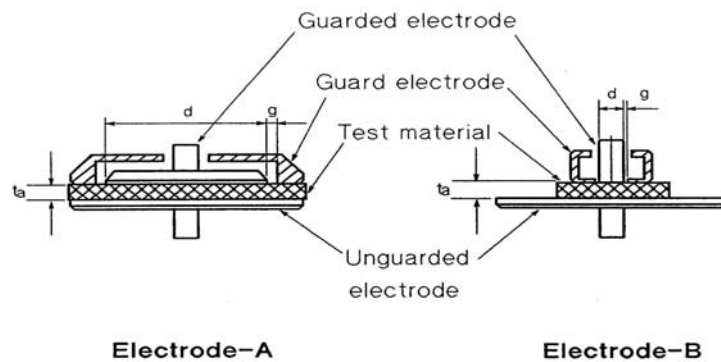
**Σχήμα Π-3.10:** Διάγραμμα που δείχνει τον τρόπο σύνδεσης των ακροδεκτών του τετραπολικού καλωδίου με τα ηλεκτρόδια του κελιού στερεών. [207]



**Σχήμα Π-3.11:** Το ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων χωρίς (αριστερά) και με την παρουσία (δεξιά) προστατευτικού δακτυλίου.

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα ηλεκτρόδια τύπου Α (**σχήμα Π-3.12**), που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από τα δισκία (38 mm έναντι 16 mm). Για το λόγο αυτό η μετρούμενη επιτρεπτότητα ήταν απαραίτητο να διορθωθεί με βάση το εμβαδό των δισκίων, όπως περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο (Π-3.5). Σημειώνεται ότι απορρίφθηκε η χρήση των ηλεκτροδίων τύπου Β, που έχουν μικρότερο εμβαδό από τα δισκία, διότι τα ηλεκτρόδια αυτά εισήγαγαν μεγάλο θόρυβο στις μετρήσεις της περιοχής χαμηλών συχνοτήτων. Η πιθανότερη

εξήγηση είναι ότι όταν ο γειωμένος δακτύλιος της άνω πλάκας έρχεται σε επαφή με το δισκίο, εισέρχονται κόκκοι από την κονία του υλικού στο διάκενο μεταξύ του ηλεκτροδίου και του δακτυλίου. Η επίδραση της χωρητικότητας και αγωγιμότητας αυτών των κόκκων, των οποίων ο αριθμός και η θέση είναι τυχαία, έχει ως αποτέλεσμα τη λήψη λανθασμένων μετρήσεων για τη μιγαδική επιτρεπτότητα.



**Σχήμα Π-3.12:** Τα δύο είδη ηλεκτροδίων του κελιού μετρήσεων στερεών. [207]

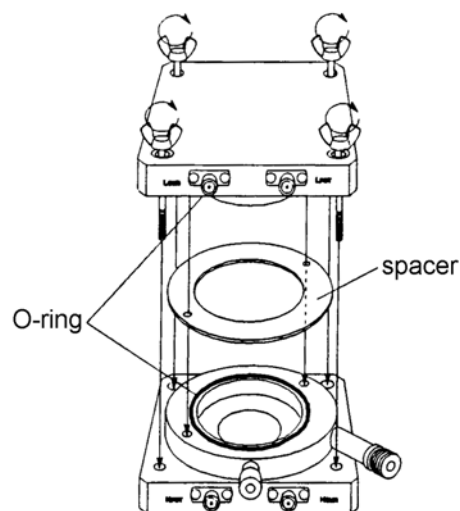
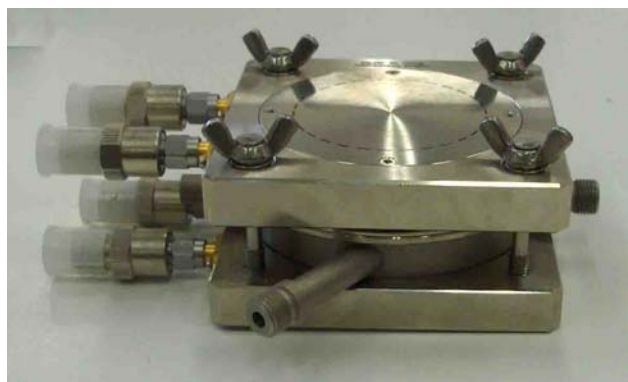


**Σχήμα Π-3.13:** Το κελί μετρήσεων στερεών και δεξιά του το όργανο μέτρησης θερμοκρασίας και υγρασίας του χώρου. Διακρίνεται το λευκό δισκίο μεταξύ των μεταλλικών πλακών.

### Π-3.3.3 Κελί διηλεκτρικών μετρήσεων ρευστών (Agilent 16452A)

Η διάταξη αυτή λειτουργεί όπως και η προηγούμενη, είναι δηλαδή κατά βάση ένας πυκνωτής παραλλήλων πλακών. Η κατασκευή του όμως είναι κατάλληλη για τοποθέτηση ρευστών διηλεκτρικών στο εσωτερικό του. [208] Μεταβάλλοντας το διάκενο μεταξύ των πλακών, είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός μεγαλύτερης ή μικρότερης ποσότητας ρευστού. Ανάλογα με τη γέφυρα LCR με την οποία συνδέεται, η διάταξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για

τον προσδιορισμό των διηλεκτρικών ιδιοτήτων σε συχνότητες έως και 30 MHz. Η σύνδεση με τη γέφυρα HP-4284A γίνεται με παρόμοιο τρόπο όπως στο κελί στερεών, χρησιμοποιώντας τα ηλεκτρόδια τύπου Agilent 16048A. [209] Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η μέτρηση της διηλεκτρικής σταθεράς με ακρίβεια 0,3% στο 1 MHz.



**Σχήμα Π-3.14:** Το κελί των ρευστών όπως φαίνεται εξωτερικά (αριστερά) και ο τρόπος συναρμολόγησής του (δεξιά). [208]

Η διάταξη αυτή είναι κατάλληλη για μέτρηση στερεών διηλεκτρικών με μορφή κόνιας, η οποία έχει ιδιότητες που προσομοιάζουν σε ρευστό. Χρησιμοποιήθηκε λοιπόν για διηλεκτρικές μετρήσεις των δύο τύπων κόνιας ασβεστίτη, προκειμένου να συγκριθούν με τις μετρήσεις στα αντίστοιχα δισκία που προέκυψαν από υδραυλική συμπίεση.

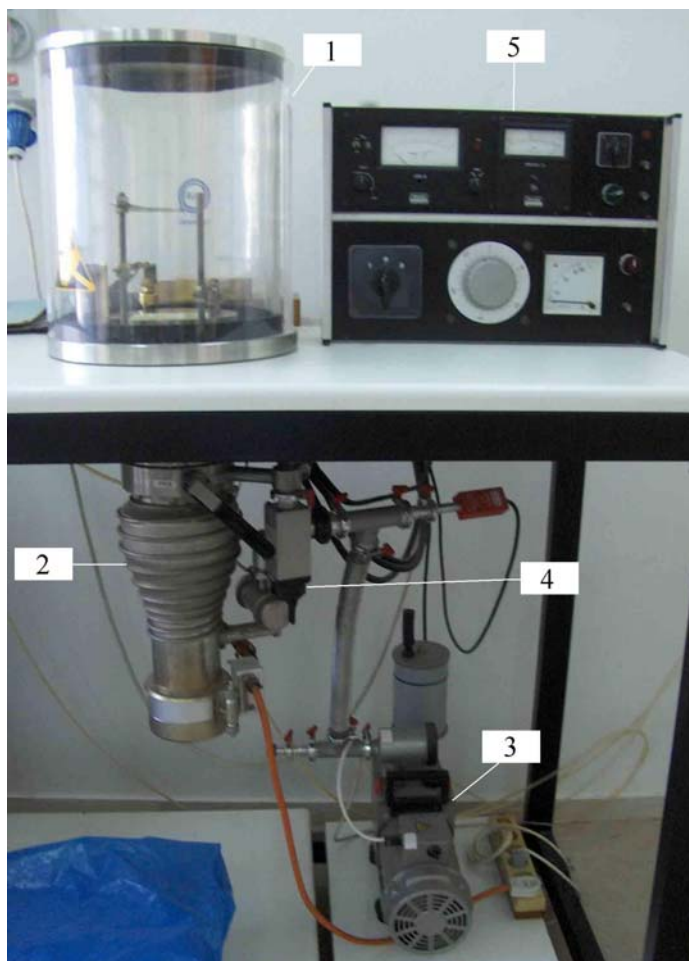
#### Π-3.3.4 Το σύστημα κενού

Πριν από τις διηλεκτρικές μετρήσεις μεταβαλλόμενης υγρασίας, τα πειραματικά δείγματα τοποθετούνται σε περιβάλλον κενού για να αφυγραθούν. Το σύστημα κενού (που φαίνεται στο **σχήμα Π-3.15**) αποτελείται από δύο αντλίες κενού, που συνδέονται σε ένα θάλαμο. Η πρώτη είναι τύπου διάχυσης, ενώ η δεύτερη είναι διβάθμια περιστροφική αντλία και χρησιμεύει για την υποστήριξη της πρώτης. Η σύνδεση μεταξύ τους γίνεται με σωληνώσεις και βαλβίδες. Δύο αισθητήρες μέτρησης πίεσης (gauges) συνδέονται σε διαφορετικά σημεία του συστήματος. Υπάρχει όμως η δυνατότητα το σύστημα να λειτουργήσει χρησιμοποιώντας μόνο την περιστροφική αντλία, μέσω ενός διακόπτη μεταγωγής που παρακάμπτει την αντλία διάχυσης. Αυτή η διαδικασία ακολουθήθηκε για την ξήρανση των δισκίων, καθώς δεν υπήρχε η απαίτηση εξασφάλισης συνθηκών υψηλού κενού.

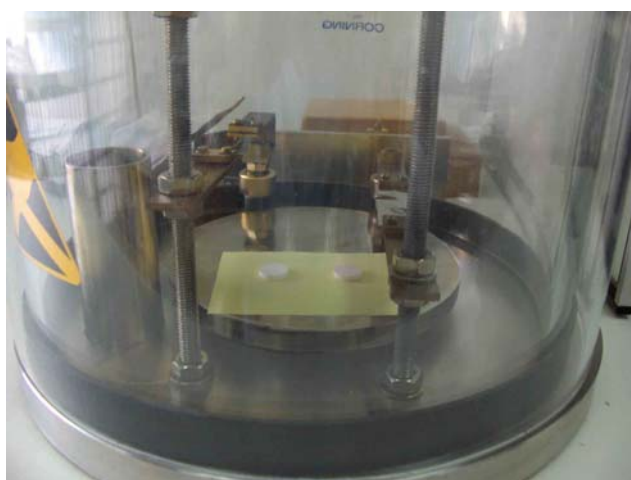
Επιπλέον, ο θάλαμος κενού χρησιμοποιήθηκε για την διατήρηση των δισκίων που περιέχουν ασβεστίτη μετά τη θερμική κατεργασία τους, γιατί η έκθεση στην ατμοσφαιρα οδηγεί σε

απορρόφηση υγρασίας που έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή τους, όπως περιγράφεται σε επόμενο κεφάλαιο.

Περισσότερα στοιχεία σχετικά με τα συστήματα κενού αναφέρονται στο παράρτημα Α.



**Σχήμα Π-3.15:** Το σύστημα δημιουργίας κενού. Τα διάφορα μέρη του είναι: 1) ο θάλαμος κενού, 2) η αντλία διάχυσης, 3) η περιστροφική αντλία, 4) ο διακόπτης μεταγωγής, 5) το σύστημα ελέγχου και τροφοδοσίας.



**Σχήμα Π-3.16:** Δισκία που βρίσκονται στο εσωτερικό του θαλάμου κενού.



### Π-3.3.5 Θάλαμος δοκιμών ελεγχόμενης θερμοκρασίας (WEISS KWP64)



**Σχήμα Π-3.17:** Ο θάλαμος ελέγχου θερμοκρασίας WEISS KWP64.

Η διάταξη αυτή χρησιμοποιείται για τη μεταβολή της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια των διηλεκτρικών μετρήσεων, ώστε να καταγραφούν οι παρατηρούμενες μεταβολές στις ιδιότητες του υλικού. Αποτελείται από ένα θάλαμο και ένα σύστημα ελέγχου, μέσω του οποίου ρυθμίζεται η θερμοκρασία του θαλάμου. Το εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας της διάταξης είναι από  $-75^{\circ}\text{C}$  έως  $130^{\circ}\text{C}$ . [210] Η ρύθμιση πραγματοποιείται με ακρίβεια  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  και ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας είναι κατά προσέγγιση  $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  κατά τη φάση της ψύξης και  $3,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$  κατά τη φάση της θέρμανσης.

Η διάταξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για να διατηρεί τη θερμοκρασία σταθερή σε ένα ορισμένο επίπεδο, είτε για να πραγματοποιήσει μια ορισμένη καμπύλη μεταβολής θερμοκρασίας που έχει καθοριστεί εκ των προτέρων. Ο χειρισμός της διάταξης γίνεται μέσω του πλαισίου

ελέγχου που βρίσκεται στο μπροστινή επιφάνειά της, ή με τη βοήθεια Ηλεκτρονικού Υπολογιστή, μέσω σειριακής θύρας επικοινωνίας (RS232C) και του αντίστοιχου λογισμικού.

Το μειονέκτημα της διάταξης είναι ότι δεν είναι δυνατός ο έλεγχος της σχετικής υγρασίας στο θάλαμο. Επομένως στην πράξη η ρύθμιση της θερμοκρασίας κατά τον επιθυμητό τρόπο συνοδεύεται από ταυτόχρονη μεταβολή στην υγρασία, που εξαρτάται από τον τρόπο λειτουργίας (θέρμανση ή ψύξη) και δεν είναι δυνατόν να καθοριστεί από το χρήστη.

#### Π-3.3.6 Διάταξη ελέγχου υγρασίας

Η υγρασία (humidity) ορίζεται γενικά ως η ποσότητα νερού στον αέρα. Υπάρχουν διάφορα μεγέθη που ποσοτικοποιούν την έννοια της υγρασίας, όπως η απόλυτη (absolute) υγρασία, η σχετική (relative) υγρασία και η ειδική (specific) υγρασία. Το πλέον χρησιμοποιούμενο μέγεθος είναι η σχετική υγρασία, που έχει μεγάλη σημασία για τη μετεωρολογία και μετράται εύκολα με τη βοήθεια του υγρασιόμετρου.

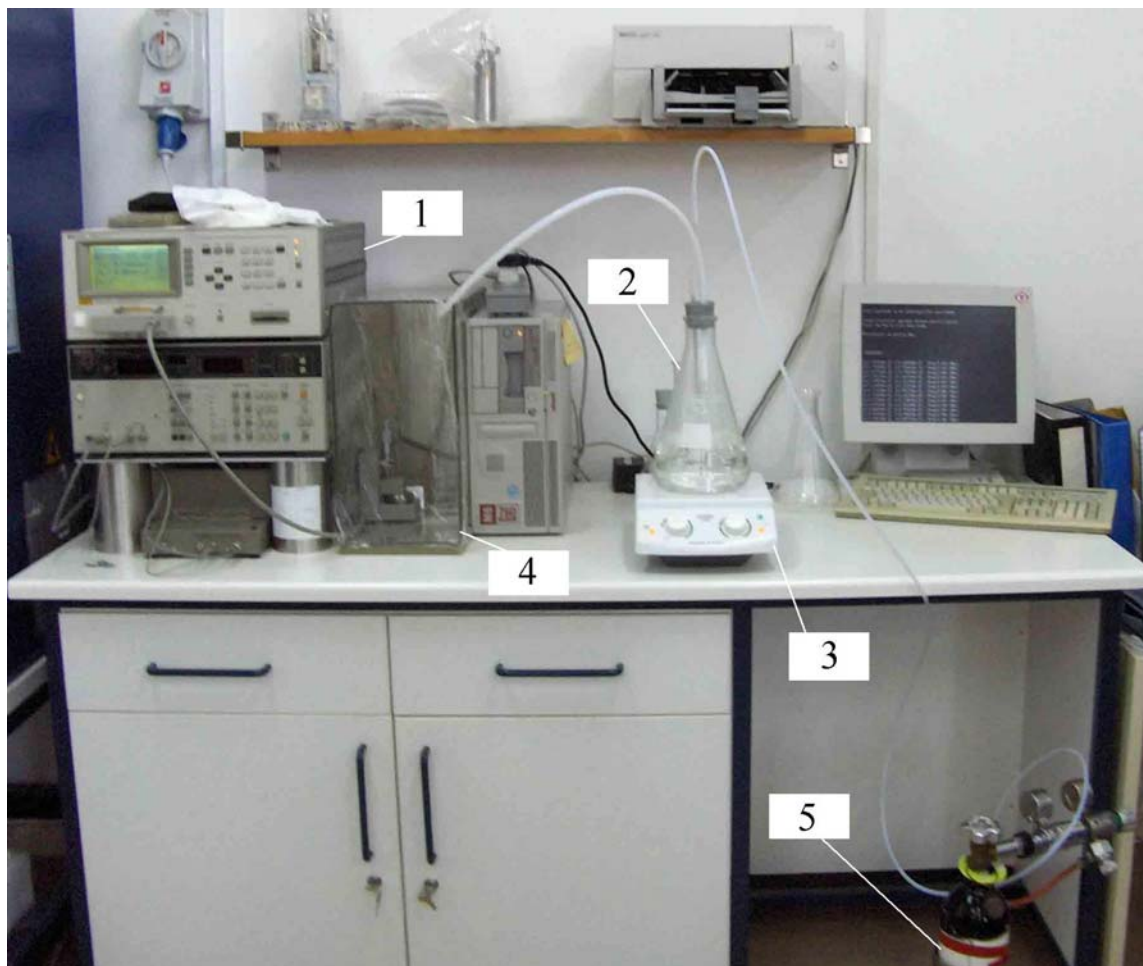
Η σχετική υγρασία (Relative Humidity, RH) ορίζεται ως το % ποσοστό της ποσότητας υδρατμών στον αέρα σε σχέση με τη μέγιστη ποσότητα υδρατμών που θα υπήρχε σε κατάσταση κορεσμού στην ίδια θερμοκρασία. Ισοδύναμα, είναι η μερική πίεση των υδρατμών  $p_{(H_2O)}$  στον αέρα ως ποσοστό της τάσης ατμών κορεσμού του νερού  $p_{(H_2O)}^*$  στην ίδια θερμοκρασία.

$$RH = \frac{P_{(H_2O)}}{P_{(H_2O)}^*} \times 100\%$$

Για τη μεταβολή της υγρασίας υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας περιβάλλοντος χρησιμοποιήθηκε μια διάταξη που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο. Κύριο στοιχείο της είναι ένας γυάλινος θάλαμος, που κλείνεται στη μια πλευρά του με μια διαφανή μεμβράνη. Μέσα του τοποθετείται το κελί μετρήσεων, καθώς και ένα όργανο μέτρησης σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας (υγρόμετρο – θερμόμετρο). Ο θάλαμος συνδέεται μέσω ενός σωλήνα από πολυβινυλοχλωρίδιο (polyvinyl chloride, PVC) με γυάλινο δοχείο που περιέχει απιονισμένο νερό, το οποίο θερμαίνεται με τη βοήθεια συστήματος θερμής πλάκας με μαγνητικό αναδευτήρα. Ένας δεύτερος σωλήνας από PVC συνδέει το γυάλινο δοχείο με μία φιάλη αζώτου ( $N_2$ ).

Όταν το νερό στο δοχείο θερμαίνεται και αναδευεται, δημιουργούνται υδρατμοί στο εσωτερικό του. Με την παροχή αζώτου η πίεση στο δοχείο αυξάνει και ο πλούσιος σε υδρατμούς αέρας ωθείται μέσω του σωλήνα προς το θάλαμο. Το αποτέλεσμα είναι η αύξηση της σχετικής υγρασίας στο εσωτερικό του θαλάμου, χωρίς ταυτόχρονη μεταβολή της θερμοκρασίας. Διακόπτοντας την τροφοδοσία του αζώτου και επιτρέποντας τον εξαερισμό του θαλάμου μέσω

της διαφανούς μεμβράνης, η υγρασία μειώνεται τείνοντας να φτάσει την τιμή του περιβάλλοντος. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνονται τιμές σχετικής υγρασίας αποκλειστικά μεγαλύτερες από την ατμοσφαιρική, μέχρι 90 - 95% περίπου.



**Σχήμα Π-3.18:** Η διάταξη λήψης διηλεκτρικών μετρήσεων υπό συνθήκες ελεγχόμενης υγρασίας. 1) γέφυρα LCR, 2) γυάλινο δοχείο με νερό και αναδευτήρα, 3) θερμαινόμενη πλάκα, 4) θάλαμος ελέγχου υγρασίας που περιέχει το κελί μετρήσεων, 5) φιάλη αζώτου.

## Π-3.4 Η πειραματική διαδικασία

### Π-3.4.1 Γενικά – διηλεκτρικές μετρήσεις σε θερμοκρασία δωματίου

Η κεντρική ιδέα της διαδικασίας διηλεκτρικών μετρήσεων είναι η ακόλουθη: Το δείγμα τοποθετείται μεταξύ των ηλεκτροδίων του κατάλληλου κελιού και με τη βοήθεια της γέφυρας μετράται η χωρητικότητα  $C_p$  και η αγωγιμότητά του  $G$  στο επιθυμητό φάσμα συχνοτήτων. Στη συνέχεια αφαιρείται το δείγμα και για την ίδια απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων μετράται η χωρητικότητα κενού (η αγωγιμότητα είναι αμελητέα) στο ίδιο φάσμα συχνοτήτων. Έτσι, μπορεί να υπολογιστεί για κάθε συχνότητα  $\omega$  το πραγματικό ( $\kappa' = C_p/C_{p0}$ ) και το φανταστικό μέρος ( $\kappa'' = G/\omega C_{p0}$ ) της μιγαδικής επιτρεπτότητας, καθώς και η εφαιπτομένη απωλειών ( $\tan\delta = \kappa''/\kappa'$ ). Ο τρόπος υλοποίησης της παραπάνω διαδικασίας διαφέρει ελαφρώς ανάλογα με τον τύπο του δείγματος και το είδος της μέτρησης.

Στα περισσότερα πειράματα το κελί μετρήσεων στερεών (16451B) τοποθετήθηκε πάνω σε εργαστηριακό πάγκο, χωρίς έλεγχο των περιβαλλοντικών συνθηκών. Επομένως οι μετρήσεις ελήφθησαν υπό συνθήκες δωματίου (συνήθως θερμοκρασία 20-30°C, σχετική υγρασία 30-40%). Μετρήσεις του τύπου αυτού έχουν πραγματοποιηθεί για δείγματα στερεού μαρμάρου, καθώς και για όλους τους τύπους δισκίων πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία.

### Π-3.4.2 Διηλεκτρικές μετρήσεις μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας/υγρασίας

Ορισμένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν για δείγματα στερεού μαρμάρου και για δισκία ασβεστίτη. Οι μετρήσεις μεταβλητής θερμοκρασίας έγιναν με τοποθέτηση του κελιού μετρήσεων στο εσωτερικό του θαλάμου ελέγχου θερμοκρασίας, για θερμοκρασιακούς κύκλους στο διάστημα 5°C έως 50°C. Αυτό το εύρος οφείλεται στις προδιαγραφές του κελιού μετρήσεων (0°C έως 55°C) και όχι στις δυνατότητες της διάταξης (-75°C έως 130°C). Η διάταξη αυτή όμως δεν μπορεί να διατηρήσει συνθήκες σταθερής υγρασίας. Αντίθετα, στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με την εργαστηριακή διάταξης ελεγχόμενης υγρασίας, η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή και ίση με τη θερμοκρασία του δωματίου, για κύκλους σχετικής υγρασίας μεταξύ 30% και 90% περίπου.

Η διαδικασία του κύκλου μετρήσεων είναι η εξής: αρχικά, το δείγμα μπορεί να ξηραίνεται στο θάλαμο κενού, για να εξασφαλιστεί η αφαίρεση αερίων ή νερού που πιθανόν να είχε απορροφηθεί από την επιφάνειά του. Στη συνέχεια τοποθετείται μεταξύ των πλακών του κελιού στερεών και μετράται η απόστασή τους με τη βοήθεια του βερνιέρου. Λαμβάνονται μετρήσεις για τα μεγέθη  $C_p$  και  $G$  του υλικού σε όλο το φάσμα των διαθέσιμων συχνοτήτων (20 Hz – 1

MHz). Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας ή της υγρασίας. Τέλος, το δείγμα αφαιρείται και οι πλάκες τοποθετούνται στην ίδια ακριβώς απόσταση όπως προηγουμένως, με ακρίβεια 0,01 mm. Τότε μετράται (και πάλι σε όλο το φάσμα συχνοτήτων) η χωρητικότητα του αέρα  $C_{p0}$ . Έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά ότι η τιμή της χωρητικότητας του αέρα  $C_{p0}$  παραμένει (κατά πολύ καλή προσέγγιση) σταθερή ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία και την υγρασία, και επομένως αρκεί η μέτρησή της μια φορά στο τέλος κάθε κύκλου.

#### Π-3.4.3 Διηλεκτρικές μετρήσεις κονιάς

Στην περίπτωση της κονιάς η διαδικασία είναι κατά βάση η ίδια, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε το κελί μέτρησης ρευστών (16452A), όπου ο χώρος (δοχείο) μεταξύ των πλακών πληρώθηκε με συμπιεσμένη ή ασυμπίεστη κονία. Διευκρινίζεται ότι η «ασυμπίεστη» κονία τοποθετείται στο δοχείο με απλή ροή, ενώ η «συμπιεσμένη» κονία προκύπτει όταν το δοχείο υποβάλλεται σε απότομα ελαφρά χτυπήματα (δονήσεις). Με τον τρόπο αυτό τα κενά μεταξύ των κόκκων μειώνονται και λαμβάνεται η καλύτερη στοίβαξη (packing) που μπορεί να επιτευχθεί χωρίς την εφαρμογή μηχανικής πίεσης. Μετά τη μέτρηση των  $C_p$ ,  $G$  η κονία αφαιρείται και μετράται η χωρητικότητα του αέρα για την ίδια απόσταση (4 mm) μεταξύ των πλακών. Το εύρος συχνοτήτων μέτρησης είναι και πάλι 20 Hz – 1 MHz. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιούνται σε συνθήκες δωματίου.

#### Π-3.4.4 Παράμετροι διηλεκτρικών μετρήσεων

Το λογισμικό που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της γέφυρας LCR κατά τη λήψη και αποθήκευση των μετρήσεων χρησιμοποιεί ορισμένες παραμέτρους που καθορίζονται από το χρήστη. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις συνοψίζονται παρακάτω:

- i) Κλίμακα συχνοτήτων: λογαριθμική.
- ii) Εύρος συχνοτήτων: συχνότητα έναρξης  $f_{start} = 20$  Hz, συχνότητα λήξης  $f_{stop} = 10^6$  Hz.
- iii) Τύπος μετρήσεων:  $C_p - G$  (χωρητικότητα-αγωγιμότητα σε παράλληλη σύνδεση).
- iv) Αριθμός μετρήσεων που λαμβάνονται σε κάθε συχνότητα (ως αποτέλεσμα δίνεται ο μέσος όρος):  $avg = 8$ .
- v) Χρόνος μεταξύ των μετρήσεων:  $t_{bm} = 1$  sec.
- vi) Χρόνος ολοκλήρωσης (βλέπε παράγραφο Π-1.5.4): Integration factor = long.
- vii) Συνεχής συνιστώσα εφαρμοζόμενης τάσης: bias = 0.
- viii) Πλάτος εναλλασσόμενου σήματος:  $ampl = 2$  V.

### Π-3.4.5 Μετρήσεις μάζας και πυκνότητας δειγμάτων

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας των δειγμάτων ασβεστίτη απαιτείται η γνώση της μάζας και του όγκου τους. Η μάζα μετρήθηκε με τη βοήθεια του ζυγού ακριβείας Ohaus Explorer, που περιγράφεται στην παράγραφο I-3.2.1. Η πυκνότητα των δισκίων εκφράζεται σε μάζα ανά όγκο περιβλήματος (χώρος που καταλαμβάνεται από το περίβλημα του δισκίου, συμπεριλαμβανομένου όλων των εσωτερικών κενών, σχισμών ή πόρων). Η μέτρηση του πάχους των δισκίων γίνεται με ψηφιακό μικρόμετρο (ακρίβεια  $\pm 1 \mu\text{m}$ ), ενώ η διάμετρος θεωρείται σταθερή και ίση με τη διάμετρο του καλουπιού (16 mm) εφόσον δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία. Οι διαστάσεις των στερεών δειγμάτων μετρήθηκαν επίσης με το μικρόμετρο, ενώ ο όγκος της κόνιας μετρήθηκε απευθείας με ογκομετρικό σωλήνα. Οι μετρήσεις αυτές παρέχουν συμπεράσματα για την εξάρτηση των διηλεκτρικών μεγεθών από το βαθμό συμπίεσης των κόκκων, όπως αυτός εκφράζεται με την πυκνότητα. Επιπλέον, η μάζα των δισκίων που παρασκευάστηκαν από τα υπόλοιπα υλικά (πέραν του ασβεστίτη) μετρήθηκε πριν και μετά την θερμική κατεργασία τους στο φούρνο Nabetherm, προκειμένου να ανιχνευτούν τυχόν μεταβολές.

### **Π-3.5 Επεξεργασία μετρήσεων – εύρεση διηλεκτρικών μεγεθών**

Ο υπολογισμός της μιγαδικής επιτρεπτότητας από τις σχέσεις  $\kappa' = \epsilon_r' = C_p / C_{p0}$  και  $\kappa'' = \epsilon_r'' = G / (\omega \cdot C_{p0})$  μπορεί να γίνει άμεσα μόνον αν το μετρούμενο υλικό καλύπτει ολόκληρη την περιοχή μεταξύ των πλακών (ηλεκτροδίων μέτρησης) του πυκνωτή. Αυτό συμβαίνει για παράδειγμα κατά τις διηλεκτρικές μετρήσεις κόνιας με το κελί των ρευστών. Στις άλλες όμως περιπτώσεις (στερεό μάρμαρο, δισκία) το εμβαδόν  $S_x$  του δείγματος είναι μικρότερο από το εμβαδόν  $S_{ολ}$  των πλακών, οπότε υπάρχει μια περιοχή του χώρου μεταξύ των πλακών που καταλαμβάνεται από αέρα. Επομένως η χωρητικότητα που μετράται ισοδυναμεί με δύο χωρητικότητες παράλληλα, μία με εμβαδόν  $S_x$  που περιέχει το διηλεκτρικό υλικό (ζητούμενης σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς  $\kappa'$ ) και μία με εμβαδόν  $S_A = S_{ολ} - S_x$  που περιέχει αέρα (σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς 1). Οι χωρητικότητες αυτές δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις  $C_x = \kappa' \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{S_x}{d}$  και  $C_A = \epsilon_0 \cdot \frac{S_A}{d}$ , όπου  $d$  το πάχος του υλικού, και φαίνονται γραφικά στο **σχήμα Π-3.19**.

Τότε η συνολική μετρούμενη χωρητικότητα  $C_p$ , θα είναι το άθροισμά τους:

$$C_p = C_A + C_x = \epsilon_0 \cdot \frac{S_A + \kappa' \cdot S_x}{d}$$

ενώ η μετρούμενη χωρητικότητα κενού είναι απλώς:  $C_{p0} = \epsilon_0 \cdot \frac{S_A + S_x}{d}$

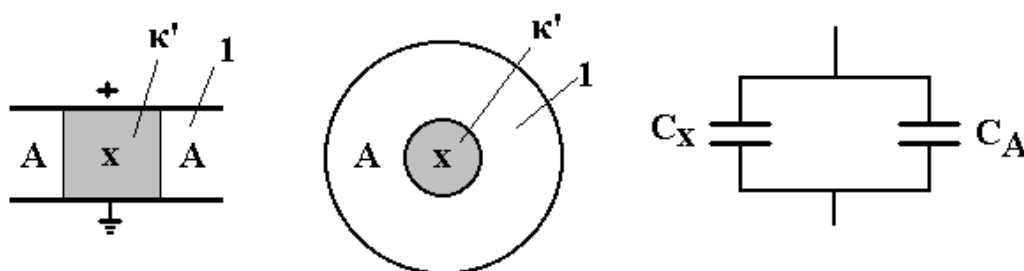
Άρα η υπολογιζόμενη με το συνηθισμένο τρόπο σχετική διηλεκτρική σταθερά είναι

$$\kappa'_m = \frac{C_p}{C_{p0}} = \frac{S_A + \kappa' \cdot S_x}{S_A + S_x}$$

που είναι μικρότερη από την πραγματική τιμή  $\kappa'$ . Για να υπολογιστεί η πραγματική τιμή, η παραπάνω σχέση μετασχηματίζεται στην:

$$\kappa' = \kappa'_m + (\kappa'_m - 1) \cdot \frac{S_A}{S_x} \quad (1)$$

που δίνει την τιμή της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού.



**Σχήμα II-3.19:** Πλάγια όψη (αριστερά) και κάτοψη (μέση) πυκνωτή παραλλήλων πλακών που καταλαμβάνονται εν μέρει από διηλεκτρικό (x) σταθεράς  $\kappa'$ , ενώ το υπόλοιπο τμήμα τους περιέχει αέρα (A). Οι χωρητικότητες του διηλεκτρικού και του αέρα είναι παράλληλες (δεξιά).

Με ανάλογο τρόπο, στη σχέση υπολογισμού του φανταστικού μέρους  $\kappa''$  θεωρείται ότι η αγωγιμότητα  $G$  και η χωρητικότητα κενού  $C_{p0}$  αναφέρονται στο ίδιο εμβαδό, πράγμα που δεν συμβαίνει. Για να ισχύει η σχέση, θα πρέπει αντί της μετρούμενης αγωγιμότητας  $G$  να χρησιμοποιηθεί η ισοδύναμη χωρητικότητα  $G_{eq}$  που θα είχε το δείγμα αν καταλάμβανε όλη την επιφάνεια μεταξύ των πλακών. Δεδομένου ότι η αγωγιμότητα είναι ανάλογη του εμβαδού  $S$  ( $G = \sigma \cdot S/d$ , όπου  $\sigma$  η ειδική αγωγιμότητα του υλικού), ο λόγος των αγωγιμοτήτων ισούται με το λόγο των εμβαδών και ισχύει:

$$G_{eq} = G \cdot \frac{S_{ολ}}{S_x} \quad (2)$$

οπότε το φανταστικό μέρος της μιγαδικής επιτρεπτότητας δίνεται από τη σχέση

$$\kappa'' = \frac{G_{eq}}{\omega \cdot C_{p0}} \quad (3)$$

Εναλλακτικά, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η μετρούμενη τιμή της αγωγιμότητας  $G$  και η τιμή της χωρητικότητας κενού που αντιστοιχεί στο εμβαδό  $S_x$  του δείγματος,  $C_{po,eq}$ . Επειδή η χωρητικότητα είναι επίσης ανάλογη του εμβαδού (άρα  $C_{po,eq} = C_{po} \cdot S_x / S_{o\lambda}$ ), η θεώρηση αυτή είναι μαθηματικά απολύτως ισοδύναμη με την προηγούμενη.

Εφόσον είναι γνωστές οι πραγματικές τιμές των  $\kappa'$ ,  $\kappa''$ , η εφαπτομένη απωλειών βρίσκεται κανονικά από τη σχέση ορισμού της:

$$\tan \delta = \frac{\kappa''}{\kappa'} \quad (4)$$

Όταν το δείγμα είναι κυλινδρικό δισκίο ακτίνας  $r_x = 8$  mm, και δεδομένου ότι οι πλάκες έχουν επίσης κυκλικό σχήμα με  $r_{o\lambda} = 19$  mm, ισχύουν οι σχέσεις:

$$\frac{S_A}{S_x} = \frac{S_{o\lambda} - S_x}{S_x} = \left( \frac{r_{o\lambda}}{r_x} \right)^2 - 1 = 4,641 \quad \text{και} \quad \frac{S_{o\lambda}}{S_x} = \left( \frac{r_x}{r_{o\lambda}} \right)^2 = 5,641$$

Στις περιπτώσεις που μετά τη θερμική κατεργασία η διάμετρος του δισκίου μεταβάλλεται, είναι απαραίτητος ο εκ νέου υπολογισμός των εμβαδών  $S_x$  και  $S_A$ , ώστε να διασφαλιστεί ο σωστός προσδιορισμός των διηλεκτρικών μεγεθών από τις σχέσεις (1) έως (4).

Για δείγμα στερεού ασβεστίτη αλλάζουν οι αριθμητικές τιμές των παραπάνω εμβαδών. Το δείγμα είναι ορθογωνίου σχήματος με διαστάσεις 31 mm × 55 mm. Υπολογιστικά (με χρήση του σχεδιαστικού προγράμματος AUTOCAD) προσδιορίζεται το εμβαδόν του δείγματος που βρίσκεται ανάμεσα στις πλάκες (διαμέτρου 38 mm) ως  $S_x = 1019$  mm<sup>2</sup>, ενώ το εμβαδόν της περιοχής αέρα είναι  $S_A = 115$  mm<sup>2</sup>. Επομένως ισχύει τελικά:

$$\frac{S_A}{S_x} = 0,113 \quad \text{και} \quad \frac{S_{o\lambda}}{S_x} = \frac{S_A + S_x}{S_x} = 1,113$$

Ένα παράδειγμα των μετρήσεων όπως δίνονται από τον υπολογιστή και των τιμών των  $\kappa'$ ,  $\kappa''$  και  $\tan\delta$ , που υπολογίζονται με τη βοήθεια των εξισώσεων (1) έως (4), φαίνεται στον **πίνακα Π-3.2**.



**Πίνακας Π-3.2:** Ενδεικτικός πίνακας των μετρούμενων μεγεθών ισοδυνάμου κυκλώματος και των αντίστοιχων υπολογιζόμενων διηλεκτρικών μεγεθών. Οι εκθέτες δείχνουν εντός παρένθεσης την εξίσωση που δίνει το αντίστοιχο μέγεθος. Τα δεδομένα αντιστοιχούν σε δισκίο κόνιας ασβεστίτη τύπου Α (διάμετρος 16 mm) και σε μέτρηση υπό συνθήκες δωματίου.

f (Hz)	C <sub>p</sub> (F)	G (Ω <sup>-1</sup> )	G <sub>eq</sub> (Ω <sup>-1</sup> ) <sup>(2)</sup>	C <sub>po</sub> (F)	κ' <sub>m</sub> =C <sub>p</sub> /C <sub>po</sub>	κ' <sup>(1)</sup>	κ'' <sup>(3)</sup>	tanδ <sup>(4)</sup>
20	1.90E-11	9.70E-10	5.47E-09	3.28E-12	5.802175	28.08727	1.33E+01	4.73E-01
30	1.76E-11	1.24E-09	7.01E-09	3.53E-12	4.973213	23.4114	1.05E+01	4.49E-01
40	1.66E-11	1.56E-09	8.80E-09	3.63E-12	4.577279	21.17809	9.65E+00	4.56E-01
50	1.60E-11	1.70E-09	9.58E-09	3.91E-12	4.082714	18.38844	7.79E+00	4.23E-01
60	1.56E-11	2.00E-09	1.13E-08	4.02E-12	3.882453	17.25884	7.45E+00	4.32E-01
70	1.52E-11	2.21E-09	1.24E-08	4.12E-12	3.6887	16.16595	6.87E+00	4.25E-01
80	1.46E-11	2.38E-09	1.34E-08	3.87E-12	3.764777	16.59507	6.91E+00	4.16E-01
90	1.42E-11	2.56E-09	1.44E-08	3.83E-12	3.69831	16.22015	6.66E+00	4.11E-01
100	1.39E-11	2.77E-09	1.56E-08	3.82E-12	3.640836	15.89597	6.51E+00	4.10E-01
200	1.22E-11	4.65E-09	2.62E-08	3.86E-12	3.167661	13.22696	5.41E+00	4.09E-01
300	1.13E-11	6.24E-09	3.52E-08	3.85E-12	2.944048	11.96564	4.85E+00	4.05E-01
400	1.07E-11	7.71E-09	4.35E-08	3.83E-12	2.796737	11.13472	4.51E+00	4.05E-01
500	1.03E-11	9.00E-09	5.07E-08	3.84E-12	2.680016	10.47634	4.20E+00	4.01E-01
600	9.97E-12	1.02E-08	5.75E-08	3.84E-12	2.595294	9.998453	3.97E+00	3.97E-01
700	9.70E-12	1.13E-08	6.35E-08	3.84E-12	2.524766	9.600634	3.76E+00	3.92E-01
800	9.49E-12	1.22E-08	6.89E-08	3.84E-12	2.47052	9.294651	3.57E+00	3.84E-01
900	9.30E-12	1.31E-08	7.42E-08	3.85E-12	2.41685	8.991921	3.41E+00	3.79E-01
1000	9.15E-12	1.40E-08	7.89E-08	3.85E-12	2.375268	8.757369	3.26E+00	3.72E-01
2000	8.35E-12	2.06E-08	1.16E-07	3.85E-12	2.168766	7.59257	2.40E+00	3.16E-01
3000	8.01E-12	2.52E-08	1.42E-07	3.85E-12	2.080275	7.093424	1.96E+00	2.76E-01
4000	7.81E-12	2.89E-08	1.63E-07	3.85E-12	2.029601	6.807592	1.68E+00	2.47E-01
5000	7.69E-12	3.20E-08	1.81E-07	3.85E-12	1.996397	6.620303	1.49E+00	2.26E-01
6000	7.59E-12	3.48E-08	1.96E-07	3.85E-12	1.972466	6.485318	1.35E+00	2.09E-01
7000	7.53E-12	3.72E-08	2.10E-07	3.85E-12	1.954865	6.386036	1.24E+00	1.94E-01
8000	7.47E-12	3.96E-08	2.23E-07	3.85E-12	1.939405	6.29883	1.15E+00	1.83E-01
9000	7.42E-12	4.16E-08	2.34E-07	3.85E-12	1.928097	6.235048	1.08E+00	1.73E-01
10000	7.38E-12	4.37E-08	2.47E-07	3.85E-12	1.917493	6.175236	1.02E+00	1.65E-01
20000	7.19E-12	6.01E-08	3.39E-07	3.85E-12	1.866285	5.886391	7.00E-01	1.19E-01
30000	7.10E-12	7.22E-08	4.07E-07	3.85E-12	1.844183	5.761719	5.61E-01	9.74E-02
40000	7.05E-12	8.22E-08	4.63E-07	3.85E-12	1.831343	5.689293	4.79E-01	8.42E-02
50000	7.02E-12	9.08E-08	5.12E-07	3.85E-12	1.822697	5.640526	4.23E-01	7.50E-02
60000	6.99E-12	9.84E-08	5.55E-07	3.85E-12	1.816323	5.604569	3.82E-01	6.82E-02
70000	6.97E-12	1.06E-07	6.00E-07	3.85E-12	1.810887	5.57391	3.54E-01	6.35E-02
80000	6.96E-12	1.12E-07	6.29E-07	3.85E-12	1.807586	5.555291	3.25E-01	5.86E-02
90000	6.95E-12	1.15E-07	6.47E-07	3.85E-12	1.805717	5.544746	2.97E-01	5.36E-02
100000	6.94E-12	1.22E-07	6.91E-07	3.85E-12	1.801758	5.522414	2.86E-01	5.17E-02
200000	6.88E-12	1.65E-07	9.32E-07	3.85E-12	1.787938	5.444462	1.93E-01	3.54E-02
300000	6.86E-12	1.95E-07	1.10E-06	3.85E-12	1.782137	5.411744	1.52E-01	2.80E-02
400000	6.84E-12	2.17E-07	1.22E-06	3.85E-12	1.778858	5.393246	1.27E-01	2.35E-02
500000	6.83E-12	2.33E-07	1.32E-06	3.84E-12	1.776656	5.380824	1.09E-01	2.03E-02
600000	6.82E-12	2.45E-07	1.38E-06	3.84E-12	1.775031	5.371661	9.55E-02	1.78E-02
700000	6.81E-12	2.49E-07	1.41E-06	3.84E-12	1.774086	5.366327	8.33E-02	1.55E-02
800000	6.80E-12	2.57E-07	1.45E-06	3.84E-12	1.772904	5.359661	7.52E-02	1.40E-02
900000	6.79E-12	2.63E-07	1.49E-06	3.83E-12	1.772058	5.354887	6.86E-02	1.28E-02
1000000	6.78E-12	2.65E-07	1.50E-06	3.83E-12	1.771795	5.353407	6.22E-02	1.16E-02



## Κεφάλαιο Π-4: Πειραματικά αποτελέσματα – επίδραση της μορφολογίας στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά

### Π-4.1 Διηλεκτρικές ιδιότητες ασβεστίτη – εξάρτηση από το μέγεθος των κόκκων και το βαθμό συμπίεσης

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε δοκίμια ασβεστίτη διαφορετικής μορφολογίας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό περιβαλλοντικές συνθήκες δωματίου, δηλαδή θερμοκρασία 20-25°C και σχετική υγρασία 35-40%. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται η επίδραση του μεγέθους και του βαθμού συμπίεσης των κόκκων στις διηλεκτρικές ιδιότητες και προτείνεται ένα μοντέλο για την ερμηνεία του φαινομένου.

#### Π-4.1.1 Πυκνότητες δειγμάτων ασβεστίτη

Για τη μελέτη της εξάρτησης ανάμεσα στη σχετική επιτρεπτότητα και τα κενά διαστήματα στον όγκο του υλικού, εξετάστηκαν διάφορες συνθήκες συμπίεσης του ασβεστίτη με διαφορετική κάθε φορά πυκνότητα.

**(i) Κονίες:** Η «πυκνότητα ασυμπίεστης κονιάς» αντιστοιχεί στην πυκνότητα ακατέργαστης και ασυμπίεστης κονιάς που τοποθετείται σε ένα κουτί ή δοχείο και εκφράζεται σε μάζα ανά μονάδα όγκου. Η «πυκνότητα συμπίεστης κονιάς» επιτυγχάνεται όταν το δοχείο χτυπηθεί ή ταλαντωθεί κάτω από ειδικές συνθήκες, ώστε η κονία να καταλάβει το μικρότερο δυνατό όγκο που μπορεί να επιτευχθεί χωρίς την επιβολή μηχανικής πίεσης. Για τη μέτρηση της πυκνότητας το ρόλο του δοχείου έπαιξε ένας γυάλινος ογκομετρικός σωλήνας, ενώ η μάζα μετρήθηκε με το ζυγό Ohaus Explorer του εργαστηρίου (ακρίβεια  $\pm 0,0001\text{g}$ ). Η μέθοδος είναι σύμφωνη με τα πρότυπα της ISO 787-11 και ASTM D4781. [211], [212]

**(ii) Δισκία:** Κάθε δισκίο αποτελείται από ένα είδος κονιάς ασβεστίτη (χονδρή κονία Α ή λεπτή κονία Β). Για τις ανάγκες των μετρήσεων αυτών χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι δισκίων, που χαρακτηρίζονται ως υψηλής συμπίεσης (πίεση ελαίου 200 bar για την κονία Α και 170bar για τη Β) και χαμηλής συμπίεσης (πίεση ελαίου 120 bar και για τις δύο κονίες). Τα δισκία που σχηματίστηκαν υπό πίεση ελαίου 200 bar με τη λεπτή κονία Β δεν μπόρεσαν να διατηρήσουν την ακεραιότητά τους, αλλά διαλύονταν κατά την αποδέσμευση από το καλούπι, πιθανότατα λόγω των ισχυρών απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των διαχωριστικών επιφανειών.

(iii) **Στερεό:** Η πυκνότητα του στερεού μαρμάρου μετρήθηκε για μια μεγάλη συλλογή δειγμάτων. Οι διαφορές στην πυκνότητα μπορούν να αποδοθούν σε φαινόμενα προσανατολισμού του κρυστάλλου, στην ύπαρξη διαχωριστικών επιφανειών ή σε τοπικές διαφοροποιήσεις στη συγκέντρωση τυχόν προσμείξεων (κυρίως SiO<sub>2</sub> και ιόντα Fe ή Cu).

Ο **πίνακας Π-4.1** που ακολουθεί συνοψίζει τις τιμές της πυκνότητας των δειγμάτων για τα διάφορα είδη συμπίεσης.

**Πίνακας Π-4.1:** Τιμές πυκνότητας δειγμάτων ασβεστίτη.

Συνθήκες συμπίεσης ασβεστίτη	Τιμές πυκνότητας (g/cm <sup>3</sup> )		
	Χονδρή κονία A	Λεπτή κονία B	Στερεό
Ασυμπίεστη κονία	1,05	1,09	2,64 ±0,02
Συμπιεσμένη κονία	1,47	1,63	
Δισκίο χαμηλής συμπίεσης (πίεση ελαίου 120 bar)	2,15	2,18	
Δισκίο υψηλής συμπίεσης (πίεση ελαίου 170-200 bar)	2,49 (200 bar)	2,37 (170 bar)	

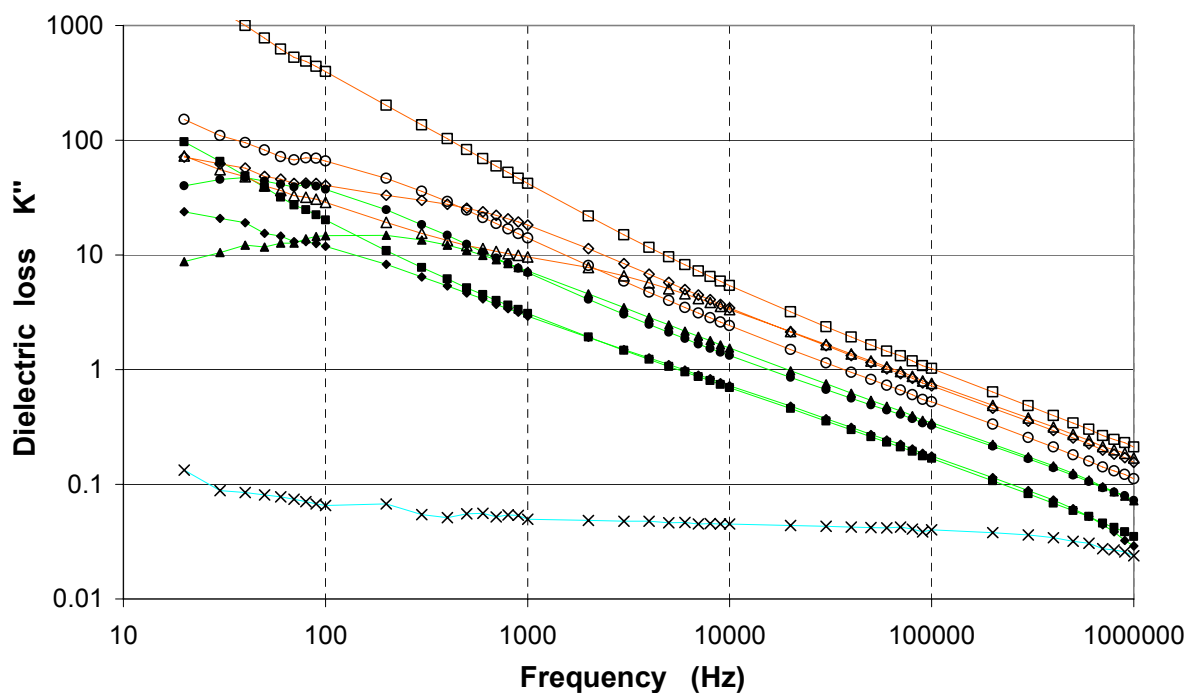
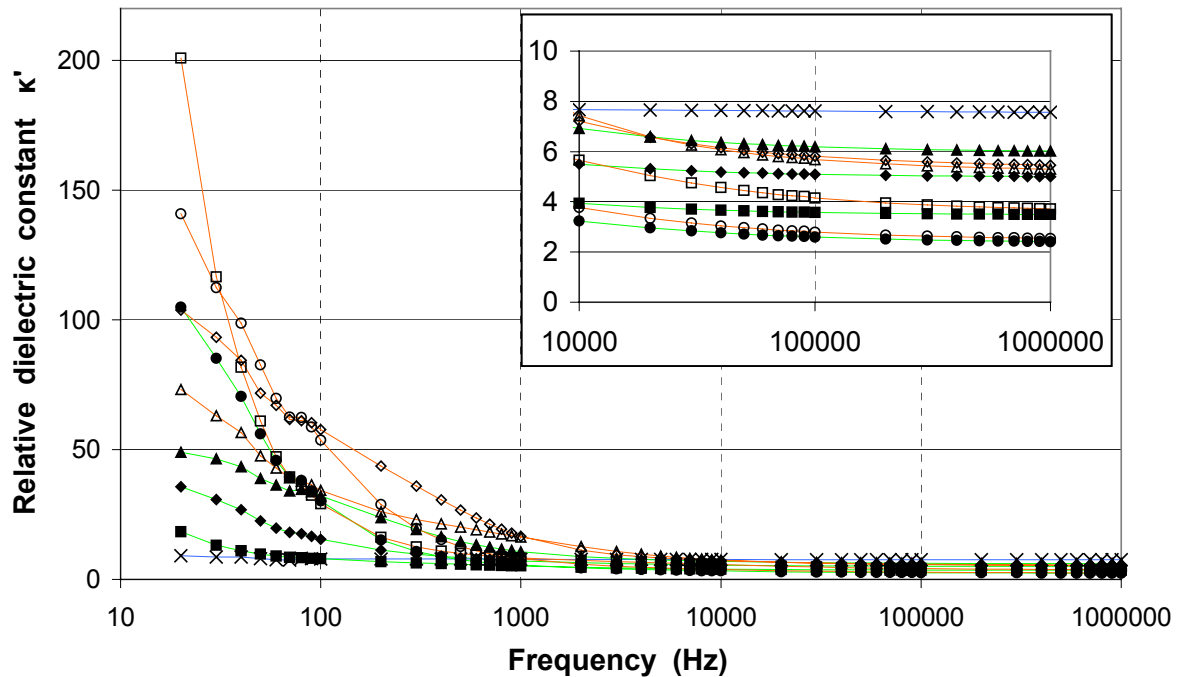
#### Π-4.2.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων

Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μιγαδική τους επιτρεπτότητα (πραγματικό και φανταστικό μέρος) στο πεδίο της συχνότητας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά (**σχήμα Π-4.1**) τα δείγματα κονίας και δισκίων δείχνουν διηλεκτρική χαλάρωση στις χαμηλές συχνότητες (20 Hz < f < 10 kHz). Με άλλα λόγια, η σχετική διηλεκτρική σταθερά (κ') αυξάνεται σχεδόν εκθετικά όσο η συχνότητα μειώνεται, ενώ πρέπει να σημειωθεί ότι η ακριβής τιμή της στις πολύ χαμηλές συχνότητες μπορεί παρουσιάζει διακυμάνσεις ακόμα και για διαφορετικές μετρήσεις του ίδιου δείγματος. Πάντως φαίνεται ότι η χαλάρωση είναι μεγαλύτερη στα δείγματα της λεπτής κονίας B. Αντίθετα, το κ' παραμένει σταθερό στις υψηλές συχνότητες (f > 10 kHz) και έχει πάντοτε την ίδια περίπου τιμή για κάθε τύπο δείγματος και σχεδόν ανεξάρτητη από το είδος της κονίας.

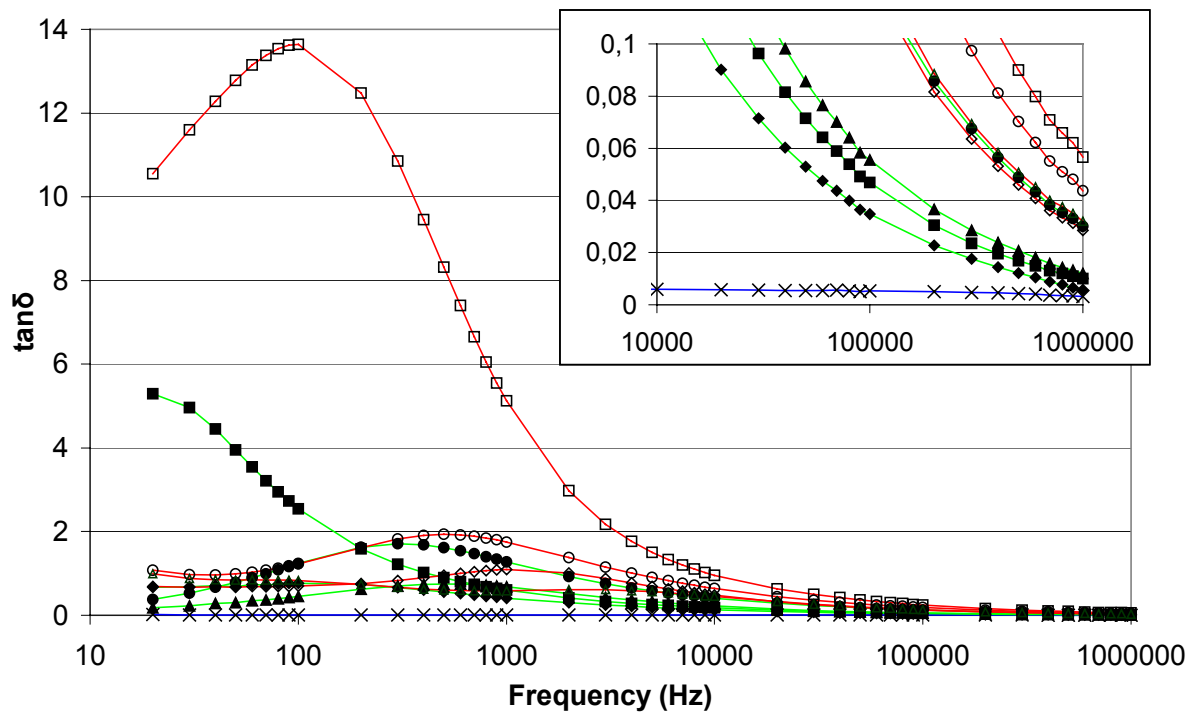
Διαφορετική είναι η παρατηρούμενη συμπεριφορά του στερεού ορυκτού ασβεστίτη. Εδώ οι τιμές του κ' παρέμειναν σταθερές περίπου στην τιμή 8 και το κ'' ήταν χαμηλό, περίπου 0,05, ανεξαρτήτως της συχνότητας. Η απουσία φαινομένων χαλάρωσης οφείλεται στην έλλειψη διαχωριστικών επιφανειών στο εσωτερικό του συνεχούς στερεού, σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει στα συσσωματώματα συμπιεσμένων και μη κόκκων.

Οι διηλεκτρικές απώλειες, όπως εκφράζονται μέσω του κ'', μειώνονται εκθετικά με την αύξηση της συχνότητας για όλα τα δείγματα (πλην του στερεού). Το πλέον ενδιαφέρον όμως είναι ότι παρατηρούνται μεγαλύτερες απώλειες για όλα τα δείγματα που περιέχουν λεπτή κονία B, σε σύγκριση με τα δείγματα χονδρής κονίας A.

Η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  εμφανίζει συντονισμό σε χαμηλές συχνότητες, που στην περίπτωση της ασυμπίεστης λεπτής κόνιας Β φτάνει σε εξαιρετικά μεγάλες τιμές. Στις μεγάλες συχνότητες μειώνεται ακολουθώντας τη μορφή του  $\kappa''$ . Για το στερεό δείγμα είναι και πάλι χαμηλή και ανεξάρτητη της συχνότητας.



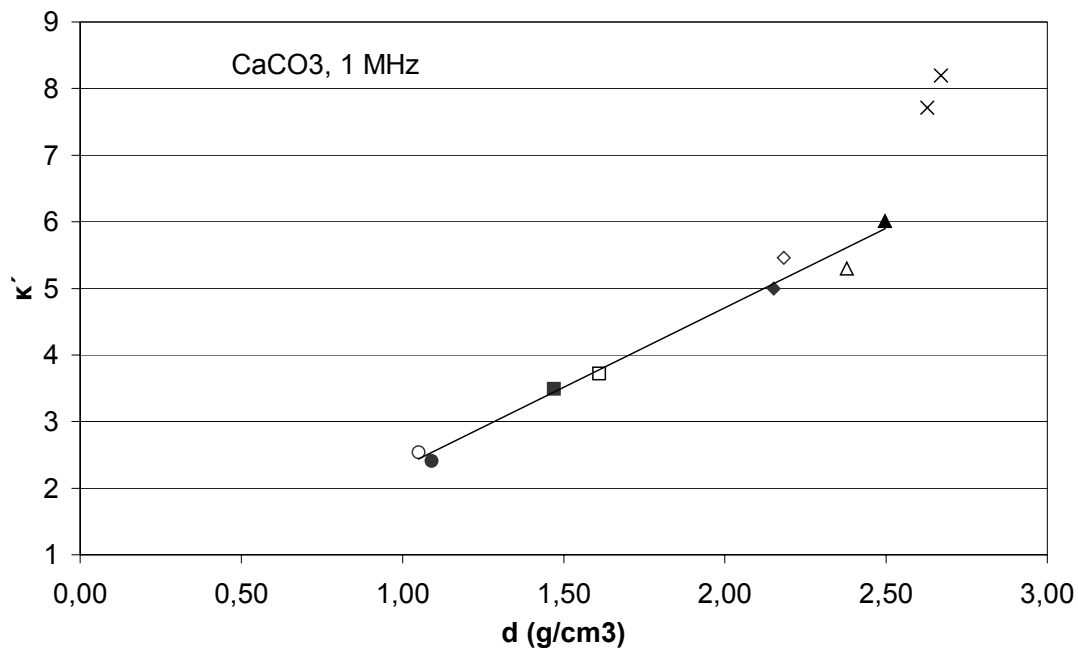
**Σχήμα Π-4.1:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  (πάνω) και διηλεκτρικές απώλειες  $\kappa''$  (κάτω) του ασβεστίτη. Τα σύμβολα εξηγούνται στον **πίνακα Π-4.2**.



Σχήμα II-4.2: Εφαπτομένη απωλειών ασβεστίτη. Τα σύμβολα εξηγούνται στον πίνακα II-4.2.

Πίνακας II-4.2: Υπόμνημα για τα σύμβολα των σχημάτων II-4.1, II-4.2 και II-4.3.

Συνθήκες συμπίεσης ασβεστίτη	Σύμβολα
Στερεός ορυκτός ασβεστίτης	X
Χονδρή κονία Α	● ■ ◆ ▲
Λεπτή κονία Β	○ □ ◇ △
Ασυμπίεστη κονία	Κύκλος ● ○
Συμπιεσμένη κονία	Τετράγωνο ■ □
Δισκίο χαμηλής συμπίεσης	Ρόμβος ◆ ◇
Δισκίο υψηλής συμπίεσης	Τρίγωνο ▲ △



**Σχήμα Π-4.3:** Η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  συναρτήσει της πυκνότητας δείγματος  $d$  για στερεό ασβεστίτη, δείγματα χονδρής κονιάς A και λεπτής κονιάς B υπό διαφορετικές συνθήκες συμπίεσης. Τα σύμβολα εξηγούνται στον **πίνακα Π-4.2**.

Με βάση το **σχήμα Π-4.1**, φαίνεται ότι η ακριβής τιμή του  $\kappa'$  στις υψηλές συχνότητες εξαρτάται περισσότερο από το βαθμό συμπίεσης παρά από το είδος της κονιάς. Για μεγαλύτερη σαφήνεια, οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς που μετρήθηκαν στην υψηλότερη συχνότητα 1 MHz σχεδιάστηκαν συναρτήσει της πυκνότητας (**σχήμα Π-4.3**). Για όλα τα δείγματα κονιάς και δισκίων υπάρχει μια σαφής γραμμική εξάρτηση ανάμεσα στη σχετική διηλεκτρική σταθερά και στη πυκνότητα του υλικού. Ειδικά για τα δείγματα κονιάς A η γραμμικότητα αγγίζει την απόλυτη ακρίβεια. Οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς κυμαίνονται από περίπου 2,4 για την ασυμπίεστη κονία μέχρι 6,0 για τα δισκία υψηλής συμπίεσης. Με βάση την προσέγγιση ελαχίστων τετραγώνων, η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  (καθαρός αριθμός) συνδέεται με την πυκνότητα  $d$  (σε g/cm<sup>3</sup>) σύμφωνα με τη σχέση:

$$\kappa' = 2,39 \cdot d - 0,07$$

Το στερεό ορυκτό μάρμαρο εμφανίζει αποκλίσεις από τη γραμμικότητα, έχοντας μεγαλύτερη τιμή διηλεκτρικής σταθεράς ( $8,0 \pm 0,3$ ) από αυτή που θα αντιστοιχούσε στην πυκνότητά του (περίπου 6,3). Αυτές οι αποκλίσεις θα μπορούσαν πιθανόν να αποδοθούν στα φαινόμενα κρυσταλλικής διαφοροποίησης που φαίνονται από το φάσμα XRD πριν και μετά το θρυμματισμό του στερεού, αλλά κυρίως στην απουσία των διαχωριστικών επιφανειών μεταξύ των κόκκων (άρα και των αντίστοιχων επαγόμενων φαινομένων).

### Π-4.1.3 Προτεινόμενο θεωρητικό μοντέλο

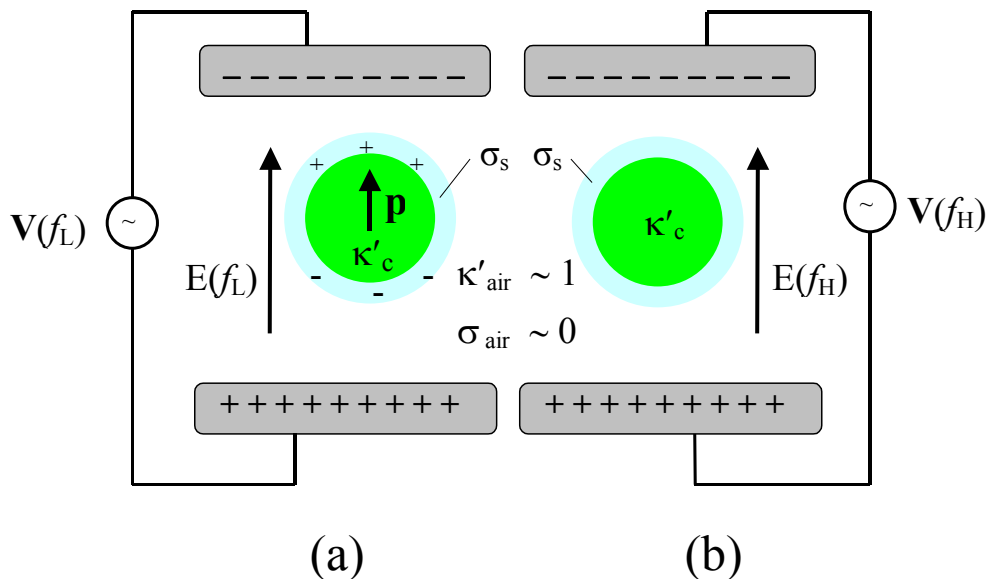
Εδώ παρουσιάζεται μια απόπειρα συνολικής ερμηνείας των αποτελεσμάτων που αναφέρθηκαν αμέσως παραπάνω. Η ερμηνεία αυτή λαμβάνει υπόψη το θεωρητικό έργο διάφορων ερευνητών, από όπου προκύπτει ότι οι συνολικές διηλεκτρικές ιδιότητες ενός συστήματος σφαιρικών σωματιδίων εξαρτώνται από την αγωγιμότητα και τη συγκέντρωση φορτίων στις διαχωριστικές επιφάνειες. [126], [213]-[218]

#### Π-4.1.3.1 Μακροσκοπική θεώρηση: επιφανειακή αγωγιμότητα και πόλωση όγκου

Το **σχήμα Π-4.4** παρουσιάζει τις κύριες διηλεκτρικές παραμέτρους για την περίπτωση κρυσταλλικών κόκκων που βρίσκονται υπό την επίδραση ενός εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Η μέγιστη επιφανειακή αγωγιμότητα αντιστοιχεί στις χαμηλότερες συχνότητες ( $f_L$ ), όπου το επιδερμικό πεδίο μεταφέρει τους φορείς κατά μήκος της επιφάνειας, επάγοντας μια πολικότητα μεταξύ των φορτισμένων άκρων των κόκκων. Οι κόκκοι γίνονται μεγάλα δίπολα, όπως δείχνεται ποιοτικά στο **σχήμα Π-4.4(a)**, τα οποία συνεισφέρουν στη διηλεκτρική πόλωση του υλικού. Πρόκειται δηλαδή για ένα είδος διεπιφανειακής πόλωσης. Επομένως η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  της κοινίας και των συσσωματωμάτων της μπορεί να λάβει μεγάλες τιμές, πολύ μεγαλύτερες από την τιμή που αντιστοιχεί στο συνεχή στερεό ασβεστίτη ( $\kappa_c'$ ). Αντίστοιχα βέβαια και οι διηλεκτρικές απώλειες είναι μεγαλύτερες λόγω της κίνησης μεγαλύτερου αριθμού φορτίων. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων, λόγω της αύξησης του συνολικού εμβαδού των διεπιφανειών. Επιπλέον, η τυχαιότητα της κατανομής φορτίων στις επιφάνειες των κόκκων έχει ως αποτέλεσμα την μεταβλητή τιμή της  $\kappa'$  μεταξύ των μετρήσεων.

Στις υψηλότερες συχνότητες ( $f_H$ ), όπου συναντάται χαμηλή επιφανειακή αγωγιμότητα, δεν σχηματίζονται δίπολα (**σχήμα Π-4.4(b)**). Πραγματικά, σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην παράγραφο Π-1.3.2, η διεπιφανειακή πόλωση αποτελεί έναν αργό διηλεκτρικό μηχανισμό. Επομένως οι διηλεκτρικές ιδιότητες οφείλονται αποκλειστικά στους γρηγορότερους μηχανισμούς πόλωσης (κυρίως τον ιοντικό) που αναπτύσσονται στον όγκο του υλικού και είναι ανεξάρτητοι από το μέγεθος των κόκκων. Επειδή ένα μεγάλο μέρος του δείγματος καταλαμβάνεται από αέρα ( $\kappa_{air}'=1$ ), ο παράγοντας που καθορίζει την ενεργό τιμή της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς είναι το ποσοστό του χώρου που καταλαμβάνουν οι κόκκοι. [219] Το ποσοστό αυτό καθορίζεται από το βαθμό συμπίεσης και είναι ανάλογο της πυκνότητας του δείγματος. Επομένως η τιμή της  $\kappa'$  είναι μικρότερη από  $\kappa_c'$  και αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της πυκνότητας, που εκφράζει τη μείωση των κενών διαστημάτων μεταξύ των κόκκων.





**Σχήμα Π-4.4:** Κόκκος διηλεκτρικού μέσα σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. **(α)** Χαμηλή συχνότητα: σχηματισμός διπόλου λόγω ανακατανομής του επιφανειακού φορτίου. **(β)** Υψηλή συχνότητα: ο απαιτούμενος χρόνος για την ανακατανομή του επιφανειακού φορτίου είναι μεγαλύτερος από την περίοδο του ηλεκτρικού πεδίου, οπότε δεν παρουσιάζονται φαινόμενα επιφανειακής πόλωσης.

#### Π-4.1.3.2 Μικροσκοπική θεώρηση: ενεργειακές ζώνες και καταστάσεις επιφάνειας

Προχωρώντας σε πιο μικροσκοπικό επίπεδο, η διηλεκτρική απόκριση των κόκκων του ασβεστίτη μπορεί να συσχετιστεί με την ύπαρξη υψηλής πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων επιφάνειας. Ανάλογα φαινόμενα παρατηρούνται σε σύνθετα υλικά (composites), με μικρά σωματίδια εγκιβωτισμένα μέσα στον όγκο τους. Οι εισαγόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις επιφάνειας οφείλονται στο γεγονός ότι η τέλεια περιοδικότητα του εξαγωνικού κρυσταλλικού πλέγματος τερματίζεται απότομα στην επιφάνεια των μικροκρυστάλλων ασβεστίτη. Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν λύσεις της εξίσωσης Schrödinger που αντιστοιχούν στην εισαγωγή ενεργειακών επιπέδων μέσα στο απαγορευμένο διάκενο του υλικού και σε φανταστικές τιμές του κυματοδιανύσματος  $k$ . Αυτές οι κυματικές εξισώσεις είναι αποσβενυμένα κύματα, που εξασθενούν εκθετικά με το βάθος από την επιφάνεια των κόκκων. Είναι χωρικά εντοπισμένα, σε αντίθεση με τα κύματα Bloch που διαδίδονται μέσα στους μικροκρυστάλλους, και σε ένα τέλειο μικροκρυσταλλικό ή νανοκρυσταλλικό κόκκο μπορούν να υπάρξουν μόνο γύρω από την επιφάνεια. [215]

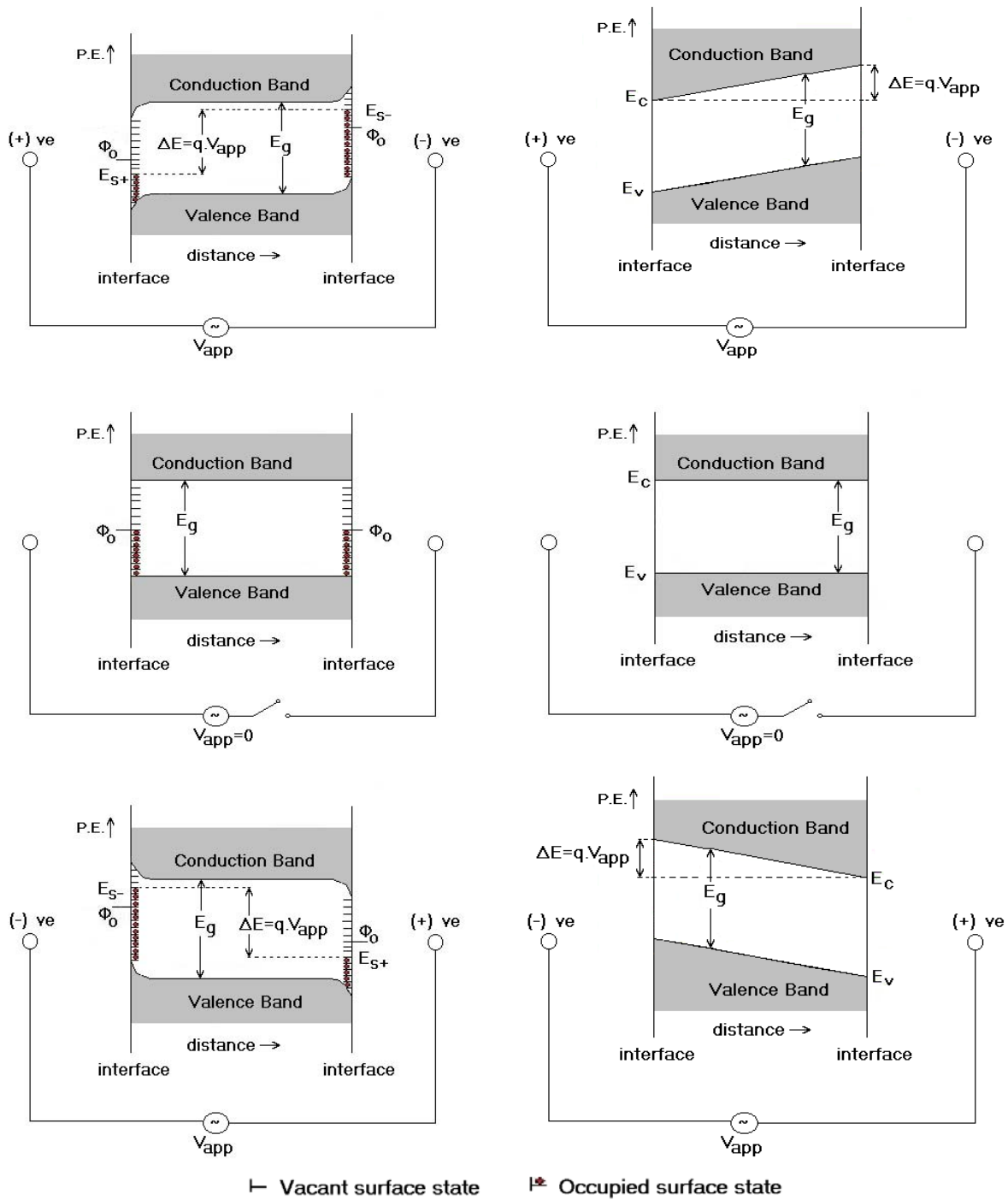
Η συνολική κατανομή ηλεκτρονίων που απαιτείται για να καταστήσουν την επιφάνεια πλήρως ηλεκτρικά ουδέτερη πραγματοποιείται όταν η ζώνη των επιφανειακών καταστάσεων είναι μόνο μερικώς πλήρης. Συγκεκριμένα, οι επιφανειακές καταστάσεις μιας ηλεκτρικά ουδέτερης επιφάνειας είναι πλήρεις μέχρι ένα «ουδέτερο ενεργειακό επίπεδο»  $\Phi_0$ . Όταν

υπάρχουν κενές καταστάσεις ενεργειακά κάτω από το  $\Phi_0$ , τότε η επιφάνεια έχει ένα αμιγώς θετικό φορτίο, ενώ αν υπάρχουν πλήρεις καταστάσεις πάνω από το  $\Phi_0$ , τότε η επιφάνεια αποκτά ένα αμιγώς αρνητικό φορτίο. [220]

Για τους κρυσταλλικούς κόκκους με διαστάσεις κάτω του 1  $\mu\text{m}$  η διαδικασία απορρόφησης ηλεκτρικής ενέργειας στην επιφάνεια ή στον όγκο, η οποία παρουσιάζεται στο **σχήμα II-4.4**, μπορεί να μοντελοποιηθεί σύμφωνα με τα διαγράμματα δυναμικής ενέργειας του **σχήματος II-4.5**. Στις χαμηλές συχνότητες (**σχήμα II-4.5(α)**) η παρεχόμενη ηλεκτρική ενέργεια μεταβάλλει την πληρότητα των επιφανειακών καταστάσεων στα πολικά άκρα του μορίου, επάγοντας έτσι επιφανειακή συσσώρευση ή απογύμνωση φορέων. Το υψηλό και το χαμηλό επίπεδο πληρότητας επιφανειακών καταστάσεων ( $E_S^-$  και  $E_S^+$  αντίστοιχα) στα απέναντι άκρα του κόκκου καθορίζουν την ποσότητα της ηλεκτρικής ενέργειας που αποθηκεύεται πάνω στην επιφάνεια από το πεδίο, αφού  $\Delta E = E_S^- - E_S^+ = q \cdot V_{\text{app}}$ . Αναμένεται ότι τα επίπεδα πληρότητας των επιφανειακών καταστάσεων  $E_S^-$  και  $E_S^+$  στα απέναντι πολικά άκρα κάθε κόκκου τροποποιούνται από την παρουσία οξειδωσης, απορροφούμενων αερίων και ατμών νερού.

Πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω του μικρού μεγέθους των κόκκων, οι τιμές του εσωτερικού πεδίου μπορούν να γίνουν εξαιρετικά υψηλές ακόμα και για μικρές μεταβολές στα επίπεδα πληρότητας των επιφανειακών καταστάσεων. Για παράδειγμα αν η διάμετρος των κόκκων είναι μικρότερη από 1  $\mu\text{m}$  (όπως συμβαίνει για όχι αμελητέο ποσοστό των κόκκων του ασβεστίτη, ακόμη και της χονδρής κονίας A) και για απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα πληρότητας των επιφανειακών καταστάσεων ίση με  $\Delta E = E_S^- - E_S^+ = 1 \text{ eV}$  (υπενθυμίζεται ότι το ενεργειακό διάκενο του ασβεστίτη είναι περίπου 6 eV), το εσωτερικό πεδίο είναι 10 kV/cm. Για ακόμη μικρότερους κόκκους με διάμετρο της τάξης των 100 nm, το πεδίο μπορεί να φτάσει την τιμή 0,1 MV/cm, που είναι ικανή να προκαλέσει προκαταρκτικά φαινόμενα διάσπασης στα περισσότερα μονωτικά υλικά.

Έτσι, για χαμηλές συχνότητες (κάτω των 10 kHz στην εξεταζόμενη περίπτωση), η επιφάνεια του κόκκου συμπεριφέρεται ως μη-ισοδυναμική και αναπτύσσονται μεγάλες διπολικές ροπές λόγω της επιφανειακής πόλωσης. Σε υψηλότερες συχνότητες το ηλεκτρικό πεδίο δεν διατηρείται για χρόνο που να επιτρέπει την επιφανειακή ανακατανομή του φορτίου, άρα η ηλεκτρική ενέργεια αποθηκεύεται μέσα στον όγκο των κόκκων λόγω των γρηγορότερων διηλεκτρικών μηχανισμών. Το φαινόμενο αυτό μεταφράζεται σε κλίσεις των ενεργειακών ζωνών στα διαγράμματα του **σχήματος II-4.5(β)**, όπου το επίπεδο ενέργειας του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας ( $E_c$ ) και της κορυφής της ζώνης σθένους ( $E_v$ ) μεταβάλλεται μεταξύ των άκρων του κόκκου κατά  $\Delta E = \Delta E_c = \Delta E_v = q \cdot \Delta V_{\text{app}}$ .



(α)

(β)

**Σχήμα Π-4.5:** Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας ενός κόκκου διηλεκτρικού που βρίσκεται σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. **(α)** Χαμηλή συχνότητα: Η αποθήκευση ενέργειας στην επιφάνεια προφυλάσσει τον όγκο του υλικού από το πεδίο. **(β)** Υψηλή συχνότητα: η ενέργεια απορροφάται στον όγκο, προκαλώντας κλίση των ενεργειακών ζωνών.

#### Π-4.1.4 Σύνοψη

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο ορυκτός στερεός ασβεστίτης (μάρμαρο) έχει σταθερή διηλεκτρική συμπεριφορά ανεξάρτητη της συχνότητας, που εξαρτάται αποκλειστικά από τις κρυσταλλικές ιδιότητες στον όγκο του υλικού. Αντίθετα, οι ιδιότητες των κονιών του παρουσιάζουν μεγάλη μεταβλητότητα με τη συχνότητα και εξαρτώνται τόσο από το μέγεθος, όσο και από την πυκνότητα συμπίεσης των κόκκων. Στις χαμηλές συχνότητες το  $\kappa'$  παρουσιάζει μια χαλάρωση, που μπορεί να αποδοθεί στους αργούς μηχανισμούς επιφανειακής πόλωσης. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι άρρηκτα συνδεδεμένοι με την πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων επιφάνειας και του κοινού εμβαδού των επιφανειών μεταξύ των εφραπτόμενων κόκκων. Η χαλάρωση εκφράζεται ως εκθετική αύξηση των απωλειών με τη μείωση της συχνότητας. Οι απώλειες είναι υψηλότερες για δείγματα λεπτότερης κονιάς, υποδηλώνοντας ότι η συνολική αγωγιμότητα αυξάνει λόγω του μεγαλύτερου εμβαδού των διεπιφανειών. Σε υψηλές συχνότητες της τάξης του 1 MHz, η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  εξαρτάται αποκλειστικά από το βαθμό συμπίεσης, που καθορίζει την στοίβαξη των κόκκων στο χώρο και άρα την πυκνότητα του υλικού. Συγκεκριμένα, λόγω της ύπαρξης κενών αέρα η τιμή της  $\kappa'$  είναι μικρότερη από αυτή του στερεού μαρμάρου και αυξάνει γραμμικά με την πυκνότητα.

## Π-4.2 Διηλεκτρικές ιδιότητες άλλων κοκκωδών διηλεκτρικών

Τα προηγούμενα αποτελέσματα οδήγησαν σε συμπεράσματα σχετικά με την εξάρτηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του ασβεστίτη από τη μορφολογία του υλικού. Αναμένεται επομένως υλικά με παρόμοια κοκκώδη μορφολογία να εμφανίζουν ανάλογη διηλεκτρική συμπεριφορά. Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε δισκία κατασκευασμένα από άλλα κοκκώδη διηλεκτρικά. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενα κεφάλαια, πρόκειται για ιοντικά υλικά (οξειδία και ανθρακικά άλατα) που έχουν μορφή κόνιας με σαφή κρυσταλλική δομή αλλά με διαφορετικά μεγέθη κόκκων. Η σύγκριση γίνεται τόσο μεταξύ δισκίων κατασκευασμένων από διαφορετικά υλικά, όσο και μεταξύ δισκίων από μείγματα των ίδιων υλικών σε διαφορετικές αναλογίες.

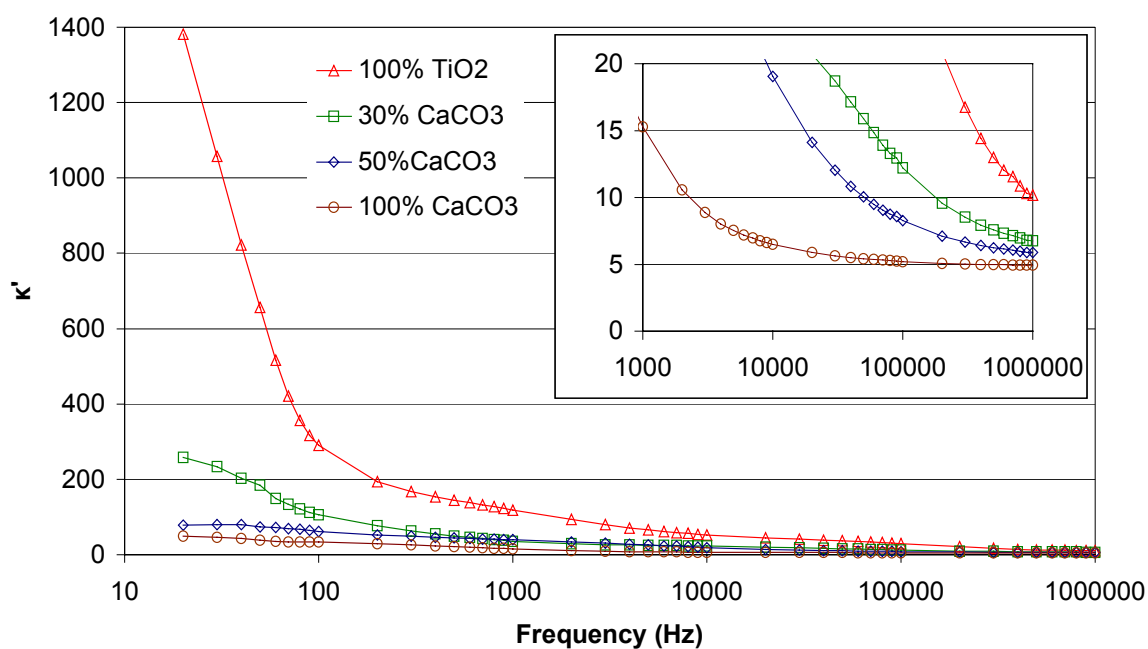
Με τον τρόπο αυτό γενικεύονται τα προηγούμενα συμπεράσματα και επιχειρείται ο διαχωρισμός των διηλεκτρικών φαινομένων που οφείλονται στη σύσταση του κάθε υλικού από αυτά που οφείλονται κυρίως στη μορφή του.

### Π-4.2.1 Διηλεκτρικές ιδιότητες τιτανίας και μειγμάτων της με ασβεστίτη

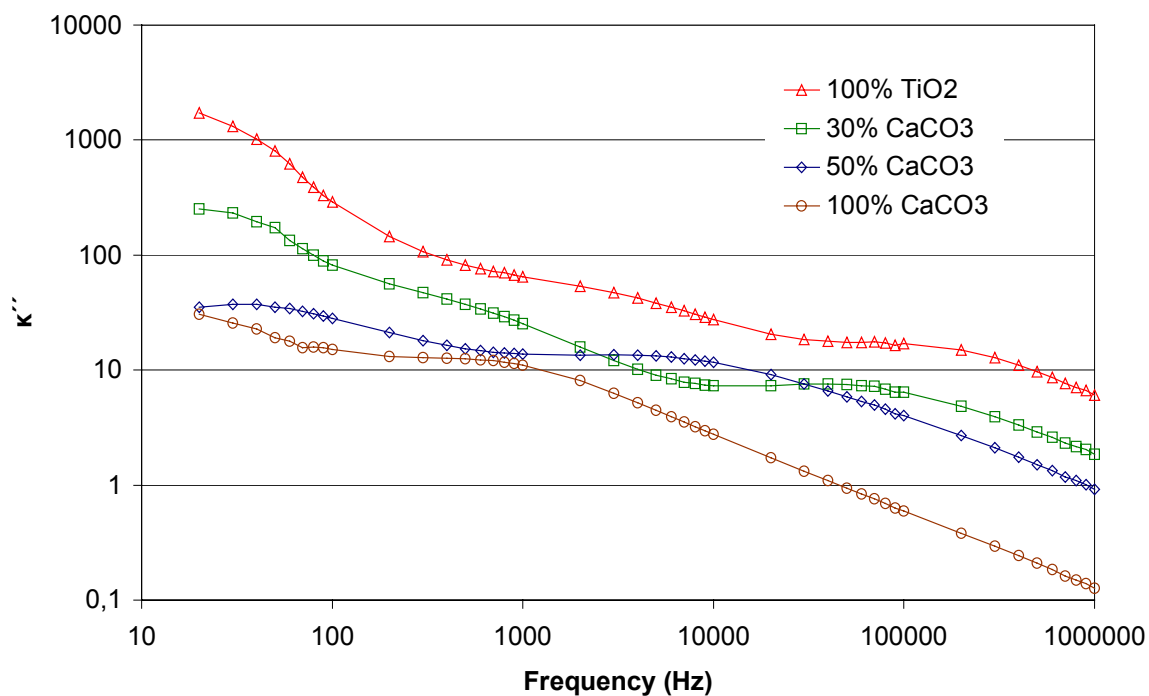
Οι πρώτες ύλες για την παρασκευή των δισκίων αυτών ήταν η λεπτή κόνια ασβεστίτη (τύπου Β) και η κόνια διοξειδίου του τιτανίου. Οι κόκκοι των δύο υλικών διαφέρουν κατά πολύ στο μέγεθος, καθώς η μέση διάμετρος των κόκκων  $\text{TiO}_2$  (λιγότερο από 500 nm) είναι πολύ μικρότερη αυτής του  $\text{CaCO}_3$  (περίπου 10  $\mu\text{m}$ ).

Τα μείγματα  $\text{CaCO}_3\text{-TiO}_2$  προετοιμάστηκαν με τη μέθοδο της υγρής ανάμειξης σε αναλογίες βάρους 50:50 και 30:70. Λόγω της διαφοράς μοριακού βάρους των δύο συστατικών οι αντίστοιχες σε μοριακές αναλογίες  $\text{CaCO}_3$  είναι 44,4% και 25,5%. Η μάζα των δισκίων είναι 0,7 g και σχηματίστηκαν υπό πίεση ελαίου 20 bar και 30 bar αντίστοιχα. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται επίσης τα αποτελέσματα δισκίων καθαρού  $\text{CaCO}_3$  τύπου Β (πίεση ελαίου 100 bar, μάζα 1,2 g) και καθαρού  $\text{TiO}_2$  (πίεση ελαίου 40 bar, μάζα 0,7 g).

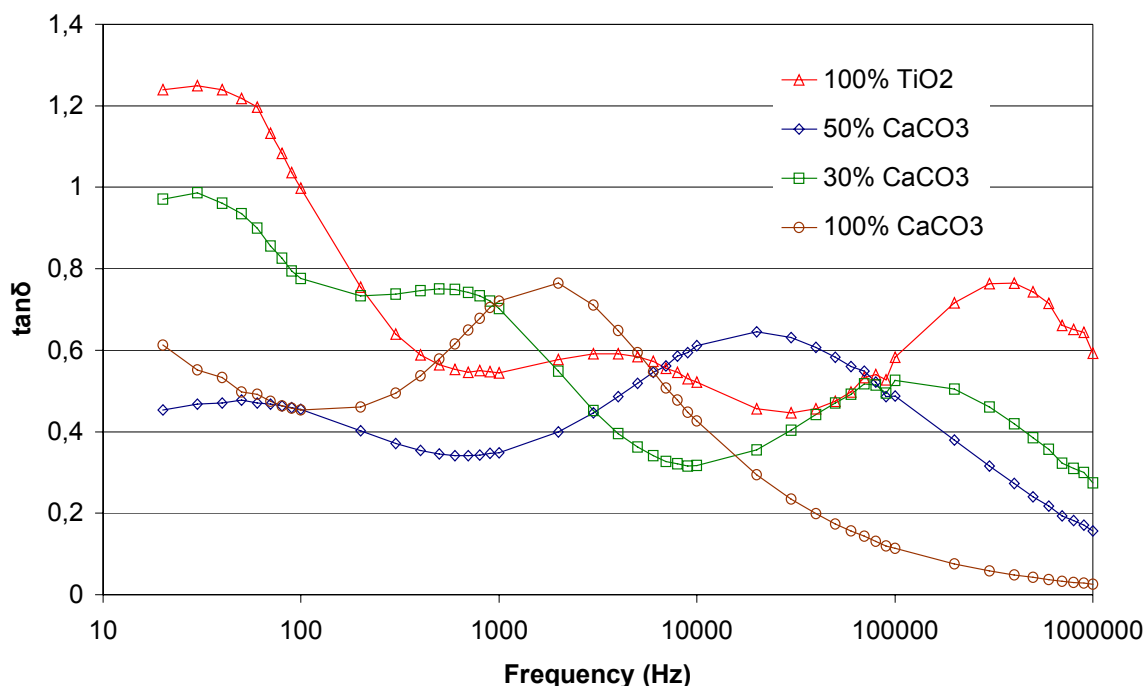
Τα αποτελέσματα των διηλεκτρικών μετρήσεων φαίνονται στα σχήματα που ακολουθούν.



Σχήμα Π-4.6: Σχετική διηλεκτρική σταθερά δισκίων ασβεστίτη, τιτανίας και μειγμάτων τους.



Σχήμα Π-4.7: Διηλεκτρικές απώλειες δισκίων ασβεστίτη, τιτανίας και μειγμάτων τους.



**Σχήμα II-4.8:** Εφαπτομένη απωλειών δισκίων ασβεστίτη, τιτανίας και μειγμάτων τους.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται ιδιαίτερα έντονα το φαινόμενο της διηλεκτρικής χαλάρωσης στις χαμηλές συχνότητες. Ειδικά για τα δισκία καθαρού TiO<sub>2</sub>, η σχετική διηλεκτρική σταθερά λαμβάνει υψηλότερες τιμές που ξεπερνούν το 1000, ενώ και η διακύμανση των τιμών μεταξύ δειγμάτων είναι σημαντική. Τα μείγματα των δύο υλικών παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά, με το μείγμα μεγαλύτερης περιεκτικότητας TiO<sub>2</sub> να εμφανίζει μεγαλύτερη διηλεκτρική χαλάρωση. Συνολικά πάντως η συμπεριφορά των μειγμάτων είναι πλησιέστερη σε αυτή του CaCO<sub>3</sub> παρά του TiO<sub>2</sub>. Στις υψηλές συχνότητες, το κ' τείνει να σταθεροποιηθεί σε μικρότερη τιμή για το CaCO<sub>3</sub> (περίπου 5) από ό,τι για το TiO<sub>2</sub> (περίπου 10), ενώ και πάλι τα μείγματα παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά.

Η εφαπτομένη απωλειών του TiO<sub>2</sub> εμφανίζει τουλάχιστον δύο χαρακτηριστικές κορυφές (σημεία μεγίστου). Η μία από αυτές βρίσκεται σε μεσαίες συχνότητες και παρουσιάζει μεταβλητότητα ως προς την ακριβή θέση και το ύψος. Δεδομένου ότι σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου II-5 η αντίστοιχη κορυφή του CaCO<sub>3</sub> σχετίζεται με την περιεκτικότητα σε υγρασία, θα μπορούσε και αυτή να αποδοθεί στην ίδια αιτία. Η δεύτερη βρίσκεται στις υψηλές συχνότητες (περίπου 500 kHz) και έχει αξιοσημείωτη σταθερότητα μεταξύ διαφορετικών δειγμάτων. Η δεύτερη αυτή κορυφή έχει ως αποτέλεσμα την ιδιαίτερα υψηλή τιμή 0,6 για την tanδ στη μέγιστη συχνότητα 1 MHz, σε σχέση με αυτή του καθαρού CaCO<sub>3</sub> (0,025). Η συμπεριφορά των μειγμάτων είναι και εδώ ενδιάμεση, καθώς η κορυφή των

υψηλών συχνοτήτων μετακινείται προς χαμηλότερες συχνότητες με τη μείωση της περιεκτικότητας σε  $\text{TiO}_2$ .

Τα αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν με βάση το προηγούμενο θεωρητικό μοντέλο διηλεκτρικής συμπεριφοράς. Λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των κόκκων του  $\text{TiO}_2$  η επίδραση των επιφανειακών φορτίων στις χαμηλές συχνότητες είναι σημαντική, πράγμα που δικαιολογεί την εξαιρετικά έντονη διηλεκτρική χαλάρωση και τις υψηλότερες τιμές του  $\kappa'$ . Η ανάμειξη με τους σαφώς μεγαλύτερους κόκκους  $\text{CaCO}_3$  οδηγεί σε σχετική εξασθένηση του φαινομένου. Στις υψηλές συχνότητες η αύξηση του  $\kappa'$  για μεγαλύτερη περιεκτικότητα  $\text{TiO}_2$  είναι δυνατόν να οφείλεται σε συνδυασμό περισσότερων παραγόντων: της διεπιφανειακής πόλωσης (αν και σε πολύ μικρότερο βαθμό σε σχέση με τις χαμηλές συχνότητες), της υψηλής τιμής του  $\kappa'$  στον όγκο του  $\text{TiO}_2$  και του τρόπου στοίβαξης των κόκκων που οδηγεί σε διαφορετικό κλάσμα όγκου αέρα σε κάθε τύπο δείγματος.

Στα δείγματα  $\text{TiO}_2$  εμφανίζονται επίσης υψηλότερες διηλεκτρικές απώλειες. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να συσχετιστεί με το μικρότερο μέγεθος κόκκων, αλλά και με την κορυφή της  $\tan\delta$  στις υψηλές συχνότητες, η οποία πιθανότατα είναι χαρακτηριστική ιδιότητα του  $\text{TiO}_2$  καθώς δεν παρατηρήθηκε σε δείγματα άλλων υλικών.

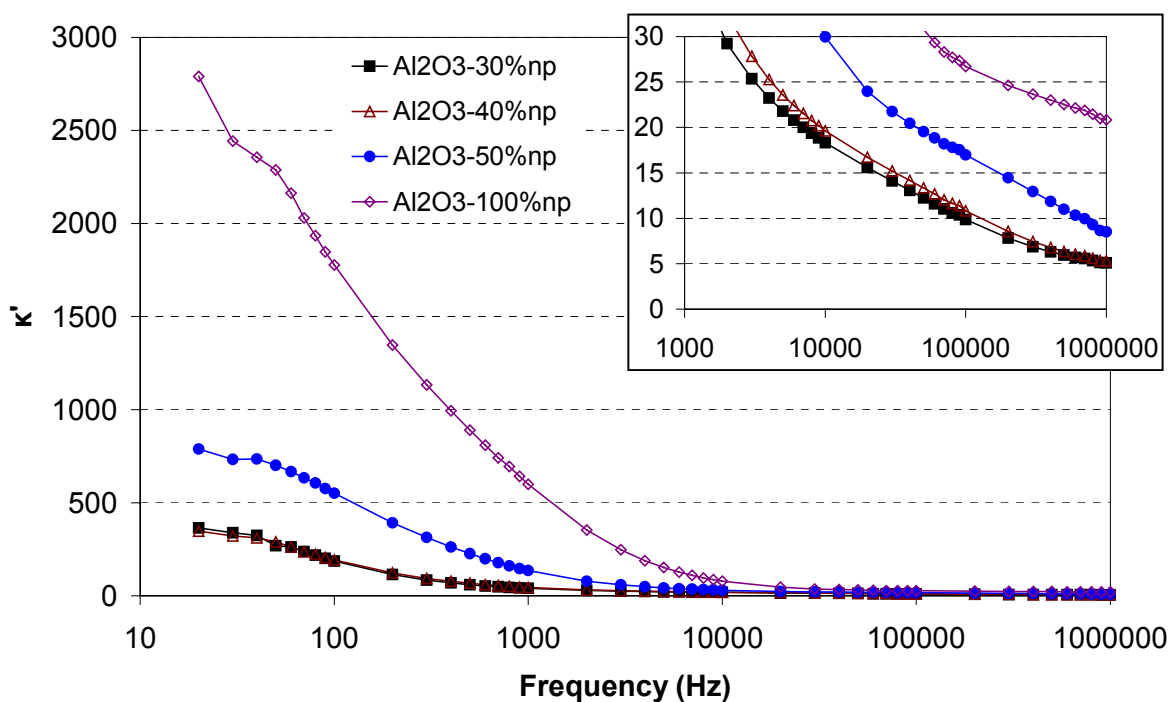


#### Π-4.2.2 Διηλεκτρικές ιδιότητες αλουμίνας – εξάρτηση από μέγεθος κόκκων

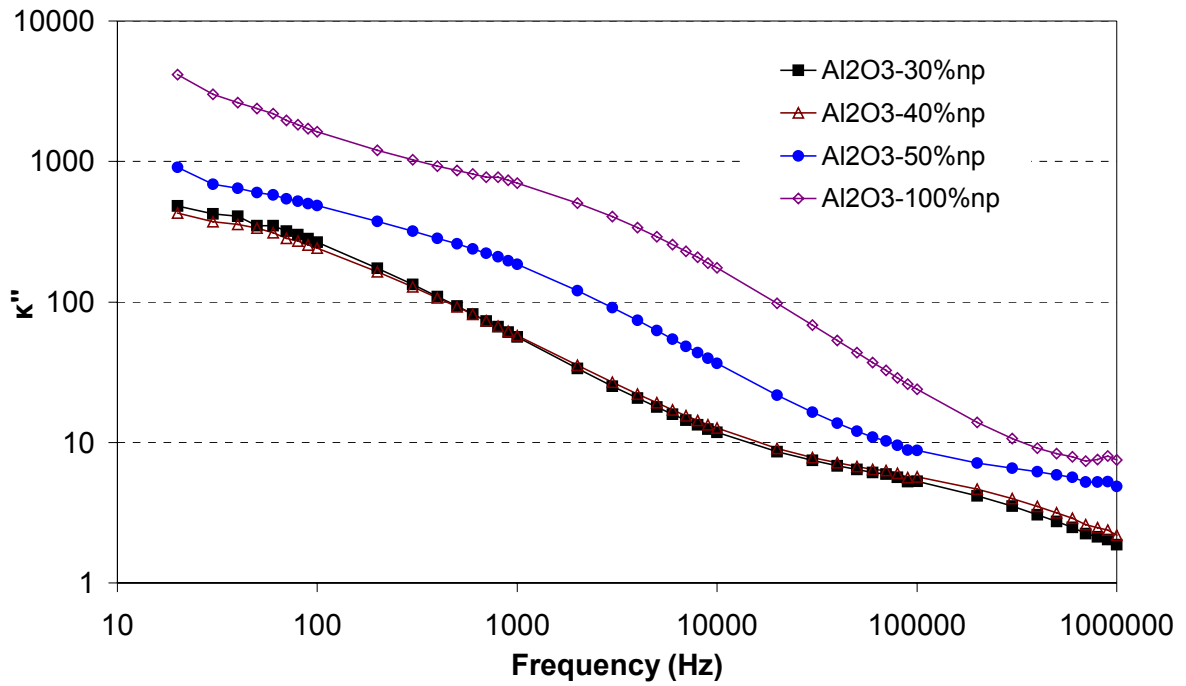
Εδώ οι πρώτες ύλες είναι οι δύο τύποι κόνιας αλουμίνας (χονδρή και νανοπούδρα – np). Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του μεγέθους των κόκκων στις διηλεκτρικές ιδιότητες, κατασκευάστηκαν δισκία αλουμίνας με διαφορετικές αναλογίες των δύο κονιών (μέσω ξηρής ανάμειξης). Δεν κατέστη δυνατή η παρασκευή δισκίων αποτελούμενων αποκλειστικά από την χονδρή κόνια, λόγω του μεγάλου μεγέθους των κόκκων της που οδηγεί σε δυσκολία μηχανικής συμπίεσης. Αντίθετα, οι κόκκοι της νανοπούδρας (σε αναλογίες 30-50% κ.β.) λειτούργησαν ως συνδετικό υλικό δίνοντας ικανοποιητικά δισκία μάζας 0,7 g σχηματισμένα υπό πίεση ελαίου 100 bar. Σχηματίστηκαν επίσης δισκία αποτελούμενα κατά 100% από np. Τα δισκία αυτά είχαν μάζα 1 g, ώστε το πάχος τους να προσεγγίζει εκείνο των δισκίων μείγματος (αντίστοιχα δισκία μάζας 0,7 g ήταν πολύ λεπτά, με αποτέλεσμα μειωμένη μηχανική αντοχή).

Τα δισκία μετά τη συμπίεση απέκτησαν μία ελαφριά γκριζα απόχρωση, αν και το αρχικό χρώμα ήταν λευκό και για τις δύο κόνιες. Το χρώμα αυτό είναι εντονότερο στα δισκία που αποτελούνται αποκλειστικά από np. Η διαφοροποίηση αυτή δεν παρατηρήθηκε σε δισκία άλλων υλικών. Πιθανότατα οφείλεται σε φαινόμενα διάχυσης του φωτός λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των κόκκων της np της μικρής απόστασης μεταξύ τους.

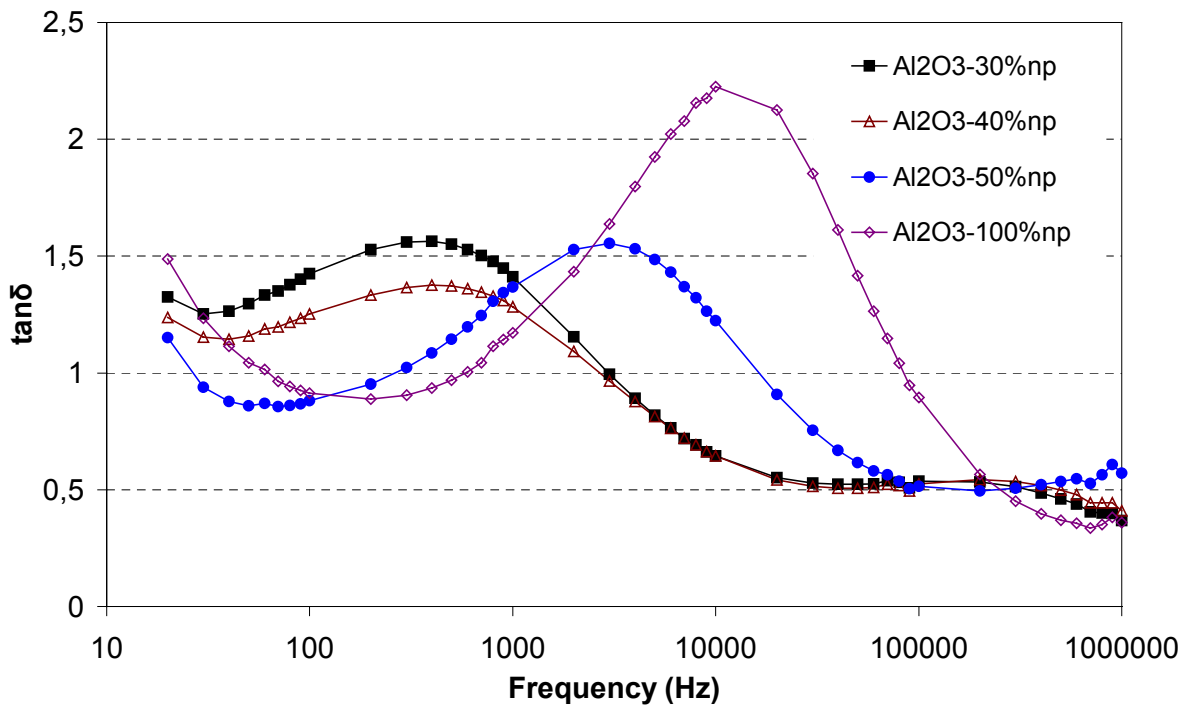
Στα επόμενα σχήματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των διηλεκτρικών μετρήσεων για τα δισκία αλουμίνας με αναλογία 30-100% σε np.



**Σχήμα Π-4.9:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά κ' δισκίων αλουμίνας με διάφορες τιμές περιεκτικότητας nanopowder.



Σχήμα II-4.10: Δηλεκτρικές απώλειες  $\kappa''$  δισκίων αλουμίνας με διάφορες τιμές περιεκτικότητας nanopowder.



Σχήμα II-4.11: Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίων αλουμίνας με διάφορες τιμές περιεκτικότητας nanopowder.

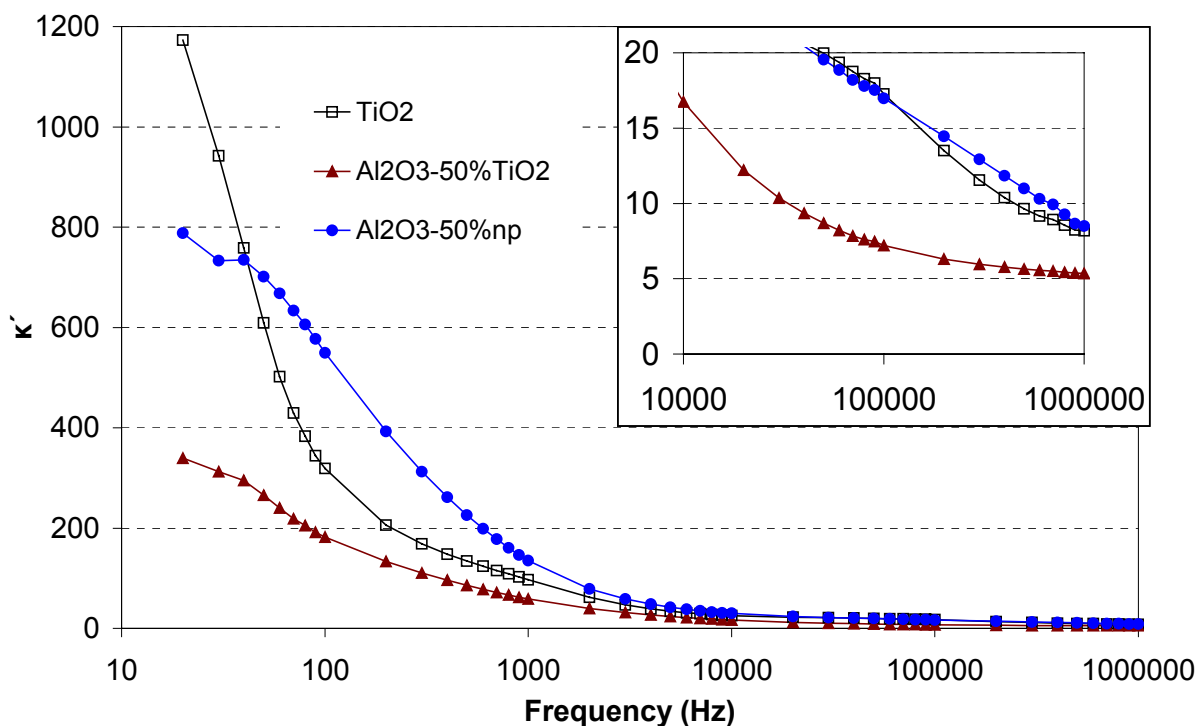
Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η περιεκτικότητα σε ηρ έχει άμεση επίδραση στις διηλεκτρικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, τόσο η σχετική διηλεκτρική σταθερά κ' όσο και οι απώλειες κ'' αυξάνουν με την αύξηση της ποσότητας ηρ στο μείγμα. Δεδομένου ότι πρόκειται για το ίδιο υλικό, η διαφορά οφείλεται στο διαφορετικό μέγεθος κόκκων. Οι μικρότεροι κόκκοι της ηρ υφίστανται πολύ έντονη διεπιφανειακή πόλωση, οδηγώντας σε εξαιρετικά υψηλές τιμές κ' στις χαμηλές συχνότητες (έως και 2800 στα 20 Hz), ενώ η πόλωση διατηρείται σε σχετικά υψηλά επίπεδα ακόμη και τις υψηλότερες συχνότητες (πάνω από 20 στο 1 MHz, τιμή μεγαλύτερη από οποιοδήποτε άλλο δισκίο σε αυτή τη συχνότητα).

Η εφαιτομένη απωλειών παρουσιάζει συντονισμό που μετατοπίζεται προς υψηλότερες συχνότητες με την αύξηση της ποσότητας ηρ, ενώ το ύψος του μεγαλώνει σημαντικά για το δισκίο καθαρής ηρ. Επίσης, στις υψηλές συχνότητες η  $\tan\delta$  διατηρείται σε σχετικά αυξημένα επίπεδα (της τάξης του 0,5) χωρίς όμως να διακρίνεται δεύτερος συντονισμός όπως στο  $\text{TiO}_2$ .

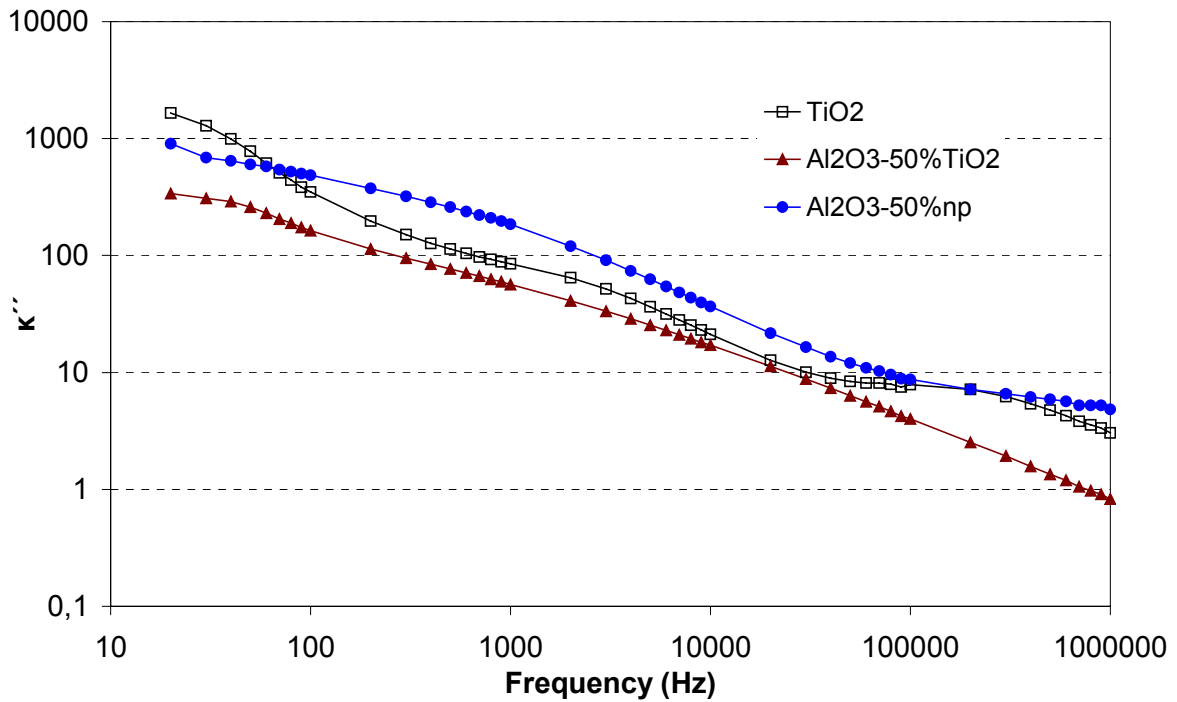
### Π-4.2.3 Διηλεκτρικές ιδιότητες μείγματος αλουμίνας-τιτανίας

Εδώ τα δισκία αποτελούνται από μείγμα κόνιας τιτανίας και χονδρόκοκκης αλουμίνας, σε αναλογία μάζας 50:50, που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της υγρής ανάμειξης. Η μοριακή αναλογία της αλουμίνας στο μείγμα είναι 44,0%. Η μάζα των δισκίων ήταν 0,7 g και σχηματίστηκαν υπό πίεση ελαίου 100 bar.

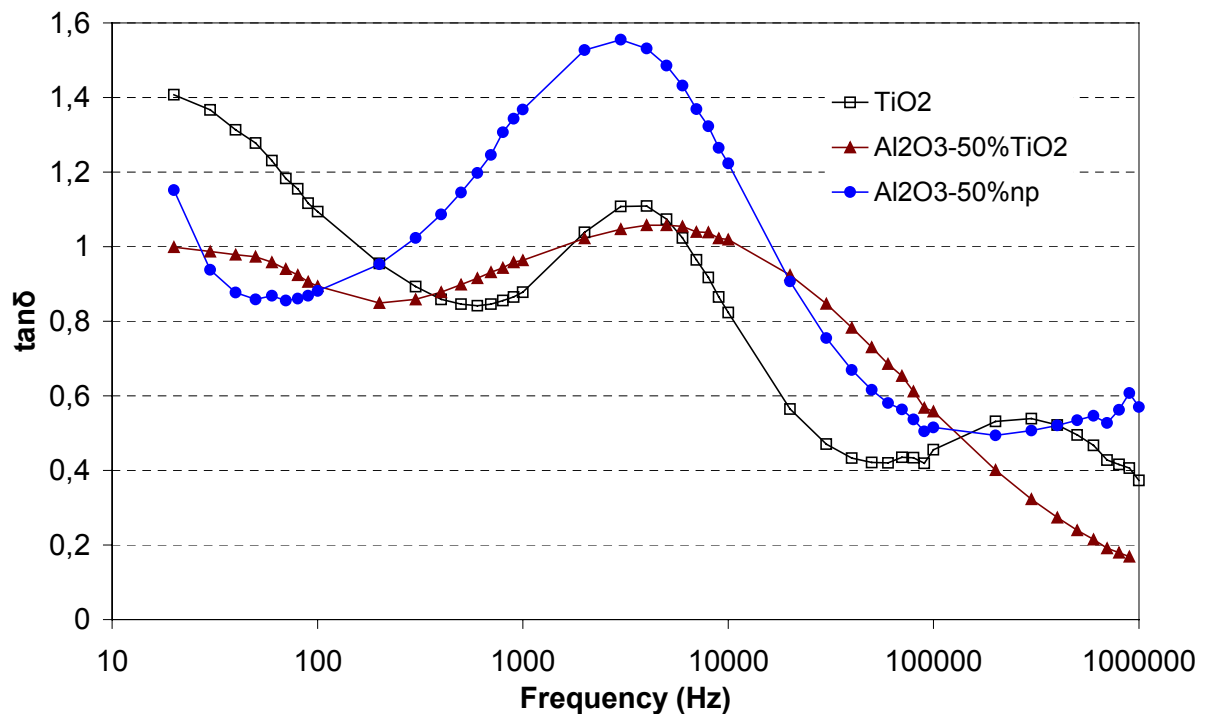
Θα ήταν επιθυμητό να παρουσιαστούν οι διηλεκτρικές ιδιότητες του μείγματος σε σύγκριση με αυτές των συστατικών του. Όπως όμως έχει αναφερθεί, δεν είναι δυνατόν να κατασκευαστούν δισκία αποκλειστικά χονδρόκοκκης αλουμίνας. Επομένως στα επόμενα σχήματα παρουσιάζονται τα διηλεκτρικά μεγέθη των δισκίων αυτών συγκριτικά με δισκία καθαρής τιτανίας και με δισκία αλουμίνας περιεκτικότητας 50% σε np.



**Σχήμα Π-4.12:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  μείγματος τιτανίας-χονδρόκοκκης αλουμίνας (αναλογία μάζας 50:50). Σύγκριση με τιτανία και με αλουμίνα (50% np).



**Σχήμα Π-4.13:** Διηλεκτρικές απώλειες  $\kappa''$  μείγματος τιτανίας-χονδρόκοκκης αλουμίνας (αναλογία μάζας 50:50). Σύγκριση με τιτανία και με αλουμίνα (50% np).



**Σχήμα Π-4.14:** Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  μείγματος τιτανίας-χονδρόκοκκης αλουμίνας (αναλογία μάζας 50:50). Σύγκριση με τιτανία και με αλουμίνα (50% np).

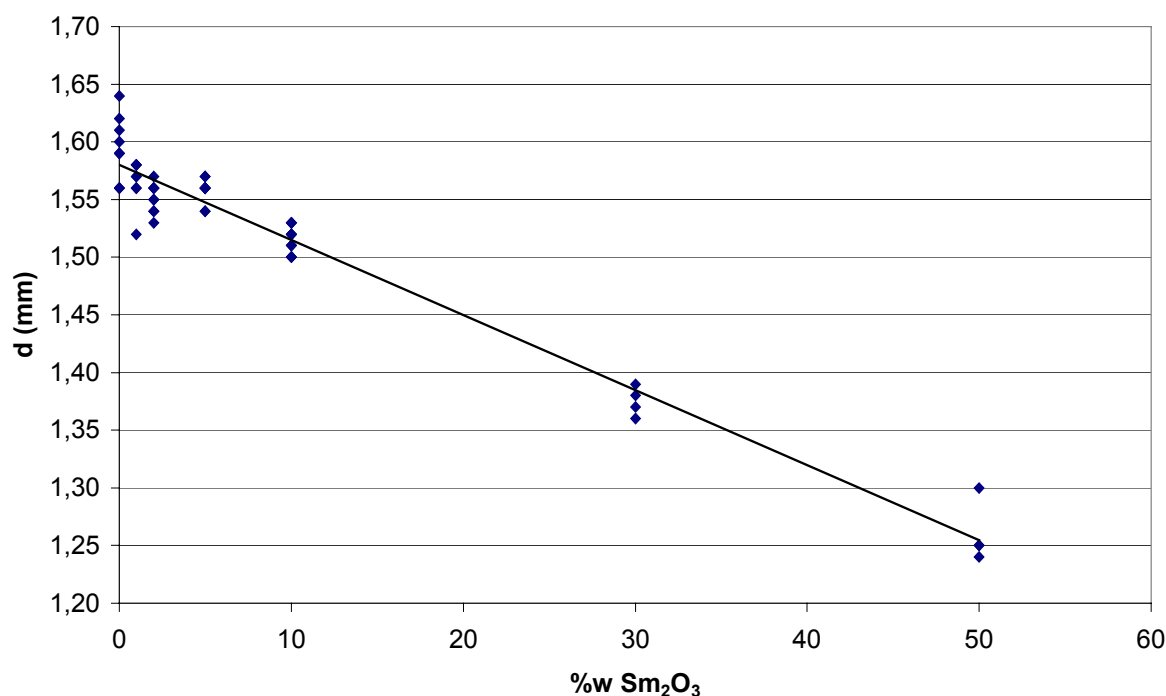
Από τα διαγράμματα γίνεται φανερό ότι δεν υπάρχει μια ομαλή μεταβολή των ιδιοτήτων από την καθαρή τιτανία προς την καθαρή αλουμίνα μέσω του μείγματος. Αντίθετα, οι τιμές των  $\kappa'$ ,  $\kappa''$  του μείγματος είναι χαμηλότερες σε ολόκληρο το φάσμα συχνοτήτων. Επίσης η  $\tan\delta$  του μείγματος παρουσιάζει συντονισμό πιο ευρύ και με χαμηλότερο μέγιστο, ενώ στις υψηλές συχνότητες μειώνεται σταθερά, σε αντίθεση με τις άλλες δύο καμπύλες. Επομένως οι διαφορές δεν οφείλονται μόνο στο διαφορετικό υλικό, αλλά και στο διαφορετικό μέγεθος κόκκων.

Έτσι, οι κόκκοι  $\text{TiO}_2$  του μείγματος επιτελούν ανάλογο ρόλο με αυτούς της ηρ, δηλαδή εισέρχονται μεταξύ των μεγάλων κόκκων αλουμίνας λειτουργώντας ως συνδετικό υλικό (και παρέχοντας έτσι μηχανική συνοχή), ενώ ταυτόχρονα συνεισφέρουν στη διεπιφανειακή πόλωση. Και στις δύο περιπτώσεις αυξάνει η τιμή των  $\kappa'$ ,  $\kappa''$  (διηλεκτρική χαλάρωση) για όλες τις συχνότητες σε σύγκριση με ένα υποθετικό δισκίο καθαρής χονδρόκοκκης αλουμίνας. Λόγω όμως του μεγαλύτερου μεγέθους των κόκκων τιτανίας σε σχέση με αυτούς της ηρ αλουμίνας, η διηλεκτρική χαλάρωση του μείγματος με  $\text{TiO}_2$  είναι μικρότερη.

Με ανάλογο τρόπο, από σύγκριση των διαγραμμάτων στα **σχήματα II-4.9** και **II-4.12** προκύπτει ότι η χαλάρωση στην καθαρή τιτανία είναι μικρότερη από την καθαρή ηρ αλουμίνα, πράγμα που κατά το μεγαλύτερο βαθμό οφείλεται στη διαφορά μεγέθους των κόκκων.

#### Π-4.2.4 Διηλεκτρικές ιδιότητες μειγμάτων τιτανίας-σαμαρίας

Τα δισκία που μελετώνται εδώ αποτελούνται από καθαρό  $\text{TiO}_2$  και από μείγματα  $\text{TiO}_2$ - $\text{Sm}_2\text{O}_3$  που προετοιμάστηκαν με ξηρή ανάμειξη των δύο κονιών σε αναλογίες μάζας 99:1, 98:2, 95:5, 90:10, 70:30 και 50:50. Οι αντίστοιχες μοριακές αναλογίες  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  είναι 0,23%, 0,47%, 1,19%, 2,48, 8,95% και 18,65%. Η μάζα των δισκίων ήταν 0,7 g και σχηματίστηκαν υπό σταθερές συνθήκες συμπίεσης (πίεση ελαίου 80 bar, χρόνος 20 min). Τα δισκία γίνονται όλο και πιο λεπτά όσο αυξάνει η αναλογία του  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  στο μείγμα, όπως φαίνεται γραφικά στο **σχήμα Π-4.15**. Λόγω του μικρότερου πάχους τα δισκία με μεγάλη αναλογία  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  παρουσιάζουν μειωμένη μηχανική αντοχή και για το λόγο αυτό δεν κατασκευάστηκαν δισκία καθαρού  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

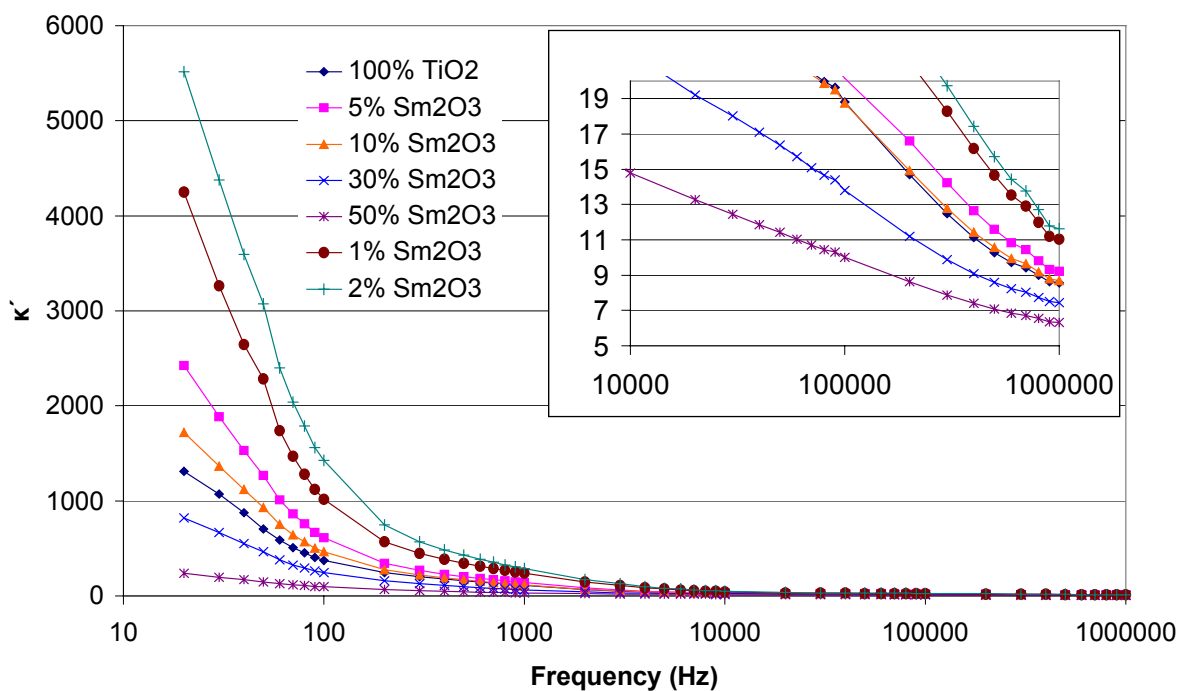


**Σχήμα Π-4.15:** Πάχος δισκίων σε συνάρτηση με την % κ.β. αναλογία  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  στο μείγμα.

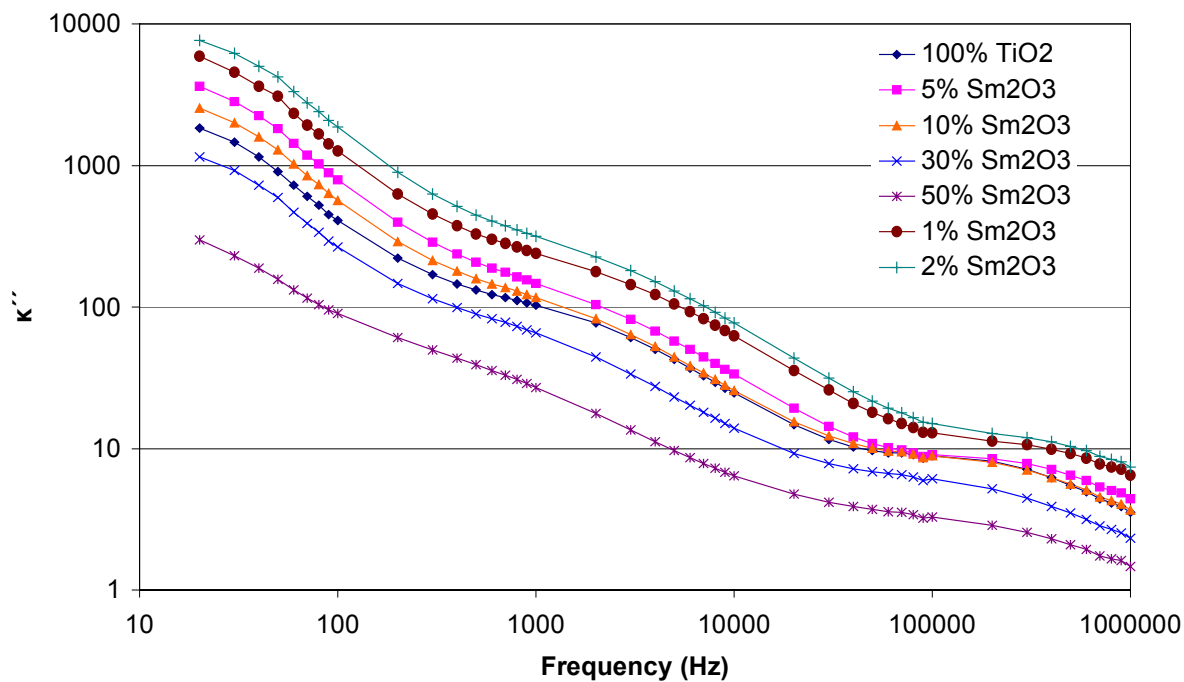
Από το σχήμα φαίνεται ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση και μάλιστα ισχύει η προσεγγιστική σχέση  $d = 1,5799 - 0,0065 \cdot x$ , όπου d το πάχος του δισκίου και x η % αναλογία μάζας του  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  στο μείγμα. Η μείωση αυτή του πάχους πιθανότατα οφείλεται στη μεγαλύτερη πυκνότητα του  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  σε σχέση με του  $\text{TiO}_2$  (7,6 αντί 3,9 g/cm<sup>3</sup>).

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των διηλεκτρικών μετρήσεων σε συνάρτηση με τη συχνότητα για τις διάφορες αναλογίες στη σύσταση του

μείγματος και σε σύγκριση με τις μετρήσεις στο καθαρό  $TiO_2$ . Για κάθε είδος δείγματος παρουσιάζεται ο μέσος όρος των μετρήσεων όλων των δισκίων που κατασκευάστηκαν.

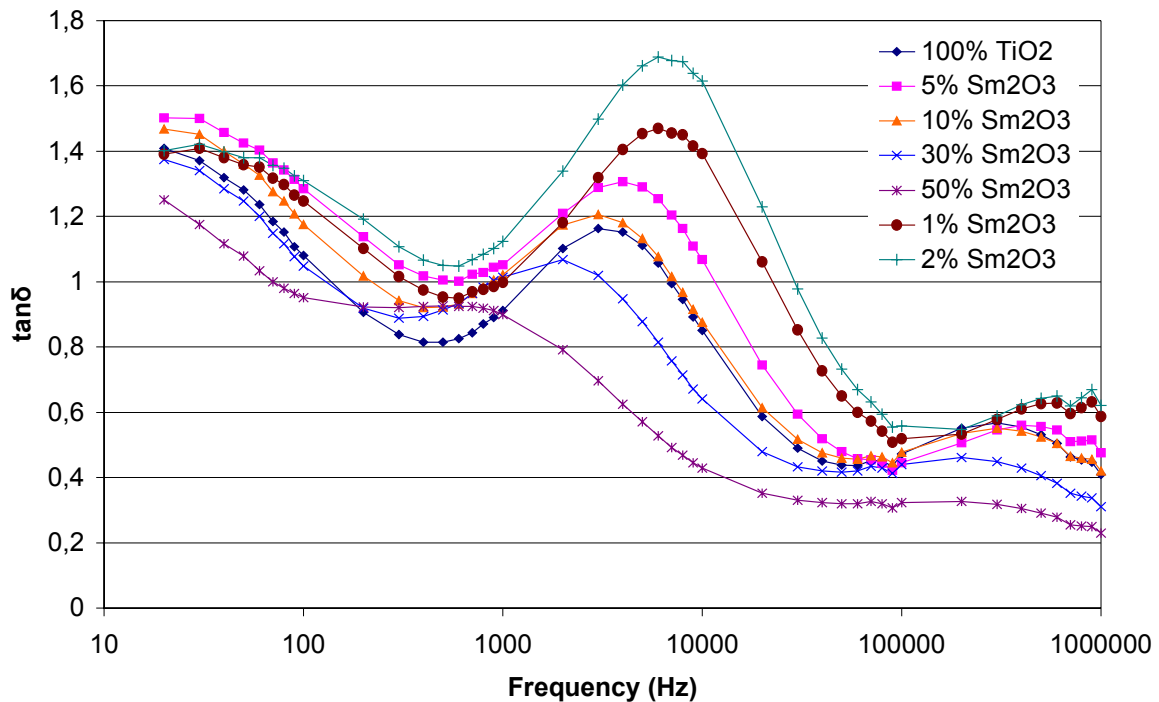


Σχήμα II-4.16: Σχετική διηλεκτρική σταθερά δισκίων τιτανίας και μειγμάτων της με σαμαρία.



Σχήμα II-4.17: Διηλεκτρικές απώλειες δισκίων τιτανίας και μειγμάτων της με σαμαρία.





**Σχήμα Π-4.18:** Εφαπτομένη απωλειών δισκίων τιτανίας και μειγμάτων της με σαμαρία.

Οι καμπύλες εμφανίζουν τις ίδιες γενικές μορφές που είναι γνωστές από τα υπόλοιπα διαγράμματα. Παρατηρείται έντονα το φαινόμενο της διηλεκτρικής χαλάρωσης στις χαμηλές συχνότητες, ενώ στη συνέχεια η σχετική διηλεκτρική σταθερά μειώνεται πιο ομαλά μέχρι τη μέγιστη συχνότητα 1 MHz. Αντίθετα, οι διηλεκτρικές απώλειες μειώνονται σταθερά προς το μηδέν σε όλο το φάσμα συχνοτήτων.

Η προσθήκη μικρής ποσότητας  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  οδηγεί αρχικά σε αύξηση της διηλεκτρικής χαλάρωσης σε σχέση με το καθαρό  $\text{TiO}_2$ . Για αναλογία μάζας 2% εμφανίζεται ο μέγιστος βαθμός χαλάρωσης (με  $\kappa'$  της τάξης του 5500 στα 20 Hz), ενώ στη συνέχεια όσο αυξάνει το ποσοστό του  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , τόσο μειώνονται οι τιμές των  $\kappa'$  και  $\kappa''$  σε όλες τις συχνότητες, επομένως η διηλεκτρική χαλάρωση εξασθενεί. Όταν η ποσότητα του  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  γίνει αρκετά μεγάλη (30%, 50%) οι τιμές του  $\kappa'$  πέφτουν σε χαμηλότερα επίπεδα από το καθαρό  $\text{TiO}_2$ .

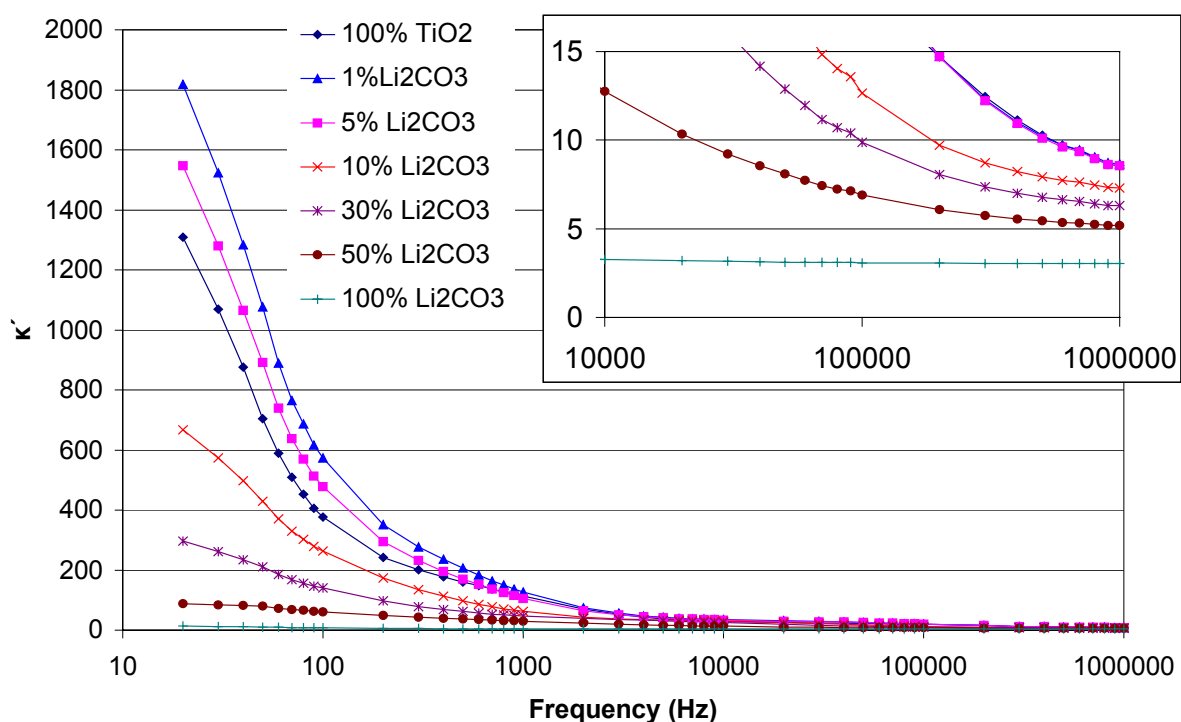
Η  $\tan\delta$  στα μείγματα με χαμηλή περιεκτικότητα  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  παρουσιάζει τους ίδιους συντονισμούς με το καθαρό  $\text{TiO}_2$ . Μάλιστα ο πρώτος συντονισμός γίνεται πιο έντονος και σε υψηλότερες συχνότητες, όμως η αύξηση της περιεκτικότητας του  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  οδηγεί στην αντίστροφη πορεία. Η συμπεριφορά αυτή συμβαδίζει με την αντίστοιχη των  $\kappa'$ ,  $\kappa''$ . Ο δεύτερος συντονισμός παραμένει περίπου αμετάβλητος για χαμηλές περιεκτικότητες  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , ενώ εξασθενεί όσο αυξάνει η ποσότητα του  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (και μειώνεται η ποσότητα του  $\text{TiO}_2$ ) στο μείγμα, ενισχύοντας έτσι την υπόθεση ότι πρόκειται για χαρακτηριστική ιδιότητα του  $\text{TiO}_2$ .

Είναι πιθανό η παρουσία του  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  σε μικρές ποσότητες να διεγείρει περισσότερο κάποιους μηχανισμούς χαλάρωσης σε σύγκριση με το καθαρό  $\text{TiO}_2$ , η σταδιακή αύξηση όμως της ποσότητας οδηγεί σε εξασθένηση του φαινομένου. Σε μικροσκοπικό επίπεδο, οι κόκκοι σαμαρίας πολώνονται λιγότερο, όμως οδηγούν σε εντονότερη πόλωση των κόκκων τιτανίας που βρίσκονται στο άμεσο περιβάλλον τους. Επομένως η παρουσία μικρού αριθμού κόκκων σαμαρίας ομοιόμορφα κατανεμημένων είναι επαρκής για να επηρεάζει τη συνολική πόλωση του συστήματος προς τα πάνω. Η μέγιστη επίδραση παρατηρείται όταν το  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  αποτελεί το 2% της μάζας του μείγματος. Με την αύξηση όμως της ποσότητας η μικρότερη πόλωση των κόκκων σαμαρίας κυριαρχεί και η σχετική διηλεκτρική σταθερά μειώνεται.

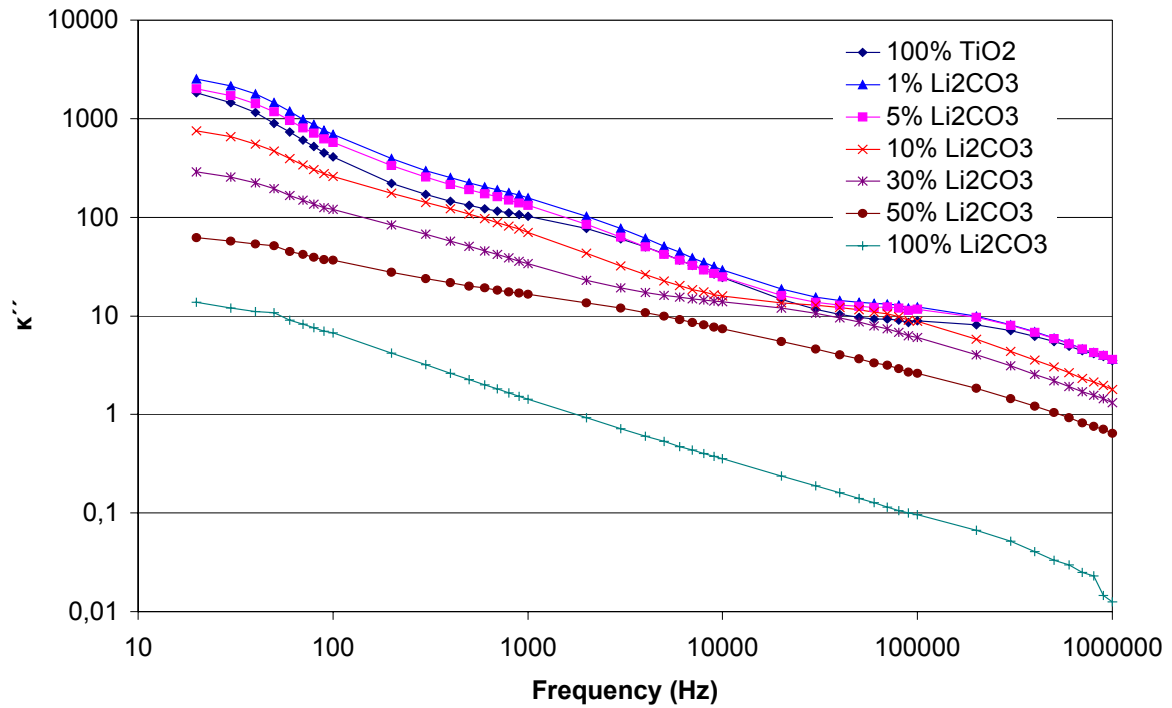
#### Π-4.2.5 Διηλεκτρικές ιδιότητες ανθρακικού λιθίου και μειγμάτων του με τιτανία

Τα δισκία αποτελούνται είτε από κόνια καθαρού  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  είτε από μείγματα  $\text{TiO}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$  σε αναλογίες 99:1, 95:5, 90:10, 70:30 και 50:50, που κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ξηρής ανάμειξης. Αντιστοιχούν σε μοριακή αναλογία  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  1,08%, 5,38%, 10,32%, 31,66% και 51,95%. Η μάζα των δισκίων ήταν 0,7 g και σχηματίστηκαν υπό πίεση ελαίου 80 bar για χρόνο 20 min. Παρατηρήθηκε ότι το πάχος των δισκίων αυξάνει για μεγαλύτερες αναλογίες  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  στο μείγμα, σε συμφωνία με τη μικρότερη πυκνότητα του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $2,11 \text{ g/cm}^3$ ) σε σχέση με το  $\text{TiO}_2$  ( $3,9 \text{ g/cm}^3$ ).

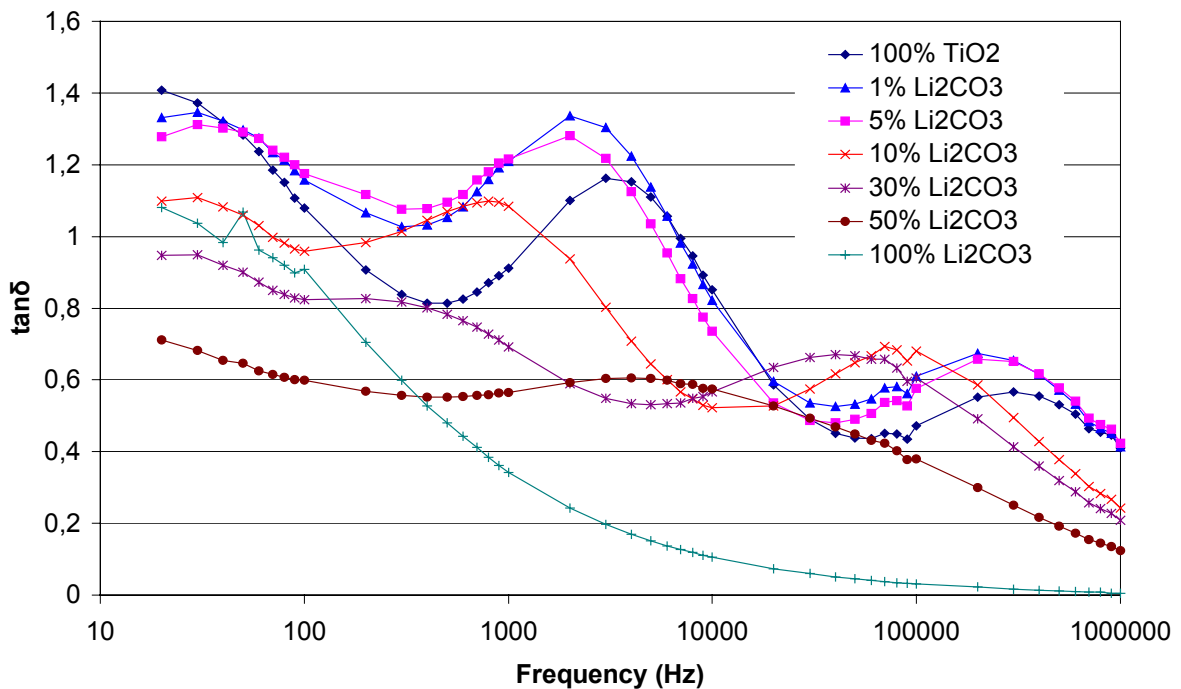
Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των διηλεκτρικών μετρήσεων σε συνάρτηση με τη συχνότητα για τις διάφορες αναλογίες στη σύσταση του μείγματος και σε σύγκριση με τις μετρήσεις του καθαρού  $\text{TiO}_2$  της προηγούμενης παραγράφου. Για κάθε είδος δείγματος παρουσιάζεται ο μέσος όρος των μετρήσεων όλων των δισκίων που κατασκευάστηκαν.



**Σχήμα Π-4.19:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δισκίων τιτανίας, ανθρακικού λιθίου και μειγμάτων τους.



**Σχήμα Π-4.20:** Δηλεκτρικές απώλειες  $\kappa''$  δισκίων τιτανίας, ανθρακικού λιθίου και μειγμάτων τους.



**Σχήμα Π-4.21:** Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίων τιτανίας, ανθρακικού λιθίου και μειγμάτων τους.

Η προσθήκη μικρής ποσότητας  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  εντείνει τη διηλεκτρική χαλάρωση στις χαμηλές συχνότητες, σε πολύ μικρότερο όμως βαθμό από ότι η προσθήκη  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Η αύξηση του ποσοστού ανθρακικού λιθίου στο μείγμα αντιστρέφει γρήγορα το φαινόμενο και ήδη για 10% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  οι τιμές του  $\kappa'$  έχουν πέσει περίπου στο ήμισυ αυτών του καθαρού  $\text{TiO}_2$  (700 έναντι 1400). Στις υψηλές συχνότητες η  $\kappa'$  παραμένει πρακτικά σταθερή για μικρές ποσότητες ανθρακικού λιθίου (1% και 5%) και στη συνέχεια μειώνεται περίπου ανάλογα με την αύξηση του ποσοστού του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  στο μείγμα. Οι διηλεκτρικές απώλειες  $\kappa''$  ακολουθούν γενικά παρόμοια συμπεριφορά με το  $\kappa'$ .

Όσον αφορά τον υψίσυγχο συντονισμό της  $\tan\delta$ , μεταβάλλεται κυρίως η θέση του, η οποία μετατοπίζεται προς χαμηλότερες συχνότητες όσο αυξάνει η αναλογία του ανθρακικού λιθίου. Αντίστοιχα μειώνεται και η συχνότητα του πρώτου συντονισμού, που παρουσιάζει όμως μεταβλητότητα ύψους που ακολουθεί αυτή των  $\kappa'$ ,  $\kappa''$ .

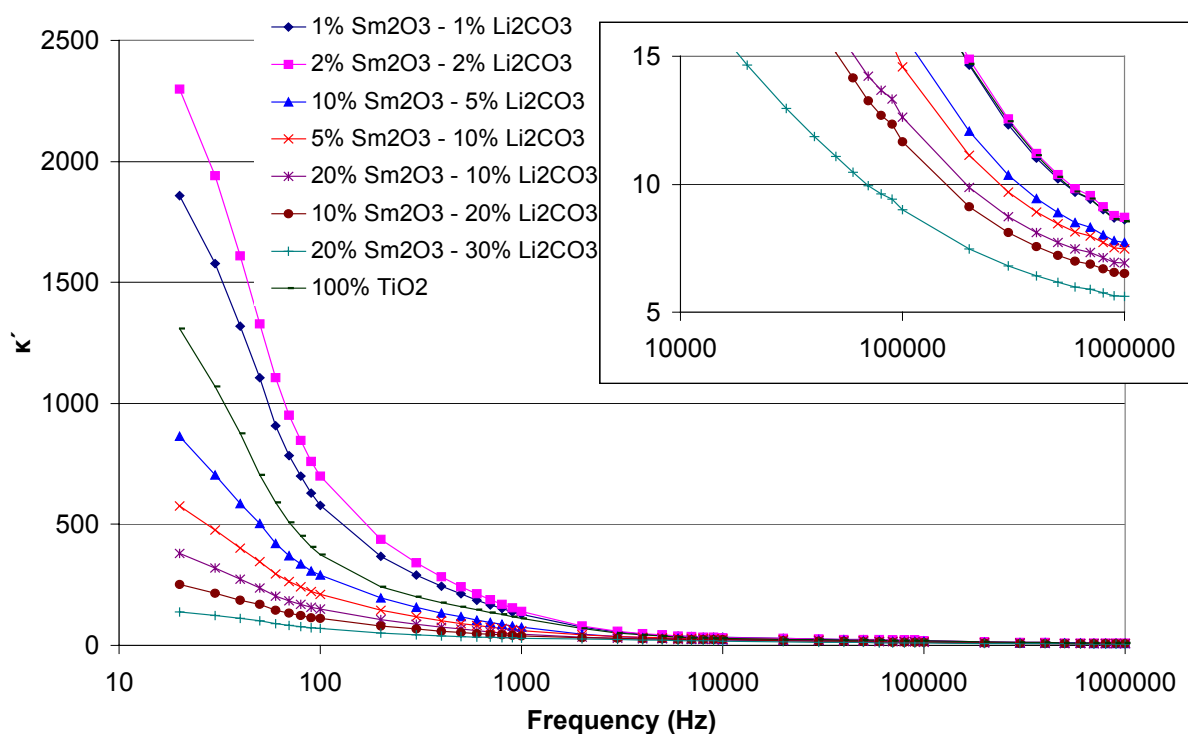
Για το καθαρό  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  η διηλεκτρική χαλάρωση έχει μειωθεί στο ελάχιστο ( $\kappa'$  της τάξης του 15 στα 20 Hz και 3 στο 1 MHz). Οι απώλειες  $\kappa''$  εμφανίζονται ιδιαίτερα χαμηλές, ενώ δεν ανιχνεύεται κάποιος συντονισμός για την  $\tan\delta$  στο μελετώμενο εύρος συχνοτήτων.

#### Π-4.2.6 Διηλεκτρικές ιδιότητες μειγμάτων τιτανίας-σαμαρίας-ανθρακικού λιθίου

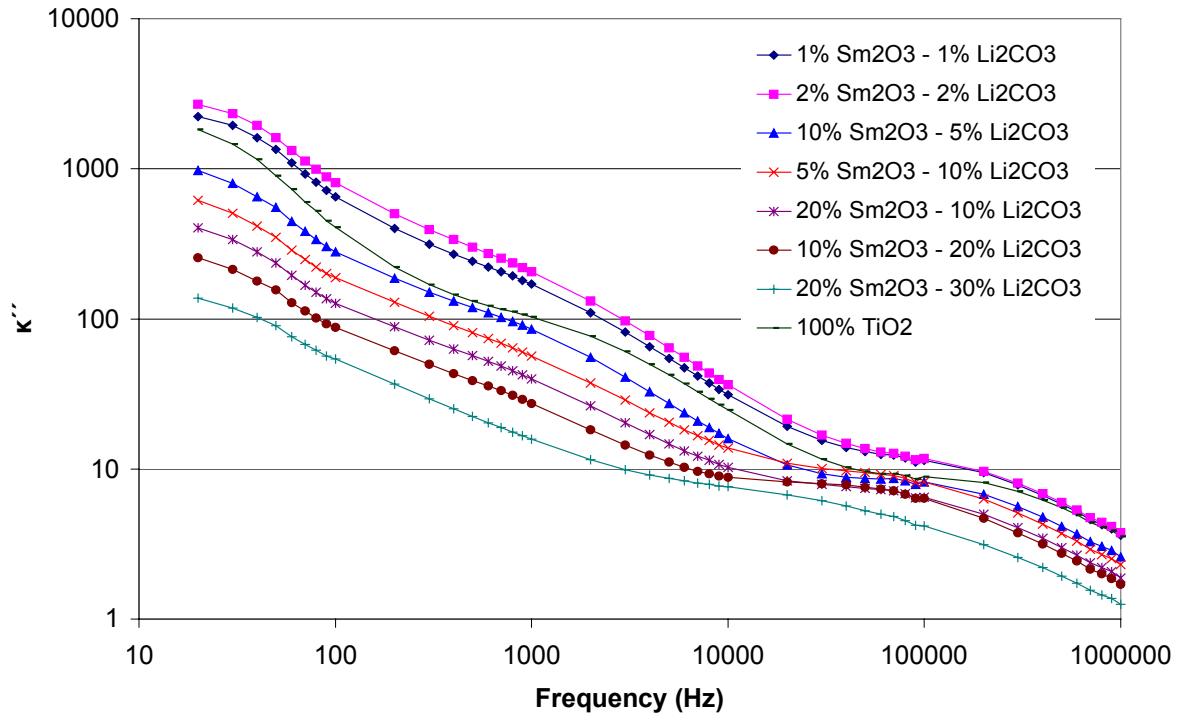
Στην περίπτωση αυτή μελετώνται δισκία κατασκευασμένα από κονία τριών διαφορετικών διηλεκτρικών. Πρόκειται για μείγματα με κύριο συστατικό το  $TiO_2$ , στο οποίο προστίθενται ποσότητες  $Sm_2O_3$  και  $Li_2CO_3$  με τη μέθοδο της ξηρής ανάμειξης, σύμφωνα με τις αναλογίες που παρουσιάζονται στον **πίνακα Π-4.3**. Τα δισκία είχαν μάζα 0,7 g και σχηματίστηκαν υπό πίεση ελαίου 80 bar για χρονικό διάστημα 20 min. Οι διηλεκτρικές τους ιδιότητες συναρτήσει της συχνότητας εικονίζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

**Πίνακας Π-4.3:** Τα τριπλά μείγματα  $TiO_2-Sm_2O_3-Li_2CO_3$ .

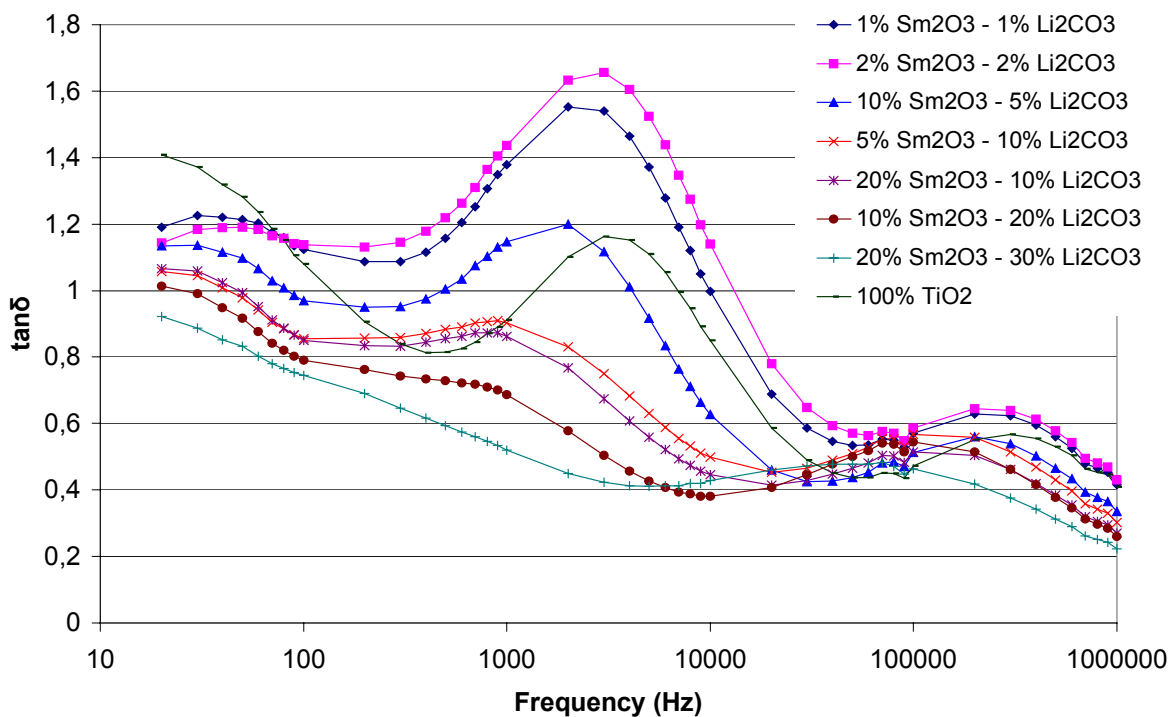
% κ.β.			% mol		
$TiO_2$	$Sm_2O_3$	$Li_2CO_3$	$TiO_2$	$Sm_2O_3$	$Li_2CO_3$
98	1	1	98,68	0,23	1,09
96	2	2	97,34	0,46	2,19
85	10	5	91,70	2,47	5,83
85	5	10	87,67	1,18	11,15
70	20	10	81,97	5,37	12,66
70	10	20	74,54	2,44	23,02
50	20	30	57,46	5,27	37,27



**Σχήμα Π-4.22:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  μειγμάτων τιτανίας, σαμαρίας και ανθρακικού λιθίου.



**Σχήμα Π-4.23:** Δηλεκτρικές απώλειες  $\kappa''$  μειγμάτων τιτανίας, σαμαρίας και ανθρακικού λιθίου.



**Σχήμα Π-4.24:** Εφαπτομένη δηλεκτρικών απωλειών  $\tan\delta$  μειγμάτων τιτανίας, σαμαρίας και ανθρακικού λιθίου.

Η προσθήκη των δύο συστατικών στο  $\text{TiO}_2$  έχει παρόμοια αποτελέσματα με αυτή του καθενός ξεχωριστά. Για μικρές ποσότητες προσμείξεων (1% και 2% κ.β.) η σχετική διηλεκτρική σταθερά μεγαλώνει σημαντικά στις χαμηλές συχνότητες, δηλώνοντας έντονη διηλεκτρική χαλάρωση. Η αύξηση είναι μικρότερη αυτής που αντιστοιχεί σε 1% ή 2%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  και μεγαλύτερη αυτής του 1%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Επίσης αυξάνουν οι διηλεκτρικές απώλειες και γίνεται εντονότεροι οι δύο συντονισμοί στην  $\tan\delta$ . Με την αύξηση των ποσοστών προσμείξεων τα φαινόμενα αντιστρέφονται.

Συνολικά, η επίδραση του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  στη διηλεκτρική συμπεριφορά φαίνεται να είναι μεγαλύτερη. Για μείγματα με την ίδια ποσότητα  $\text{TiO}_2$ , όλα τα διηλεκτρικά μεγέθη λαμβάνουν χαμηλότερες τιμές όταν μεγαλύτερο ποσοστό των προσμείξεων αποτελείται από ανθρακικό λίθιο.



#### Π-4.2.7 Σχολιασμός αποτελεσμάτων διαφορετικών υλικών

Τα αποτελέσματα αυτής της παραγράφου επιβεβαιώνουν τις προηγούμενες παρατηρήσεις σχετικά με την εξάρτηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων από τη μορφολογία του υλικού. Συγκεκριμένα, σε όλα τα δισκία συμπιεσμένης κόνιας παρουσιάζεται το φαινόμενο της διηλεκτρικής χαλάρωσης (αύξηση των τιμών των  $\kappa'$ ,  $\kappa''$ ) στις χαμηλές συχνότητες. Στις υψηλές συχνότητες η τιμή του  $\kappa'$  τείνει να σταθεροποιηθεί, ενώ του  $\kappa''$  τείνει προς το μηδέν. Ενισχύεται λοιπόν η υπόθεση ότι οι μορφές αυτές οφείλονται στην κοκκώδη μορφή του υλικού, και συγκεκριμένα στην πόλωση των επιφανειών των κόκκων που είναι σαφώς πιο έντονη στις χαμηλότερες συχνότητες.

Η ένταση του φαινομένου είναι διαφορετική για κάθε υλικό. Από τα καθαρά υλικά (χωρίς ανάμειξη), εντονότερη χαλάρωση παρουσιάζει η νανοπούδρα  $Al_2O_3$ , ακολουθούμενη από το  $TiO_2$ . Οι καμπύλες για τα δισκία μείγματος βρίσκονται συνήθως ανάμεσα σε αυτές των συστατικών τους, με κάποιες εξαιρέσεις που αναφέρονται παρακάτω. Δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί σε ποιο βαθμό οι διαφορές οφείλονται στη διαφορετική σύσταση κάθε υλικού, ή και στο διαφορετικό βαθμό συμπίεσης – στοίβαξης των κόκκων (καθώς κάποια υλικά ή μείγματα χρειάστηκε να συμπιεστούν υπό διαφορετικές συνθήκες, προκειμένου να δώσουν μηχανικά σταθερά δισκία). Υπάρχουν πάντως αρκετές ενδείξεις υπέρ της άποψης ότι το μέγεθος των κόκκων παίζει τον κύριο ρόλο στη διηλεκτρική χαλάρωση:

- Το υλικό με τη μεγαλύτερη χαλάρωση, η ηρ  $Al_2O_3$ , έχει το μικρότερο μέγεθος κόκκων από όλες τις κόνιες. Μείγματα αυτής της κόνιας με τη χονδρόκοκκη  $Al_2O_3$  παρουσιάζουν σαφώς μικρότερη χαλάρωση, αν και πρόκειται για το ίδιο υλικό.
- Η κόνια  $TiO_2$  που επίσης παρουσιάζει μεγάλη χαλάρωση έχει μικρό μέγεθος κόκκων, πολύ μικρότερο από τις κόνιες  $CaCO_3$  και πιθανότατα μικρότερο και από τις κόνιες  $Sm_2O_3$  και  $Li_2CO_3$ .
- Το αποτέλεσμα της ανάμειξης χονδρόκοκκης  $Al_2O_3$  με ίσες ποσότητες ηρ και  $TiO_2$  συμφωνεί άμεσα με τη θεώρηση του διαφορετικού μεγέθους κόκκων χωρίς να επηρεάζεται εμφανώς από τη διαφορετική σύσταση των δύο προσμείξεων.

Η προσθήκη μικρής ποσότητας κόνιας άλλου υλικού οδηγεί, αντίθετα με τα παραπάνω, σε αύξηση της διηλεκτρικής χαλάρωσης του  $TiO_2$ . Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται κυρίως με το  $Sm_2O_3$  και σε μικρότερο βαθμό με το  $Li_2CO_3$ . Πιθανόν η παρουσία των κόκκων πρόσμειξης να διεγείρει περισσότερο κάποιους μηχανισμούς χαλάρωσης των κόκκων  $TiO_2$  που βρίσκονται στο άμεσο περιβάλλον τους. Η επίδραση αυτή είναι ανιχνεύσιμη όσο οι ποσότητες διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα (της τάξης του 1-10% κ.β.), διαφορετικά η μικρότερη πολωσιμότητα των

κόκκων πρόσμειξης κυριαρχεί και επηρεάζει τη συμπεριφορά του συστήματος προς την αντίθετη κατεύθυνση.

Η τιμή της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς στις υψηλές συχνότητες βρίσκεται συνήθως στο διάστημα 5-10. Η χαμηλότερη τιμή (της τάξης του 3-3,5 στο 1 MHz) παρατηρείται για το  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Η μεγαλύτερη (πάνω από 20) παρατηρείται στη  $\text{np Al}_2\text{O}_3$ , που λόγω του ιδιαίτερα μικρού μεγέθους κόκκων της εξακολουθεί να εμφανίζει (αν και πολύ ασθενώς) διεπιφανειακή πόλωση.

Η μορφή της εφαπτομένης απωλειών  $\tan\delta$  εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του υλικού ή του μείγματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρείται ένας συντονισμός στις μεσαίες συχνότητες, με μεταβλητή θέση και ύψος. Ο συντονισμός αυτός πιθανότατα σχετίζεται σε μικρό ή μεγαλύτερο βαθμό με το βαθμό απορρόφησης υγρασίας από το δείγμα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του επόμενου κεφαλαίου.

Ένας δεύτερος συντονισμός παρατηρείται σε υψηλότερες συχνότητες στα δείγματα που αποτελούνται αποκλειστικά ή σε μεγάλο βαθμό από κονία  $\text{TiO}_2$ . Ο συντονισμός αυτός φαίνεται ότι είναι χαρακτηριστική ιδιότητα του συγκεκριμένου υλικού. Αντίστοιχα, στην περίπτωση της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα σε  $\text{np}$ ) η  $\tan\delta$  στις υψηλές συχνότητες παραμένει σχετικά υψηλή.

Σημειώνεται ότι τα αποτελέσματα του κεφαλαίου αυτού στοχεύουν περισσότερο στη διερεύνηση και κατανόηση των φαινομένων και λιγότερο στο να καταδείξουν την πιθανή χρησιμότητα των υλικών για πρακτικές εφαρμογές. Ο δεύτερος στόχος εξυπηρετείται περισσότερο από τα αποτελέσματα των επόμενων κεφαλαίων και κυρίως του Κεφαλαίου II-6. Άλλωστε τα μελετώμενα υλικά χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο με τη μορφή κεραμικών, που προϋποθέτει θερμική κατεργασία.

## Κεφάλαιο Π-5: Πειραματικά αποτελέσματα – επίδραση συνθηκών μέτρησης στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά

### Π-5.1 Μετρήσεις ασβεστίτη με μεταβολή της θερμοκρασίας

Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του κελιού στερεών (16451B), το οποίο τοποθετήθηκε στο εσωτερικό του θερμοκρασιακού θαλάμου Weiss. Το δείγμα ήταν ένα δισκίο από ποσότητα 1,2 g χονδρής κονίας ασβεστίτη (τύπου Α), σχηματισμένο υπό πίεση ελαίου 120 bar.

Πραγματοποιήθηκαν δύο ομάδες πειραμάτων, για διαφορετικούς τρόπους μεταβολής της θερμοκρασίας, που αναφέρονται παρακάτω για συντομία ως πρώτο και δεύτερο πείραμα.

- **Πρώτο πείραμα:** η θερμοκρασία μεταβλήθηκε σύμφωνα με τον κύκλο  $20^{\circ}\text{C} \rightarrow 50^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C} \rightarrow 50^{\circ}\text{C} \rightarrow 40^{\circ}\text{C}$ . Διατηρήθηκε δηλαδή συνεχώς πάνω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $18^{\circ}\text{C}$ ), επομένως ο θάλαμος Weiss λειτούργησε αποκλειστικά ως φούρνος.
- **Δεύτερο πείραμα:** ο κύκλος θερμοκρασιών κυμάνθηκε και κάτω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συγκεκριμένα ήταν  $20^{\circ}\text{C} \rightarrow 50^{\circ}\text{C} \rightarrow 5^{\circ}\text{C} \rightarrow 50^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$ , οπότε η διάταξη λειτούργησε για κάποιο διάστημα ως ψυγείο.

Και στις δύο περιπτώσεις η διαδικασία μέτρησης ήταν η ίδια: Αρχικά πραγματοποιήθηκε μια μέτρηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά ελήφθησαν διαδοχικές μετρήσεις ανά  $5^{\circ}\text{C}$  ή  $10^{\circ}\text{C}$  αύξησης ή μείωσης της θερμοκρασίας, μέχρι να συμπληρωθεί ο αντίστοιχος θερμοκρασιακός κύκλος. Μεταξύ δύο μετρήσεων σε διαδοχικές θερμοκρασίες μεσολαβούσε διάστημα 5 min, ώσπου η θερμοκρασία του θαλάμου να σταθεροποιηθεί. Κατόπιν πραγματοποιήθηκε μία μοναδική μέτρηση για τη χωρητικότητα του αέρα, αφού αυτή δεν μεταβάλλεται αισθητά με την αλλαγή της θερμοκρασίας. Υπενθυμίζεται ότι σε κάθε μέτρηση καταγράφονται τα μεγέθη  $C_p$  (χωρητικότητα) και  $G$  (αγωγιμότητα) του παράλληλου ισοδυνάμου κυκλώματος για λογαριθμική κλίμακα συχνοτήτων στο διάστημα από 20 Hz έως 1 MHz.

Οι καμπύλες των  $k'$ ,  $k''$  και  $\tan\delta$  παρουσιάζουν την ίδια γενική μορφή συναρτήσεως της συχνότητας, που είναι γνωστή και από το προηγούμενο κεφάλαιο. Ειδικότερα, στις χαμηλές συχνότητες η τιμή του  $k'$  είναι αυξημένη (σηματοδοτώντας φαινόμενα χαλάρωσης), ενώ στις υψηλές συχνότητες που πλησιάζουν το 1 MHz, προσεγγίζει μια σταθερή τιμή. Αντίθετα, το  $k''$  παρουσιάζει μια συνεχή μείωση πλησιάζοντας όλο και περισσότερο το μηδέν. Τέλος, η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  εμφανίζει μέγιστο (συντονισμό) σε κάποια συχνότητα, ενώ στις

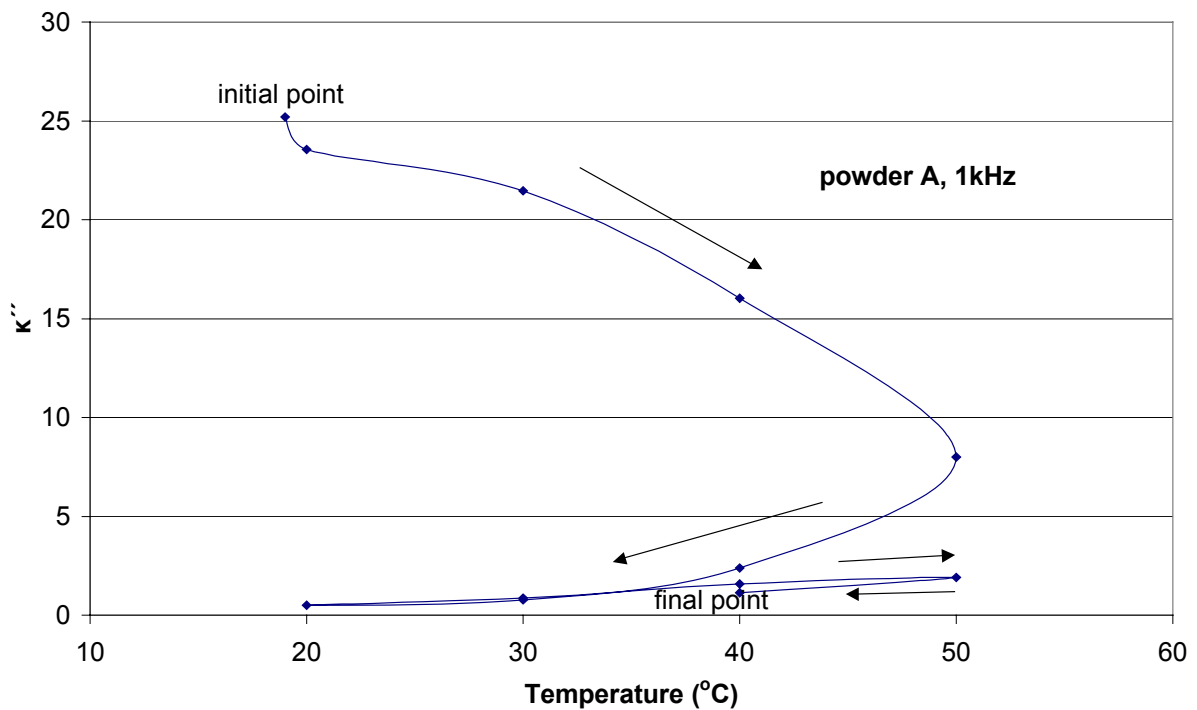
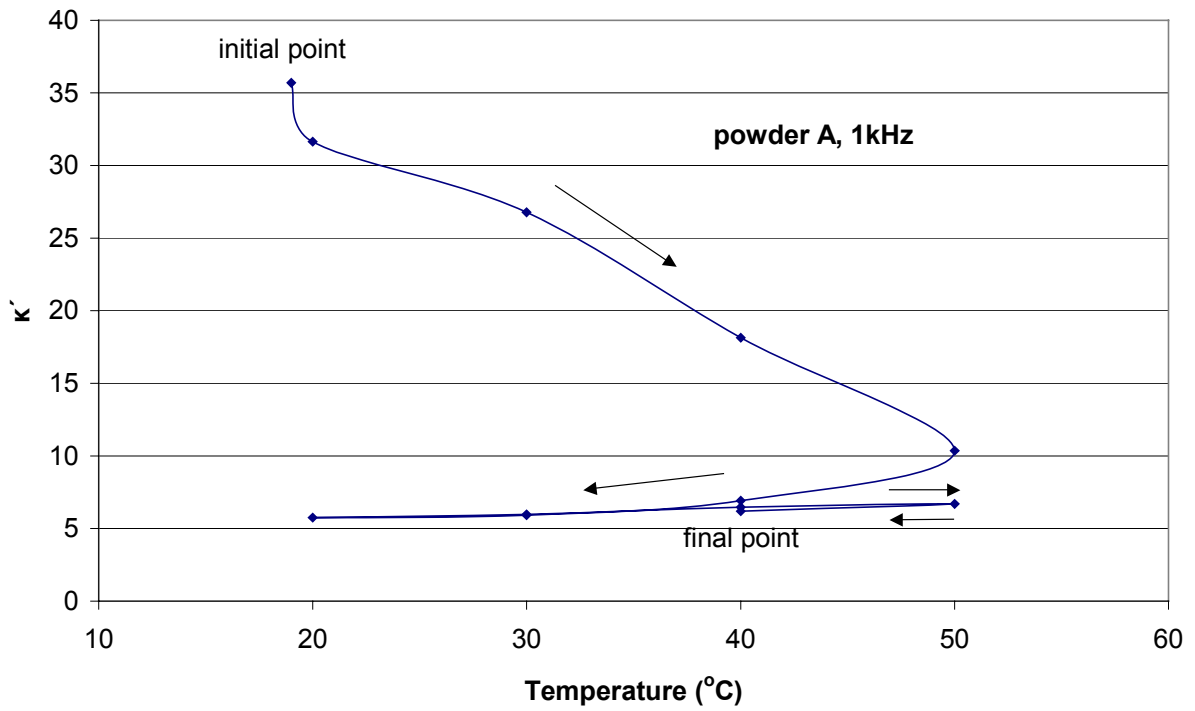
μεγάλες συχνότητες τείνει προς το μηδέν, ακολουθώντας τη μορφή του  $k''$  (αφού ο παρονομαστής  $k'$  είναι περίπου σταθερός).

Η παράσταση όλων των σειρών μετρήσεων στο ίδιο διάγραμμα δεν είναι δυνατό να δώσει κάποια εικόνα του φαινομένου, καθώς οι μετρήσεις αλληλεπικαλύπτονται. Όμως από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μεταβολή των  $k'$ ,  $k''$  ως προς τη θερμοκρασία σε μία δεδομένη συχνότητα, π.χ. 1 kHz ή 10 kHz, παρέχει αντιπροσωπευτική εικόνα και για τις υπόλοιπες συχνότητες. Αντίθετα, για την  $\tan\delta$  δεν συμβαίνει αυτό, επειδή η συχνότητα συντονισμού είναι μεταβλητή και επομένως καμία συχνότητα δεν είναι αντιπροσωπευτική ολόκληρου του φάσματος. Για το λόγο αυτό στα **σχήματα II-5.1** και **II-5.2**, παρουσιάζεται η μεταβολή των  $k'$ ,  $k''$  σε μία ορισμένη συχνότητα για τις διάφορες τιμές της θερμοκρασίας.

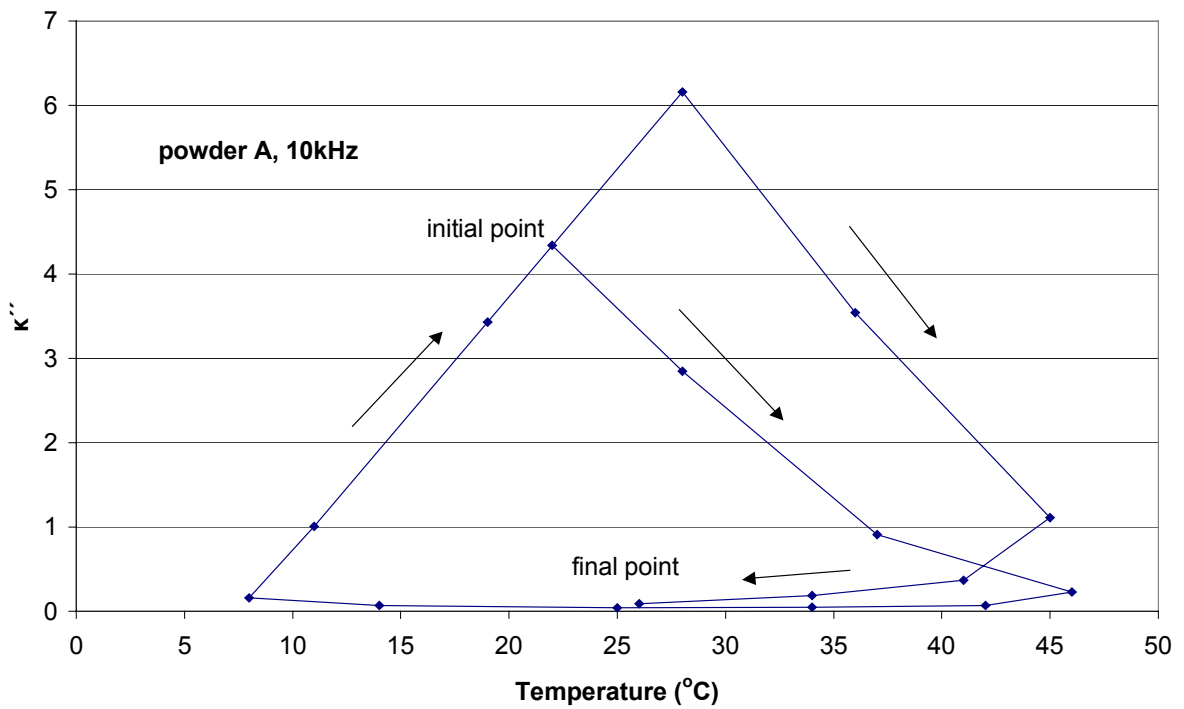
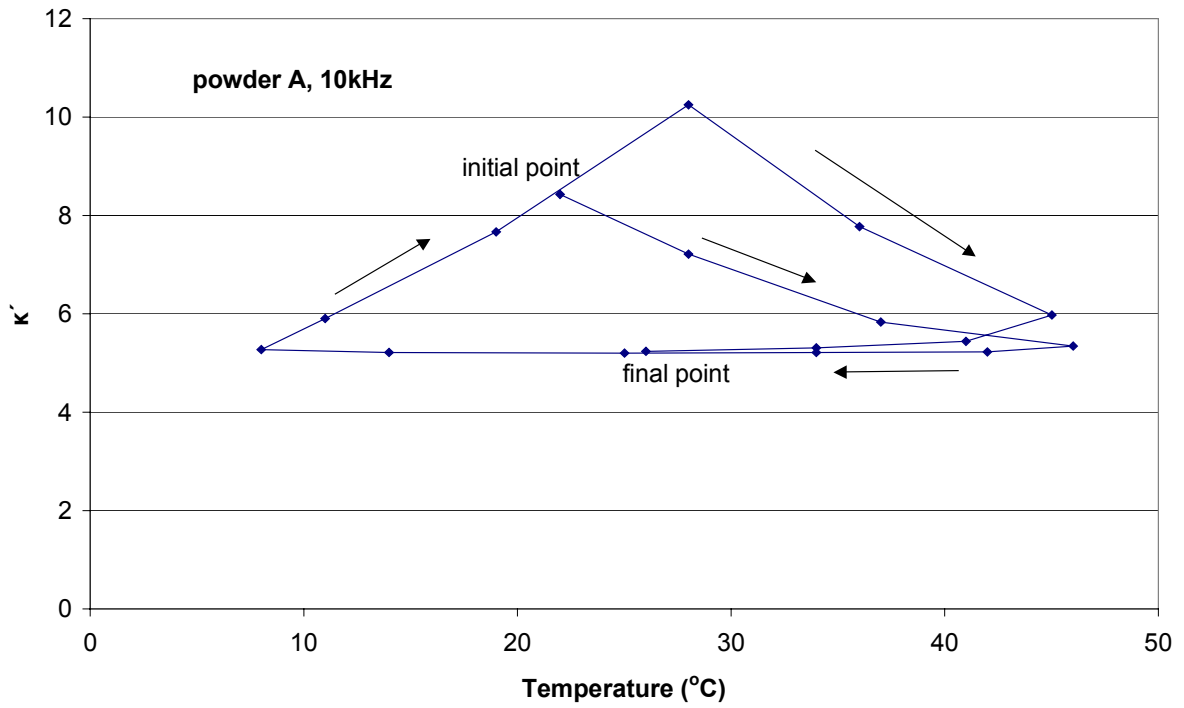
Στο πρώτο πείραμα, κατά τον πρώτο κύκλο ( $20^{\circ}\text{C}\rightarrow 50^{\circ}\text{C}\rightarrow 20^{\circ}\text{C}$ ) τα  $k'$ ,  $k''$  μειώνονται τόσο με την αύξηση όσο και (σε μικρότερο βαθμό) με τη μείωση της θερμοκρασίας. Στο δεύτερο κύκλο ( $20^{\circ}\text{C}\rightarrow 50^{\circ}\text{C}\rightarrow 40^{\circ}\text{C}$ ) δεν παρατηρούνται αξιόλογες μεταβολές στα δύο μεγέθη, που έχουν πάρει σχεδόν σταθερή τιμή.

Στο δεύτερο πείραμα αρχικά παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο, δηλαδή μείωση των  $k'$  και  $k''$  με την μεταβολή της θερμοκρασίας (από  $20^{\circ}\text{C}\rightarrow 50^{\circ}\text{C}\rightarrow 20^{\circ}\text{C}$ ). Μόλις όμως η θερμοκρασία πέσει κάτω από την τιμή του περιβάλλοντος, τα μεγέθη αυξάνουν ελαφρά και με την επακόλουθη αύξηση της θερμοκρασίας επανέρχονται στις αρχικές τους ή και σε μεγαλύτερες τιμές. Όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει την τιμή του περιβάλλοντος τα μεγέθη αρχίζουν ξανά να μειώνονται και ο κύκλος επαναλαμβάνεται με τον ίδιο τρόπο.

Φαίνεται επομένως ότι υπάρχουν δύο διαφορετικοί τρόποι μεταβολής των  $k'$  και  $k''$  με τη θερμοκρασία, ανάλογα με το αν το κατώτερο σημείο του θερμοκρασιακού κύκλου είναι πάνω ή κάτω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

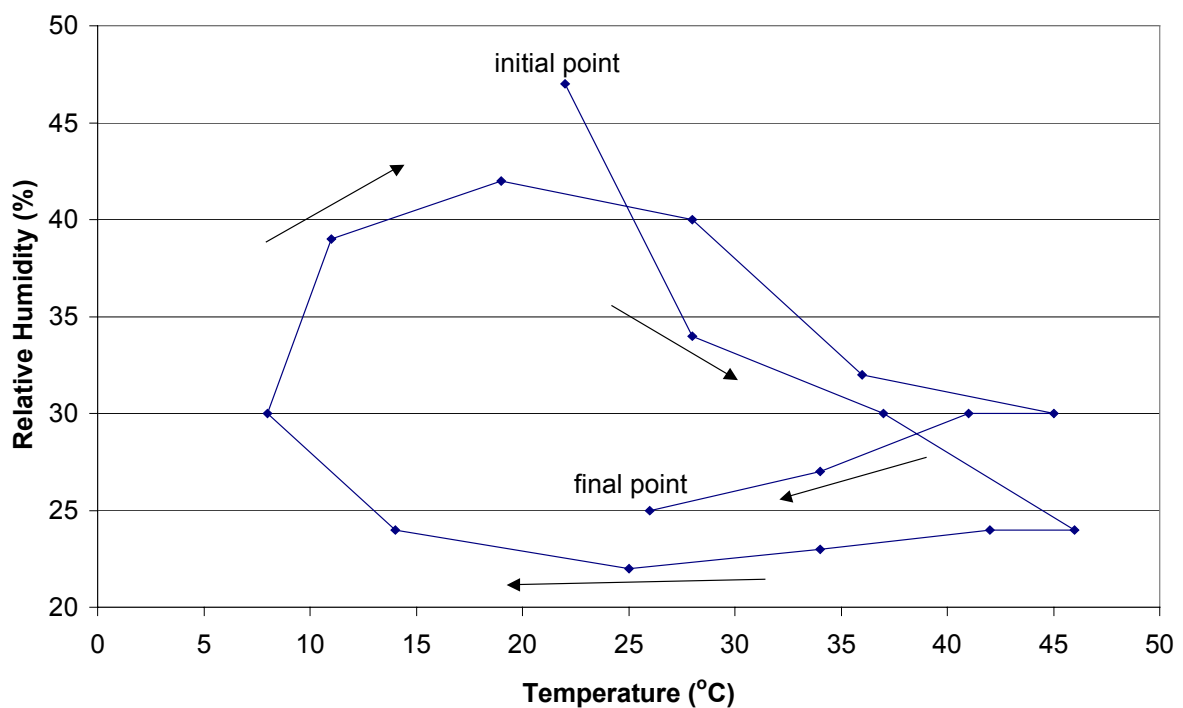


**Σχήμα Π-5.1:** Πρώτο πείραμα. Διαγράμματα διηλεκτρικών μεγεθών ( $\kappa'$ ,  $\kappa''$ ) ως προς τη θερμοκρασία στη συχνότητα 1 kHz.



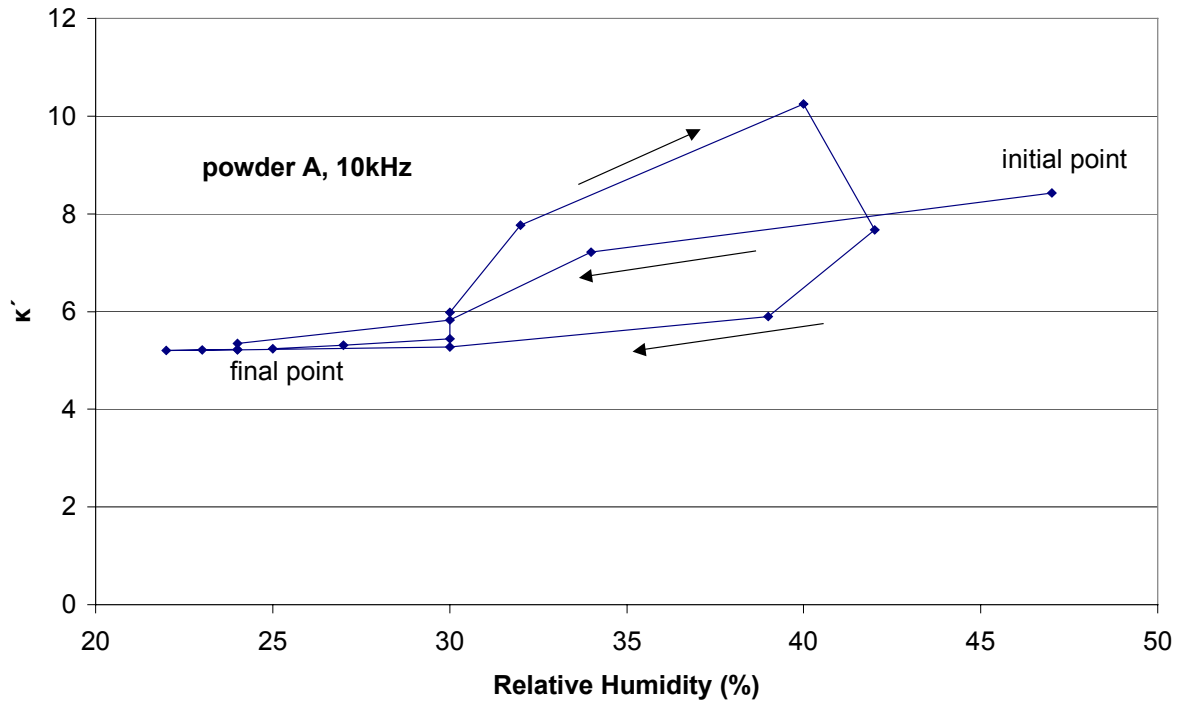
**Σχήμα Π-5.2:** Δεύτερο πείραμα. Διαγράμματα διηλεκτρικών μεγεθών ( $\kappa'$ ,  $\kappa''$ ) ως προς τη θερμοκρασία στη συχνότητα 10 kHz.

Η εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς παρέχεται από τη μέτρηση της σχετικής υγρασίας (Relative Humidity, RH) στο εσωτερικό του θαλάμου κατά τη διάρκεια του θερμοκρασιακού κύκλου. Με βάση το **σχήμα II-5.3** προκύπτει ότι η θέρμανση σε θερμοκρασίες υψηλότερες από του περιβάλλοντος προκαλεί μείωση της σχετικής υγρασίας στο εσωτερικό του θαλάμου (άρα και αφύγρανση του δείγματος), και η υγρασία διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα (κάτω του 25%) κατά την ψύξη έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αντίθετα, κατά την ψύξη κάτω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος η σχετική υγρασία αυξάνεται ξανά, πιθανώς επειδή εισάγεται πλούσιος σε υδρατμούς αέρας από το εξωτερικό περιβάλλον. Επομένως η ειδοποιός διαφορά μεταξύ των δύο θερμοκρασιακών κύκλων είναι η εισαγωγή ή όχι υγρασίας στο θάλαμο κατά τη φάση της ψύξης.

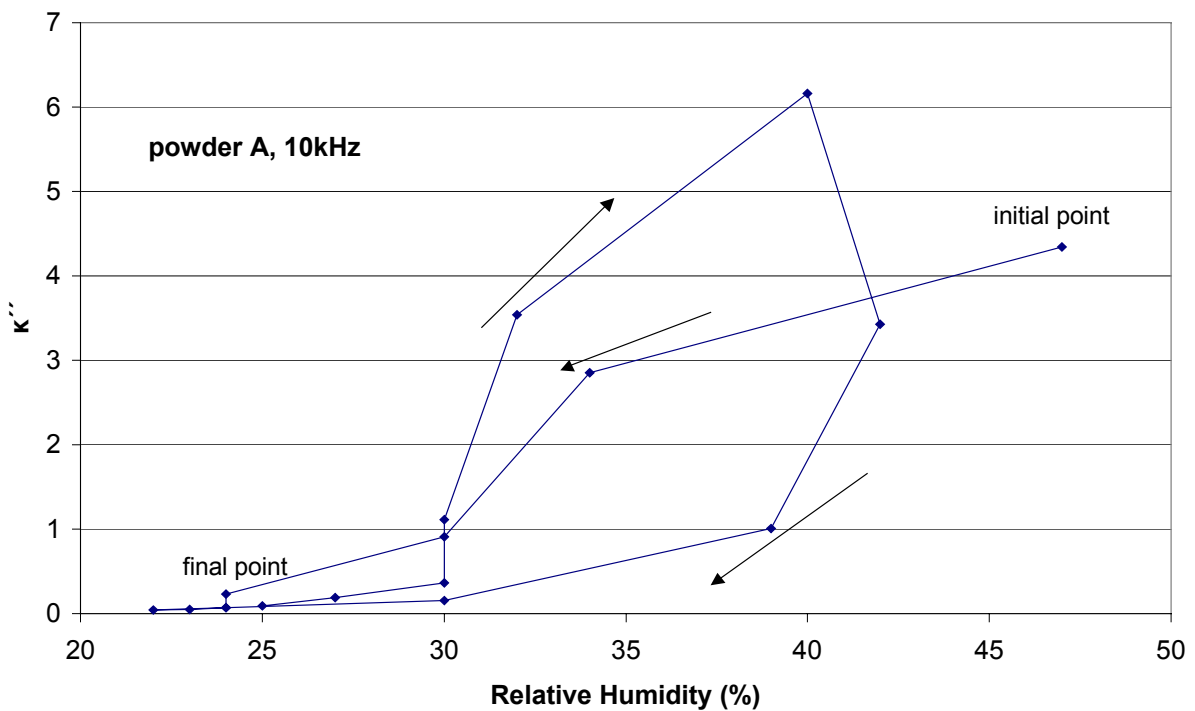


**Σχήμα II-5.3:** Δεύτερο πείραμα. Η σχετική υγρασία ως προς τη θερμοκρασία του θαλάμου.

Το ερώτημα λοιπόν είναι αν η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα τα διηλεκτρικά μεγέθη, ή μόνον έμμεσα μέσω της προκαλούμενης μεταβολής της υγρασίας. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα των κ' και κ'' σε συνάρτηση με τη σχετική υγρασία του θαλάμου, στα **σχήματα II-5.4** και **II-5.5**. Αν και παρατηρείται μια τάση αύξησης των τιμών με την αύξηση της υγρασίας και αντιστρόφως, η μεταβολή της υγρασίας δεν φαίνεται ικανή από μόνη της να εξηγήσει τους παρατηρούμενους βρόχους. Επομένως η επίδραση της θερμοκρασίας είναι υπαρκτή.



**Σχήμα II-5.4:** Δεύτερο πείραμα. Η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  ως προς τη σχετική υγρασία του θαλάμου στη συχνότητα 10 kHz (συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας).



**Σχήμα II-5.5:** Δεύτερο πείραμα. Οι διηλεκτρικές απώλειες  $\kappa''$  ως προς τη σχετική υγρασία του θαλάμου στη συχνότητα 10 kHz (συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας).



Συγκεκριμένα, υπάρχουν 4 διαφορετικά σημεία με σχετική υγρασία 30% και 3 με τιμές κοντά στο 40%. Τα αριθμητικά δεδομένα για τα σημεία αυτά φαίνονται στον **πίνακα II-5.1**. Με βάση τα δεδομένα του πίνακα, για παρόμοιες τιμές σχετικής υγρασίας παρατηρείται (με την εξαίρεση ενός σημείου) μια σαφής αύξηση των διηλεκτρικών μεγεθών με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η πιθανότερη φυσική ερμηνεία του φαινομένου είναι ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση των ταλαντώσεων των ιόντων στο εσωτερικό του κρυστάλλου, και επομένως σε αύξηση της ικανότητας πόλωσης (επιδεκτικότητας) του υλικού, πράγμα που οδηγεί σε μεγαλύτερη διηλεκτρική χαλάρωση.

**Πίνακας II-5.1:** Δεδομένα μετρήσεων για δύο ομάδες σημείων σταθερής σχετικής υγρασίας.

Σχετική υγρασία (%)	Θερμοκρασία (°C)	κ'	κ''
30	5	5,27	0,157
30	37	5,83	0,909
30	40	5,44	0,367
30	43	5,98	1,11
39	10	5,9	1,01
42	20	7,67	3,43
40	30	10,245	6,16

Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι οι τιμές των διηλεκτρικών μεγεθών εξαρτώνται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από την υγρασία. Θα ήταν επιθυμητό να απομονωθεί και να προσδιορισθεί η εξάρτηση από κάθε παράγοντα ξεχωριστά, διατηρώντας σταθερό τον άλλο. Δεδομένου ότι ο θερμοκρασιακός θάλαμος δεν έχει τη δυνατότητα μεταβολής της θερμοκρασίας υπό σταθερή υγρασία, υπό τις συνθήκες αυτές δεν είναι δυνατή η απομόνωση της επίδρασης της θερμοκρασίας. Υπάρχουν όμως σαφείς ενδείξεις ότι τόσο το πραγματικό (κ') όσο και το φανταστικό (κ'') μέρος της μιγαδικής επιτρεπτότητας αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας.

## Π-5.2 Μετρήσεις ασβεστίτη με μεταβολή της υγρασίας

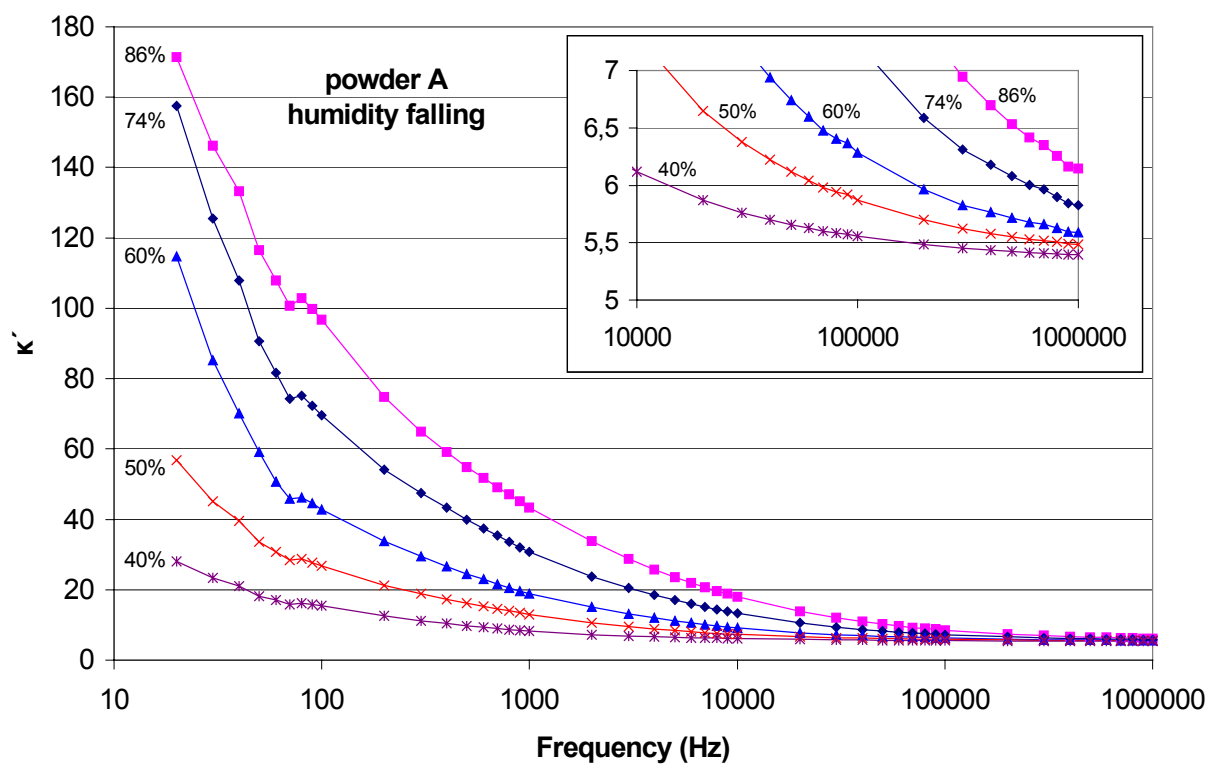
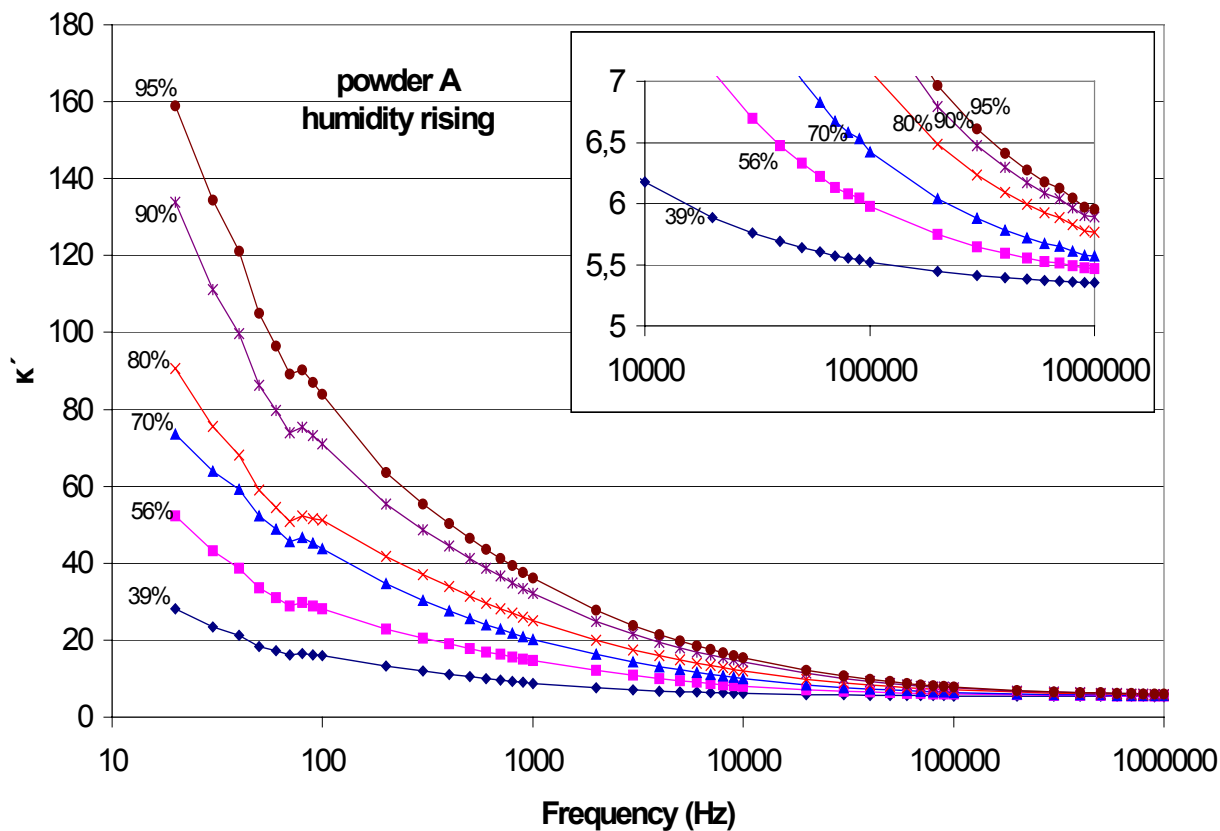
Οι διηλεκτρικές μετρήσεις υπό συνθήκες μεταβαλλόμενης υγρασίας, σε αντιστοιχία με τις μετρήσεις μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας, πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία:

- Ξήρανση του δείγματος στο θάλαμο κενού, σε πίεση  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar για 15 min. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνεται η προϋπάρχουσα υγρασία και εξασφαλίζεται η ομοιόμορφη αρχική κατάσταση όλων των δειγμάτων.
- Τοποθέτηση του δείγματος στο κελί μετρήσεων στο εσωτερικό του θαλάμου ελέγχου υγρασίας και μέτρηση των μεγεθών  $C_p - G$  σε όλο το φάσμα συχνοτήτων 20 Hz – 1 MHz για τις εκάστοτε συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας του περιβάλλοντος.
- Αύξηση της σχετικής υγρασίας και διαδοχικές μετρήσεις των ίδιων μεγεθών ανά 5 έως 10 ποσοστιαίες μονάδες, μέχρι μια μέγιστη τιμή που δεν ξεπερνούσε το 95%.
- Μείωση της σχετικής υγρασίας στο θάλαμο και λήψη μετρήσεων ανά 5 έως 10 ποσοστιαίες μονάδες ελάττωσης της σχετικής υγρασίας μέχρι την τιμή του περιβάλλοντος.
- Αφαίρεση του δείγματος και μέτρηση της χωρητικότητας του αέρα  $C_{p0}$  υπό συνθήκες περιβάλλοντος.

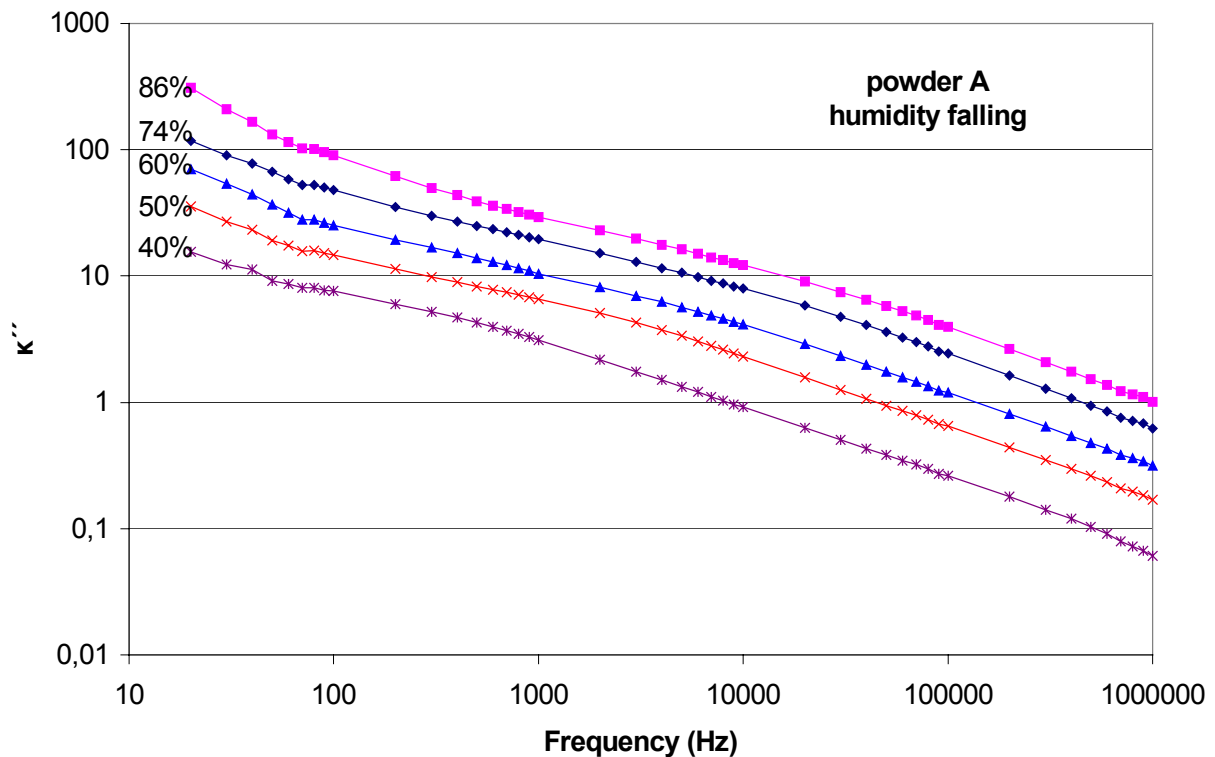
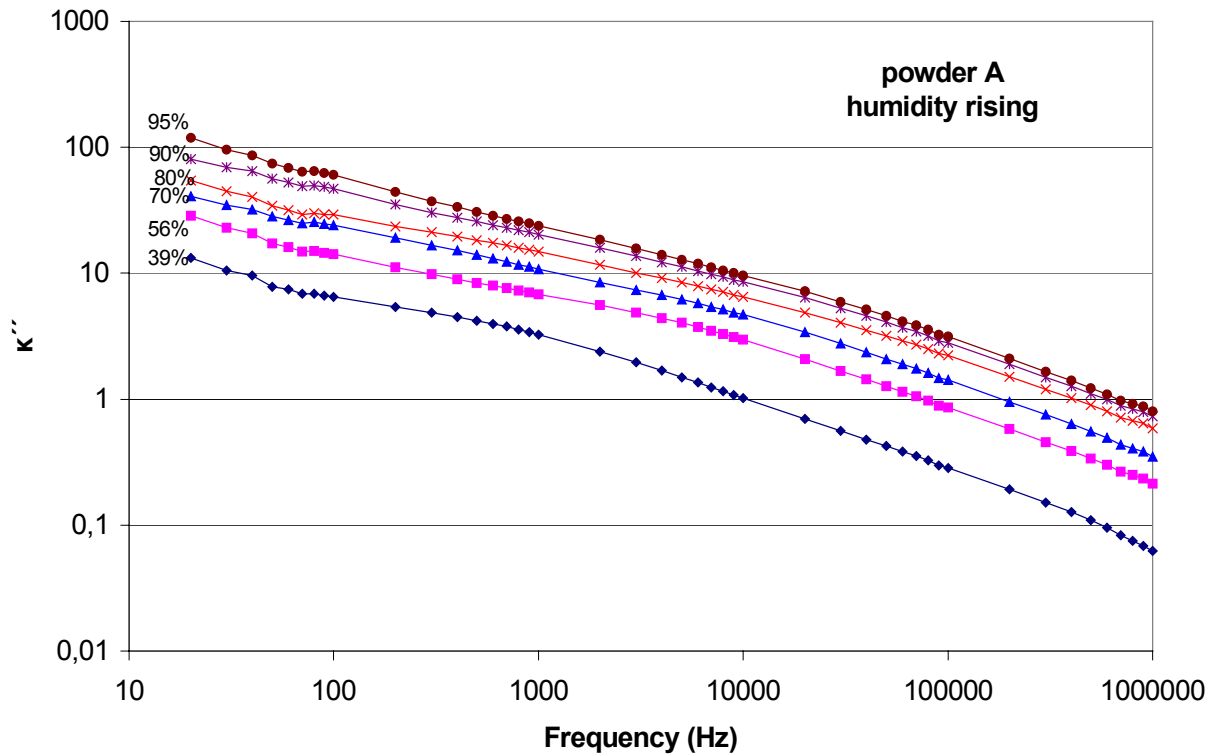
Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν στερεός ασβεστίτης και δισκία μάζας 1,2 g αποτελούμενα από κονία Α (χονδρή) ή Β (λεπτή), σχηματισμένα υπό πίεση ελαίου 120 bar για χρονικό διάστημα 20 min.

Στις επόμενες σελίδες παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε συνάρτηση με τη συχνότητα. Για κάθε δείγμα εικονίζονται οι καμπύλες των  $k'$ ,  $k''$  και  $\tan\delta$  τόσο στη φάση ανόδου όσο και στη φάση καθόδου της υγρασίας. Στη συνέχεια, εμφανίζονται οι τιμές των διηλεκτρικών μεγεθών σε συνάρτηση με την υγρασία για συχνότητα 1 kHz. Στα διαγράμματα αυτά έχει σημειωθεί το αρχικό (initial) και το τελικό (final) σημείο του κύκλου υγρασίας, καθώς και ορισμένα βέλη που δείχνουν την κατεύθυνση μεταβολής.

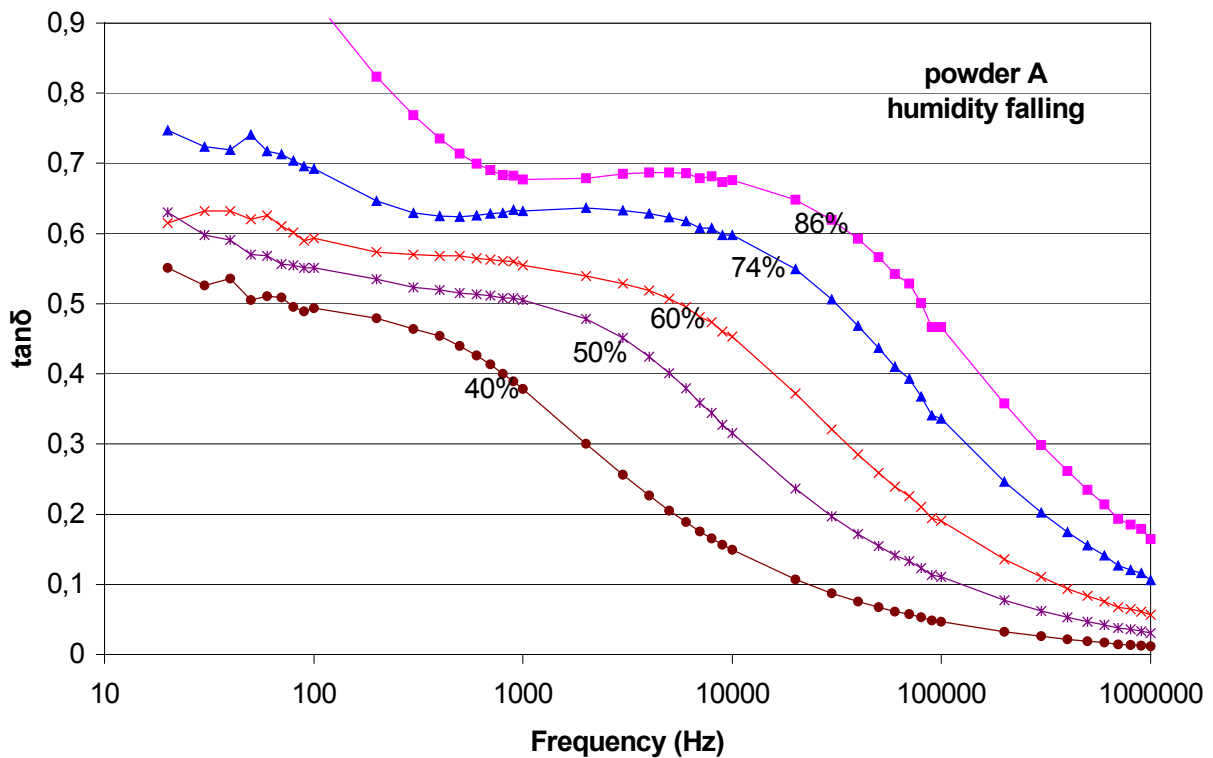
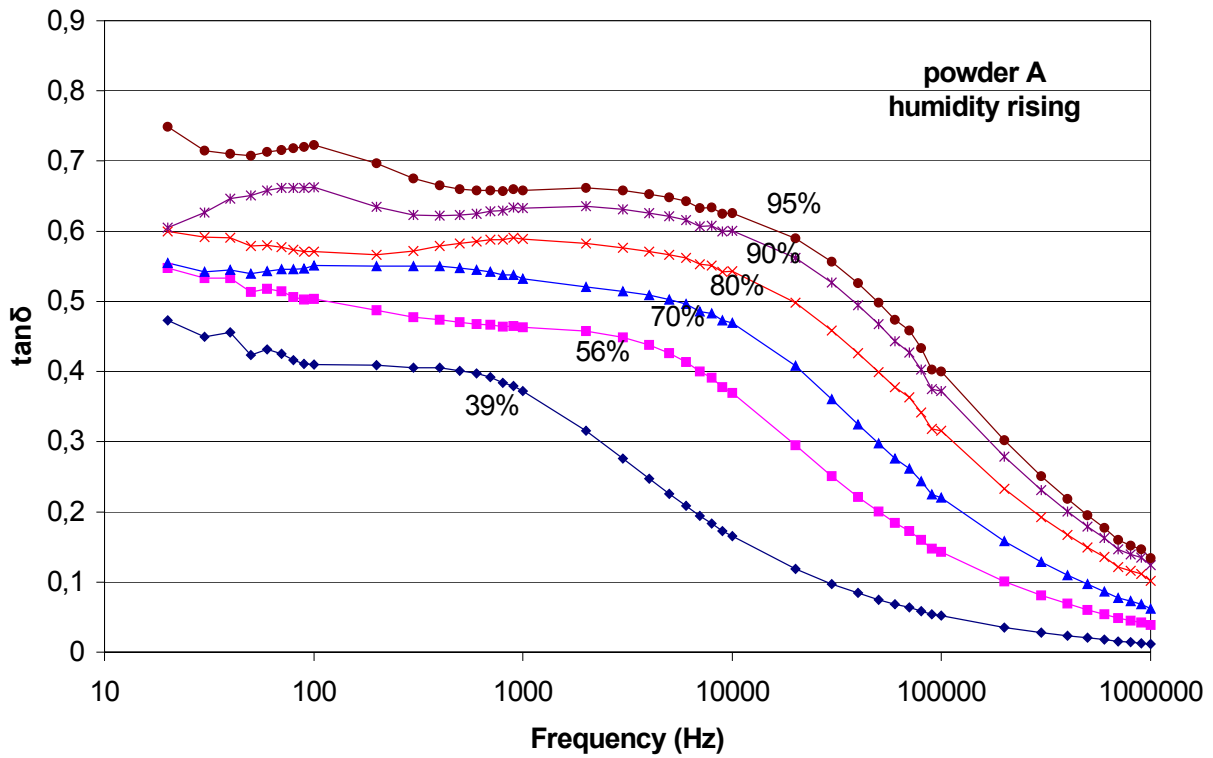
Παρατήρηση: Στα διαγράμματα του κύκλου υγρασίας, εμφανίζονται σημεία που δεν αντιστοιχούν σε γραφικές παραστάσεις συναρτήσεως της συχνότητας. Αυτό συμβαίνει διότι τα διαγράμματα συναρτήσεως της συχνότητας εικονίζουν μόνο τις περιόδους σταθερής ανόδου και καθόδου της υγρασίας του θαλάμου, ενώ στα υπόλοιπα εμφανίζονται και οι τυχόν αυξομειώσεις που συνέβαιναν κατά τη διάρκεια του πειράματος.



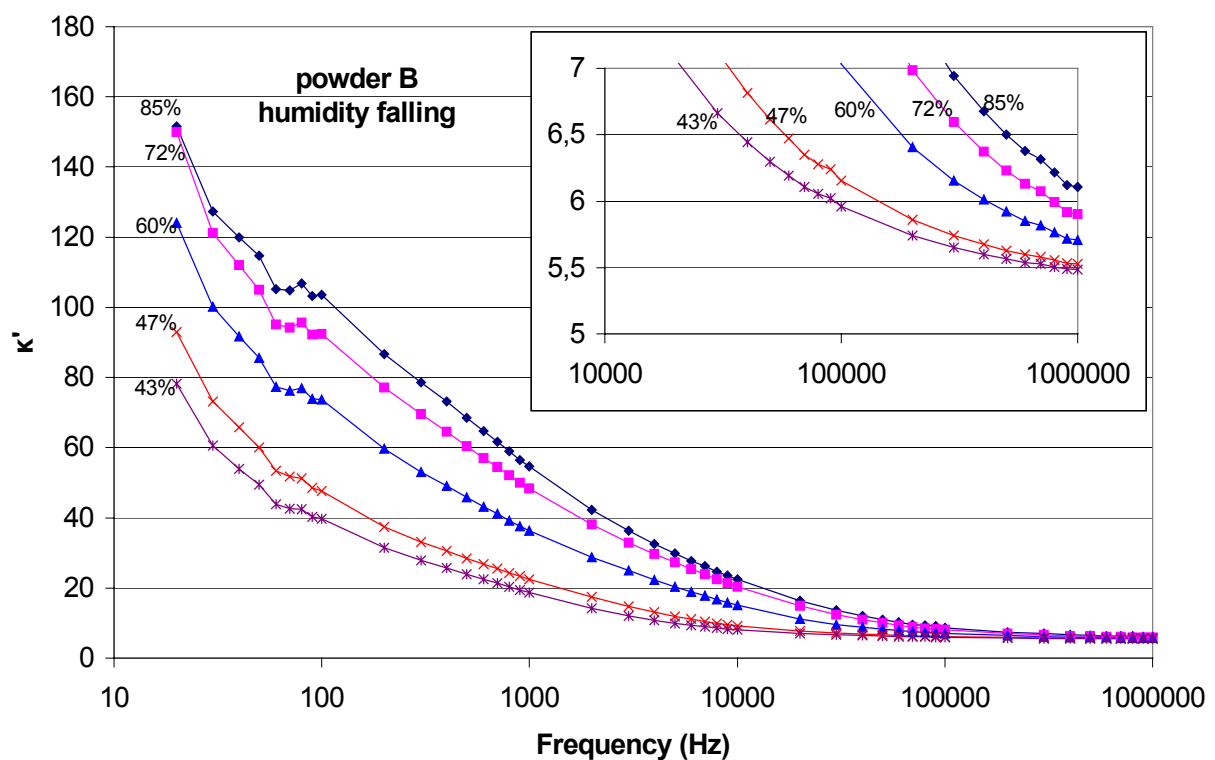
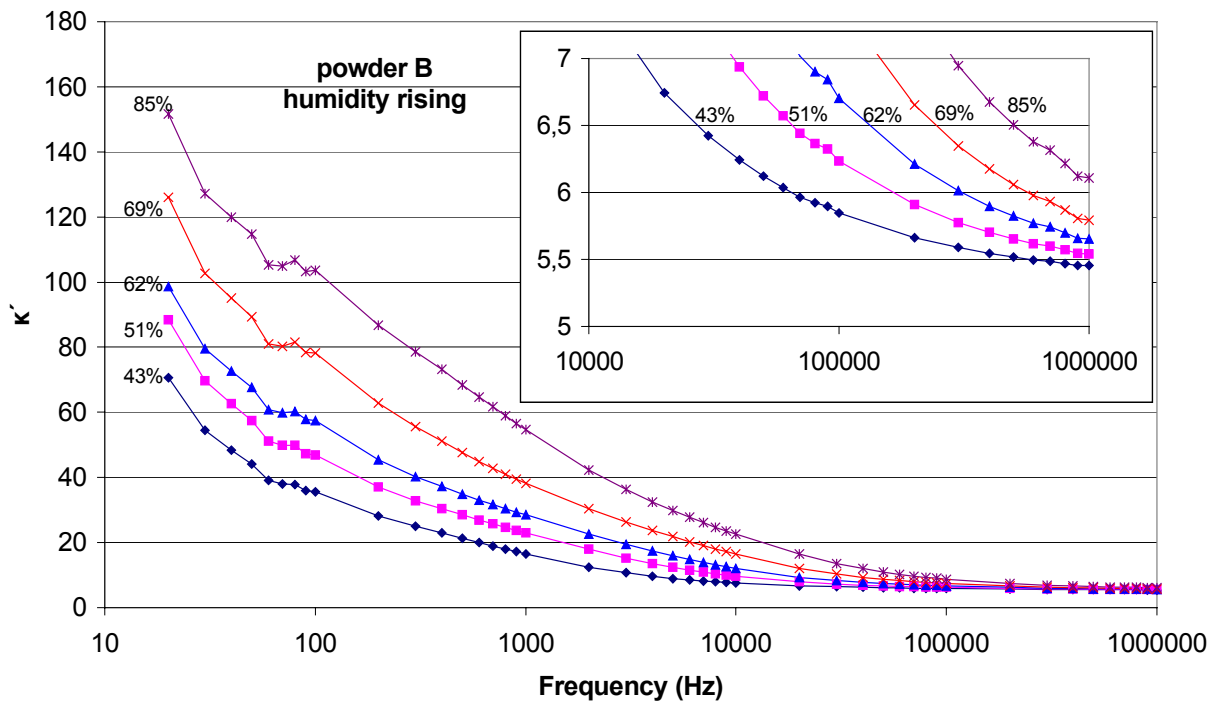
**Σχήμα Π-5.6:** Η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δισκίου κονίας A συναρτήσει της συχνότητας κατά τη φάση ανόδου (πάνω) και καθόδου (κάτω) της σχετικής υγρασίας.



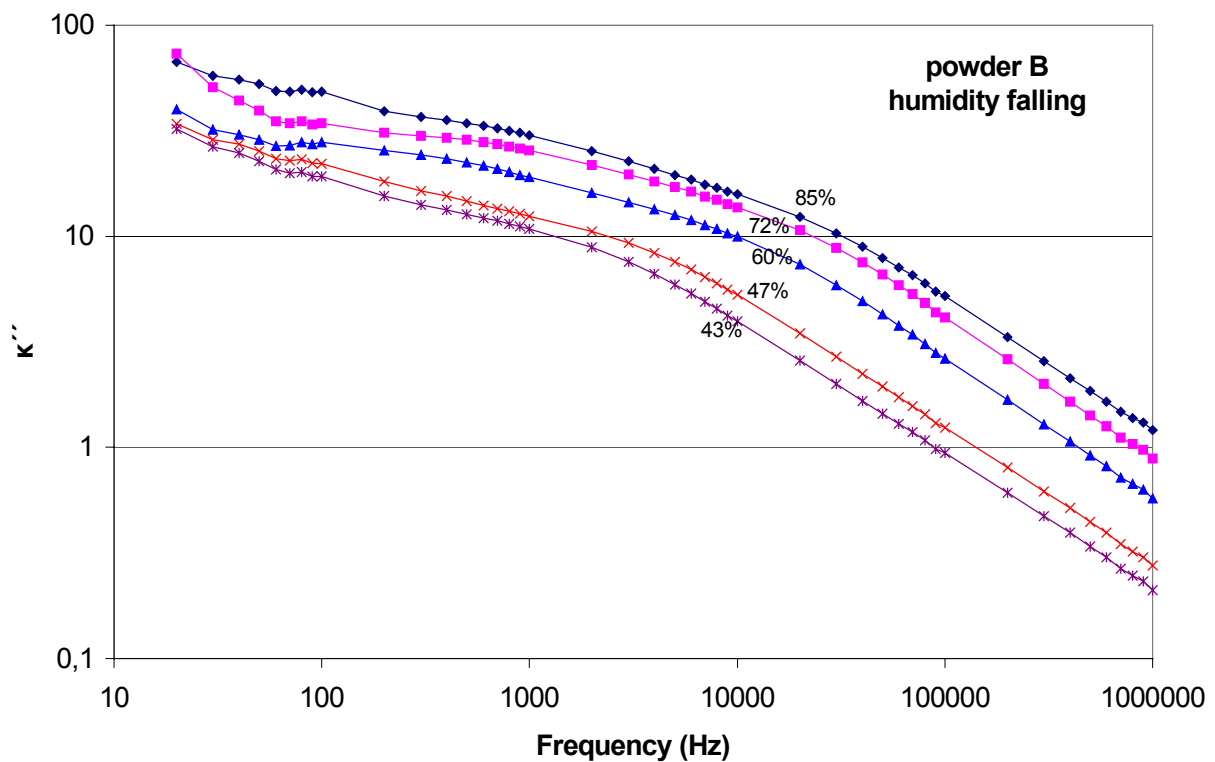
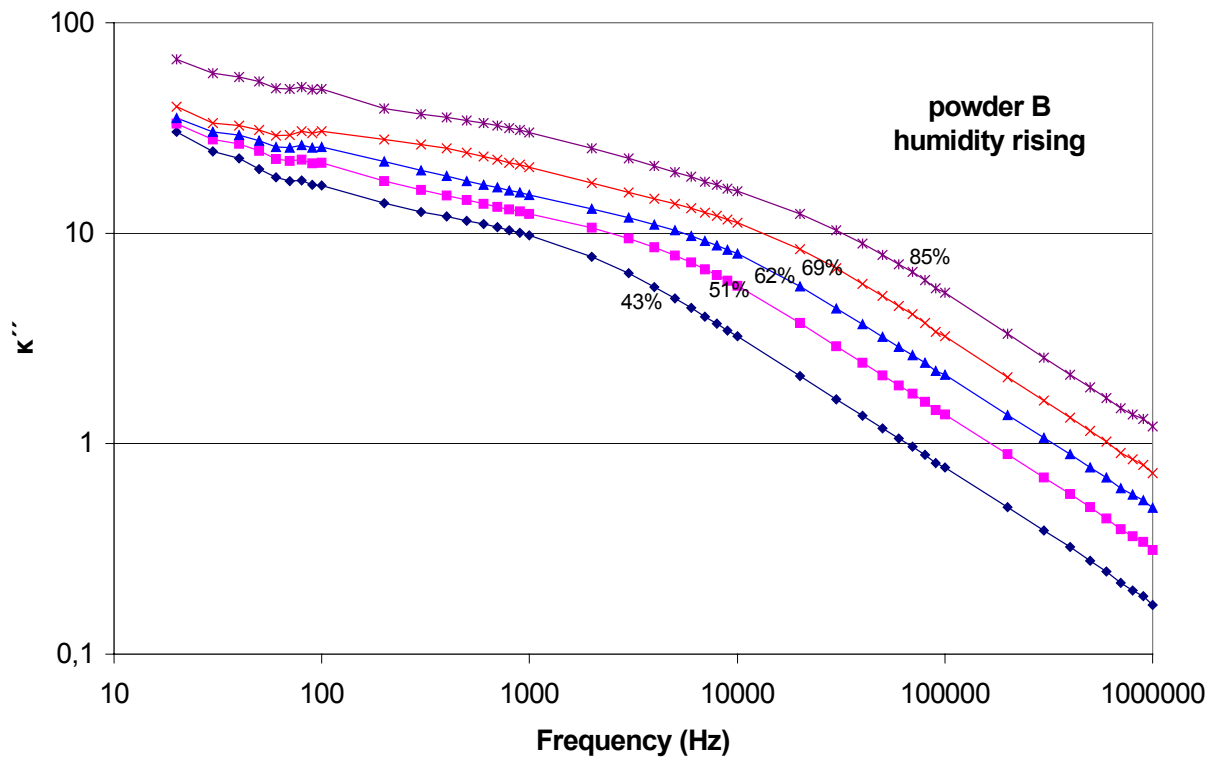
**Σχήμα Π-5.7:** Οι διηλεκτρικές απώλειες  $k''$  δισκίου κόνιας Α συναρτήσει της συχνότητας κατά τη φάση ανόδου (πάνω) και καθόδου (κάτω) της σχετικής υγρασίας.



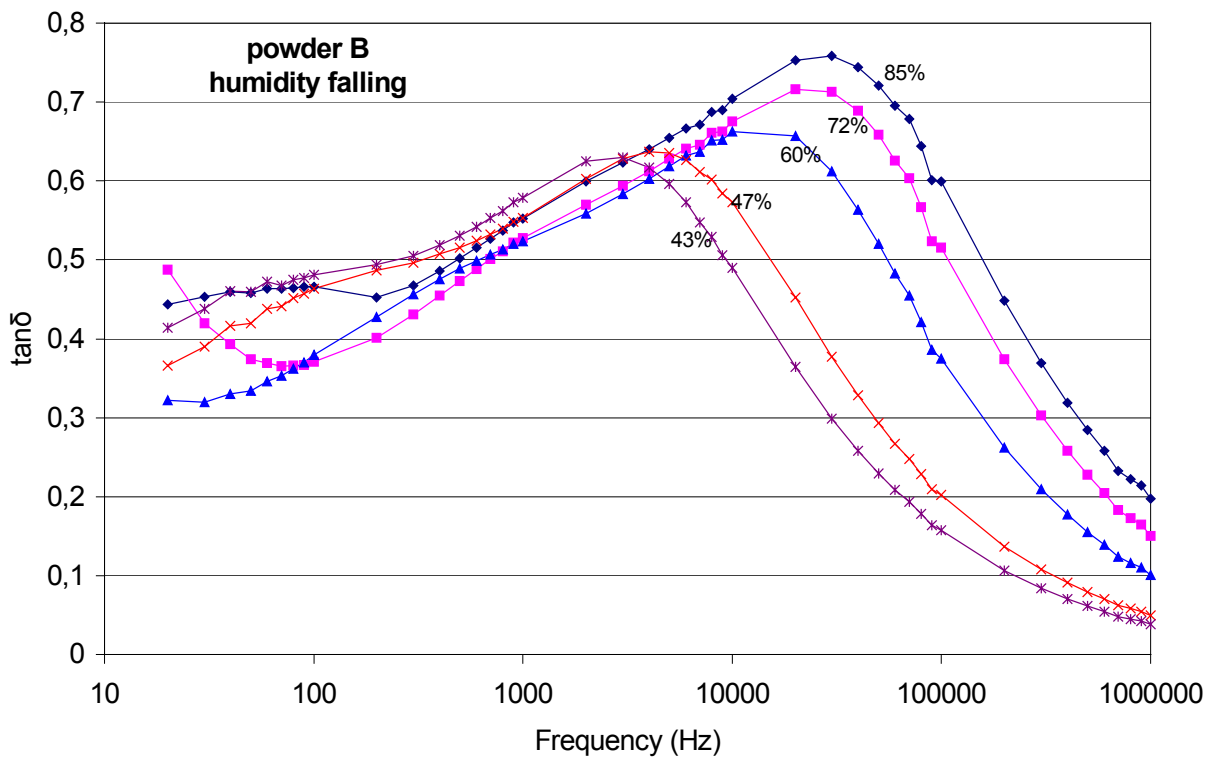
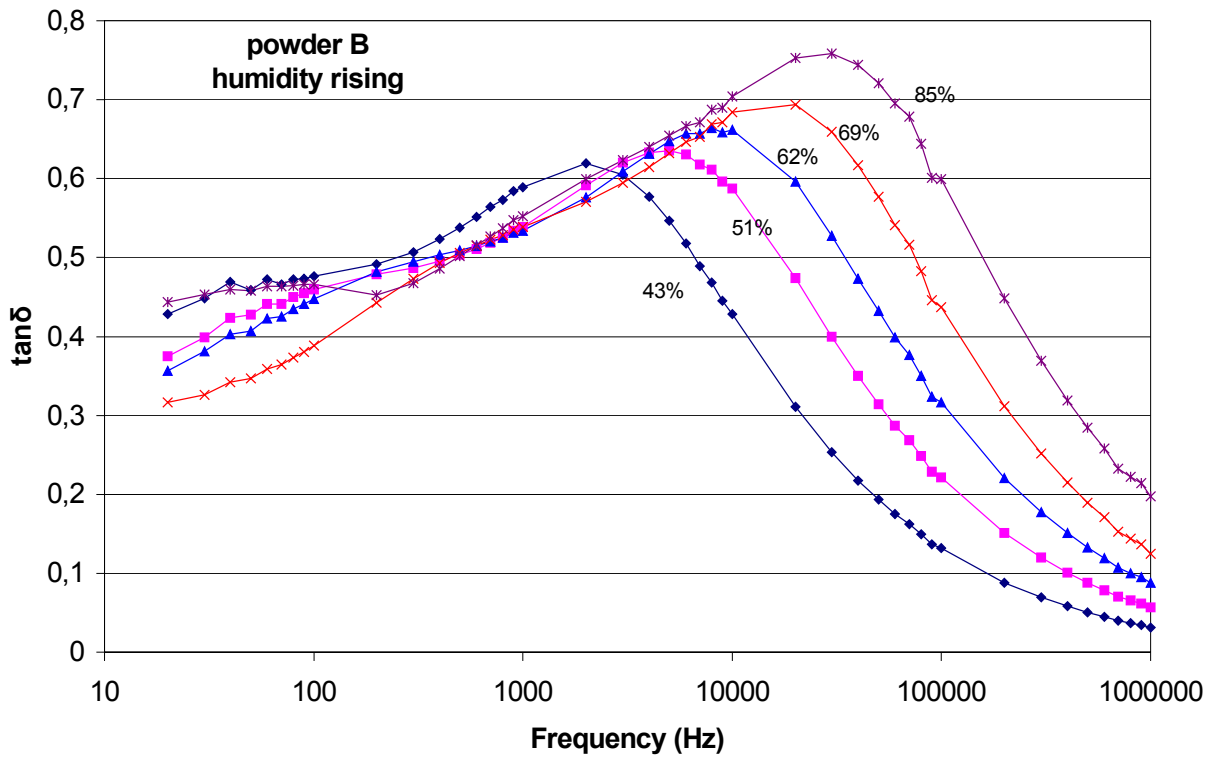
**Σχήμα Π-5.8:** Η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίου κονιάς Α συναρτήσει της συχνότητας κατά τη φάση ανόδου (πάνω) και καθόδου (κάτω) της σχετικής υγρασίας.



**Σχήμα Π-5.9:** Η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δισκίου κονίας B συναρτήσει της συχνότητας κατά τη φάση ανόδου (πάνω) και καθόδου (κάτω) της σχετικής υγρασίας.

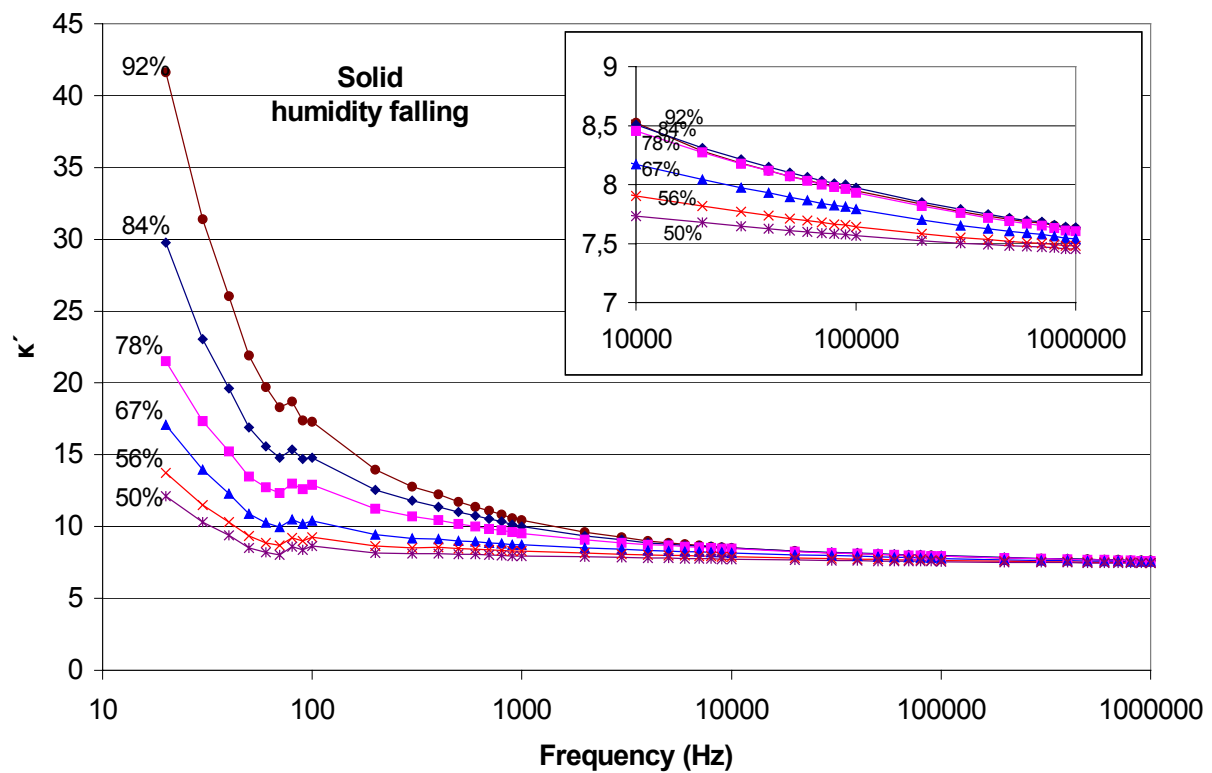
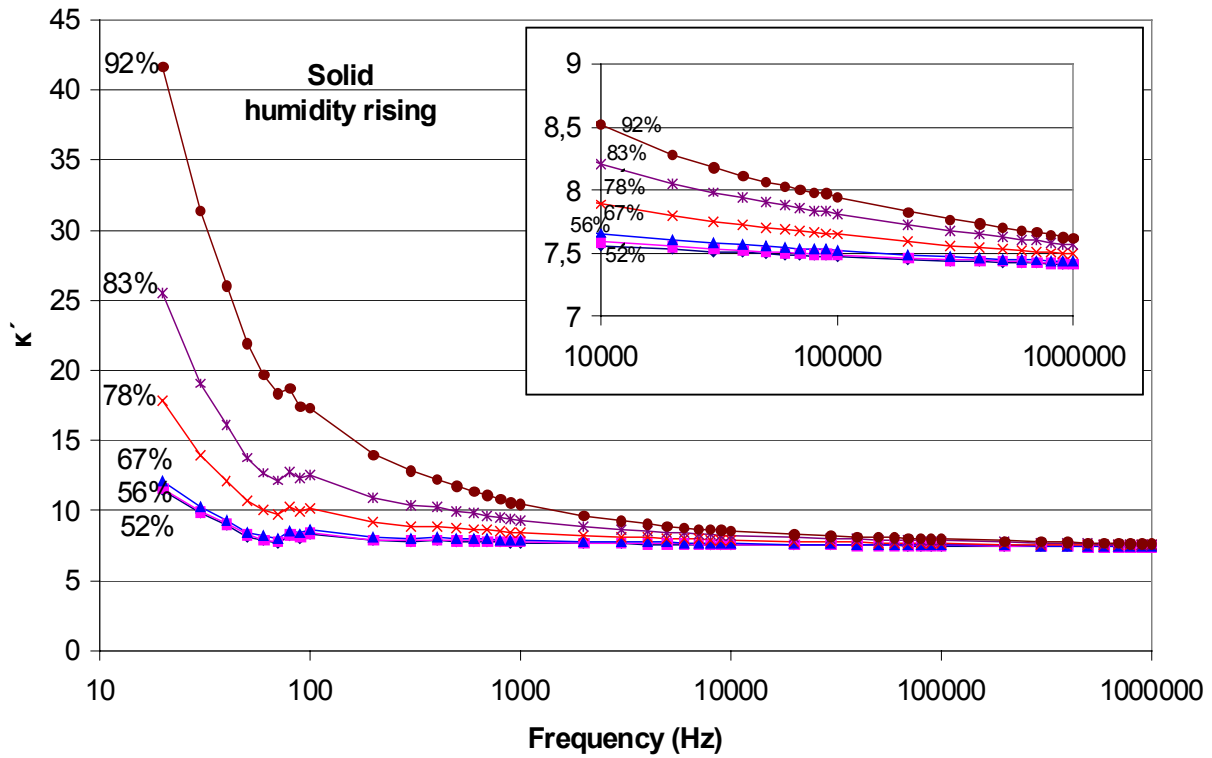


**Σχήμα Π-5.10:** Οι διηλεκτρικές απώλειες  $\kappa''$  δισκίου κονίας B συναρτήσει της συχνότητας κατά τη φάση ανόδου (πάνω) και καθόδου (κάτω) της σχετικής υγρασίας.

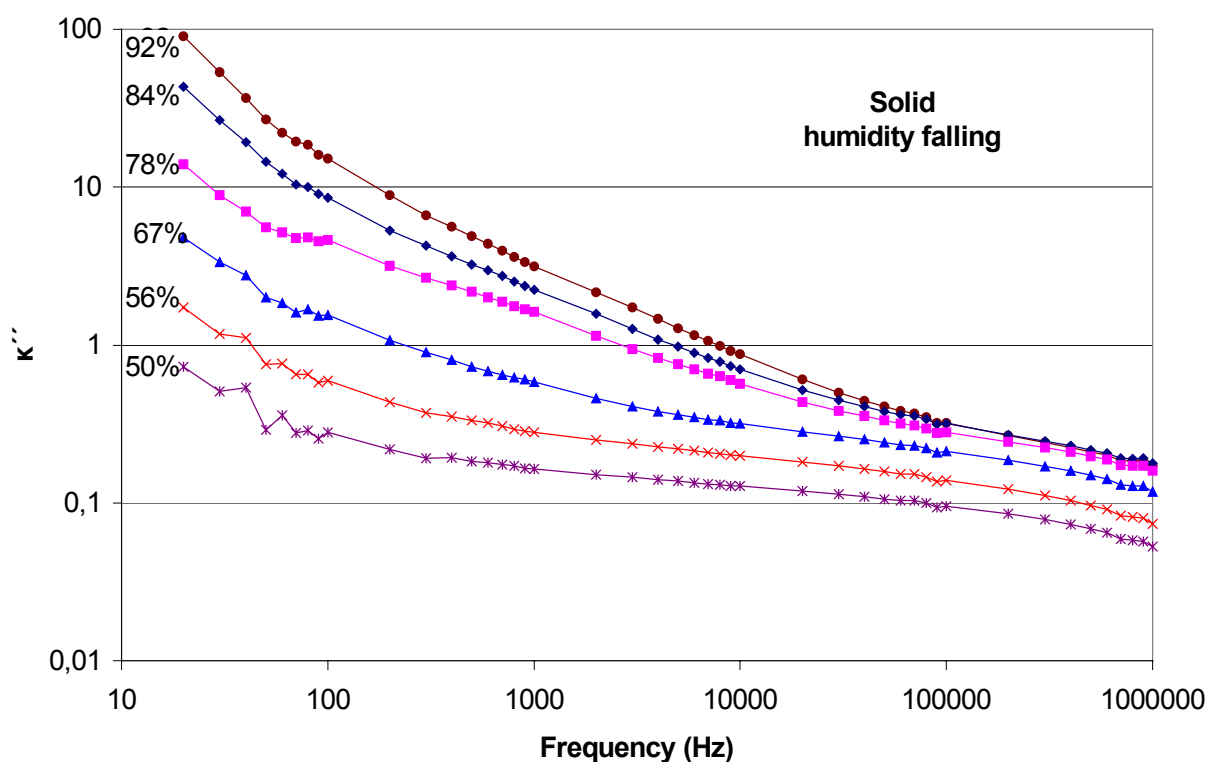
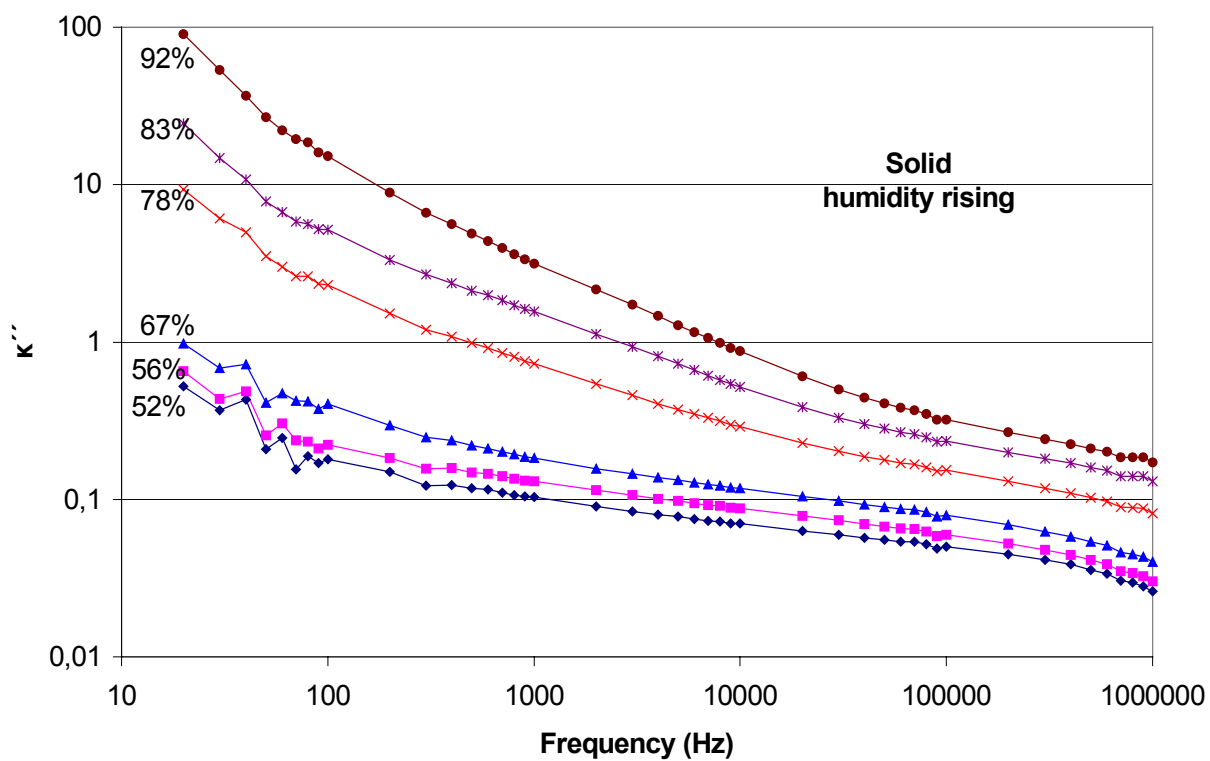


**Σχήμα Π-5.11:** Η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίου κόνιας Β συναρτήσει της συχνότητας κατά τη φάση ανόδου (πάνω) και καθόδου (κάτω) της σχετικής υγρασίας.

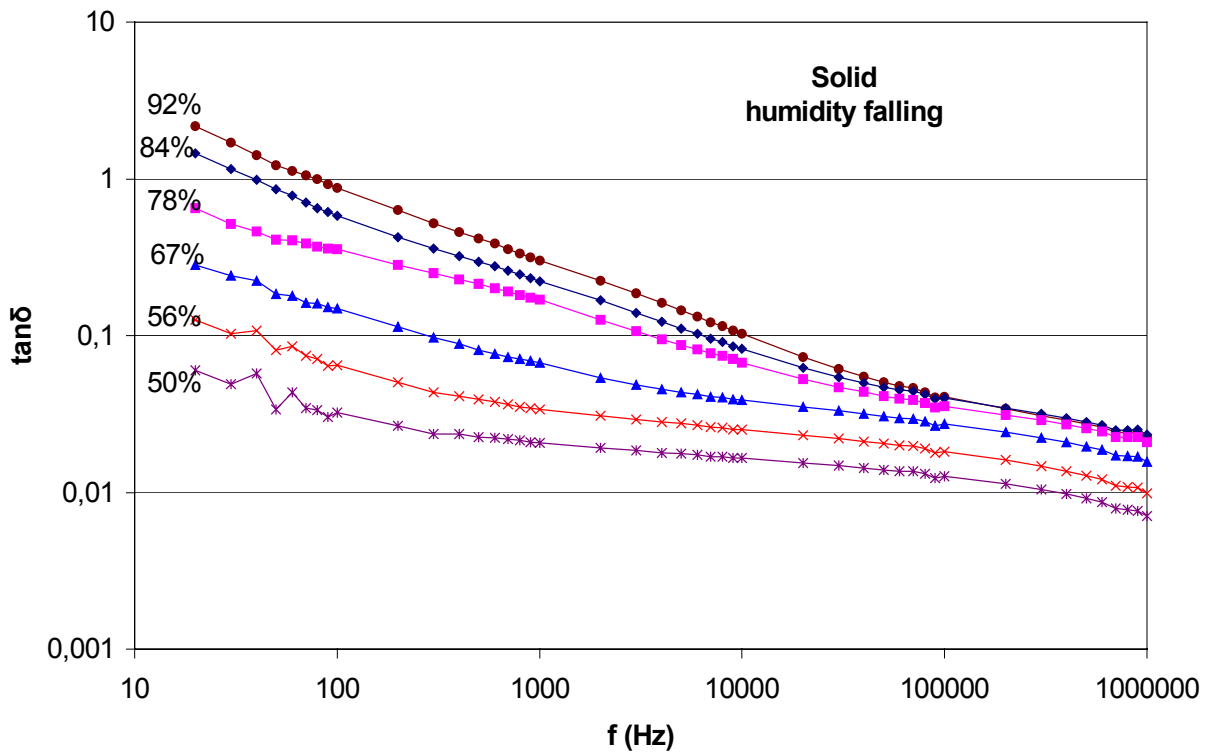
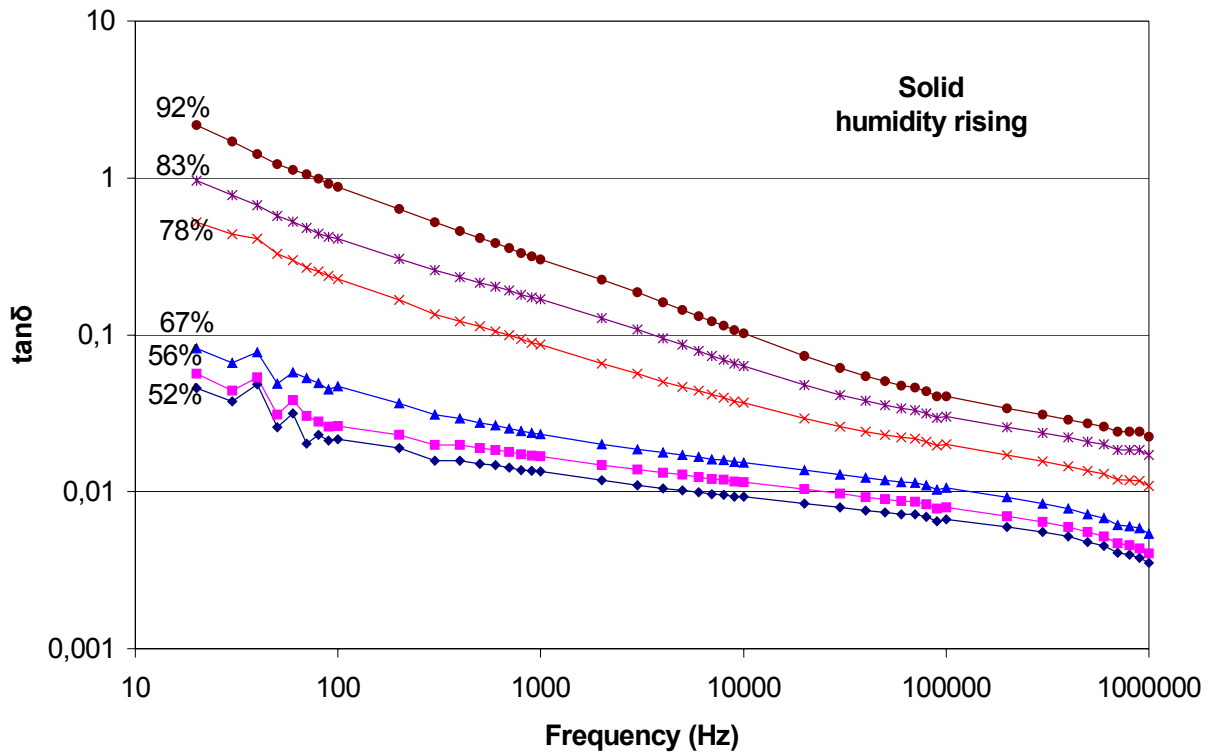




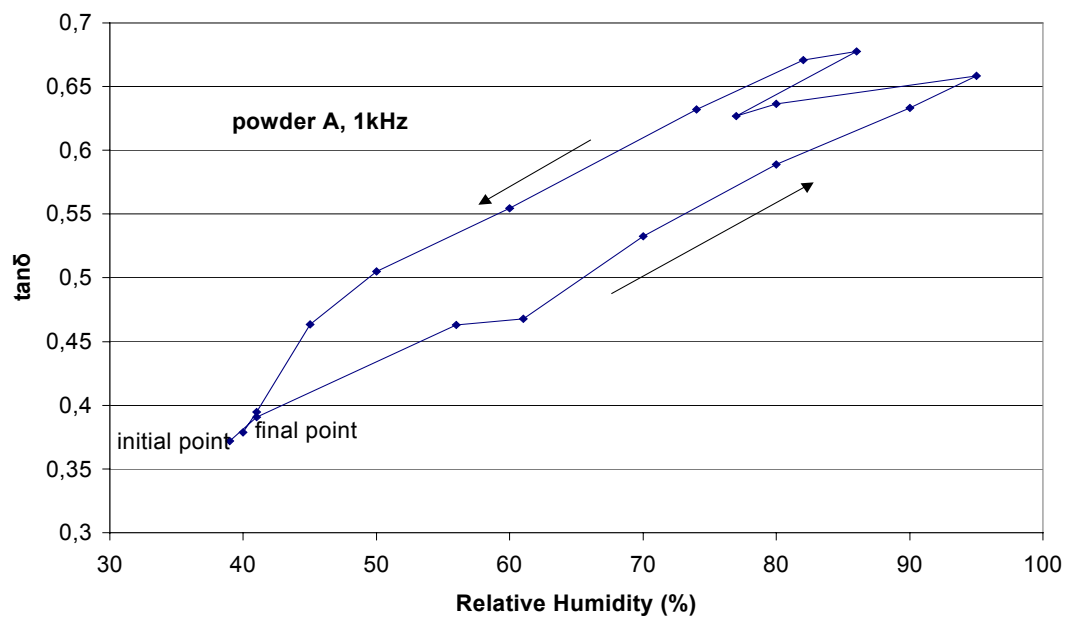
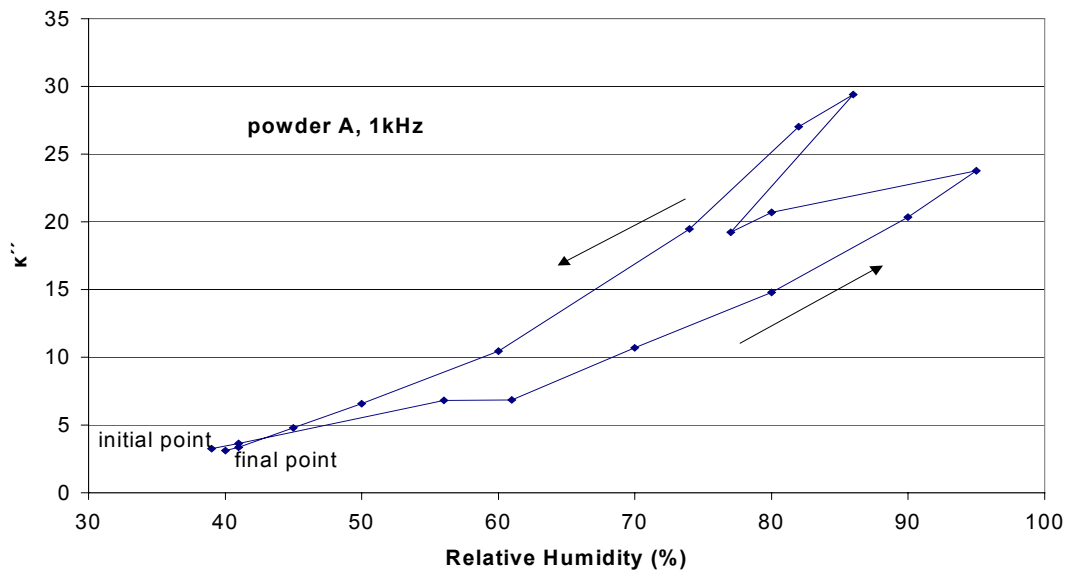
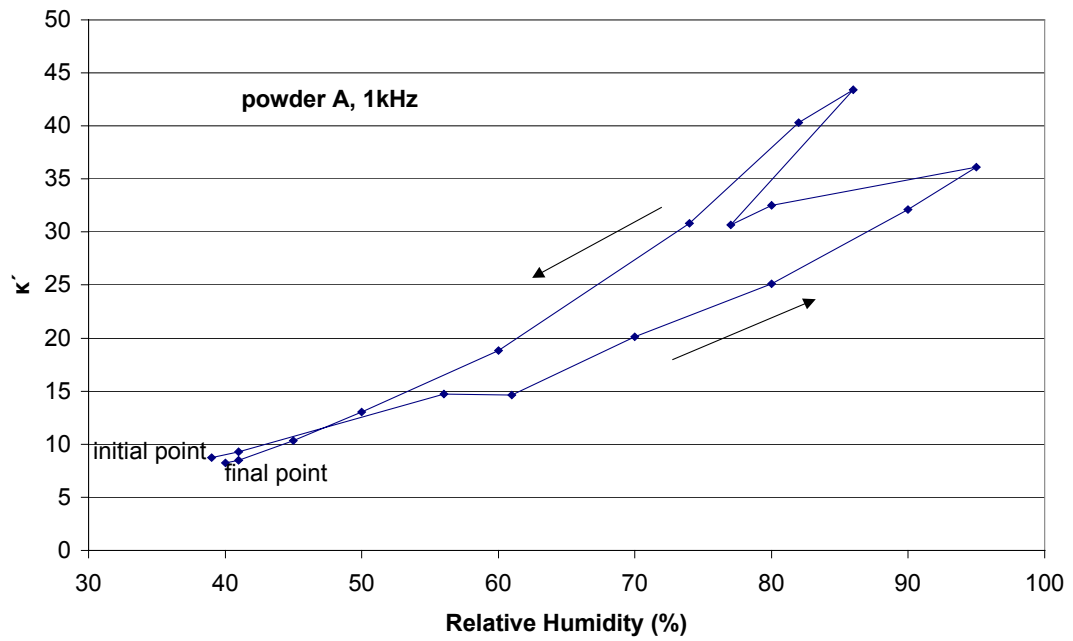
**Σχήμα Π-5.12:** Η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δείγματος στερεού ασβεστίτη συναρτήσει της συχνότητας κατά τη φάση ανόδου (πάνω) και καθόδου (κάτω) της σχετικής υγρασίας.



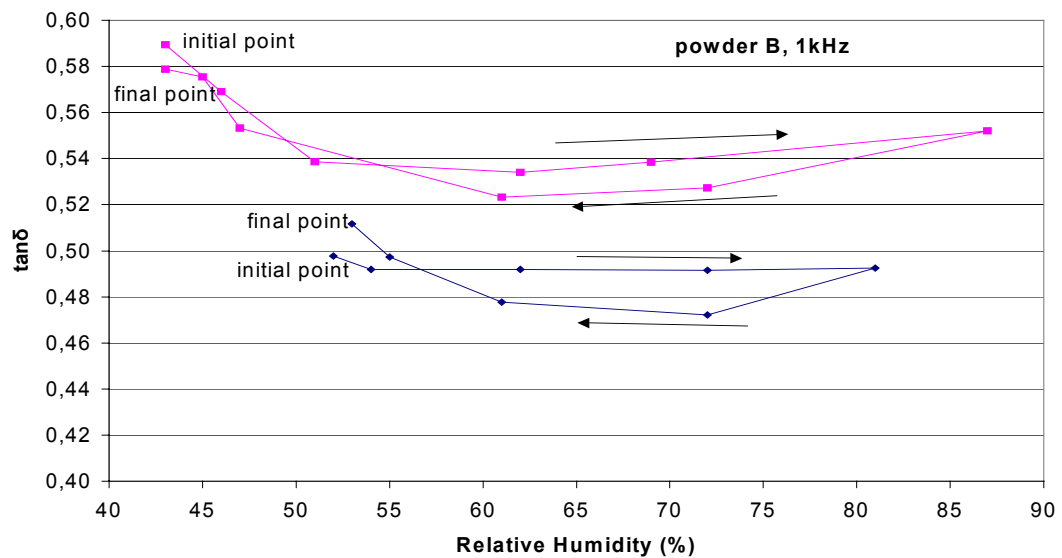
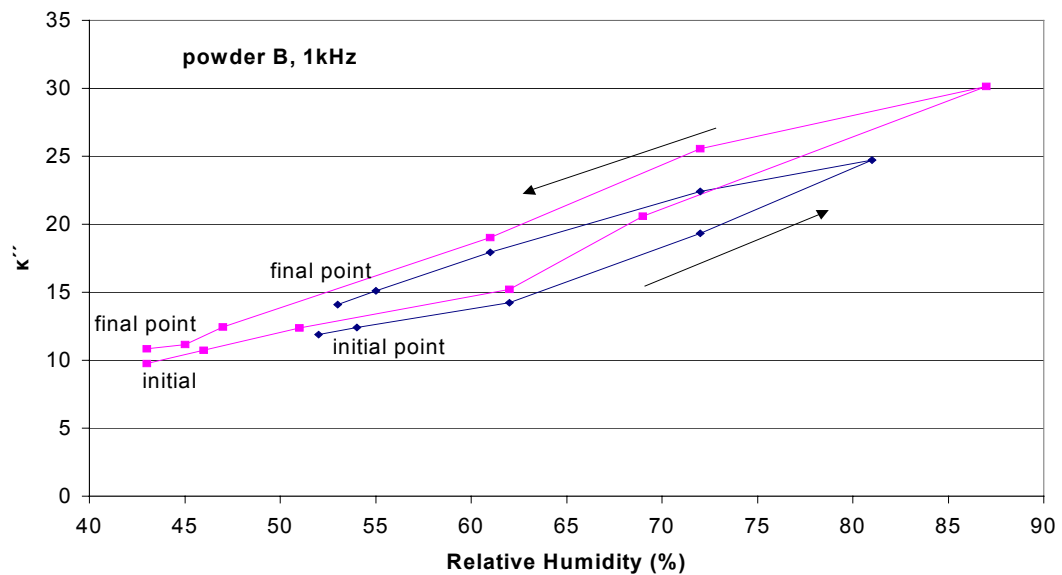
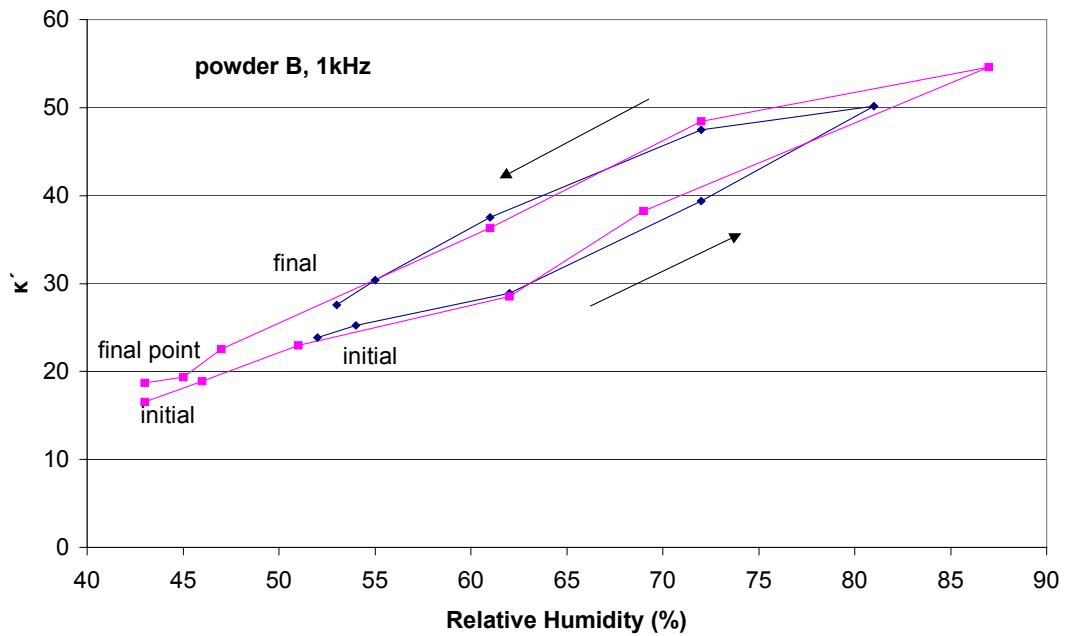
**Σχήμα Π-5.13:** Οι διηλεκτρικές απώλειες  $\kappa''$  δείγματος στερεού ασβεστίτη συναρτήσει της συχνότητας κατά τη φάση ανόδου (πάνω) και καθόδου (κάτω) της σχετικής υγρασίας.



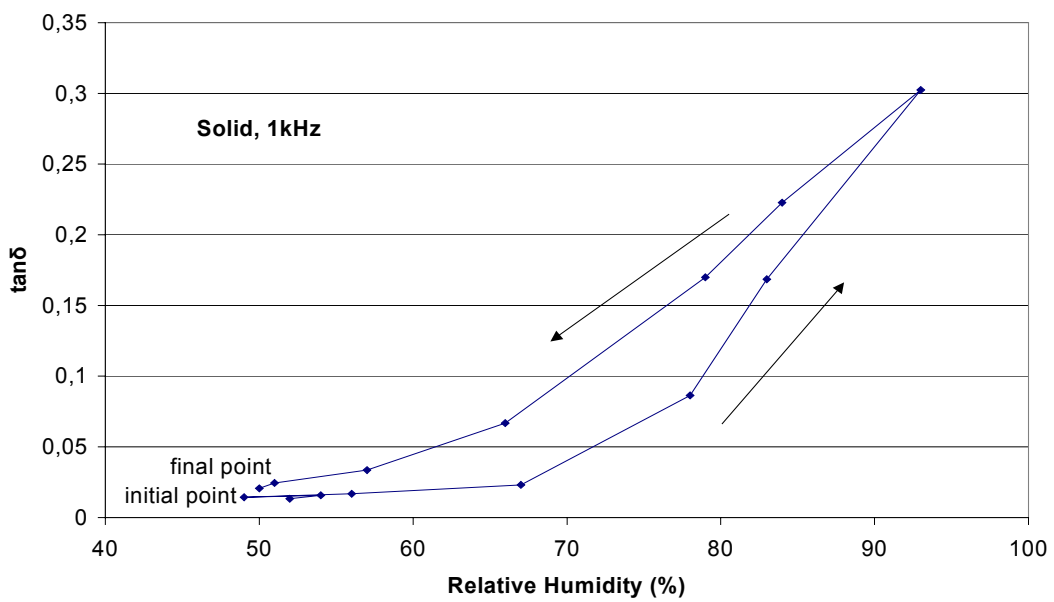
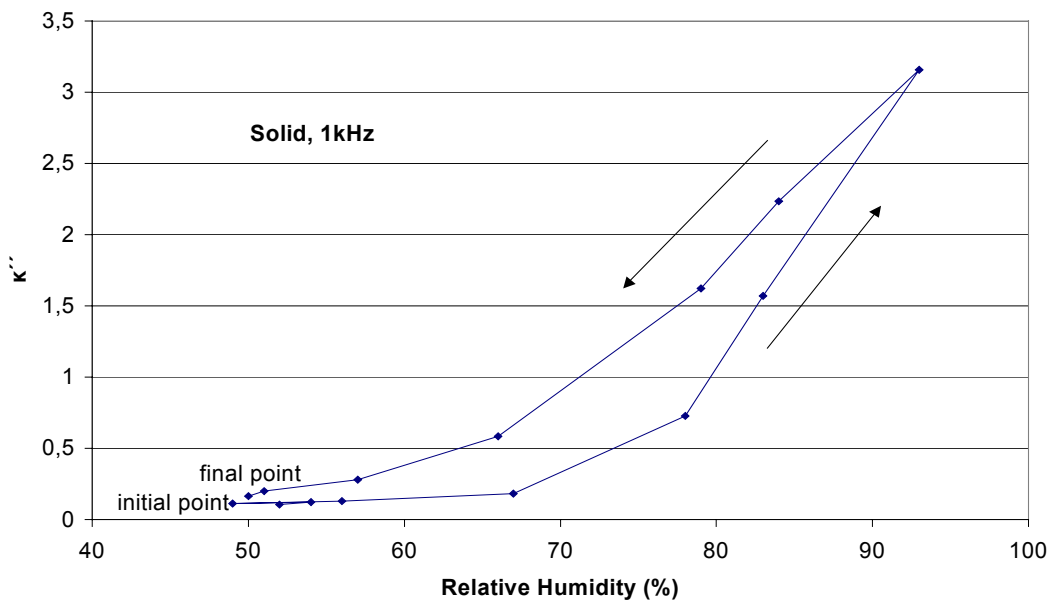
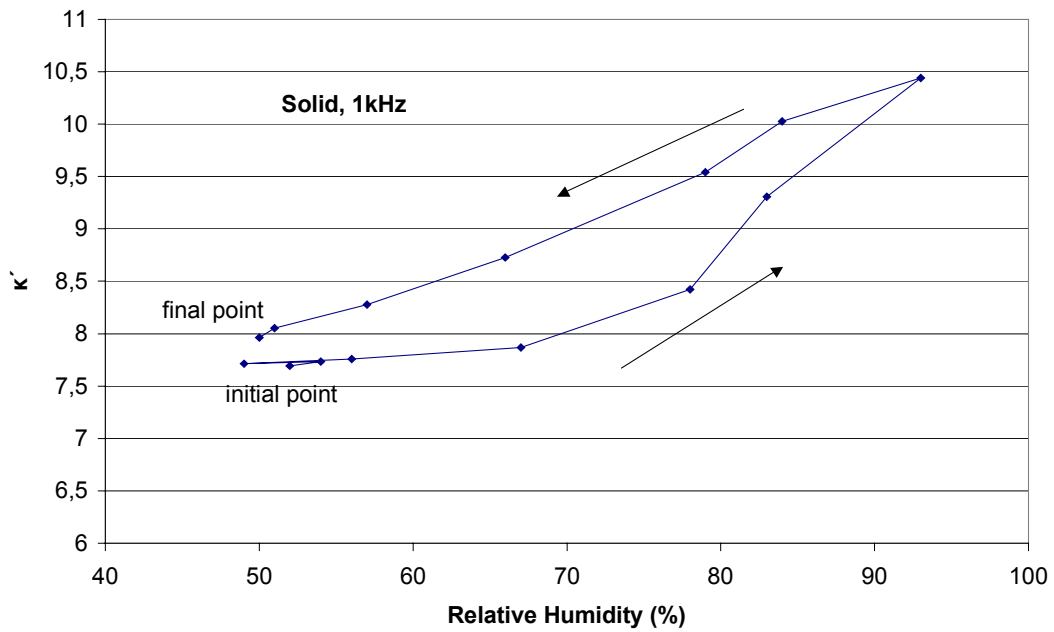
**Σχήμα Π-5.14:** Η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δείγματος στερεού ασβεστίτη συναρτήσει της συχνότητας κατά τη φάση ανόδου (πάνω) και καθόδου (κάτω) της σχετικής υγρασίας.



**Σχήμα II-5.15:** Τα διηλεκτρικά μεγέθη για κύκλο υγρασίας σε δίσκιο κονίας A.



**Σχήμα II-5.16:** Τα διηλεκτρικά μεγέθη για τον πρώτο (ρόμβοι) και το δεύτερο (τετράγωνα) κύκλο υγρασίας σε δισκίο κόνιας B.



Σχήμα Π-5.17: Τα διηλεκτρικά μεγέθη για κύκλο υγρασίας σε δείγμα στερεού ασβεστίτη.

Στα **σχήματα II-5.6** έως **II-5.11** οι καμπύλες των διηλεκτρικών μεγεθών συναρτήσει της συχνότητας καθιστούν εμφανή την επίδραση της υγρασίας στα δισκία. Συγκεκριμένα, κατά την άνοδο της υγρασίας του θαλάμου αυξάνονται οι τιμές τόσο του πραγματικού όσο και του φανταστικού μέρους της μιγαδικής επιτρεπτότητας σε όλες τις συχνότητες. Αντίστοιχα, με τη μείωση της υγρασίας μειώνονται και οι τιμές των παραπάνω μεγεθών.

Για το πραγματικό μέρος, η μεταβολή είναι εντονότερη στις χαμηλές συχνότητες. Στις υψηλές οι καμπύλες πλησιάζουν πολύ μεταξύ τους. Επομένως φαίνεται ότι η υγρασία επιδρά ιδιαίτερα στα φαινόμενα χαλάρωσης που παρουσιάζονται στις χαμηλές συχνότητες, πράγμα που μπορεί να δικαιολογηθεί αφού τα μόρια του νερού είναι πολικά. Σχεδιάζοντας το φανταστικό μέρος σε λογαριθμική κλίμακα, λαμβάνονται φθίνουσες καμπύλες που είναι σχεδόν παράλληλες σε μεγάλο φάσμα συχνοτήτων. Αυτό σημαίνει ότι η υγρασία συνεχίζει να επιδρά με τον ίδιο τρόπο στις υψηλές συχνότητες όπως και στις χαμηλές.

Όσον αφορά την εφαπτομένη απωλειών, τα πράγματα διαφοροποιούνται. Εμφανίζεται ένα μέγιστο (συντονισμός) του οποίου η συχνότητα μετατοπίζεται προς υψηλότερες τιμές όσο η υγρασία αυξάνει, ενώ ταυτόχρονα το πλάτος του μεγαλώνει. Κατά τη μείωση της υγρασίας ακολουθείται η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή τόσο το πλάτος όσο και η συχνότητα του συντονισμού μειώνονται. Στις υψηλές συχνότητες, όπου το πραγματικό μέρος (κ') είναι περίπου σταθερό, η μορφή της εφαπτομένης απωλειών ακολουθεί αυτή του φανταστικού μέρους (κ'').

Αντίθετα, για το δείγμα στερεού ασβεστίτη (**σχήματα II-5.12** έως **II-5.14**), για αύξηση της σχετικής υγρασίας έως το 70% περίπου, η αύξηση των διηλεκτρικών μεγεθών (ιδιαίτερα του κ') είναι πολύ μικρή έως αμελητέα. Με την περαιτέρω αύξηση της υγρασίας τα κ', κ'' και  $\tan\delta$  αυξάνουν, αλλά σε μικρότερο βαθμό από όσο στα δισκία. Κατά την αντίστροφη πορεία όμως, η μείωση των τιμών και για τα τρία μεγέθη είναι συνεχής μέχρι η υγρασία να φτάσει την τιμή περιβάλλοντος.

Αυτό μπορεί να εξηγηθεί θεωρώντας ότι το στερεό δείγμα απορροφά πιο αργά την υγρασία του χώρου σε σχέση με τα δισκία, που περιέχουν πολλούς μικροσκοπικούς πόρους αέρα μεταξύ των συμπιεσμένων κόκκων. Αντίστοιχα, όταν η σχετική υγρασία μειώνεται, υπάρχει μια καθυστέρηση στην απομάκρυνση του νερού από το δείγμα. Για αυτό το λόγο οι τιμές των διηλεκτρικών μεγεθών μειώνονται με αργότερο ρυθμό. Σε κάθε περίπτωση πάντως, η επίδραση της υγρασίας είναι μικρότερη για το στερεό, επειδή απουσιάζουν οι εσωτερικές επιφάνειες που δεσμεύουν μόρια νερού οδηγώντας σε διεπιφανειακή πόλωση.

Τα παραπάνω διασαφηνίζονται από τα διαγράμματα των **σχημάτων II-5.15** έως **II-5.17**, όπου παρουσιάζονται τα διηλεκτρικά μεγέθη όλων των δειγμάτων συναρτήσει της υγρασίας για

σταθερή συχνότητα 1 kHz. Ειδικότερα για το στερεό δείγμα φαίνεται καθαρά η υστέρηση των τιμών των διηλεκτρικών μεγεθών ως προς τη μεταβολή της υγρασίας. Αυτή η τάση όμως παρατηρείται και για τα υπόλοιπα δείγματα, δηλαδή οι τιμές του  $\kappa'$  και του  $\kappa''$  για την ίδια τιμή υγρασίας είναι κατά κανόνα μεγαλύτερες στη φάση καθόδου παρά στη φάση ανόδου. Αυτό οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα στην καθυστέρηση της απορρόφησης ή της απομάκρυνσης του νερού από το υλικό σε σχέση με τη μεταβολή της υγρασίας του χώρου. Επομένως η περιεκτικότητα του υλικού σε νερό για την ίδια τιμή σχετικής υγρασίας είναι χαμηλότερη στη φάση ανόδου από ότι στη φάση καθόδου και αυτό προκαλεί αντίστοιχη υστέρηση στη διηλεκτρική απόκριση.

Η προηγούμενη παρατήρηση δεν ισχύει πάντα για χαμηλές τιμές υγρασίας. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι απαιτείται περισσότερος χρόνος για τη περαιτέρω μείωση της σχετικής υγρασίας όταν αυτή έχει ήδη χαμηλή τιμή, και στο μεταξύ απομακρύνεται περισσότερο νερό από το εσωτερικό του υλικού.

Όσον αφορά την εφαιπόμενη απωλειών κάθε δείγματος, έχουμε βρόχο της ίδιας μορφής με τα άλλα δύο μεγέθη. Εξαιρείται το δισκίο κονιάς Β, όπου η μορφή είναι εντελώς διαφορετική. Από το **σχήμα Π-4.13** προκύπτει ότι το δισκίο αυτό παρουσιάζει έντονο φαινόμενο συντονισμού και η διαφορετική κάθε φορά θέση της κεντρικής συχνότητας ως προς τη συχνότητα αναφοράς 1kHz δεν επιτρέπει την κατασκευή ενός αξιόπιστου βρόχου υγρασίας. Πάντως το φαινόμενο επαναλαμβάνεται και για τους δύο κύκλους υγρασίας με παρόμοιο τρόπο. Πιθανότατα το μικρότερο μέγεθος κόκκων οδηγεί σε μεγαλύτερη υγροσκοπικότητα του υλικού, και επομένως σε πιο εύκολη εισαγωγή και εξαγωγή νερού από το εσωτερικό του δισκίου.



### Π-5.3 Συμπεράσματα από τις μετρήσεις ασβεστίτη

Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να συνοψιστούν στη γενική παρατήρηση ότι τα διηλεκτρικά μεγέθη του ασβεστίτη επηρεάζονται άμεσα από τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Όσον αφορά τη θερμοκρασία, η επίδρασή της δεν ήταν δυνατό να απομονωθεί και να μελετηθεί αναλυτικά, λόγω της αδυναμίας μεταβολής της υπό συνθήκες σταθερής υγρασίας. Πάντως η επίδραση είναι υπαρκτή, δεδομένου ότι η μεταβολή της υγρασίας δεν επαρκεί για να δικαιολογήσει τις παρατηρούμενες μεταβολές. Υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές των διηλεκτρικών μεγεθών  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$ , πράγμα που δικαιολογείται αφού η αυξημένη εσωτερική ενέργεια ταλάντωσης των διπόλων του υλικού τα καθιστά πιο επιδεκτικά στην πόλωση.

Αντίθετα, η επίδραση της υγρασίας (υπό σταθερή θερμοκρασία) είναι πιο ξεκάθαρη. Κάθε αύξηση ή μείωση της σχετικής υγρασίας του χώρου οδηγεί σε όλες τις περιπτώσεις σε αύξηση ή μείωση αντίστοιχα τόσο των τιμών των  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  (σε όλο το μετρούμενο φάσμα συχνοτήτων), όσο και του πλάτους και της συχνότητας συντονισμού της  $\tan\delta$ . Ο ρυθμιστικός παράγοντας φαίνεται πως είναι η περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία. Επομένως η τιμή της παρατηρούμενης κάθε φορά μεταβολής εξαρτάται από την απορρόφηση νερού από το δείγμα. Έτσι ο στερεός ασβεστίτης παρουσιάζει τη μεγαλύτερη καθυστέρηση τόσο στην απορρόφηση όσο και στην απομάκρυνση του νερού, ενώ τα δισκία της συμπιεσμένης κονίας αποκρίνονται γρηγορότερα στις μεταβολές της υγρασίας και μάλιστα πιο έντονα για μικρότερο μέγεθος κόκκων. Η διαφορετική αυτή υστέρηση αντικατοπτρίζεται σε αντίστοιχη υστέρηση στις μεταβολές των διηλεκτρικών μεγεθών.

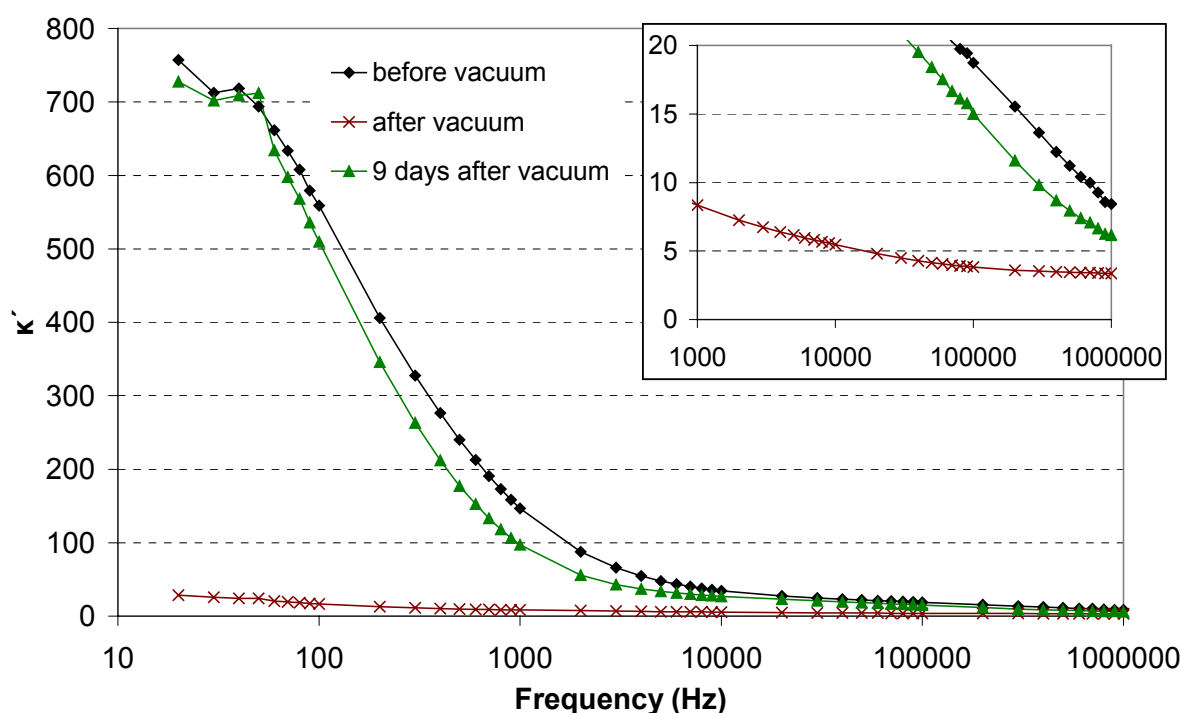
Οι διηλεκτρικές ιδιότητες των άλλων κοκκωδών υλικών αναμένεται ότι επηρεάζονται με ανάλογο τρόπο από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η ακριβής μορφή της επίδρασης (όσον αφορά την υγρασία) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την υγροσκοπικότητα του κάθε υλικού και το μέγεθος των κόκκων του.

Οι μεταβολές των διηλεκτρικών μεγεθών που επάγονται από τις αντίστοιχες μεταβολές της σχετικής υγρασίας θα μπορούσαν να οδηγήσουν στη χρήση υλικών αυτής της μορφολογίας ως αισθητήρες για τη μέτρηση της υγρασίας. Ανάλογοι αισθητήρες έχουν κατασκευαστεί από πολυμερή υλικά. [221]-[223] Ένα πιθανό πλεονέκτημα αντίστοιχων αισθητήρων από ανόργανα κοκκώδη κρυσταλλικά υλικά είναι η μεγαλύτερη αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες.

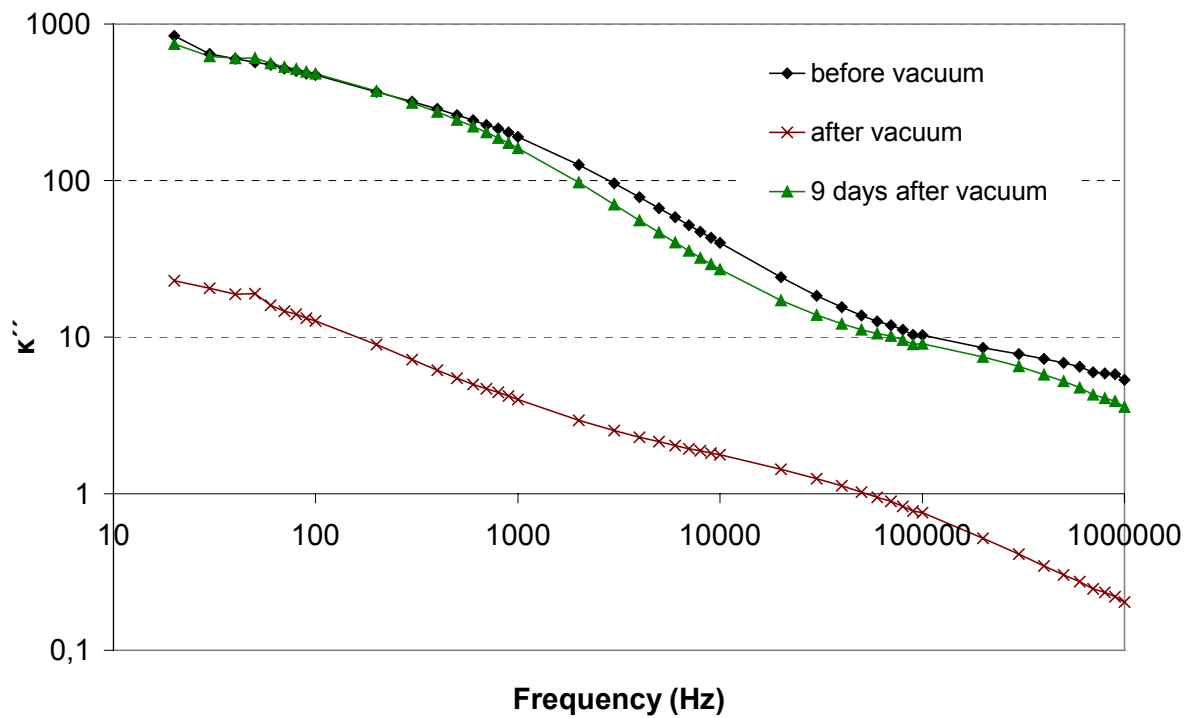
## Π-5.4 Μετρήσεις αλουμίνας μετά από ξήρανση σε κενό

Εδώ παρουσιάζεται η επίδραση στις διηλεκτρικές ιδιότητες δισκίου αλουμίνας (με περιεκτικότητα 50% σε nanopowder) της ξήρανσης σε περιβάλλον κενού. Η μάζα του δισκίου είναι 0,7 g και σχηματίστηκε υπό πίεση ελαίου 100 bar, ενώ δεν έχει υποστεί θερμική κατεργασία. Όπως έχει αναφερθεί, η τοποθέτηση στο θάλαμο κενού ( $3 \cdot 10^{-2}$  mbar) για διάστημα της τάξης των 15-20 min αφαιρεί το μεγαλύτερο μέρος του νερού που είναι εγκλωβισμένο μεταξύ των κόκκων του υλικού. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διηλεκτρικά μεγέθη πριν και αμέσως μετά την ξήρανση, καθώς και μετά την πάροδο ορισμένων ημερών. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

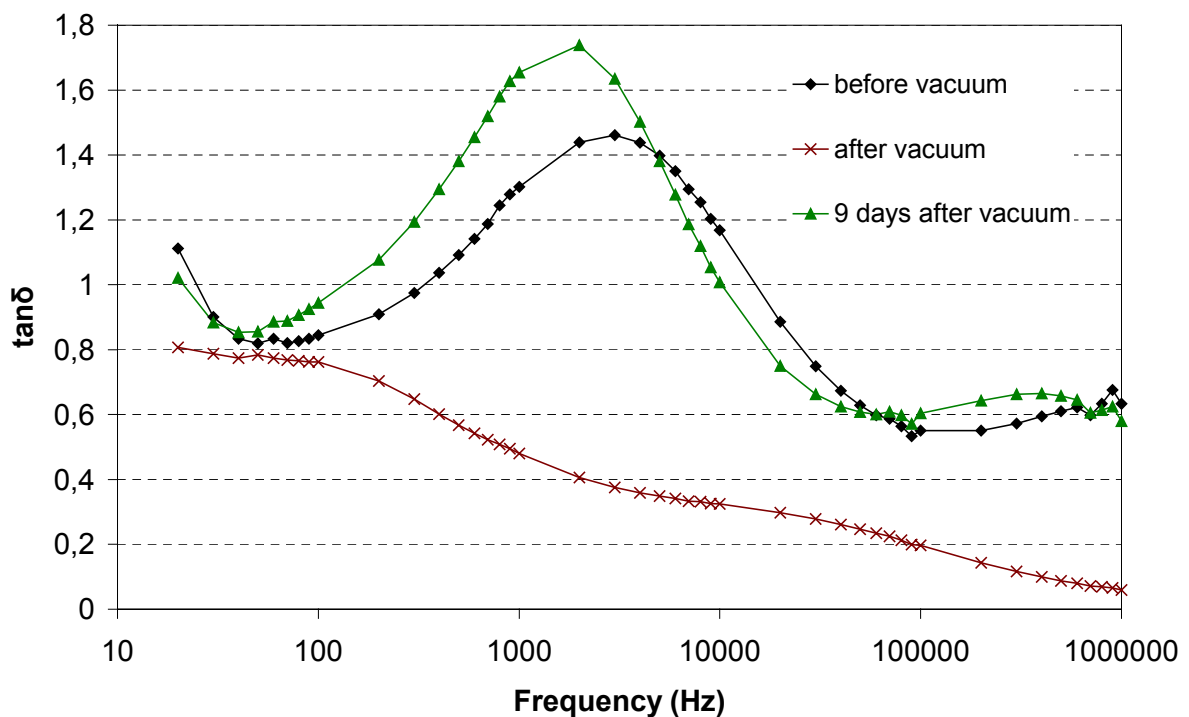
Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι η ξήρανση οδηγεί σε μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς και των απωλειών σε όλες τις συχνότητες. Ειδικά στις χαμηλές συχνότητες η διηλεκτρική χαλάρωση έχει σχεδόν εξαλειφθεί, ενώ και η εφαιπτομένη απωλειών στις υψηλές συχνότητες πέφτει σε πολύ χαμηλά επίπεδα και έχει εξαφανιστεί ο συντονισμός. Μετά από 9 μέρες, στο διάστημα των οποίων το δισκίο εκτέθηκε στις ατμοσφαιρικές συνθήκες του περιβάλλοντος, τα διηλεκτρικά μεγέθη έχουν επανέλθει περίπου στα αρχικά τους επίπεδα, δείχνοντας έτσι ότι στο εσωτερικό του δισκίου έχει απορροφηθεί ξανά σημαντική ποσότητα υγρασίας. Είναι γνωστό άλλωστε ότι η αλουμίνα (ιδιαίτερα με τη μορφή np) συνιστά ένα ιδιαίτερα υγροσκοπικό υλικό.



**Σχήμα Π-5.18:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δισκίου αλουμίνας (50% np), πριν και μετά την ξήρανση σε κενό, καθώς και μετά την πάροδο 9 ημερών.



**Σχήμα Π-5.19:** Διηλεκτρικές απώλειες  $\kappa''$  δισκίου αλουμίνιας (50% ηρ), πριν και μετά την ξήρανση σε κενό, καθώς και μετά την πάροδο 9 ημερών.



**Σχήμα Π-5.20:** Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίου αλουμίνιας (50% ηρ), πριν και μετά την ξήρανση σε κενό, καθώς και μετά την πάροδο 9 ημερών.

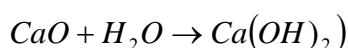
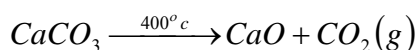
Το πείραμα αυτό δεν εντάσσεται αυστηρά στην κατηγορία μετρήσεων μεταβαλλόμενης υγρασίας, δεδομένου ότι η ξήρανση του δισκίου προηγήθηκε της διαδικασίας μέτρησης. Όμως είναι φανερό ότι το επίπεδο υγρασίας στο εσωτερικό του δισκίου παραμένει χαμηλό και στο διάστημα αμέσως μετά την ξήρανση. Επιβεβαιώνεται λοιπόν ότι οι παρατηρούμενες διηλεκτρικές μεταβολές της προηγούμενης παραγράφου οφείλονται στην περιεκτικότητα των δειγμάτων σε νερό, και όχι άμεσα της σχετικής υγρασίας. Μάλιστα οι μεταβολές αυτές συνεχίζονται με τον ίδιο τρόπο (μείωση των διηλεκτρικών μεγεθών σε όλες τις συχνότητες) όταν η περιεκτικότητα πέφτει σε ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα, που δεν μπορούν να επιτευχθούν με μείωση της υγρασίας του θαλάμου μέτρησης.

## Κεφάλαιο Π-6: Πειραματικά αποτελέσματα – επίδραση θερμικής κατεργασίας στα μορφολογικά και διηλεκτρικά χαρακτηριστικά

### Π-6.1 Θερμική κατεργασία δισκίων ασβεστίτη

Τα δισκία ασβεστίτη δεν μπορούν να αντέξουν στη θερμική κατεργασία, ακόμα και στη χαμηλότερη θερμοκρασία που δοκιμάστηκε, 500°C. Κατά την έξοδο από το φούρνο εμφανίζονται διογκωμένα και διατρέχονται από εκτεταμένες ρωγμές. Επομένως δεν είναι δυνατός ο διηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους, για τον οποίο πρέπει το δείγμα να έχει επίπεδες επιφάνειες και να μην περιέχει εσωτερικά κενά.

Η συμπεριφορά αυτή συμφωνεί με τις γνωστές χημικές ιδιότητες του CaCO<sub>3</sub>. Κατά τη φάση της θέρμανσης και όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 400°C περίπου, το ανθρακικό ασβέστιο μετατρέπεται σε οξείδιο του ασβεστίου, εκπέμποντας διοξείδιο του άνθρακα (ασβεστοποίηση). Στη συνέχεια τα δισκία ψύχονται αργά και έρχονται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, από τον οποίο απορροφούν νερό που περιέχεται με μορφή υδρατμών. Το οξείδιο του ασβεστίου μετατρέπεται σε υδροξείδιο (ένυδρος ασβέστης), σε μια έντονα εξώθερμη αντίδραση που διπλασιάζει σχεδόν τον όγκο του υλικού με αποτέλεσμα σημαντική μεταβολή στο σχήμα των δειγμάτων. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα συνοψίζονται ως εξής:



Οι αντιδράσεις αυτές έχουν πρακτικά ολοκληρωθεί στο χρόνο της ψύξης και μέχρι τα δισκία να έρθουν στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επομένως δεν είναι δυνατή η εξαγωγή τους από το φούρνο πριν ολοκληρωθεί η αντίδραση και η καταστροφή τους.

### Π-6.2 Θερμική κατεργασία δισκίων τιτανίας

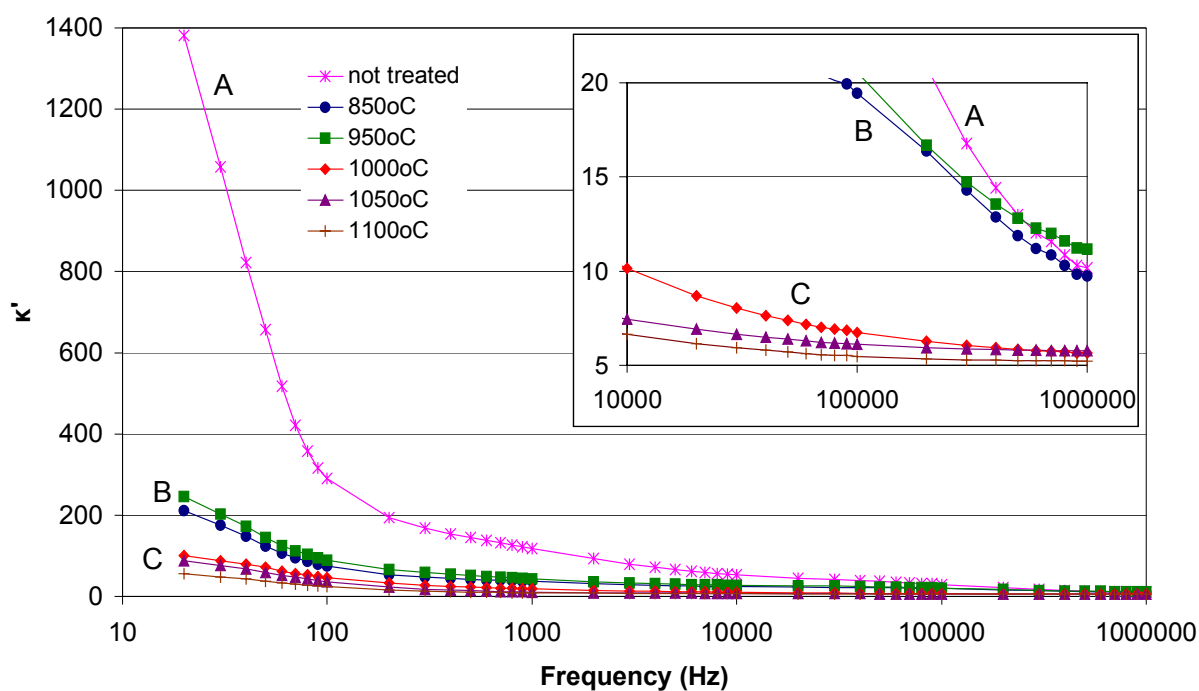
Σε αντίθεση με το CaCO<sub>3</sub>, το TiO<sub>2</sub> είναι υλικό που αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ευρύτατα στην κατασκευή κεραμικών. Εδώ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κατεργασίας δισκίων TiO<sub>2</sub> σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 850°C και 1100°C για χρονικό διάστημα 2 h. Η αρχική μάζα των δισκίων ήταν 0,7 g και σχηματίστηκαν υπό πίεση ελαίου 40 bar για 20 min.

### Π-6.2.1 Οπτικές παρατηρήσεις

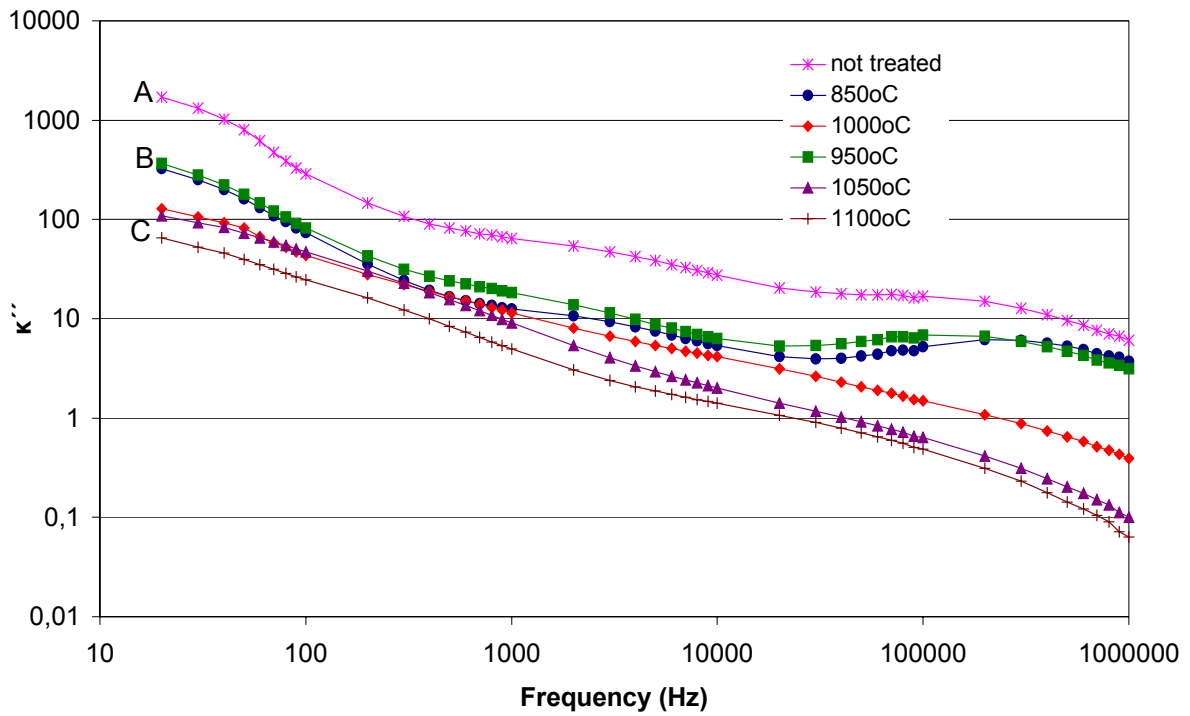
Μετά τη θέρμανση τα δισκία  $\text{TiO}_2$  αποκτούν γυαλιστερή επιφάνεια, ενώ το αρχικά λευκό χρώμα τους μεταβάλλεται ελαφρά και παίρνει μια υποκίτρινη απόχρωση. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό όμως είναι η μείωση της διαμέτρου τους, που γίνεται πιο έντονη με την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας. Στους  $1100^\circ\text{C}$  η διάμετρος έχει μέση τιμή  $14,8 \text{ mm}$ , παρουσιάζοντας μείωση κατά  $7,5\%$  ως προς την αρχική τιμή των  $16 \text{ mm}$ . Στις υψηλές θερμοκρασίες η μείωση της διαμέτρου συνοδεύεται από ελαφριά κύρτωση της επιφάνειας του δισκίου και μικρή αύξηση του πάχους (έως  $1,8 \text{ mm}$ , έναντι περίπου  $1,5\text{-}1,6 \text{ mm}$  πριν τη θέρμανση).

### Π-6.2.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων

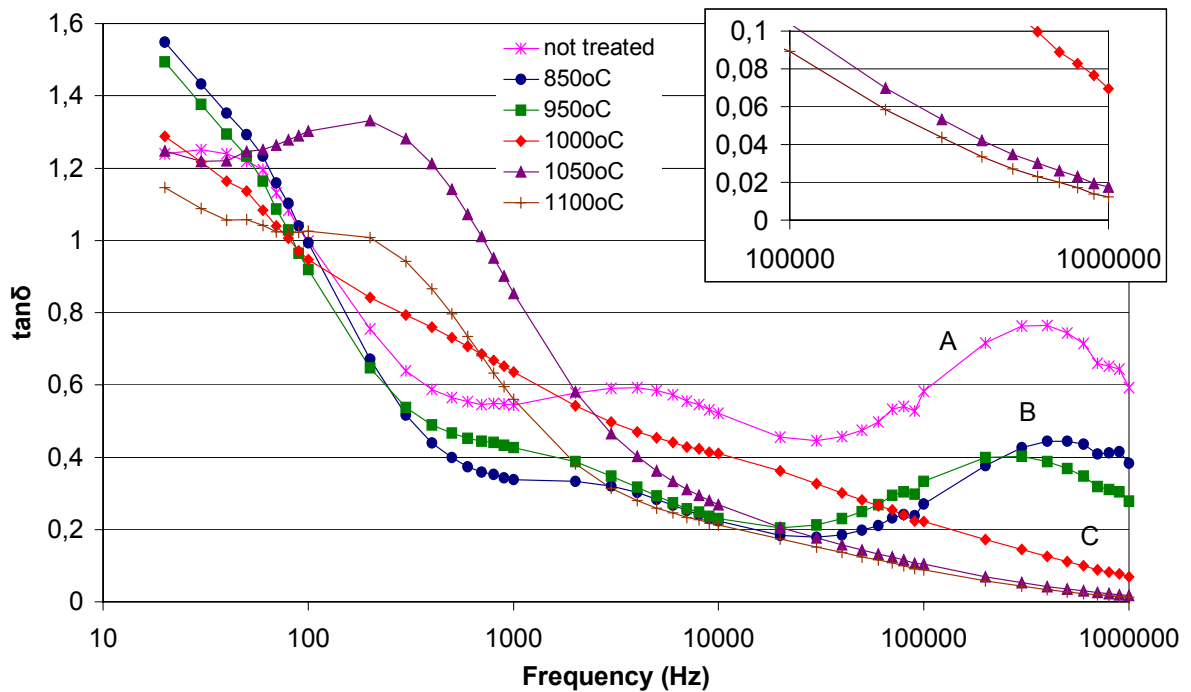
Στα επόμενα σχήματα παρουσιάζονται τα διηλεκτρικά μεγέθη που μετρήθηκαν για τα δισκία  $\text{TiO}_2$  μετά τη θέρμανσή τους σε διάφορες θερμοκρασίες και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα μεγέθη όμοιων δειγμάτων που δεν υπέστησαν θερμική κατεργασία.



**Σχήμα Π-6.1:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δισκίων  $\text{TiO}_2$ . Οι καμπύλες διακρίνονται σε τρεις ομάδες: (A) χωρίς θερμική κατεργασία (not treated), (B) κατεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $850\text{-}950^\circ\text{C}$ ) και (C) κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες ( $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ )



Σχήμα II-6.2: Διηλεκτρικές απώλειες  $k''$  δισκίων  $TiO_2$  πριν (not treated) και μετά την κατεργασία τους σε διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα II-6.3: Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίων  $TiO_2$  πριν (not treated) και μετά την κατεργασία τους σε διάφορες θερμοκρασίες.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα τα δισκία διακρίνονται σε δύο ομάδες ανάλογα με το βαθμό κατεργασίας. Μετά από κατεργασία σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (850-950°C) οι τιμές του κ' στις χαμηλές συχνότητες είναι μειωμένες σε σχέση με τις αρχικές (200-250 έναντι 1400), παρουσιάζοντας εξασθένηση της διηλεκτρικής χαλάρωσης. Στις υψηλές συχνότητες όμως το κ' παραμένει σταθερό και μάλιστα αυξάνει ελαφρώς για τους 950°C (11,2 αντί 10,2 πριν τη θέρμανση). Οι διηλεκτρικές απώλειες είναι μειωμένες, ενώ για την  $\tan\delta$  ο συντονισμός των υψηλών συχνοτήτων διατηρείται αλλά με μικρότερη ένταση.

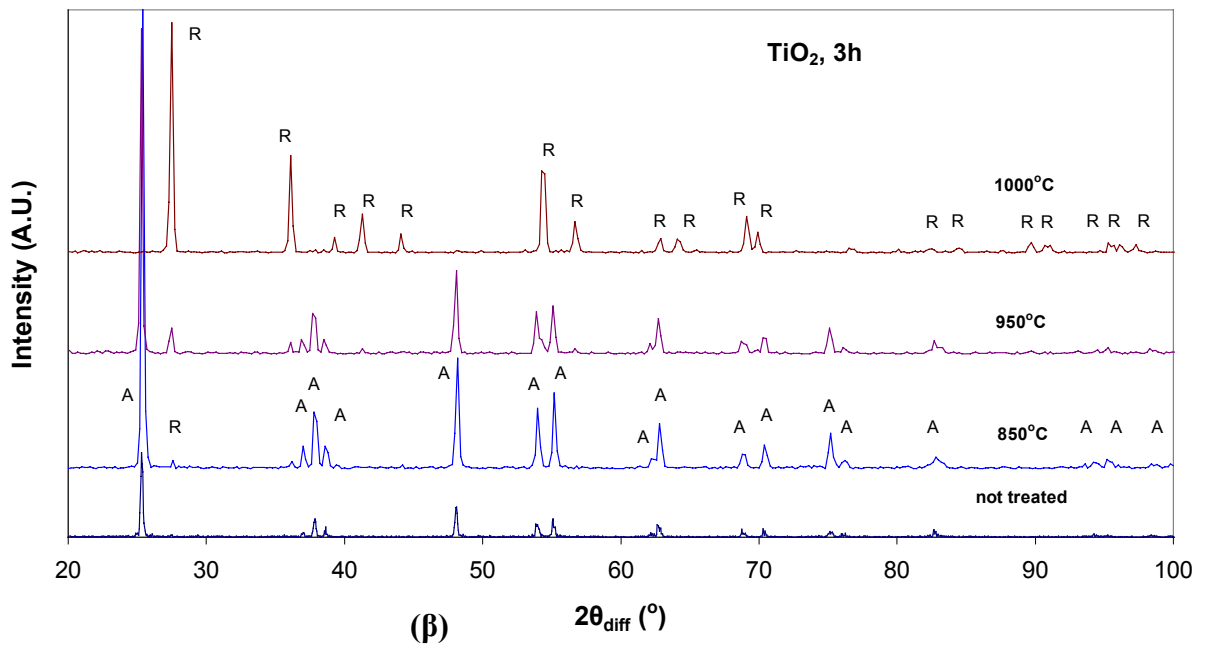
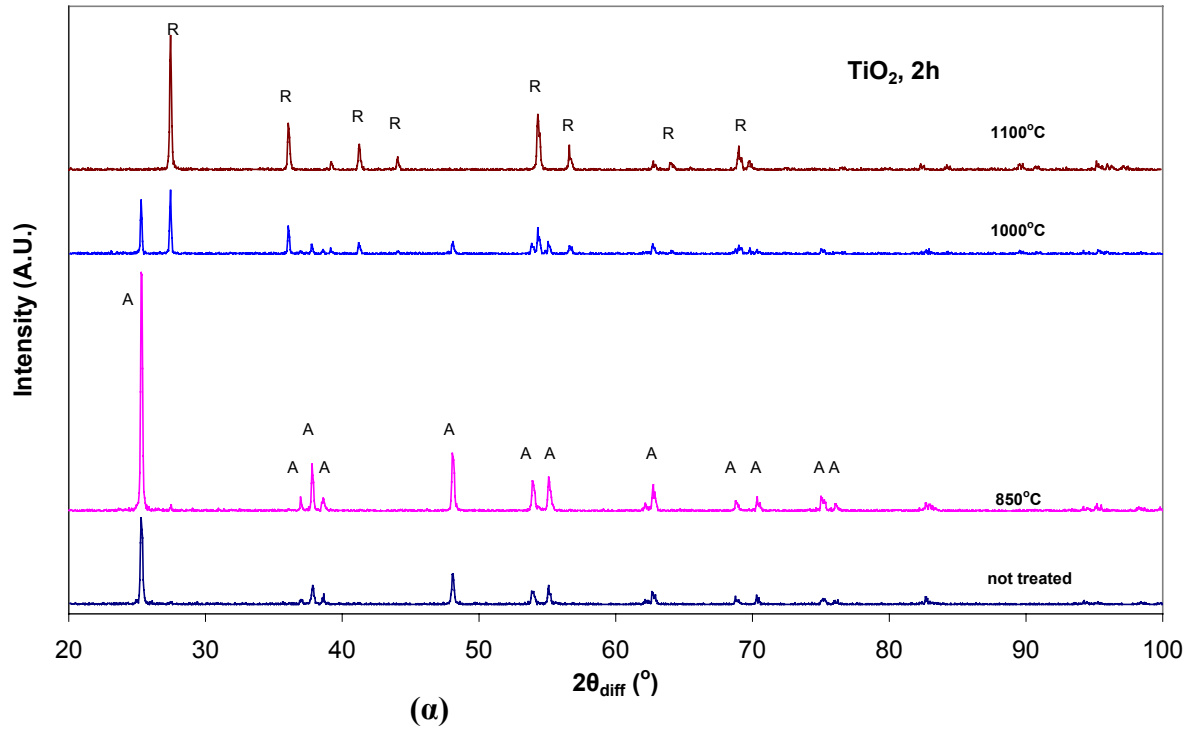
Η κατεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες (1000-1100°C) μεταβάλλει τη διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού. Η χαλάρωση των χαμηλών συχνοτήτων μειώνεται ακόμη περισσότερο (μέγιστες τιμές του κ' κάτω από 100), ενώ στις υψηλές συχνότητες (1 MHz) το κ' λαμβάνει χαμηλότερες τιμές, της τάξης του 5-6. Οι διηλεκτρικές απώλειες μειώνονται επίσης, ενώ εμφανίζεται ένας νέος συντονισμός της  $\tan\delta$  σε χαμηλές συχνότητες. Αξιοσημείωτη είναι η εξαφάνιση του υψίσυχνου συντονισμού της  $\tan\delta$ , που οδηγεί σε ιδιαίτερα μικρές τιμές της, έως και 0,012 στο 1 MHz.

Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η θερμική κατεργασία μετατρέπει τους συμπιεσμένους κόκκους σε ένα ενιαίο κεραμικό σώμα (πυροσυσσωμάτωση), μειώνοντας έτσι τις διεπιφάνειες και κατά συνέπεια τη διεπιφανειακή πόλωση που οδηγεί σε διηλεκτρική χαλάρωση. Επιπλέον όμως, κάποια άλλη μεταβολή πραγματοποιείται στο διάστημα 950-1000°C, που τροποποιεί εκ νέου τη διηλεκτρική συμπεριφορά. Για την ταυτοποίηση της μεταβολής αυτής είναι απαραίτητη η μελέτη της κρυσταλλικής δομής του υλικού, που παρουσιάζεται αμέσως παρακάτω.

### Π.6.2.3 Αποτελέσματα XRD

Για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των δισκίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Στο **σχήμα Π-6.4(α)** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εξέτασης. Από αυτά προκύπτει ότι το  $\text{TiO}_2$  της αρχικής κονίας έχει κυρίως την κρυσταλλική δομή του ανατάση, ενώ ένα πολύ μικρό μέρος αποτελείται από ρουτίλιο. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται στο δισκίο που θερμάνθηκε στους 850°C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας αρχίζει η μετατροπή του ανατάση σε ρουτίλιο, η οποία δηλώνεται από τη σχετική αύξηση των κορυφών του ρουτιλίου. Στους 1000°C οι δύο τύποι συνυπάρχουν, ενώ στους 1100°C η μετατροπή είναι σχεδόν πλήρης.





**Σχήμα Π-6.4:** Αποτελέσματα XRD δισκίων  $\text{TiO}_2$  πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία για χρονικό διάστημα **(α)** 2 h και **(β)** 3 h σε διάφορες θερμοκρασίες. Η ένταση των κορυφών δίνεται σε αυθαίρετες μονάδες (Arbitrary Units, A.U.) Οι κύριες κορυφές του ανατάση και του ρουτιλίου σημειώνονται με A και R αντίστοιχα.

Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται στο **σχήμα Π-6.5(β)** τα αποτελέσματα XRD δισκίων  $\text{TiO}_2$  που υπέστησαν κατεργασία διάρκειας 3 h. Εδώ φαίνεται ότι η μετατροπή έχει μόλις ξεκινήσει στους  $950^\circ\text{C}$ , αλλά έχει ήδη ολοκληρωθεί στους  $1000^\circ\text{C}$ . Επομένως η μετατροπή

απαιτεί μεν ένα κατώφλι θερμοκρασίας (950°C περίπου), αλλά ο βαθμός ολοκλήρωσής της εξαρτάται από το χρόνο της κατεργασίας.

Οι κύριες κορυφές του ανατάση και του ρουτιλίου βρίσκονται στις θέσεις  $2\theta=25,3^\circ$  και  $27,45^\circ$  αντίστοιχα, που προέρχονται από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (101) και (110). Από τα ύψη των δύο κορυφών  $I_A$  και  $I_R$  μπορεί να υπολογιστεί κατά προσέγγιση η αναλογία ανατάση και ρουτιλίου στο μείγμα, με βάση τη μέθοδο Spurr-Myers. [143], [224]-[227] Σύμφωνα με αυτή, τα ποσοστά του ανατάση ( $W_A$ ) και του ρουτιλίου ( $W_R$ ) δίνονται από τις εξισώσεις:

$$W_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}} \cdot 100\% \quad \text{και} \quad W_R = \frac{1}{1 + 0.8 \frac{I_A}{I_R}} \cdot 100\%$$

Από τις εξισώσεις αυτές προκύπτουν τα ποσοτικά δεδομένα της μετατροπής του ανατάση των δισκίων σε ρουτίλιο, που φαίνονται στον **πίνακα Π-6.1**.

**Πίνακας Π-6.1:** Το ποσοστό  $W_A$  του ανατάση στα δισκία καθαρού  $TiO_2$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε διάφορες θερμοκρασίες για διάστημα 2 και 3 h.

Θερμοκρασία κατεργασίας (°C)	$W_A$ (%), 2h	$W_A$ (%), 3h
(χωρίς κατεργασία)	96,7	
850	96,9	97,9
950	-	90,9
1000	40,2	0,2
1100	0,3	-

#### Π-6.2.4 Σύνοψη και ερμηνεία αποτελεσμάτων

Η θερμική κατεργασία του  $TiO_2$  οδηγεί σε πυροσυσσωμάτωση, κατά την οποία οι κόκκοι σταδιακά συγχωνεύονται μειώνοντας τις διεπιφάνειες και την αντίστοιχη χαλάρωση χαμηλών συχνοτήτων. Η αύξηση της θερμοκρασίας όμως πάνω από τους 950°C οδηγεί στην έναρξη της μετατροπής του ανατάση σε ρουτίλιο. Σαν αποτέλεσμα, οι τιμές του  $\kappa'$  στο 1 MHz πέφτουν περίπου στο ήμισυ, ενώ ταυτόχρονα εξαφανίζεται ο υψίσυχνος συντονισμός της  $\tan\delta$ . Η μείωση της διαμέτρου των δισκίων θα μπορούσε να αποδοθεί τόσο στην πυροσυσσωμάτωση (το υλικό είναι λιγότερο πορώδες) όσο και στη μεγαλύτερη πυκνότητα του ρουτιλίου ( $4,3 \text{ g/cm}^3$ ) σε σύγκριση με τον ανατάση ( $3,9 \text{ g/cm}^3$ ).

## Π-6.3 Θερμική κατεργασία δισκίων τιτανίας – ασβεστίτη

Τα δισκία που κατασκευάστηκαν από μείγμα  $\text{TiO}_2\text{-CaCO}_3$  σε αναλογίες μάζας 70:30 και 50:50 υπέστησαν θερμική κατεργασία διάρκειας 2 h σε θερμοκρασίες μεταξύ  $700^\circ\text{C}$  και  $1100^\circ\text{C}$ . Υπενθυμίζεται ότι η αρχική μάζα αυτών των δισκίων ήταν 0,7 g και σχηματίστηκαν υπό πίεση ελαίου 30 bar και 20 bar αντίστοιχα για τα δύο μείγματα.

### Π-6.3.1 Οπτικές παρατηρήσεις

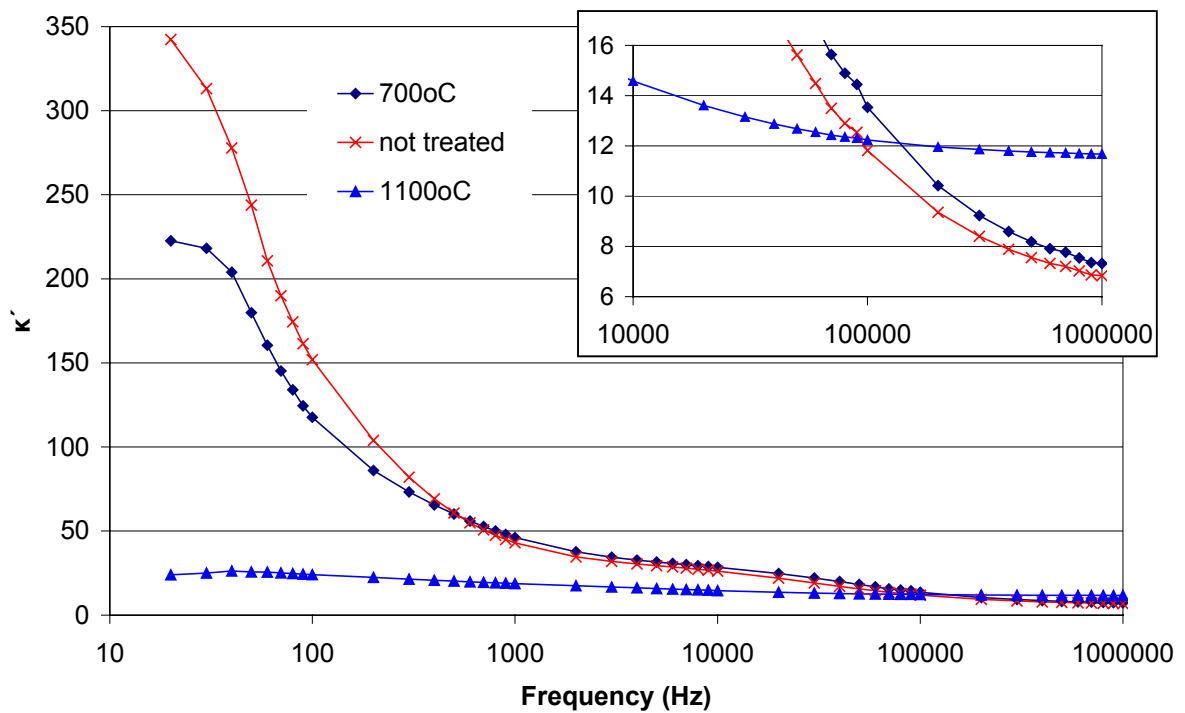
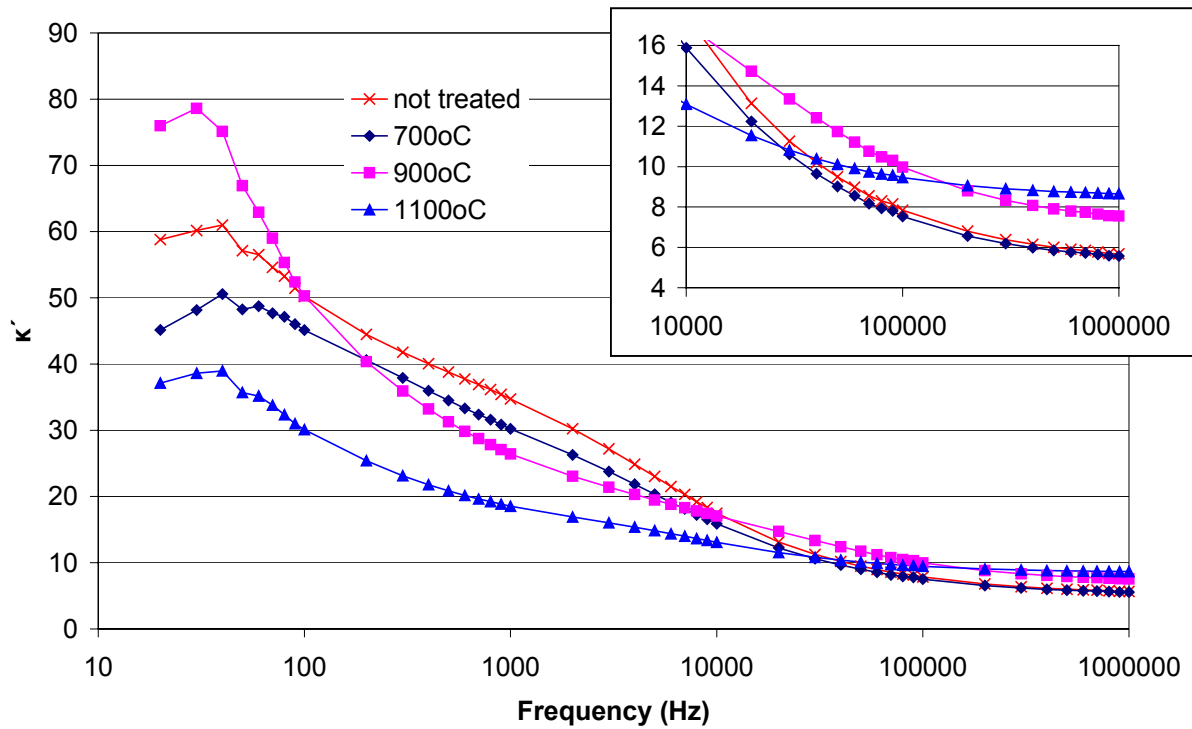
Τα δισκία διατηρήθηκαν σε καλή κατάσταση μετά το τέλος της διαδικασίας και την εξαγωγή τους από το φούρνο. Όσα δισκία όμως εκτέθηκαν στον ατμοσφαιρικό αέρα, μετά από διάστημα μίας έως δύο ημερών διογκώθηκαν και απέκτησαν ρωγμές, όπως τα δισκία του καθαρού ασβεστίτη. Με τη θέρμανση οι κόκκοι του  $\text{CaCO}_3$  μετατρέπονται σε  $\text{CaO}$ , επειδή όμως περιβάλλονται από κόκκους  $\text{TiO}_2$  δεν είναι εύκολα προσβάσιμοι στα μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  που περιέχονται στον αέρα ώστε να μετατραπούν άμεσα σε  $\text{Ca(OH)}_2$ . Επομένως η αντίδραση είναι αργή και τα αποτελέσματά της δεν γίνονται αμέσως αντιληπτά.

Τα υπόλοιπα δισκία τοποθετήθηκαν για την προστασία τους στο θάλαμο κενού υπό πίεση  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar. Εδώ, λόγω της απουσίας μορίων νερού, η παραπάνω αντίδραση δεν πραγματοποιείται και τα δισκία μπορούν να διατηρηθούν χωρίς μεταβολή για μεγάλο χρονικό διάστημα.

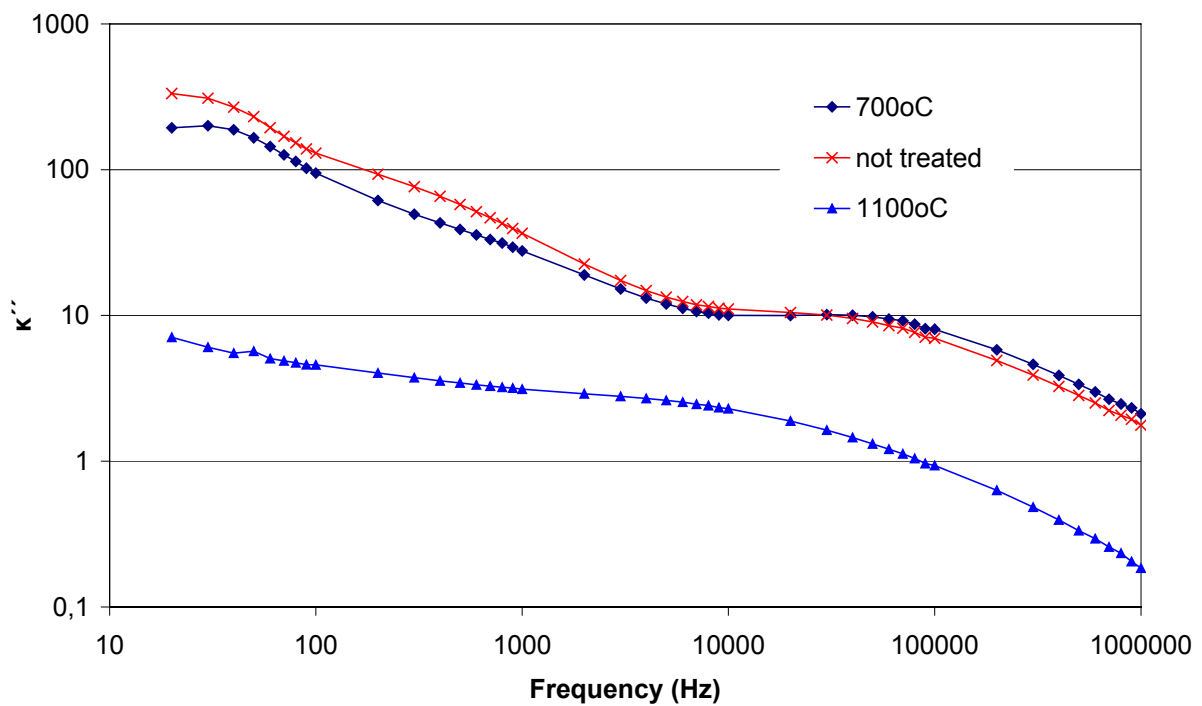
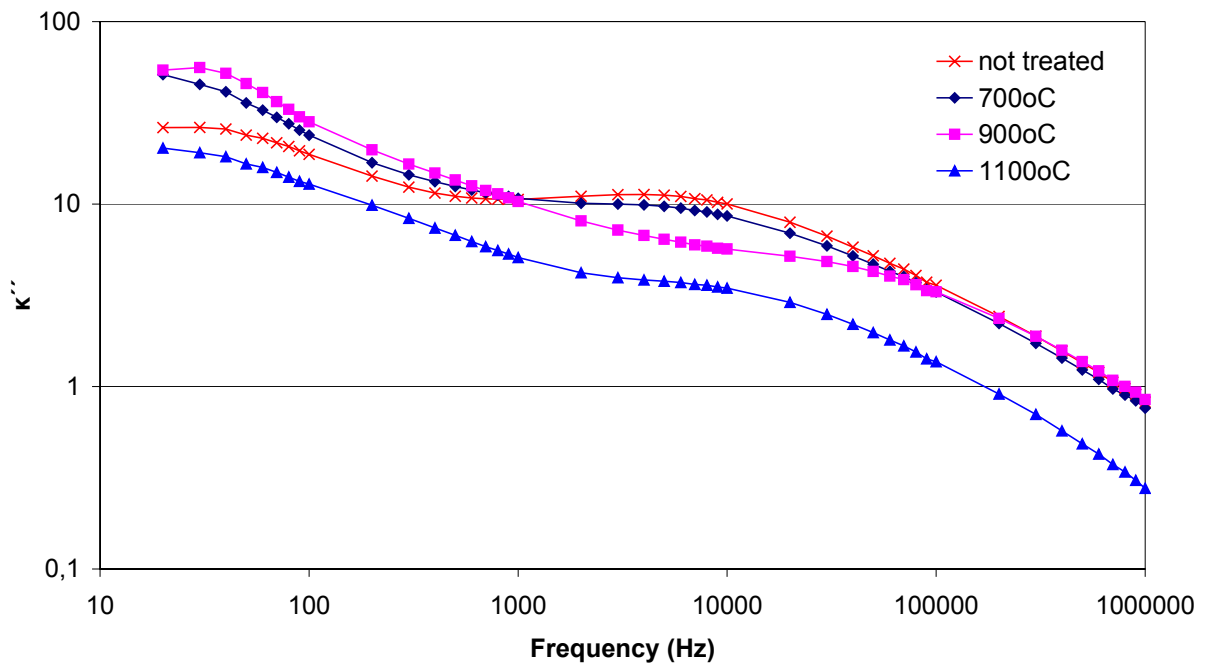
Δισκία που θερμάνθηκαν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ( $700^\circ\text{C}$  και  $900^\circ\text{C}$ ) απέκτησαν γυαλιστερή επιφάνεια, διατήρησαν όμως το λευκό χρώμα τους και το μέγεθός τους. Αντίθετα, τα δισκία που θερμάνθηκαν στην υψηλότερη θερμοκρασία των  $1100^\circ\text{C}$  απέκτησαν ροζ χρώμα. Η διάμετρος μειώθηκε κατά 1 mm περίπου (6,25%) για τα δισκία με μεγαλύτερη περιεκτικότητα  $\text{TiO}_2$  (70% κ.β.), ενώ παρέμεινε σταθερή για τα δισκία μικρότερης περιεκτικότητας (50%). Η μείωση της διαμέτρου συμφωνεί με τις αντίστοιχες παρατηρήσεις για δισκία καθαρού  $\text{TiO}_2$ . Η αλλαγή του χρώματος όμως υποδηλώνει κάποια άλλη μεταβολή, Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από την παρατήρηση ότι τα δισκία που θερμάνθηκαν στην υψηλότερη θερμοκρασία διατηρούνται στον αέρα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από ότι τα υπόλοιπα (έως 3 ημέρες).

### Π-6.3.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων

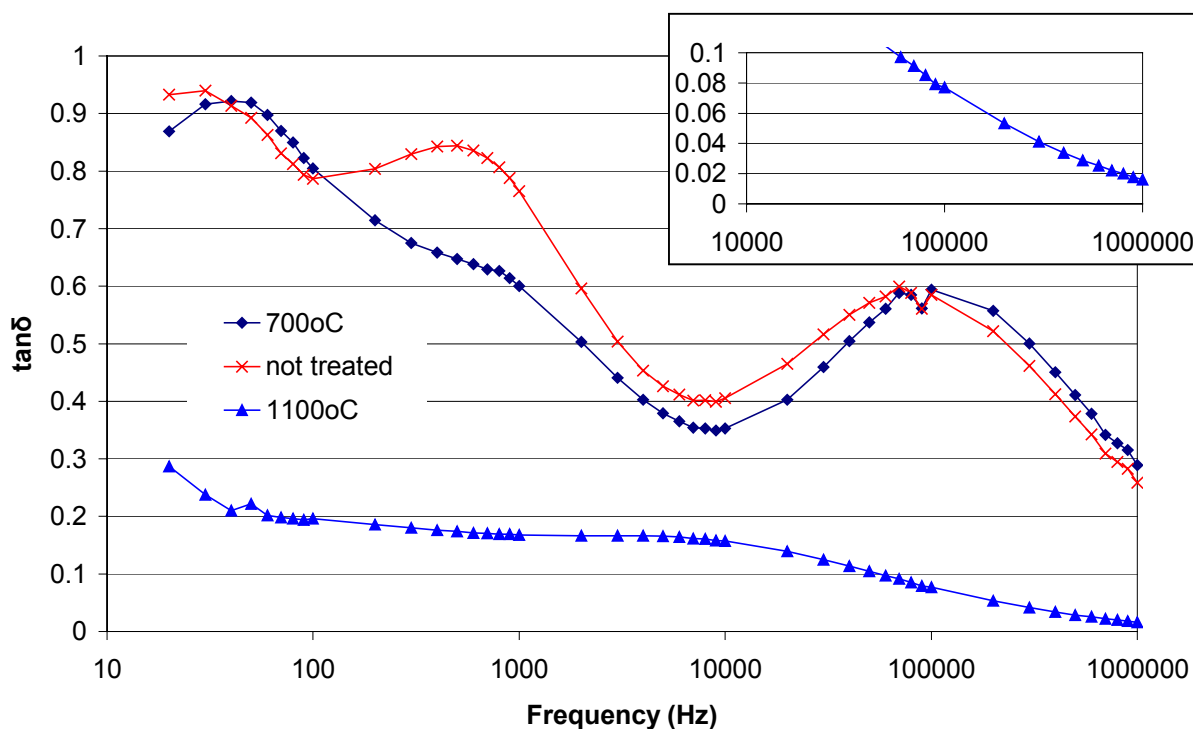
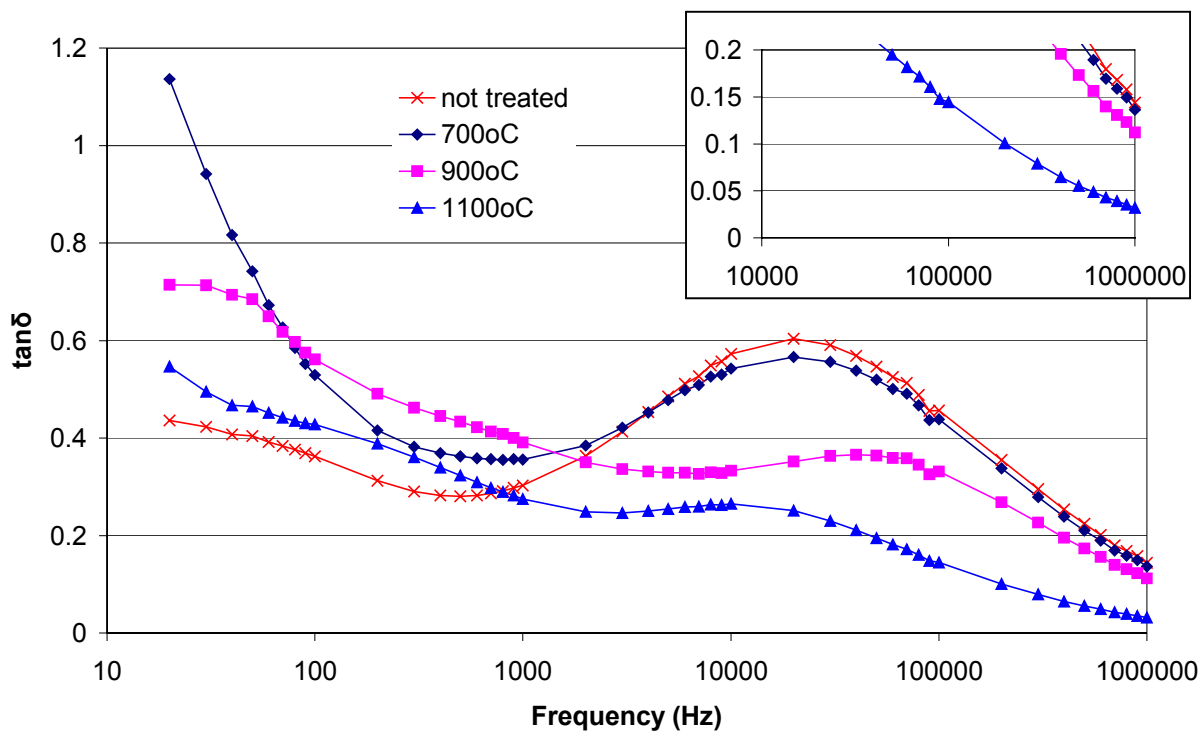
Τα διηλεκτρικά μεγέθη των δισκίων  $\text{TiO}_2\text{-CaCO}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία τους παρουσιάζονται στα σχήματα που ακολουθούν.



**Σχήμα Π-6.5:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δισκίων μείγματος  $\text{TiO}_2\text{-CaCO}_3$  σε αναλογίες μάζας 50:50 (πάνω) και 70:30 (κάτω) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε διάφορες θερμοκρασίες.



**Σχήμα Π-6.6:** Διηλεκτρικές απώλειες  $\kappa''$  δισκίων μείγματος  $\text{TiO}_2\text{-CaCO}_3$  σε αναλογίες μάζας 50:50 (πάνω) και 70:30 (κάτω) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε διάφορες θερμοκρασίες.



**Σχήμα Π-6.7:** Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίων μείγματος  $\text{TiO}_2\text{-CaCO}_3$  σε αναλογίες μάζας 50:50 (πάνω) και 70:30 (κάτω) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε διάφορες θερμοκρασίες.

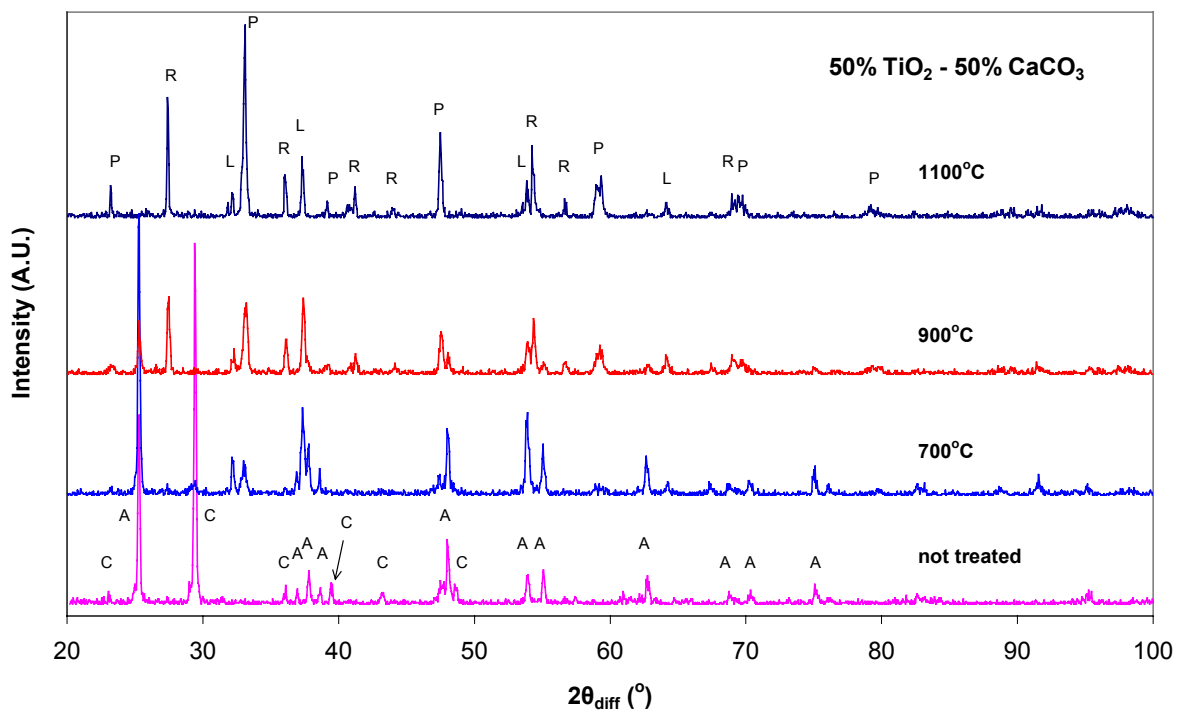
Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας μειώνεται η διηλεκτρική χαλάρωση των χαμηλών συχνοτήτων, κυρίως όμως αυξάνει η τιμή του  $\kappa'$  στις υψηλές συχνότητες. Το φαινόμενο παρατηρείται περισσότερο στο δείγμα με 30% κ.β.  $\text{CaCO}_3$

μετά από θέρμανση στους 1100°C, όπου η μέση τιμή του κ' για συχνότητα 1 MHz είναι 12 (έναντι 7 πριν την κατεργασία). Οι απώλειες είναι επίσης ιδιαίτερα χαμηλές σε ολόκληρο το φάσμα συχνοτήτων, ενώ η  $\tan\delta$  φτάνει μέχρι την τιμή 0,014 στο 1 MHz. Για το δείγμα με 50% κ.β. CaCO<sub>3</sub> το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται αλλά λιγότερο έντονα (κ'=9 έναντι 6 και  $\tan\delta=0,032$  στο 1 MHz).

Τα αποτελέσματα αυτά είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, καθώς είναι γενικά επιθυμητή η κατασκευή υλικών με αυξημένη σχετική διηλεκτρική σταθερά, διατηρώντας παράλληλα τις απώλειες σε χαμηλά επίπεδα. [228]-[231]

### Π-6.3.3 Αποτελέσματα XRD

Τα δισκία του μείγματος αναλογίας 50:50 εξετάστηκαν με τη μέθοδο XRD πριν και μετά την κατεργασία τους στις διάφορες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα φαίνονται γραφικά στο **σχήμα Π-6.8**.



**Σχήμα Π-6.8:** Αποτελέσματα XRD για τα δισκία μείγματος TiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub> (αναλογία μάζας 50:50) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία. Σημειώνονται A οι κορυφές του ανατάση, με C του ασβεστίτη, με R του ρουτιλίου, με L του ασβέστη και με P του περοβσκίτη.

Το δείγμα που δεν υπέστη κατεργασία εμφανίζει (όπως είναι αναμενόμενο) τις χαρακτηριστικές κορυφές του ανατάση (anatase,  $\text{TiO}_2$ ) και του ασβεστίτη (calcite,  $\text{CaCO}_3$ ). Μετά τη θέρμανση και ήδη από τους  $700^\circ\text{C}$  οι κορυφές του ασβεστίτη έχουν αντικατασταθεί από αυτές του ασβέστη (lime,  $\text{CaO}$ ), επιβεβαιώνοντας τη διάσπαση του  $\text{CaCO}_3$  σε  $\text{CaO}$  και  $\text{CO}_2$ . Ταυτόχρονα όμως εμφανίζονται νέες κορυφές που αντιστοιχούν στο σύνθετο οξείδιο  $\text{CaTiO}_3$ , όπως στο φυσικό ορυκτό περοβσκίτη (perovskite). [232] Επομένως πραγματοποιείται αντίδραση στερεάς κατάστασης μεταξύ των δύο οξειδίων. Στους  $1100^\circ\text{C}$  οι κορυφές αυτές είναι ψηλότερες από τις υπόλοιπες, δείχνοντας ότι η αντίδραση έχει προχωρήσει σε σημαντικό βαθμό. Επομένως το νέο οξείδιο αποτελεί σημαντικό ποσοστό του δείγματος και πιθανότατα η παρουσία του είναι υπεύθυνη για την αλλαγή του χρώματος, αλλά και για τη διαφορετική διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού.

Παράλληλα με τις παραπάνω μεταβολές, οι κορυφές του ανατάση αντικαθίστανται σταδιακά από του ρουτίλιου (rutile,  $\text{TiO}_2$ ) όπως συμβαίνει και στο καθαρό  $\text{TiO}_2$ . Τα ποσοτικά αποτελέσματα της μετατροπής φαίνονται στον **πίνακα II-6.2**, σύμφωνα με τη μέθοδο Spurr-Myers που παρουσιάστηκε στην παράγραφο II-6.2.

**Πίνακας II-6.2:** Η κατανομή του  $\text{TiO}_2$  σε ανατάση ( $W_A$ ) και ρουτίλιο ( $W_R$ ) στα δισκία μείγματος με 50% κ.β.  $\text{CaCO}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε διάφορες θερμοκρασίες για διάστημα 2h.

Θερμοκρασία κατεργασίας ( $^\circ\text{C}$ )	$W_A$ (%)	$W_R$ (%)
(χωρίς κατεργασία)	95,4	4,6
700	95,4	4,6
900	35,3	64,5
1100	3,9	96,1

Παρατηρείται ότι ήδη στους  $900^\circ\text{C}$  η μετατροπή έχει πραγματοποιηθεί σε σημαντικό βαθμό. Αντίθετα, στο καθαρό  $\text{TiO}_2$ , για υψηλότερη θερμοκρασία ( $950^\circ\text{C}$ ) και μεγαλύτερο χρόνο κατεργασίας (3 αντί 2 h), λιγότερο από το 10% του ανατάση μετατρέπεται σε ρουτίλιο. Επομένως φαίνεται ότι η παρουσία ενός δευτέρου υλικού (στη συγκεκριμένη περίπτωση των κόκκων  $\text{CaCO}_3$ ) μπορεί να προκαλέσει τη μείωση της θερμοκρασίας που απαιτείται για την αλλαγή κρυσταλλικής δομής του  $\text{TiO}_2$ .

Η μείωση της ποσότητας του  $\text{CaO}$  στα δισκία των  $1100^\circ\text{C}$  (δεδομένου ότι σημαντικό ποσοστό του αντέδρασε προς το σχηματισμό του περοβσκίτη) δικαιολογεί την αυξημένη αντοχή τους στην έκθεση στην ατμόσφαιρα. Πάντως ακόμη και αυτή η ποσότητα του  $\text{CaO}$  είναι επαρκής ώστε η απορρόφηση υγρασίας να καταστρέψει τελικά τα δισκία.



## Π-6.4 Θερμική κατεργασία δισκίων αλουμίνας

Τα δισκία αλουμίνας υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία διάρκειας 2 ή 3 h σε θερμοκρασίες 500-1150°C. Πρόκειται για δισκία με αναλογία 50:50 χονδρόκοκκης και νανοπούδρας (np) αλουμίνας (αρχική μάζα 0,7 g), καθώς και για δισκία καθαρής np (αρχική μάζα 1 g). Τα δισκία αυτά σχηματίστηκαν υπό πίεση ελαίου 100 bar.

### Π-6.4.1 Οπτικές παρατηρήσεις

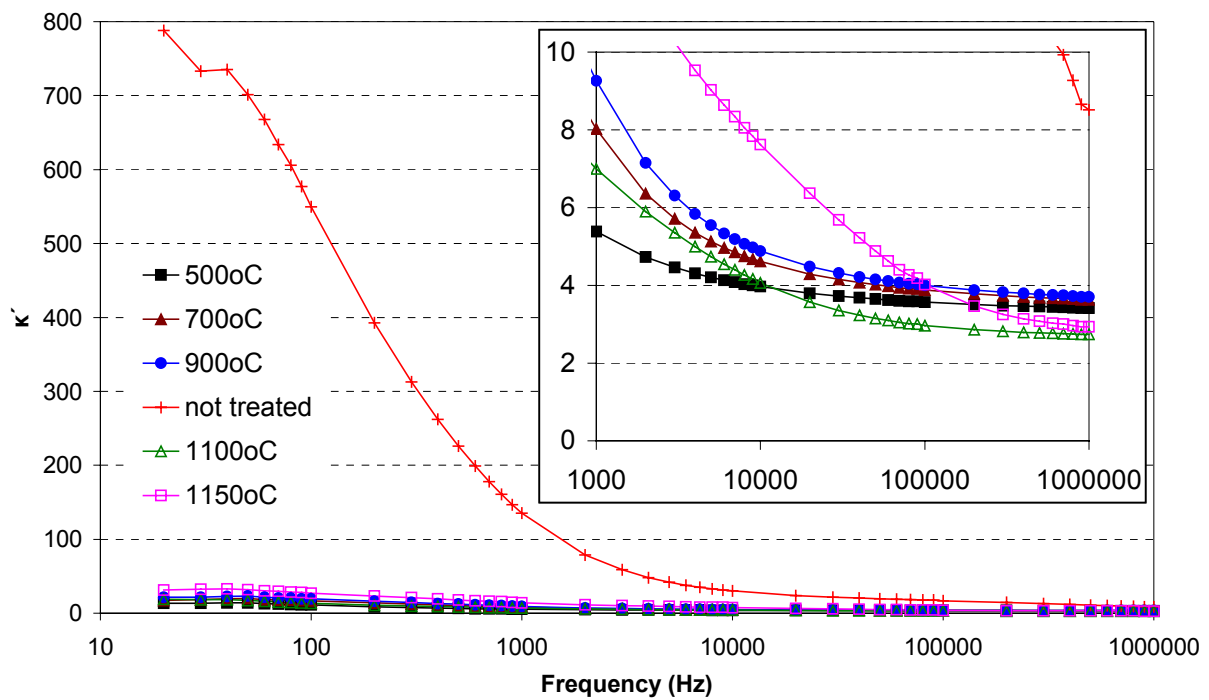
Τα δισκία παρουσίασαν αυξημένη αντοχή στη θερμική κατεργασία. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με τις γνωστές ιδιότητες της αλουμίνας, που παράγεται με πύρωση σε θερμοκρασίες άνω των 1200°C και χρησιμοποιείται ευρύτατα ως πυρίμαχο υλικό.

Οι διαστάσεις των δισκίων παρέμειναν σταθερές, το χρώμα τους όμως από γκρίζο μεταβλήθηκε σε λευκό. Δεδομένου ότι το γκρίζο χρώμα αποδίδεται στην παρουσία των συμπιεσμένων κόκκων μεγέθους nm, η έλλειψή του δείχνει ότι οι κόκκοι αυτοί έχουν συνενωθεί μεταξύ τους σχηματίζοντας μεγαλύτερους σύμφωνα με το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης.

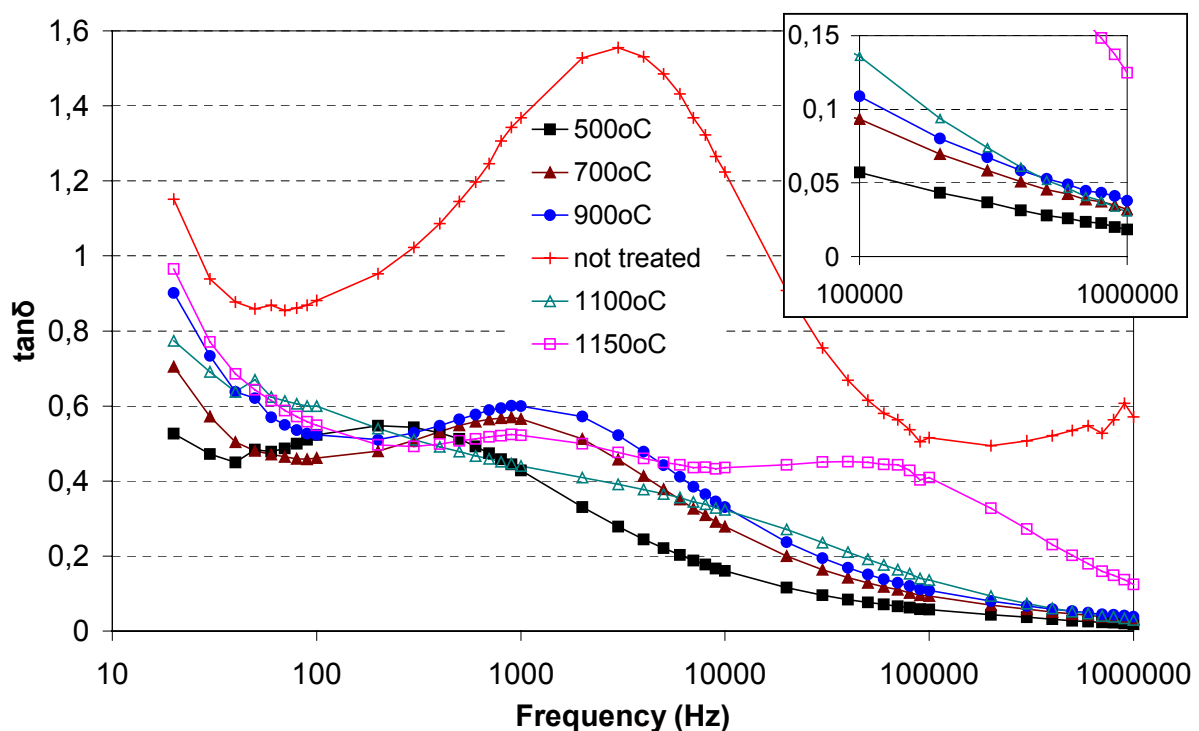
### Π-6.4.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων

Οι πειραματικές καμπύλες για τη σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon'$  και την εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίων με 50% np πριν και μετά τη θερμική κατεργασία διάρκειας 3 h σε όλες τις θερμοκρασίες παρουσιάζονται στα **σχήματα Π-6.9** και **Π-6.10**. Ακολούθως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα δισκίων με 50% np μετά τη θέρμανση για 2 και 3 h σε θερμοκρασίες 1100 και 1150°C (**σχήματα Π-6.11** και **Π-6.12**). Τέλος (**σχήματα Π-6.13** και **Π-6.14**), εμφανίζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα των δισκίων με 50% και με 100% np για θέρμανση 3 h σε δύο αντιπροσωπευτικές θερμοκρασίες (700°C και 1150°C).

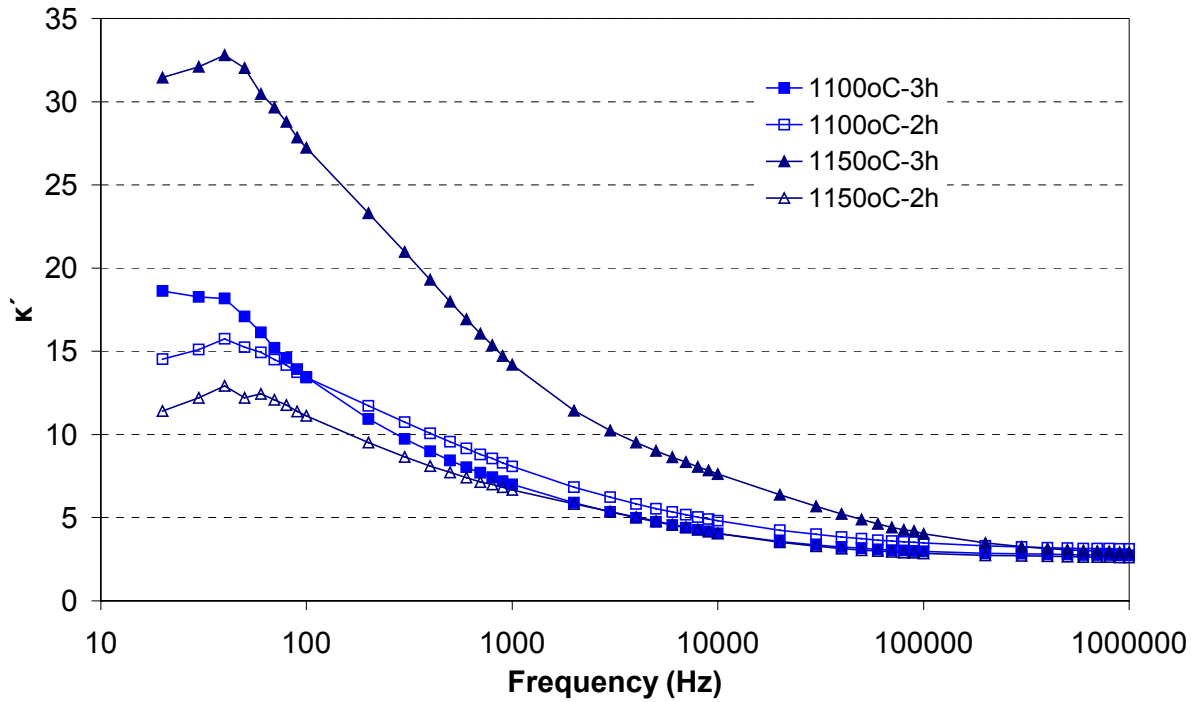
Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι ακόμη και η χαμηλότερη θερμοκρασία κατεργασίας (500°C) έχει ριζική επίδραση στα διηλεκτρικά μεγέθη. Τόσο η σχετική διηλεκτρική σταθερά όσο και οι απώλειες μειώνονται σε μεγάλο βαθμό σε όλες τις συχνότητες. Ειδικά οι απώλειες πέφτουν σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα ( $\tan\delta < 0,04$  στο 1 MHz), ενώ και η διηλεκτρική χαλάρωση στις χαμηλές συχνότητες έχει σχεδόν εξαλειφθεί. Παρατηρείται όμως μια εξαίρεση στα δισκία που θερμάνθηκαν στους 1150°C, όπου τόσο η  $\epsilon'$  στις χαμηλές συχνότητες όσο και η  $\tan\delta$  εμφανίζονται σχετικά αυξημένες, πράγμα που δεν συμβαίνει μετά τη θέρμανση μικρότερης διάρκειας (2 h) στην ίδια θερμοκρασία.



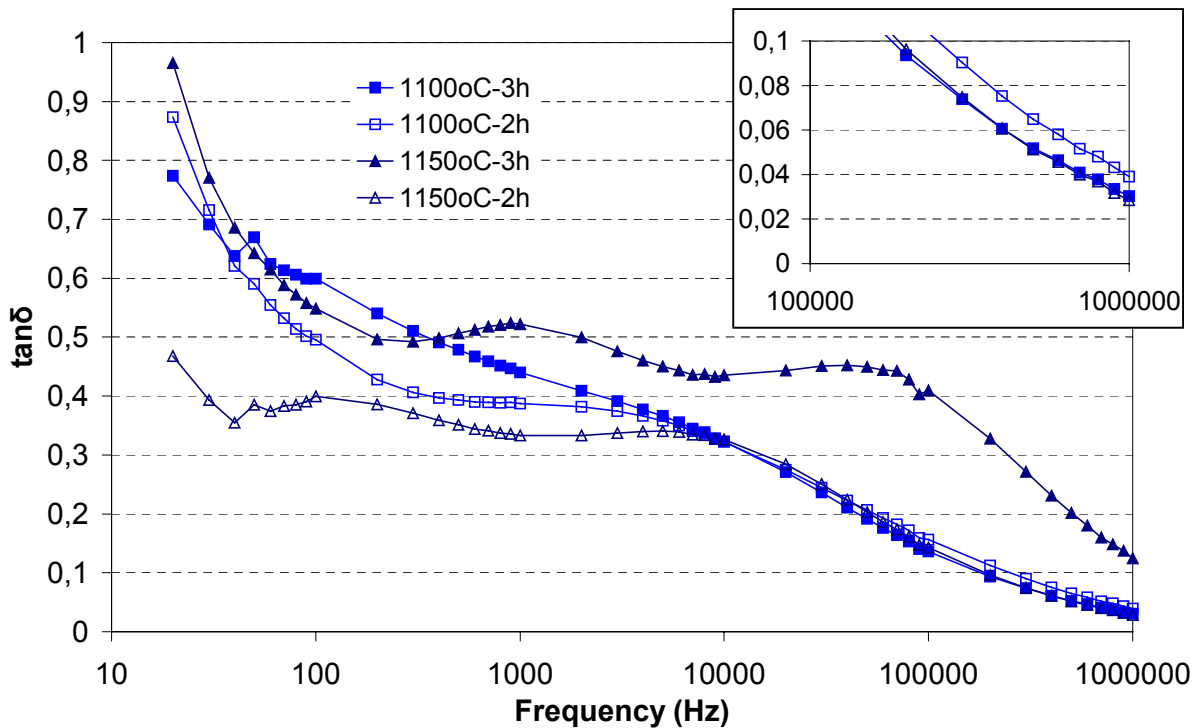
**Σχήμα Π-6.9:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δισκίων αλουμίνας (50% ηρ) πριν και μετά την κατεργασία διάρκειας 3 h σε διάφορες θερμοκρασίες.



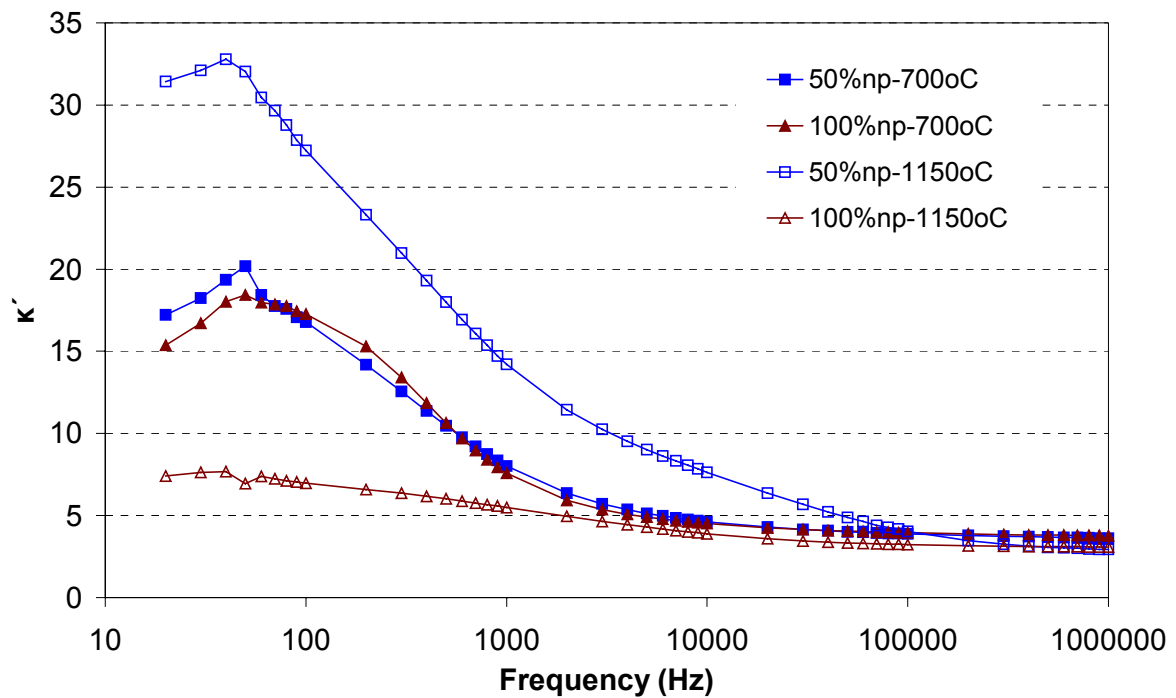
**Σχήμα Π-6.10:** Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίων αλουμίνας (50% ηρ) πριν και μετά την κατεργασία διάρκειας 3 h σε διάφορες θερμοκρασίες.



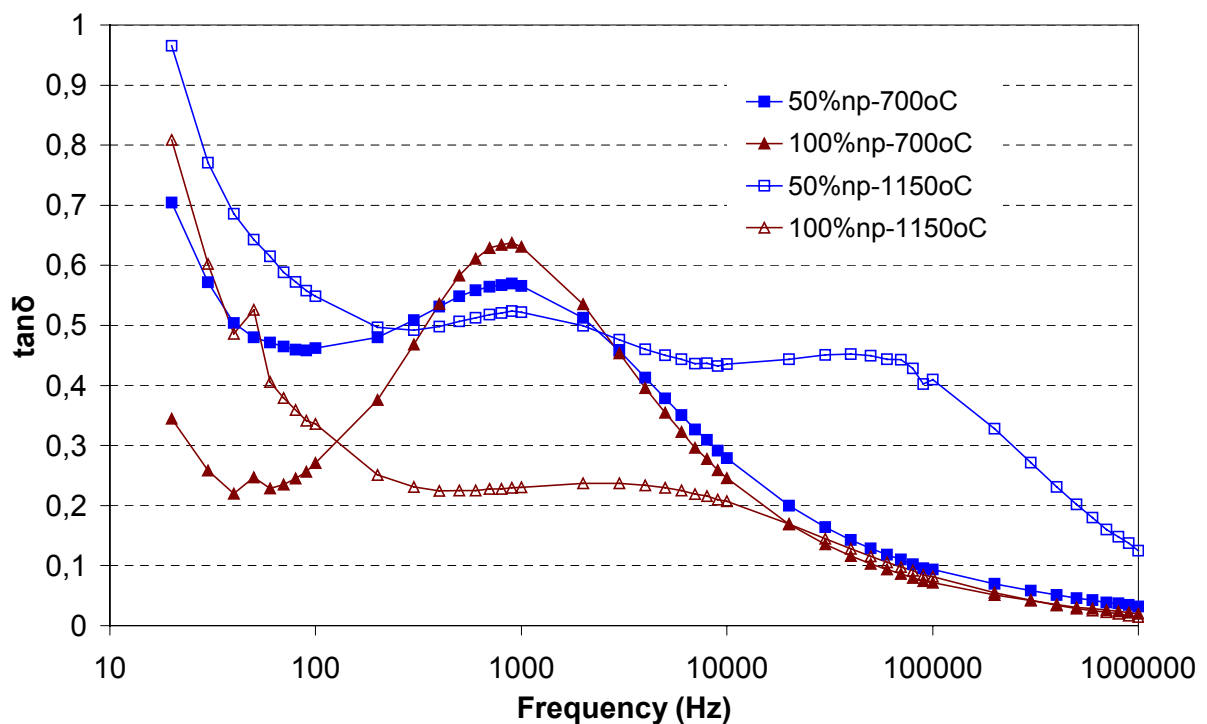
Σχήμα Π-6.11: Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δισκίων αλουμίνιας (50%  $\eta_r$ ) μετά την κατεργασία διάρκειας 3 και 2 h σε δύο θερμοκρασίες.



Σχήμα Π-6.12: Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίων αλουμίνιας (50%  $\eta_r$ ) μετά την κατεργασία διάρκειας 3 και 2 h σε δύο θερμοκρασίες.



**Σχήμα Π-6.13:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δισκίων αλουμίνας (50% και 100% np) μετά την κατεργασία διάρκειας 3 h σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.



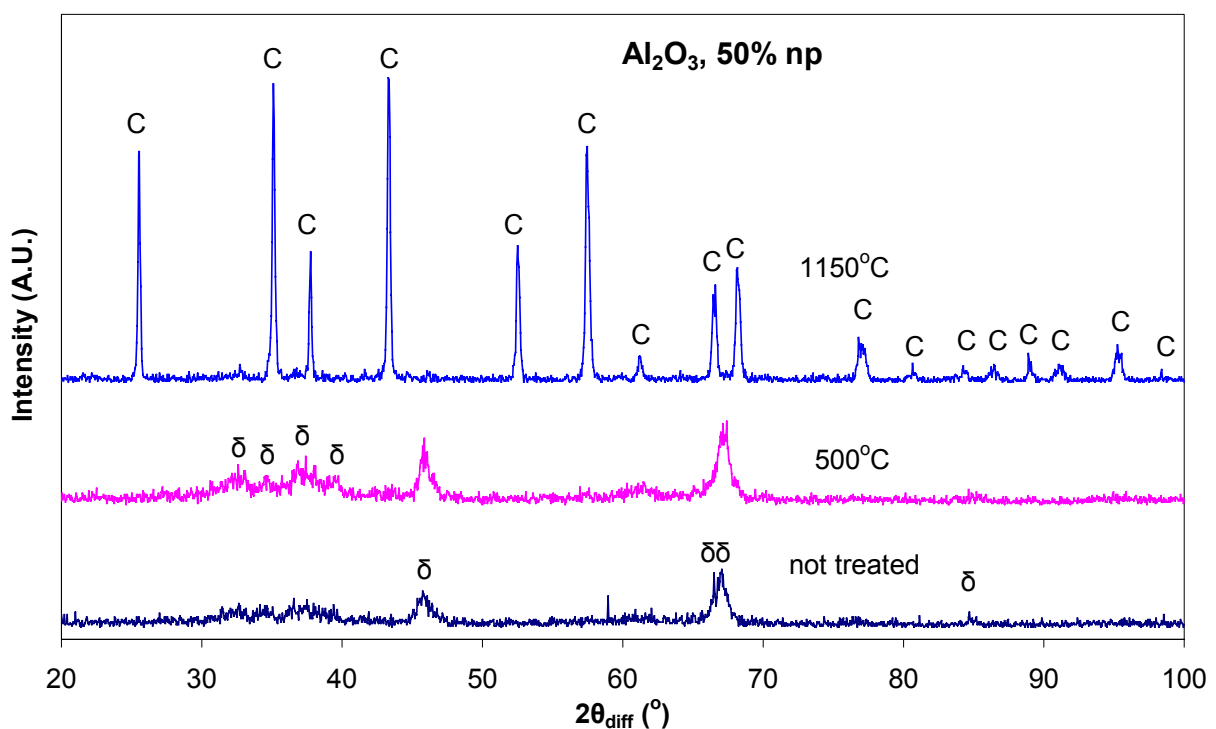
**Σχήμα Π-6.14:** Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίων αλουμίνας (50% και 100% np) μετά την κατεργασία διάρκειας 3 h σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.

Τέλος, δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων (50% και 100% ηρ) για θερμοκρασία κατεργασίας 700°C, όμως στους 1150°C το δισκίο με 100% ηρ παρουσιάζει πολύ ασθενέστερη χαλάρωση χαμηλών συχνοτήτων και πολύ χαμηλότερες απώλειες σε σχέση με τα δισκία αναλογίας 50%.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις, σε συνδυασμό με την αλλαγή του χρώματος, δείχνουν ότι η συνένωση των γειτονικών κόκκων της ηρ πρακτικά ολοκληρώνεται μέχρι τους 500°C. Η θέρμανση σε υψηλότερες θερμοκρασίες δεν μεταβάλλει σημαντικά τις διηλεκτρικές ιδιότητες. Η διαφορετική συμπεριφορά του υλικού μετά από 3 h στους 1150°C δεν είναι εύκολο να εξηγηθεί. Πιθανόν η παρατεταμένη κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία προκαλεί νέες μεταβολές στη δομή του υλικού, οδηγώντας σε αντίστροφη πορεία των διηλεκτρικών ιδιοτήτων.

#### Π-6.4.3 Αποτελέσματα XRD

Εξέταση XRD πραγματοποιήθηκε σε δισκία  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με 50% αναλογία ηρ, πριν και μετά την κατεργασία στους 500 και τους 1150°C για 3 h. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο **σχήμα Π-6.15**.



**Σχήμα Π-6.15:** Αποτελέσματα XRD για δισκία  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (50% ηρ) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία διάρκειας 3 h. Σημειώνονται με δ οι κορυφές της  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  και με C του κορουνδίου.

Με βάση το διάγραμμα, το αρχικό υλικό εμφανίζεται σχεδόν άμορφο, με λίγες μόνο χαμηλές και μεγάλου εύρους κορυφές δ-αλουμίνας. Το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται (όπως και το γκρίζο χρώμα των δισκίων) στο μικρό μέγεθος των κόκκων ηρ, η κρυσταλλική δομή των οποίων δεν μπορεί να ανιχνευθεί λόγω του τυχαίου προσανατολισμού τους. Η θέρμανση σε χαμηλή θερμοκρασία (500°C) δεν μεταβάλλει ιδιαίτερα την εικόνα, παρά τη μικρή αύξηση στο ύψος των κορυφών.

Όμως, η μορφή του διαγράμματος αλλάζει ριζικά μετά τους 1150°C καθώς κυριαρχούν οι κορυφές του κορουνδίου (corundum), που αποτελεί την πλέον καθαρή μορφή αλουμίνας. Οι κορυφές αυτές είναι στενές και έχουν μεγάλο ύψος, δείχνοντας υψηλό βαθμό κρυστάλλωσης του δείγματος κάτω από αυτές τις συνθήκες. Η παραπάνω παρατήρηση είναι πιθανό να σχετίζεται με την αύξηση της διηλεκτρικής χαλάρωσης και των απωλειών που παρατηρήθηκε για τα δείγματα αυτού του τύπου.

## Π-6.5 Θερμική κατεργασία δισκίων αλουμίνας – τιτανίας

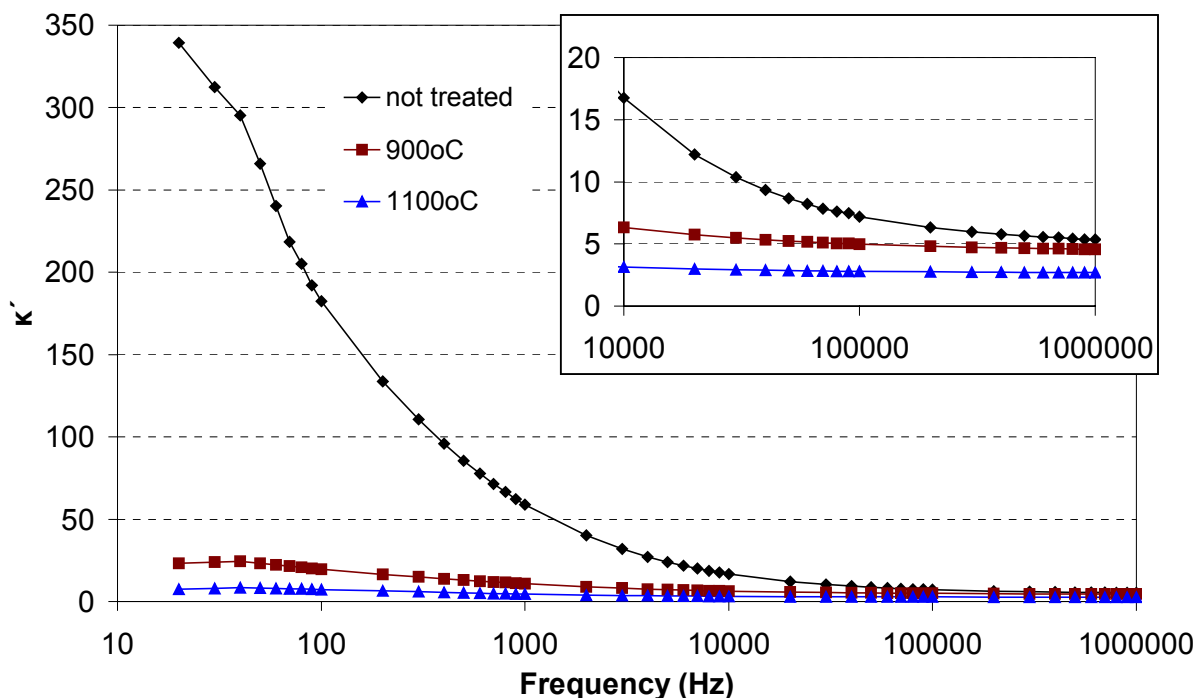
Τα δισκία του μείγματος χονδρόκοκκης αλουμίνας και τιτανίας (αναλογία μάζας 50:50) υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία διάρκειας 2 h σε θερμοκρασίες 900°C και 1100°C. Υπενθυμίζεται ότι τα δισκία είχαν μάζα 0,7 g και σχηματίστηκαν υπό πίεση ελαίου 100 bar.

### Π-6.5.1 Οπτικές παρατηρήσεις

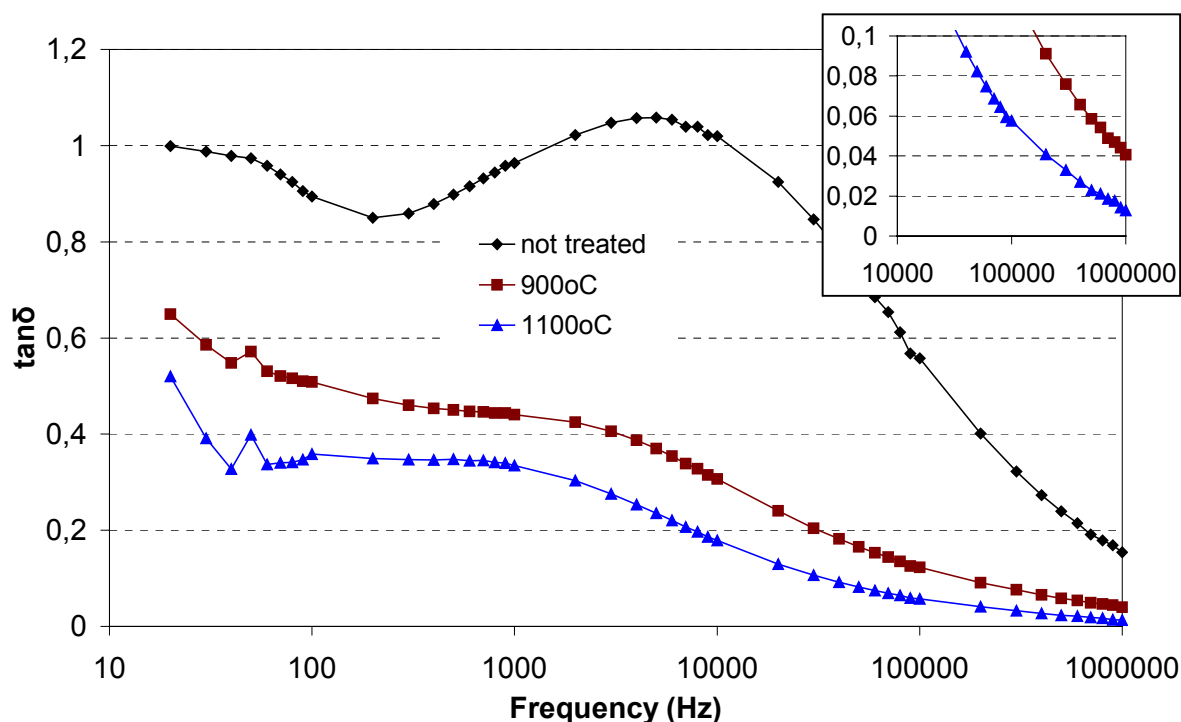
Τα δισκία παρουσίασαν ικανοποιητική αντοχή στη θερμική κατεργασία. Σε αντίθεση με τα δισκία καθαρού TiO<sub>2</sub>, η διάμετρος τους παρέμεινε σταθερή στα 16 mm, ενώ το αρχικό λευκό χρώμα τους δεν μεταβλήθηκε.

### Π-6.5.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων

Τα διηλεκτρικά μεγέθη κ' και tanδ των δισκίων πριν και μετά τη θέρμανση παρουσιάζονται στα επόμενα σχήματα.



**Σχήμα Π-6.16** Σχετική διηλεκτρική σταθερά κ' δισκίων μείγματος Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (50:50 κ.β.) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία διάρκειας 2 h.



**Σχήμα II-6.17** Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίων μείγματος  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (50:50 κ.β.) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία διάρκειας 2 h.

Από τα σχήματα φαίνεται ότι η θέρμανση έχει την αναμενόμενη επίδραση στα διηλεκτρικά μεγέθη: μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς και των απωλειών σε όλες τις συχνότητες, χωρίς να παρατηρείται κάποιο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό.

### II-6.5.3 Αποτελέσματα XRD

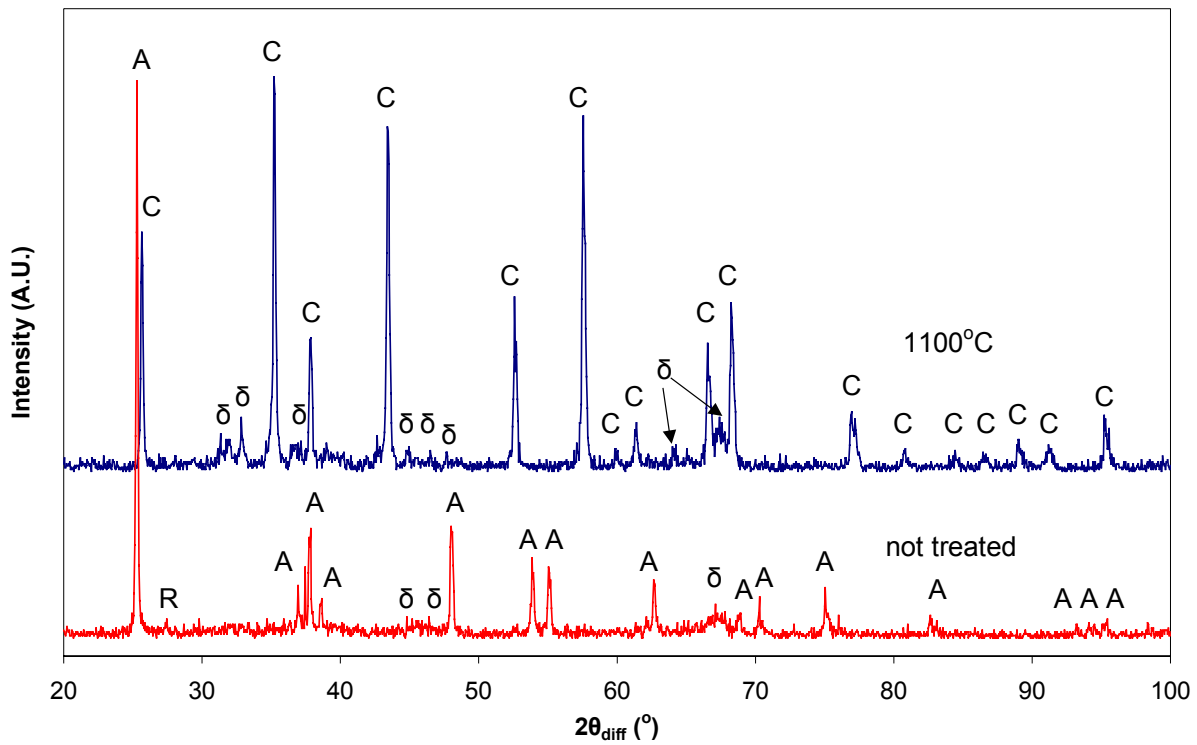
Εξέταση XRD πραγματοποιήθηκε σε δισκία του μείγματος πριν και μετά τη θερμική κατεργασία στους  $1100^\circ\text{C}$ . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά στο **σχήμα II-6.18**.

Με βάση το σχήμα αυτό, στο αρχικό δείγμα κυριαρχούν οι κορυφές του ανατάση ( $\text{TiO}_2$ ), ενώ μόλις διακρίνονται αυτές της δ-αλουμίνας. Φαίνεται επομένως ότι η δ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  που ανιχνεύεται στο δισκίο  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με 50% ηρ αντιστοιχεί στη χονδρόκοκκη αλουμίνα.

Μετά τη θέρμανση εμφανίζονται πολύ ισχυρές οι κορυφές του κορουνδίου, όμως εκείνες της δ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  εξακολουθούν να υπάρχουν και μάλιστα ψηλότερες από πριν. Το πλέον αξιοσημείωτο πάντως είναι η παντελής έλλειψη κορυφών τιτανίας, είτε στη μορφή του ανατάση είτε (όπως θα ήταν αναμενόμενο σε αυτή τη θερμοκρασία) του ρουτιλίου. Δεν είναι γνωστό πού οφείλεται αυτό το γεγονός, ιδιαίτερα δεδομένου ότι δεν εμφανίζονται νέες κορυφές που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε προϊόντα αντίδρασης των δύο υλικών (π.χ. σύνθετο οξείδιο). Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι το  $\text{TiO}_2$  παρουσία του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  τήκεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε



σχέση με το κανονικό σημείο τήξης του (1850°C περίπου). Επομένως στους 1100°C είναι πιθανόν ο βαθμός κρυστάλλωσής του να μειώνεται λόγω της προσέγγισης στο σημείο τήξης. Η ερμηνεία αυτή συμφωνεί με τις αντίστοιχες παρατηρήσεις για το ανθρακικό λίθιο, που αναφέρονται σε επόμενη παράγραφο.

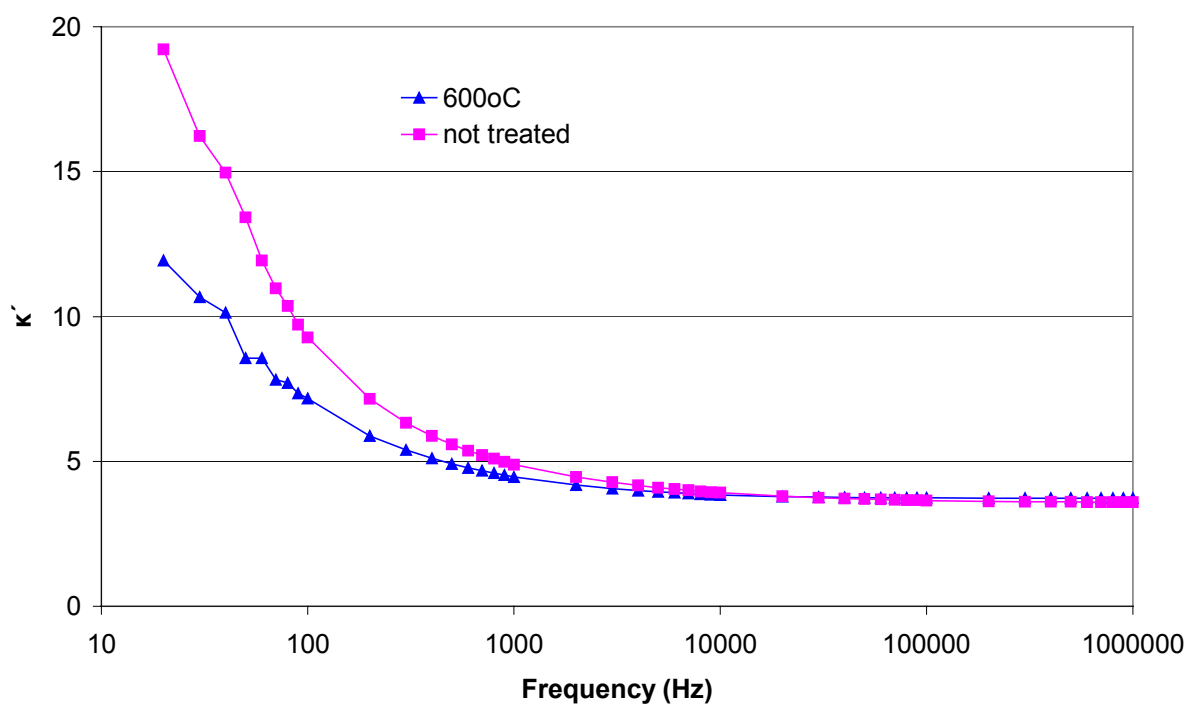


**Σχήμα Π-6.18:** Αποτελέσματα XRD για δισκία Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (50:50 κ.β.) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία διάρκειας 2 h. Σημειώνονται με A οι κορυφές του ανατάση, με R του ρουτιλίου, με δ της δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και με C του κορονδίου.

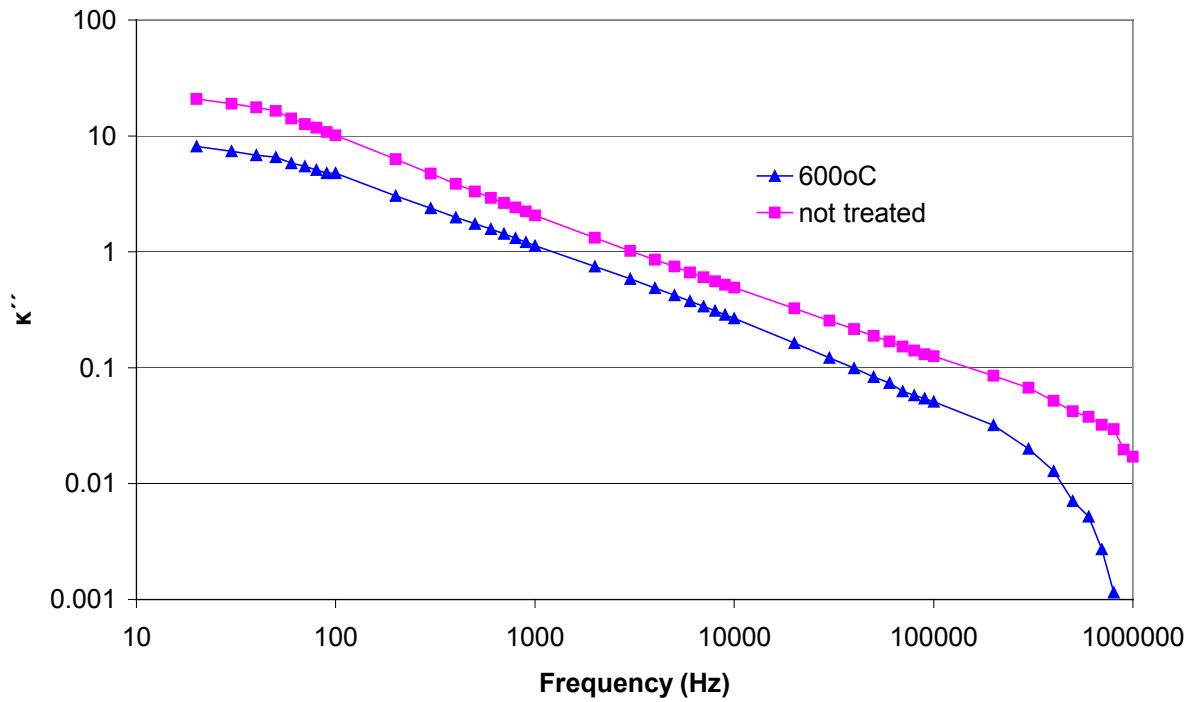
## II-6.6 Θερμική κατεργασία δισκίων ανθρακικού λιθίου

Τα δισκία ανθρακικού λιθίου θερμάνθηκαν για 3 h σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες (600°C έως 800°C), καθώς εμφανίζονται πολύ λίγο ανθεκτικά στη θερμική κατεργασία. Μόνο όσα θερμάνθηκαν στους 600°C διατήρησαν το σχήμα τους και μπόρεσαν να υποστούν διηλεκτρικό χαρακτηρισμό. Η διάμετρός τους παρέμεινε σταθερή, ενώ το πάχος μειώθηκε ελαφρώς (περίπου 2,3 mm έναντι 2,5 mm αρχικά). Όσα θερμάνθηκαν στους 700°C παραμορφώθηκαν σε μεγάλο βαθμό, ενώ η απόπειρα θερμικής θερμοκρασίας στους 800°C ήταν πλήρως αποτυχημένη, καθώς οδήγησε σε τήξη των δισκίων. Οι παρατηρήσεις αυτές συμφωνούν με τη βιβλιογραφία, καθώς το σημείο τήξης του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  αναφέρεται ως 723°C. [24]

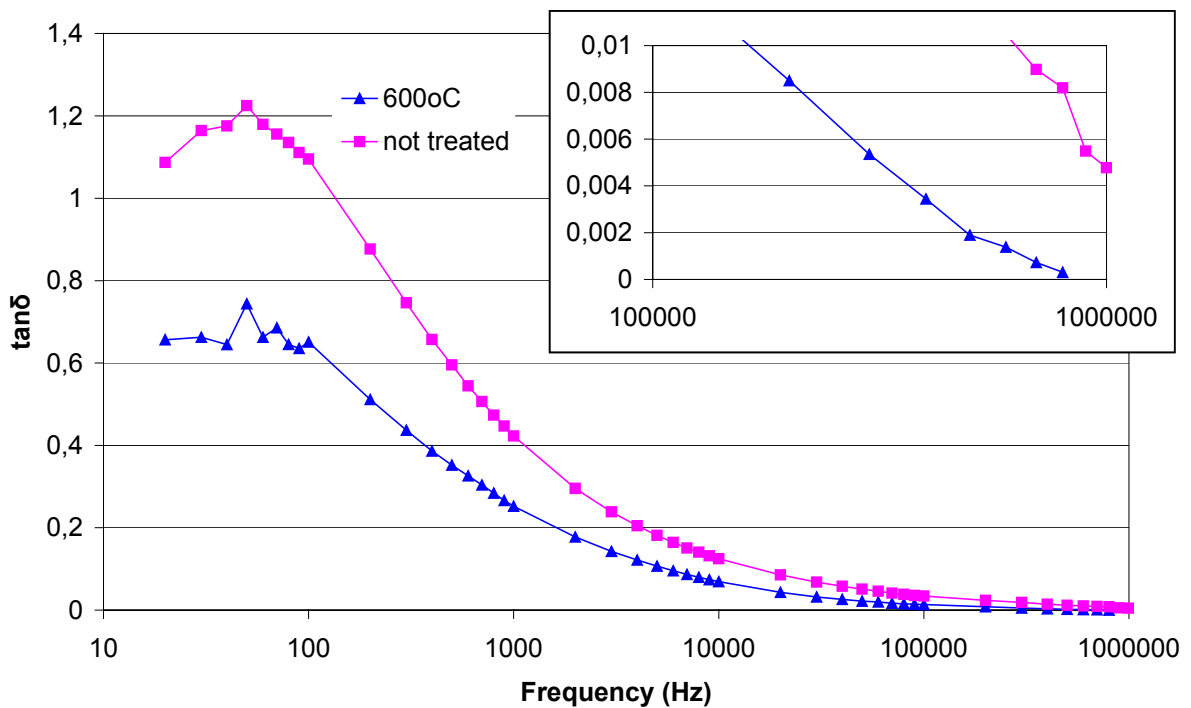
Τα διηλεκτρικά μεγέθη των δισκίων καθαρού  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία στους 600°C φαίνονται στα επόμενα σχήματα.



**Σχήμα II-6.19:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δισκίων  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία για 3 h στους 600°C.



**Σχήμα II-6.20:** Διηλεκτρικές απώλειες  $\kappa''$  δισκίων  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία για 3 h στους  $600^\circ\text{C}$ .

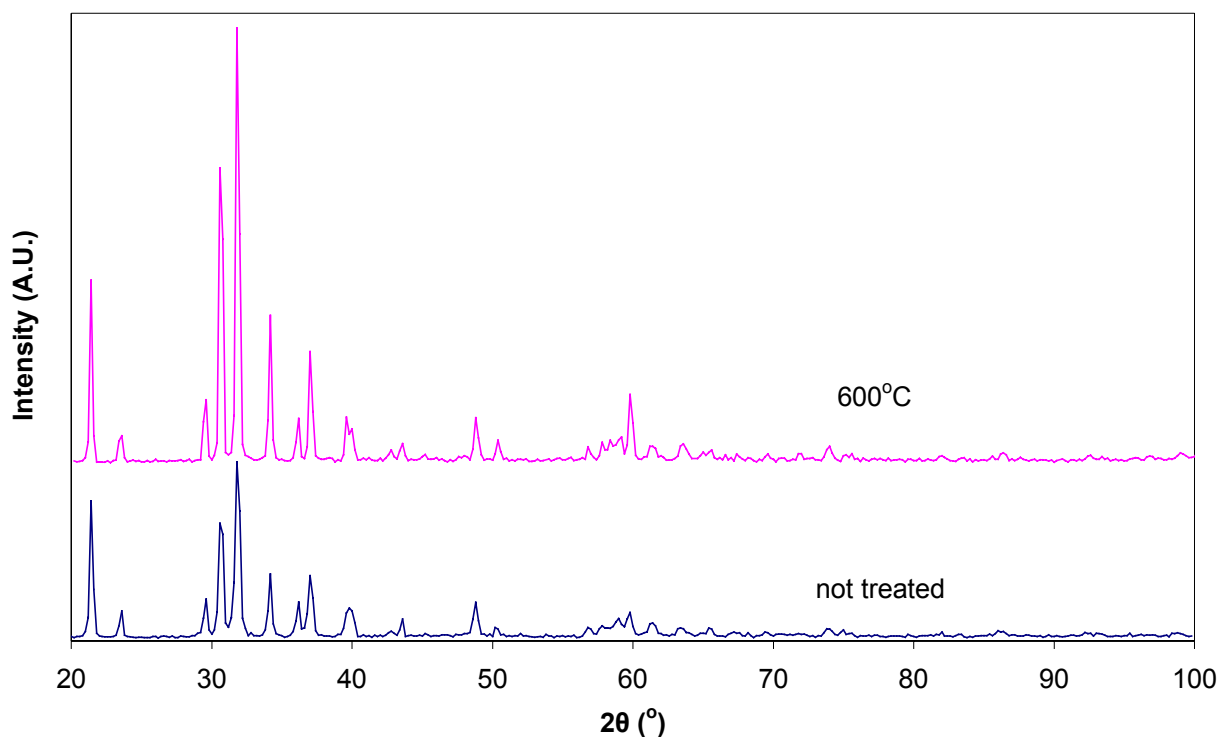


**Σχήμα II-6.21:** Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίων  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία για 3 h στους  $600^\circ\text{C}$ .

Η διηλεκτρική χαλάρωση του ανθρακικού λιθίου στις χαμηλές συχνότητες είναι η μικρότερη από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν, επομένως δεν μειώνεται σημαντικά μετά τη θερμική κατεργασία. Η τιμή του κ' στις υψηλές συχνότητες παραμένει επίσης σταθερή. Η διηλεκτρικές απώλειες όμως μειώνονται και μάλιστα στις υψηλές συχνότητες γίνονται τόσο μικρές που δεν είναι πλέον ανιχνεύσιμες από τη γέφυρα LCR.

Τα αποτελέσματα της εξέτασης XRD των δισκίων φαίνονται στο **σχήμα II-6.22**. Τόσο πριν όσο και μετά τη θέρμανση στους 600°C διακρίνονται μόνο οι κορυφές του Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> με κρυσταλλική δομή ζαμπουελίτη (zabuyelite). Το ύψος των κορυφών έχει μεγαλώσει μετά τη θέρμανση, πράγμα που πιθανόν οφείλεται στην αύξηση μεγέθους των κόκκων λόγω πυροσυσσωμάτωσης.

Το φαινόμενο αντιστρέφεται στη θερμοκρασία των 700°C, όπου η προσέγγιση στο σημείο τήξης μειώνει δραστικά το βαθμό κρυστάλλωσης του υλικού, που αναμένεται να προσομοιάζει πλέον σε άμορφο. Λόγω όμως της μεγάλης παραμόρφωσης των δισκίων σε αυτή τη θερμοκρασία, δεν πραγματοποιήθηκε εξέταση XRD.



**Σχήμα II-6.22:** Αποτελέσματα XRD δισκίων Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία για 3 h στους 600°C. Όλες οι διακρινόμενες κορυφές ανήκουν στη δομή του ζαμπουελίτη.

## Π-6.7 Θερμική κατεργασία δισκίων τιτανίας – σαμαρίας

Τα δισκία μείγματος τιτανίας – σαμαρίας θερμάνθηκαν για 3 h σε θερμοκρασίες μεταξύ 600°C και 950°C. Υπενθυμίζεται ότι πρόκειται για δισκία με αναλογίες Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1%, 2%, 5%, 10%, 30% και 50% κ.β., μάζας 0,7 g, που σχηματίστηκαν υπό πίεση ελαίου 80 bar.

### Π-6.7.1 Οπτικές παρατηρήσεις

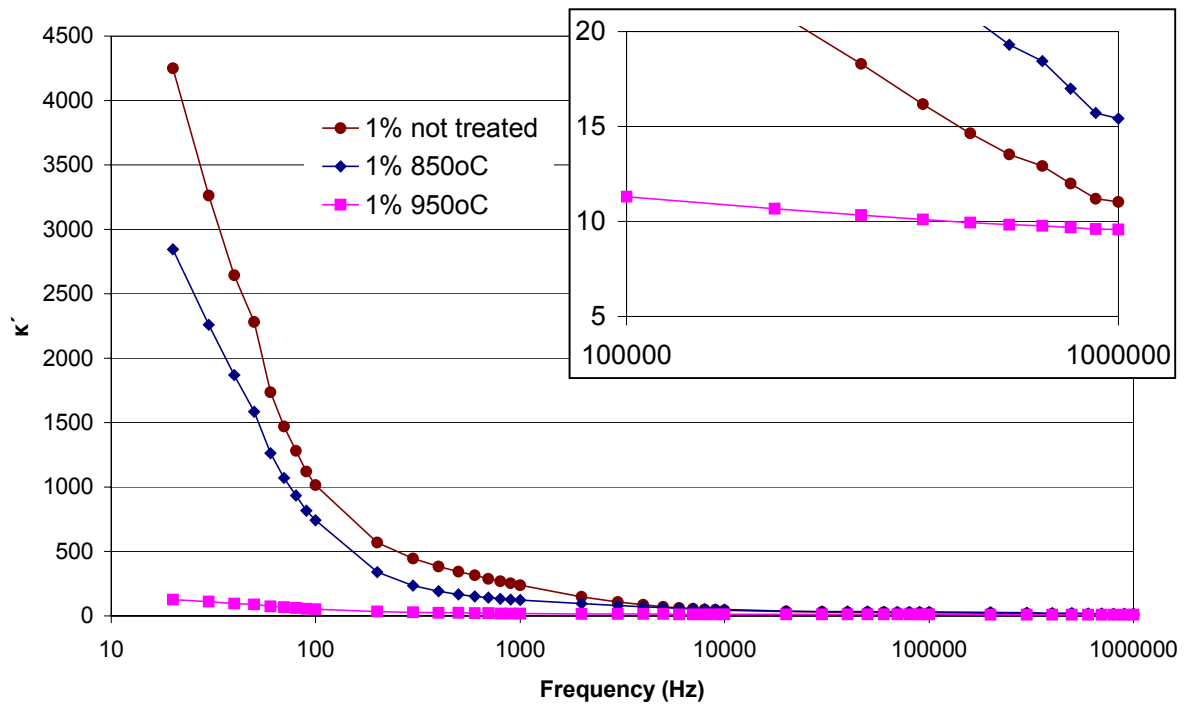
Τα δισκία διατήρησαν το λευκό χρώμα που είχαν πριν την κατεργασία. Η διάμετρος παρέμεινε σταθερή μέχρι τους 850°C. Στους 950°C παρατηρήθηκε μείωσή της από 0,5 mm (στα δισκία με μεγάλη περιεκτικότητα σε Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, τουλάχιστον 10% κ.β.) μέχρι και 1 mm στα υπόλοιπα. Επομένως φαίνεται ότι η μείωση της διαμέτρου σχετίζεται με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε TiO<sub>2</sub>. Η θέρμανση σε υψηλότερες θερμοκρασίες δεν ήταν επιτυχής, καθώς οδήγησε σε ρωγμές των δισκίων, και σε ορισμένες περιπτώσεις στη θραύση τους.

### Π-6.7.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων

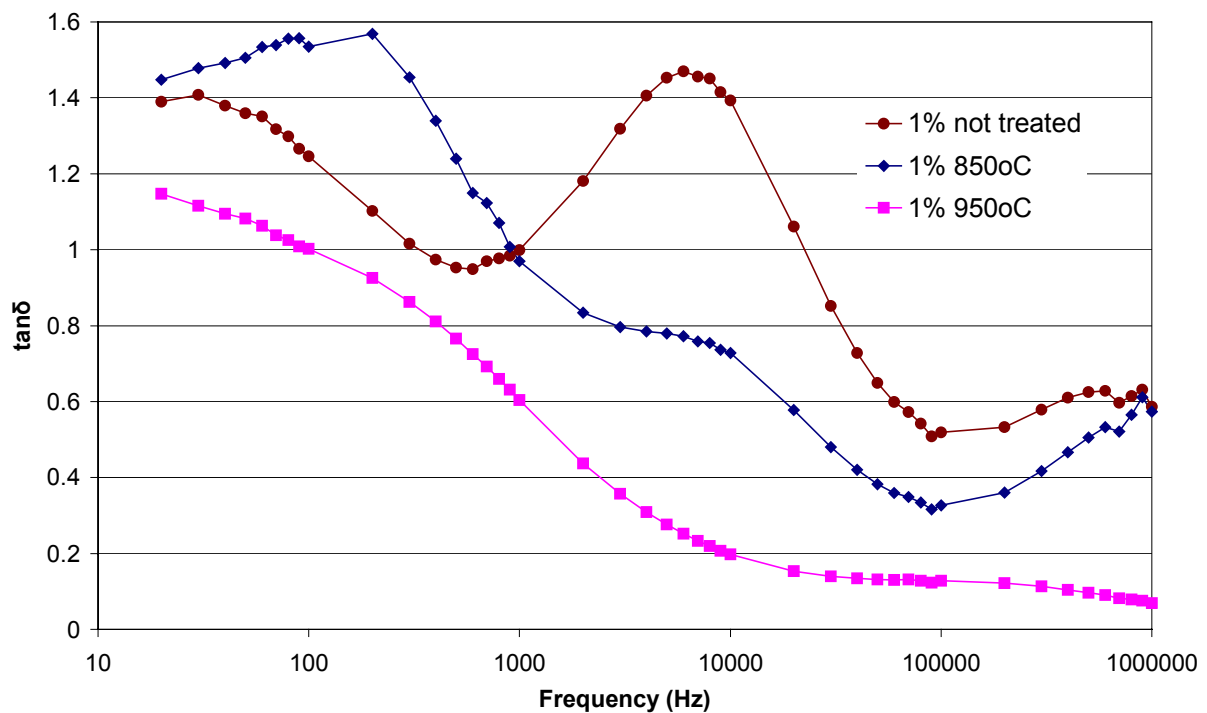
Στα επόμενα σχήματα φαίνονται ορισμένα αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα των διηλεκτρικών μετρήσεων των δισκίων. Για τρεις διαφορετικές αναλογίες Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο μείγμα (1%, 10% και 50%) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς κ' και της εφαπτομένης απωλειών tanδ.

Παρατηρείται και εδώ η αναμενόμενη μείωση του κ' στις χαμηλές συχνότητες, λόγω της πυροσυσσωμάτωσης. Στις υψηλές συχνότητες το κ' μειώνεται ελαφρά για χαμηλές θερμοκρασίες (600-700°C), όμως στους 850°C παρατηρείται αύξησή του σε όλα τα δισκία, σε επίπεδα αρκετά υψηλότερα σε σχέση με το αρχικό υλικό (15,5 έναντι 11 για 1%, 11,1 έναντι 8,7 για 10%, 7,5 έναντι 6,3 για 50% κ.β. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Αντίθετα, με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 950°C, το κ' μειώνεται ξανά.

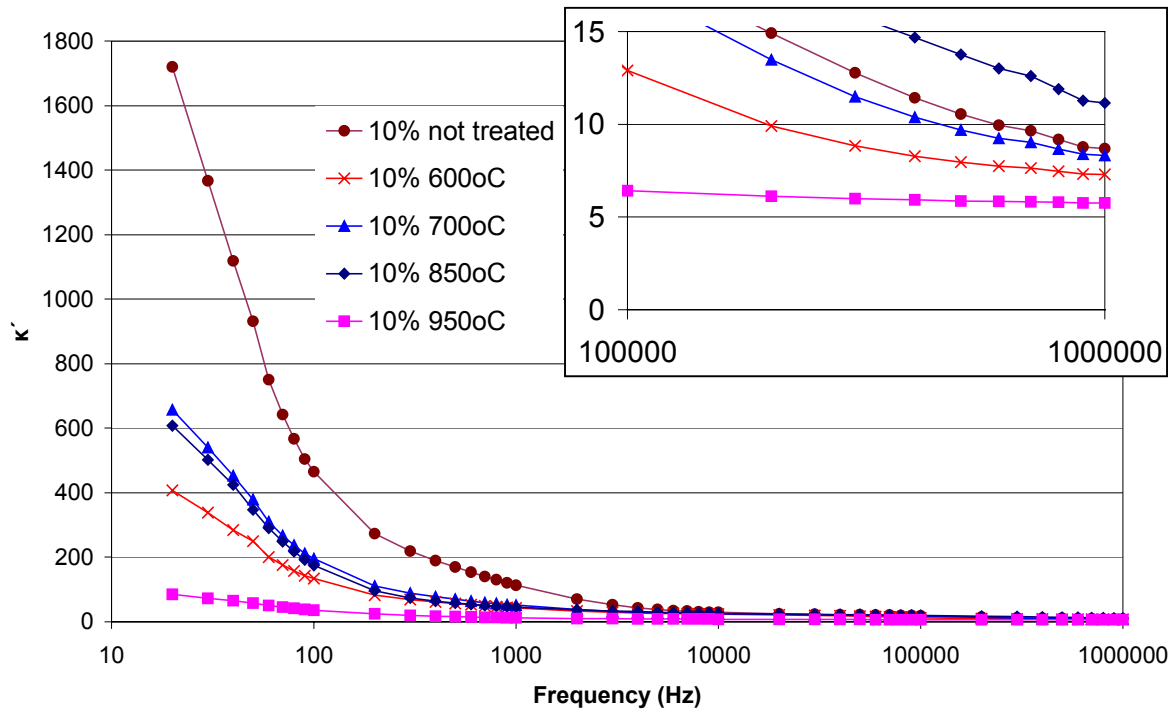
Όσον αφορά την tanδ, μετά την κατεργασία δεν παρατηρείται συντονισμός στις μεσαίες συχνότητες. Αντίθετα ο υψίσυχνος συντονισμός παραμένει, με την εξαίρεση των δισκίων που θερμάνθηκαν στους 950°C, όπου η tanδ είναι μειωμένη σε ολόκληρο το φάσμα συχνοτήτων.



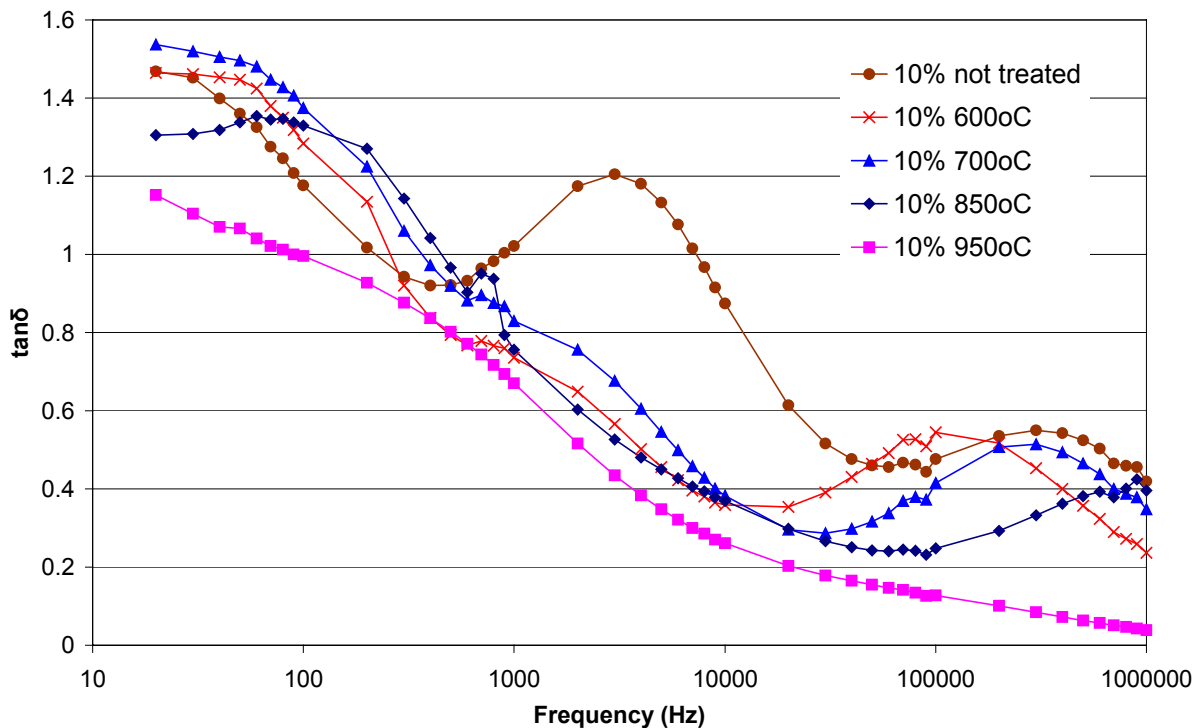
**Σχήμα II-6.23:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δισκίων  $\text{TiO}_2$  με 1% κ.β.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία διάρκειας 3 h.



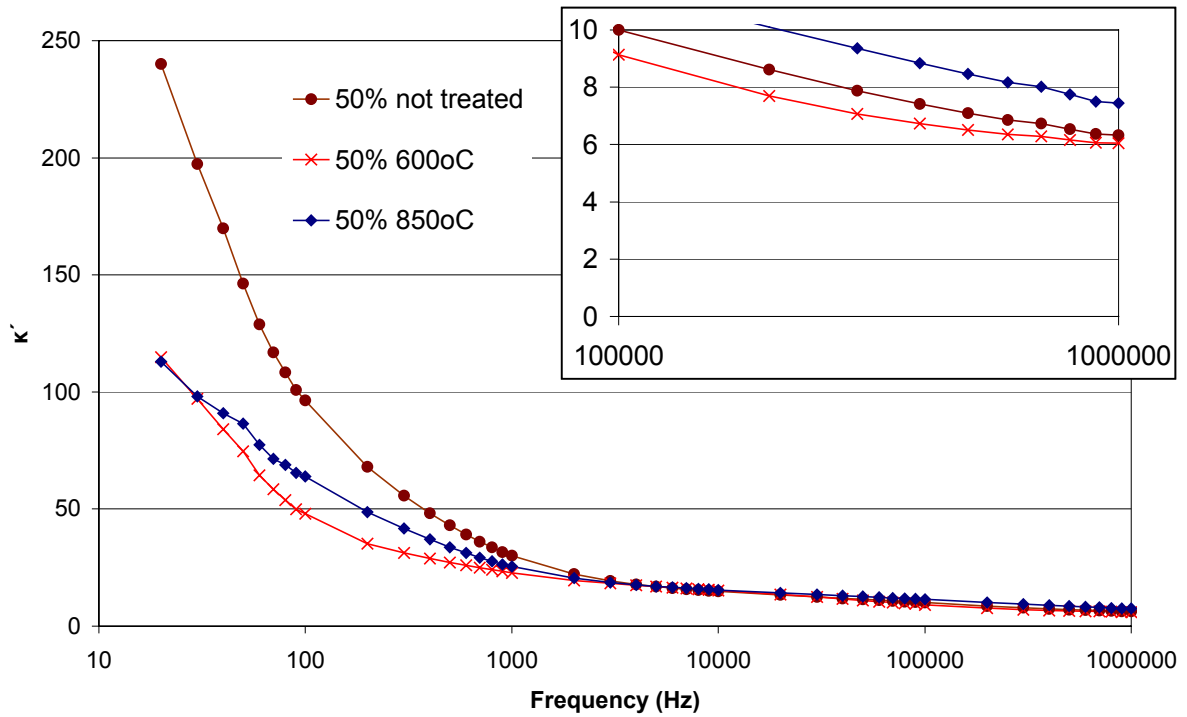
**Σχήμα II-6.24:** Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίων  $\text{TiO}_2$  με 1% κ.β.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία διάρκειας 3 h.



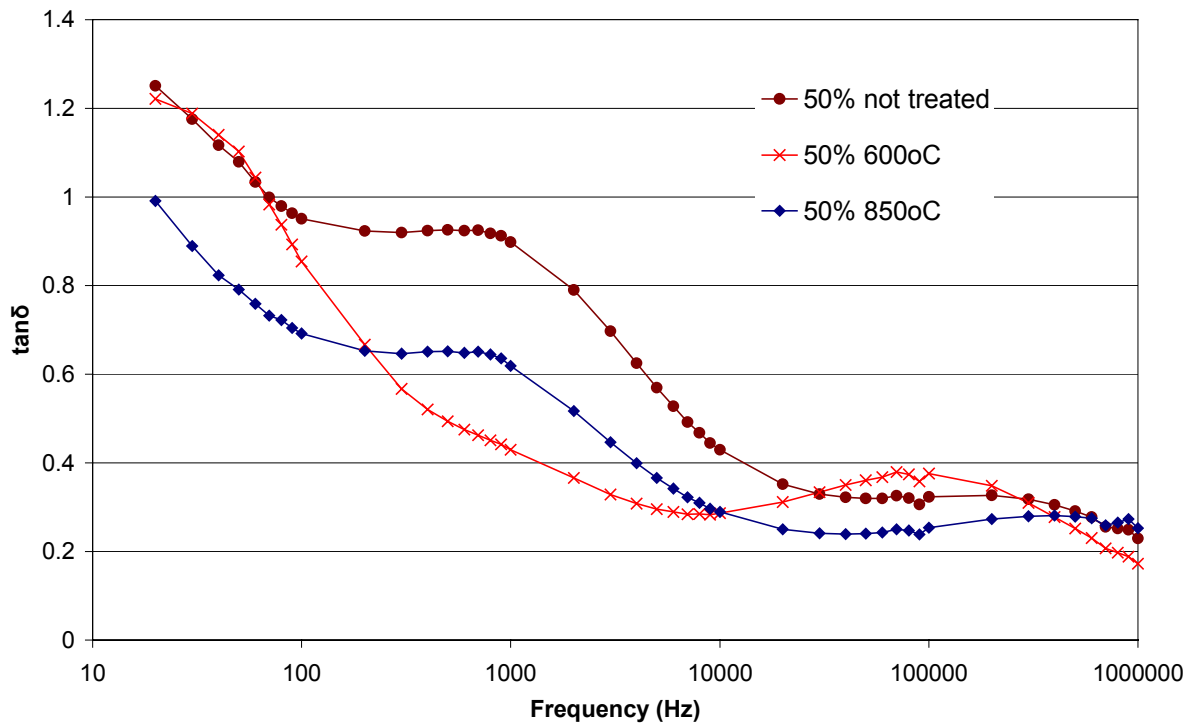
**Σχήμα Π-6.25:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δισκίων  $\text{TiO}_2$  με 10% κ.β.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία διάρκειας 3 h.



**Σχήμα Π-6.26:** Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίων  $\text{TiO}_2$  με 10% κ.β.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία διάρκειας 3 h.



**Σχήμα Π-6.27:** Σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  δισκίων  $\text{TiO}_2$  με 50% κ.β.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία διάρκειας 3 h.

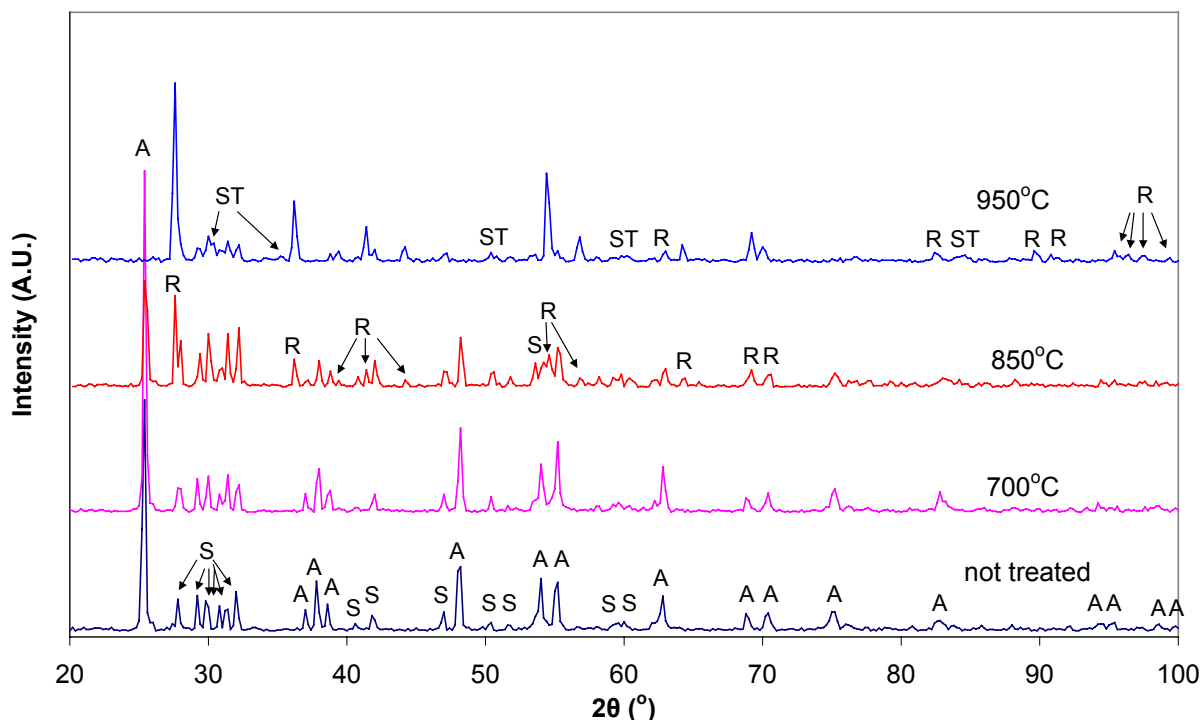


**Σχήμα Π-6.28:** Εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  δισκίων  $\text{TiO}_2$  με 50% κ.β.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία διάρκειας 3 h.



### Π-6.7.3 Αποτελέσματα XRD

Εξέταση XRD πραγματοποιήθηκε σε δισκίο χωρίς θερμική κατεργασία (30% κ.β.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) και σε δισκία μετά από κατεργασία στους  $700^\circ\text{C}$  (30%), στους  $850^\circ\text{C}$  (5%, 50%) και στους  $950^\circ\text{C}$  (5%, 30%). Στο **σχήμα Π-6.29** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δισκίων με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  σε κάθε θερμοκρασία.



**Σχήμα Π-6.29:** Αποτελέσματα XRD δισκίων τιτανίας-σαμαρίας πριν και μετά τη θερμική κατεργασία διάρκειας 3 h. Τα δισκία περιέχουν 30% κ.β.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , εκτός από το δισκίο των  $850^\circ\text{C}$  όπου η αναλογία είναι 50%. Σημειώνονται με A οι κορυφές του ανατάση, με R του ρουτιλίου, με S της σαμαρίας και με ST του σύνθετου οξειδίου  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι το  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  έχει χωροκεντρωμένη μονοκλινή (Body-Centered Monoclinic) δομή, την οποία διατηρεί μέχρι την μέγιστη θερμοκρασία που μελετήθηκε. Αντίθετα το  $\text{TiO}_2$  στους  $950^\circ\text{C}$  έχει ήδη μετατραπεί κατά το μεγαλύτερο μέρος σε ρουτίλιο.

Στους  $950^\circ\text{C}$  στα διαγράμματα εμφανίζονται ορισμένες νέες κορυφές, αρκετά χαμηλές σε σχέση με αυτές του  $\text{TiO}_2$ . Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε κάποιο σύνθετο οξείδιο που προέκυψε από την αντίδραση μεταξύ των δύο οξειδίων λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Το σύνθετο αυτό οξείδιο πιθανόν είναι το  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  με εδροκεντρωμένη κυβική δομή (FCC). Θα μπορούσε επίσης να είναι το  $\text{Sm}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  με μονοκλινή δομή, καθώς οι χαρακτηριστικές γραμμές τους βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους και επιπλέον η κύρια γραμμή του  $\text{Sm}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ταυτίζεται με την κύρια γραμμή του ρουτιλίου. Στα διαγράμματα των  $850^\circ\text{C}$  και των  $700^\circ\text{C}$  οι κορυφές αυτές δεν διακρίνονται, πράγμα που σημαίνει ότι το σύνθετο οξείδιο δεν έχει αρχίσει να

σχηματίζεται. Είναι δυνατόν πάντως, εφόσον πρόκειται για το  $\text{Sm}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , να έχει ήδη σχηματιστεί σε κάποιο βαθμό και να υπάρχει μόνο η κύρια κορυφή, που όμως επισκιάζεται από την παρουσία του ρουτίλιου. Σε κάθε περίπτωση, η αντίδραση μεταξύ των δύο συστατικών προς το σχηματισμό σύνθετου οξειδίου δεν πραγματοποιείται στον ίδιο βαθμό όπως στο μείγμα  $\text{TiO}_2\text{-CaCO}_3$ .

Τα ποσοτικά αποτελέσματα για τη μετατροπή του  $\text{TiO}_2$  από ανατάση σε ρουτίλιο στις διάφορες θερμοκρασίες φαίνονται στον **πίνακα II-6.3**. Είναι φανερό ότι η παρουσία των κόκκων  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (όπως και των αντίστοιχων του  $\text{CaCO}_3$ ) μπορεί να μειώσει τη θερμοκρασία που απαιτείται για τη μετατροπή, και μάλιστα τόσο περισσότερο όσο αυξάνει η αναλογία του  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  στο μείγμα.

**Πίνακας II-6.3:** Το % ποσοστό του ανατάση ( $W_A$ ) στο  $\text{TiO}_2$  στα δισκία μείγματος με διαφορετικές αναλογίες  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , πριν και μετά την κατεργασία σε διάφορες θερμοκρασίες για διάστημα 3 h.

Θερμοκρασία κατεργασίας (°C)	$W_A$ (%)	
	Μεγάλο ποσοστό $\text{Sm}_2\text{O}_3$	5% κ.β. $\text{Sm}_2\text{O}_3$
(χωρίς κατεργασία)	96,4*	-
700	98,0*	-
850	48,0**	96,0
950	0,8*	5,2
*30% κ.β. $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . **50% κ.β. $\text{Sm}_2\text{O}_3$		

## Π-6.8 Θερμική κατεργασία δισκίων τιτανίας – ανθρακικού λιθίου

Τα δισκία που αποτελούνται από μείγματα  $\text{TiO}_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3$  θερμάνθηκαν για 3 h σε διάφορες θερμοκρασίες στο διάστημα 600-1150°C. Η μάζα των δισκίων ήταν 0,7 g και σχηματίστηκαν υπό πίεση ελαίου 80 bar.

### Π-6.8.1 Οπτικές παρατηρήσεις

Η μορφή των δισκίων μετά τη θερμική κατεργασία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αρχική περιεκτικότητά τους σε ανθρακικό λίθιο. Έτσι, τα δισκία με μεγάλη περιεκτικότητα  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (50% κ.β.) διατήρησαν το σχήμα τους μόνο μετά από κατεργασία στους 600°C, σε αντιστοιχία με τα δισκία καθαρού  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα δισκία αποκτούν πορώδη εμφάνιση, που πιθανότατα οφείλεται στην τήξη των περιοχών με μεγάλη συγκέντρωση κόκκων ανθρακικού λιθίου. Λόγω της ποσότητάς του, οι περιοχές αυτές καταλαμβάνουν μεγάλο μέρος του όγκου του δισκίου και επομένως η τήξη οδηγεί σε παραμόρφωση. Στα δισκία με μικρότερη ποσότητα  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (30%, 10%) οι περιοχές αυτές είναι λιγότερες και μικρότερες σε μέγεθος, με αποτέλεσμα τα δισκία να διατηρούν το σχήμα τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες (αν και εξακολουθούν να εμφανίζονται πόροι). Τέλος, τα δισκία με μικρή ποσότητα (5% και 1% κ.β.)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  μπόρεσαν να υποστούν κατεργασία μέχρι τους 1150°C. Στη θερμοκρασία αυτή τα δισκία απέκτησαν υφή κεραμικού και έντονο γκριζό χρώμα, πράγμα που δεν έχει παρατηρηθεί στα δισκία καθαρού  $\text{TiO}_2$  στην ίδια θερμοκρασία.

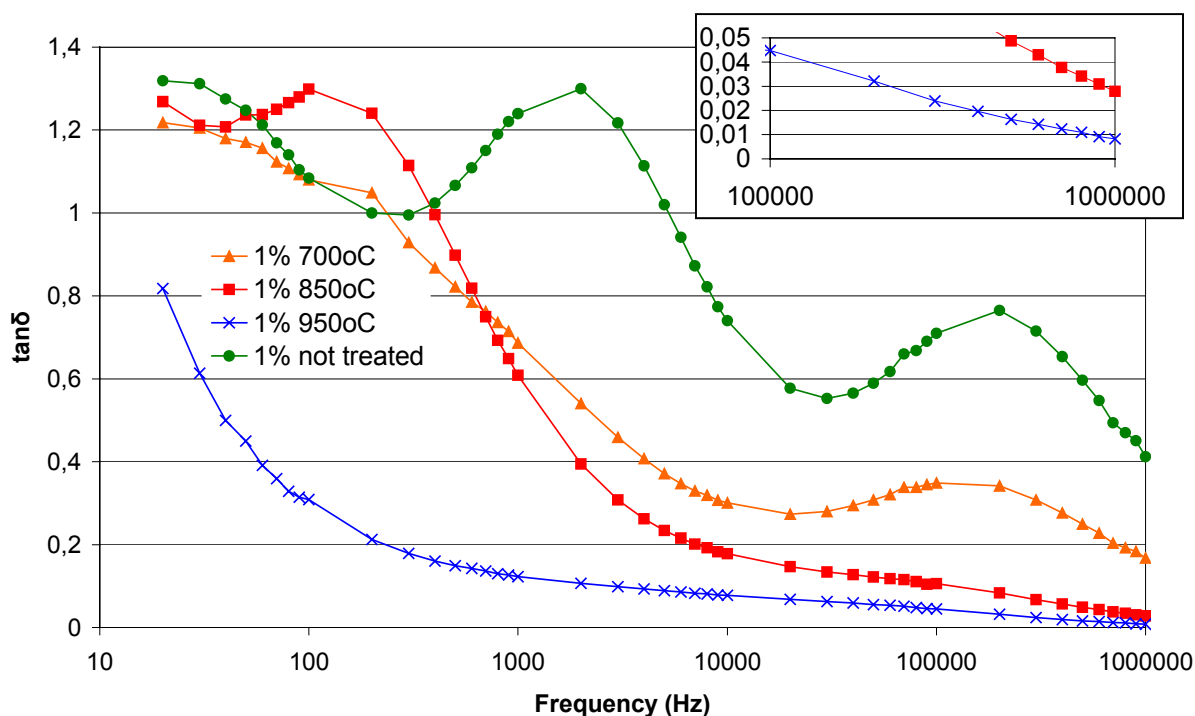
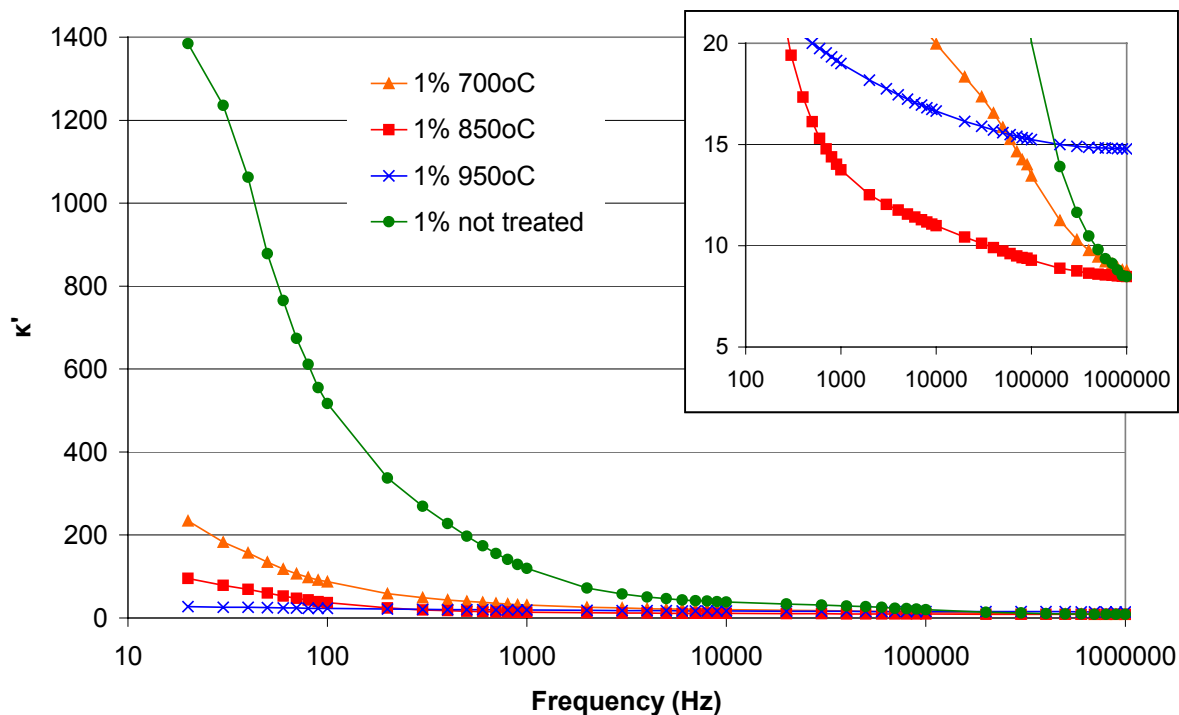
Λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας, δεν παρατηρήθηκε μείωση της διαμέτρου των δισκίων με μεγάλη αναλογία ανθρακικού λιθίου. Η διάμετρος μειώθηκε ελαφρώς στα δισκία με 10% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (μείωση κατά 0,5 mm στους 850°C) και περισσότερο σε αυτά με 1% και 5% (1 mm στους 850°C και 2-2,5 mm ήδη στους 950°C, δηλαδή μέχρι και 15,6%). Η μείωση αυτή είναι σαφώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των δισκίων καθαρού  $\text{TiO}_2$  και των μειγμάτων του με  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

### Π-6.8.2 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των διηλεκτρικών μετρήσεων για τα δισκία με χαμηλή αρχική περιεκτικότητα  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1% και 5% κ.β.).

Η αναμενόμενη μείωση της διηλεκτρικής χαλάρωσης στις χαμηλές συχνότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται και εδώ. Ταυτόχρονα όμως, στις υψηλές συχνότητες παρατηρείται αύξηση των τιμών του  $\kappa'$  για κάποια θερμοκρασία κατεργασίας, που είναι οι 950°C για περιεκτικότητα 1% ( $\kappa'=15$  έναντι 9 πριν την κατεργασία) και οι 850°C για 5% ( $\kappa'=12$

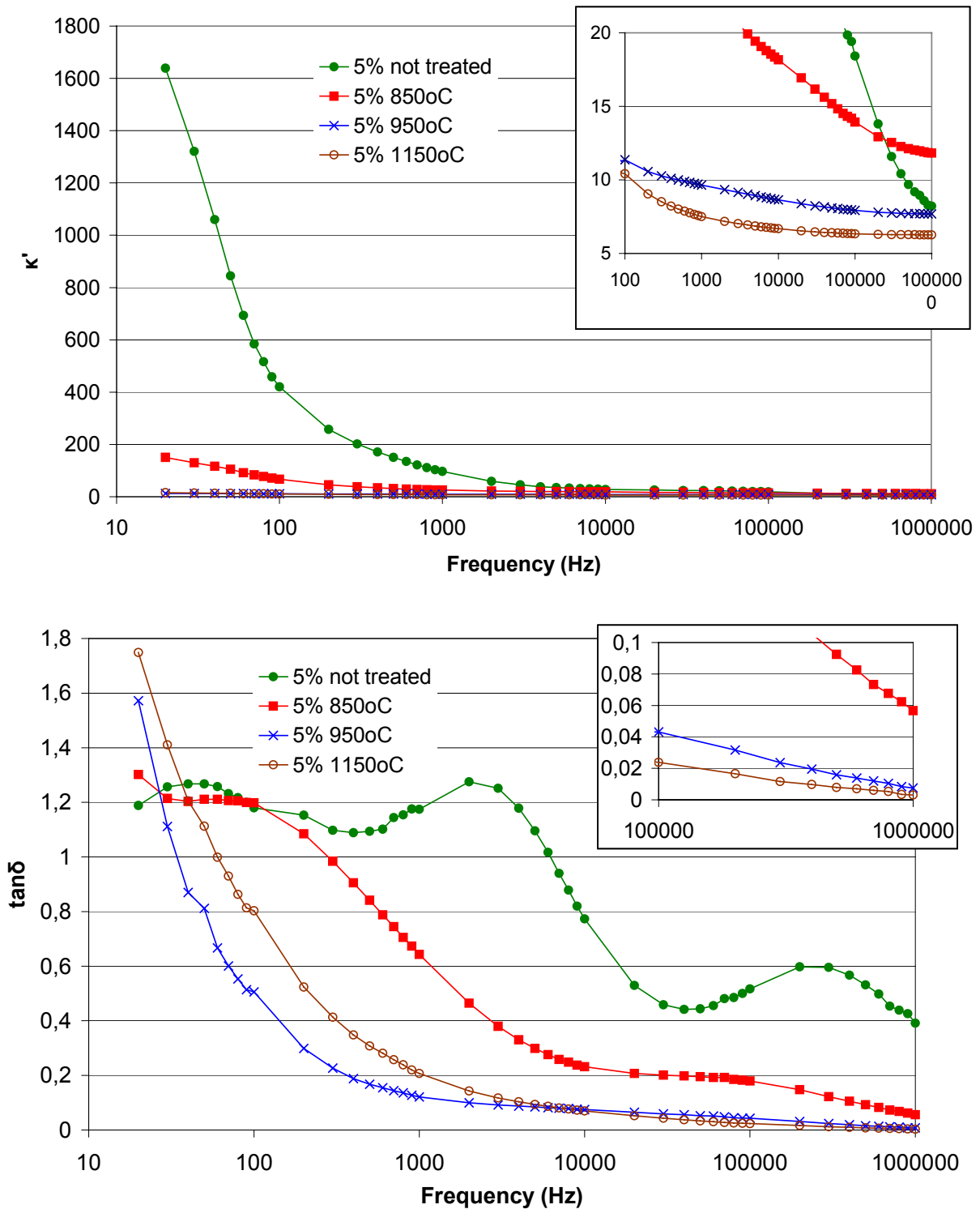
έναντι 8). Οι τιμές της εφαπτομένης απωλειών είναι επίσης χαμηλές (κυρίως λόγω της εξάλειψης του υψίσυχνου συντονισμού), φτάνοντας το 0,008 και το 0,06 αντίστοιχα στο 1 MHz.



**Σχήμα Π-6.30:** Η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  (πάνω) και η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  (κάτω) για δισκία μείγματος  $\text{TiO}_2$  με 1% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

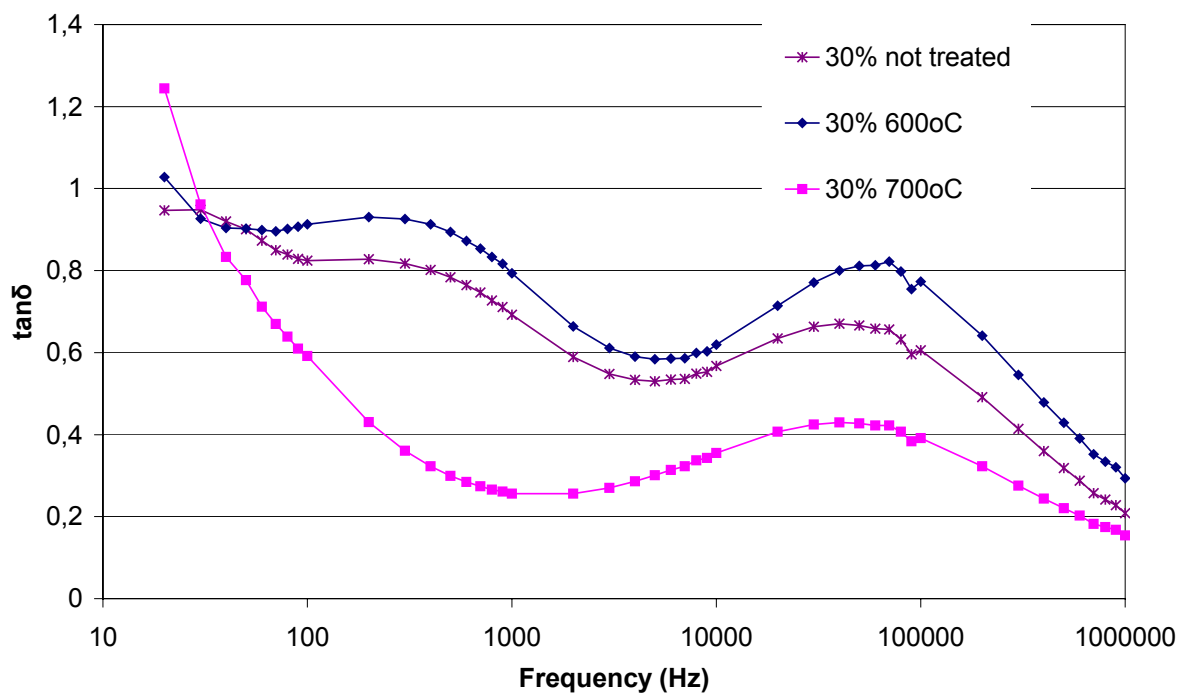
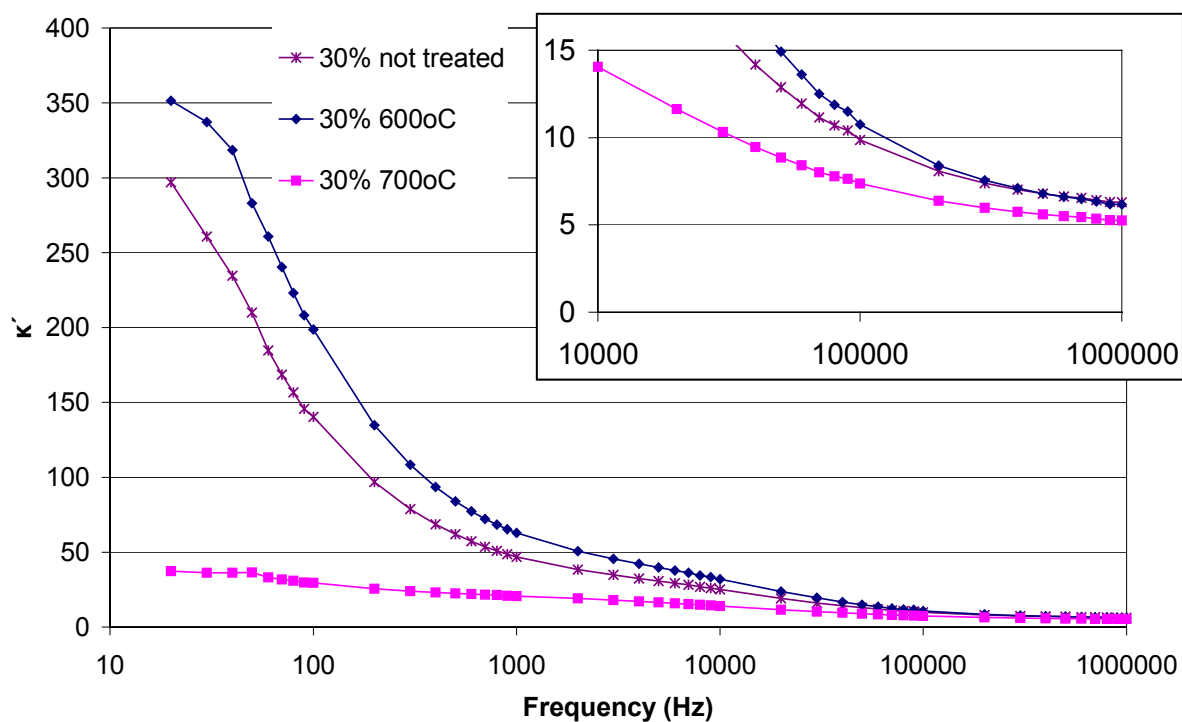
Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας δεν οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα, καθώς είτε οι τιμές του  $\kappa'$  στο 1 MHz μειώνονται (περιεκτικότητα 5% στους

950°C-1150°C) είτε τα δείγματα δεν διατηρούνται σε επαρκώς καλή κατάσταση για να υποστούν διηλεκτρικό χαρακτηρισμό (1% στους 1100-1150°C).



**Σχήμα Π-6.31:** Η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  (πάνω) και η επαυτομένη απωλειών  $\tan\delta$  (κάτω) για δισκία μείγματος  $\text{TiO}_2$  με 5% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Για τα δισκία με υψηλότερη περιεκτικότητα  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  πραγματοποιήθηκαν διηλεκτρικές μετρήσεις μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες κατεργασίας, όπου δεν εμφανίζεται κάποιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό. Ενδεικτικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δισκία με περιεκτικότητα 30% κ.β.



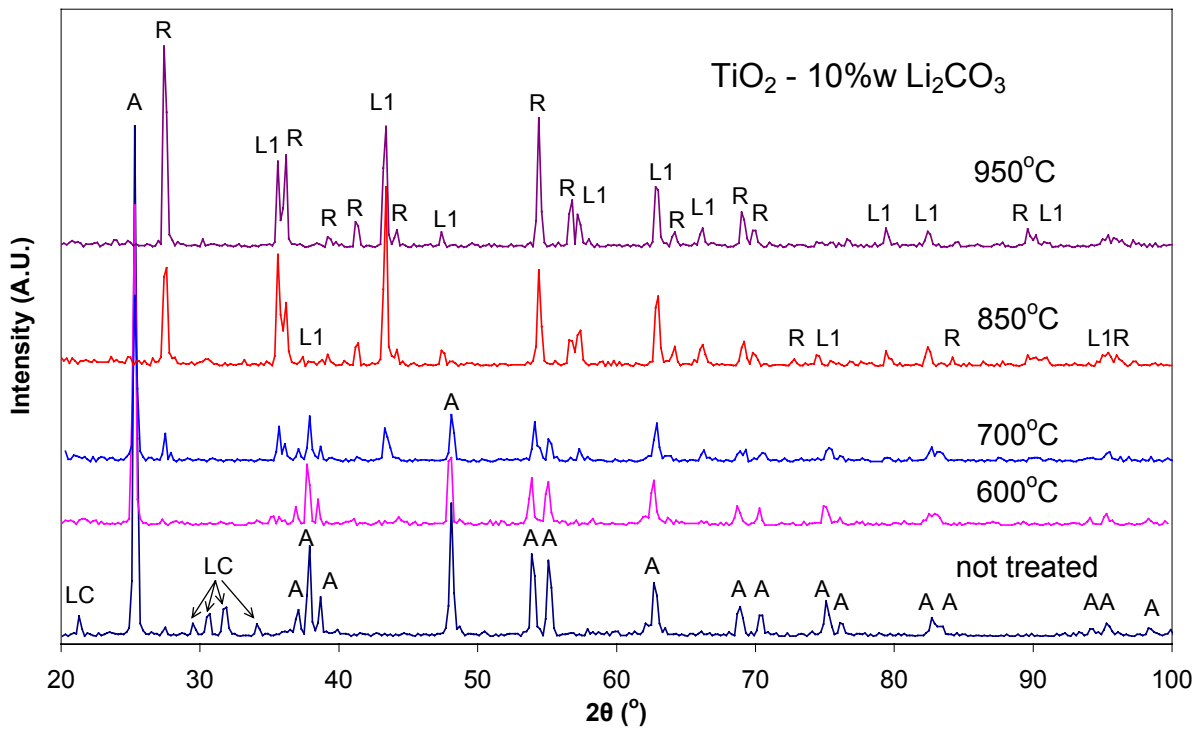
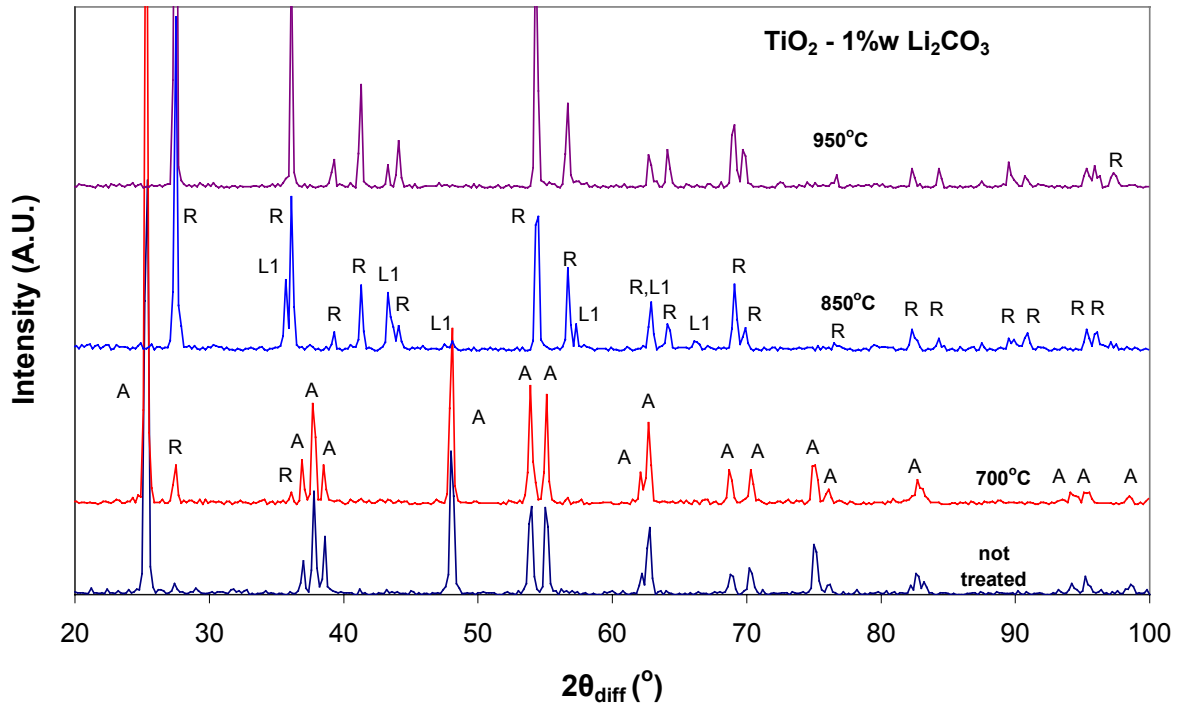
**Σχήμα Π-6.32:** Η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  (πάνω) και η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  (κάτω) για δισκία μείγματος  $\text{TiO}_2$  με 30% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

### Π-6.8.3 Αποτελέσματα XRD

Εξέταση XRD πραγματοποιήθηκε σε δισκία πριν και μετά την κατεργασία σε θερμοκρασίες έως και 1150°C. Επιλεγμένα αποτελέσματα φαίνονται στα **σχήματα Π-6.33** και **Π-6.34** σε κατάλληλες ομαδοποιήσεις. Για τα δισκία με 1% κ.β. ανθρακικό λίθιο, χωρίς κατεργασία εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του ανατάση, ενώ οι κορυφές του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  δεν είναι ορατές σε τόσο μικρή συγκέντρωση. Μετά την κατεργασία εμφανίζονται νέες κορυφές που αντιστοιχούν σε σύνθετα οξείδια του λιθίου και του τιτανίου. Ειδικότερα, στους 850°C εμφανίζεται η ένωση  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  με δομή σπινελίου (spinel) (οι κορυφές της στο διάγραμμα σημειώνονται με *L1*) αλλά η συγκέντρωσή της φαίνεται να μειώνεται στους 950°C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 1100°C, παρουσιάζονται διαφορές μεταξύ των δειγμάτων. Στο δισκίο με 1% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  παρουσιάζεται το υπεροξείδιο του λιθίου ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ , σημειώνεται με *L2*), που είναι ισχυρά οξειδωτικός παράγοντας. Αντίθετα, στο δισκίο με 5%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  παράγεται η φάση  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (συμβολίζεται με *L3*).

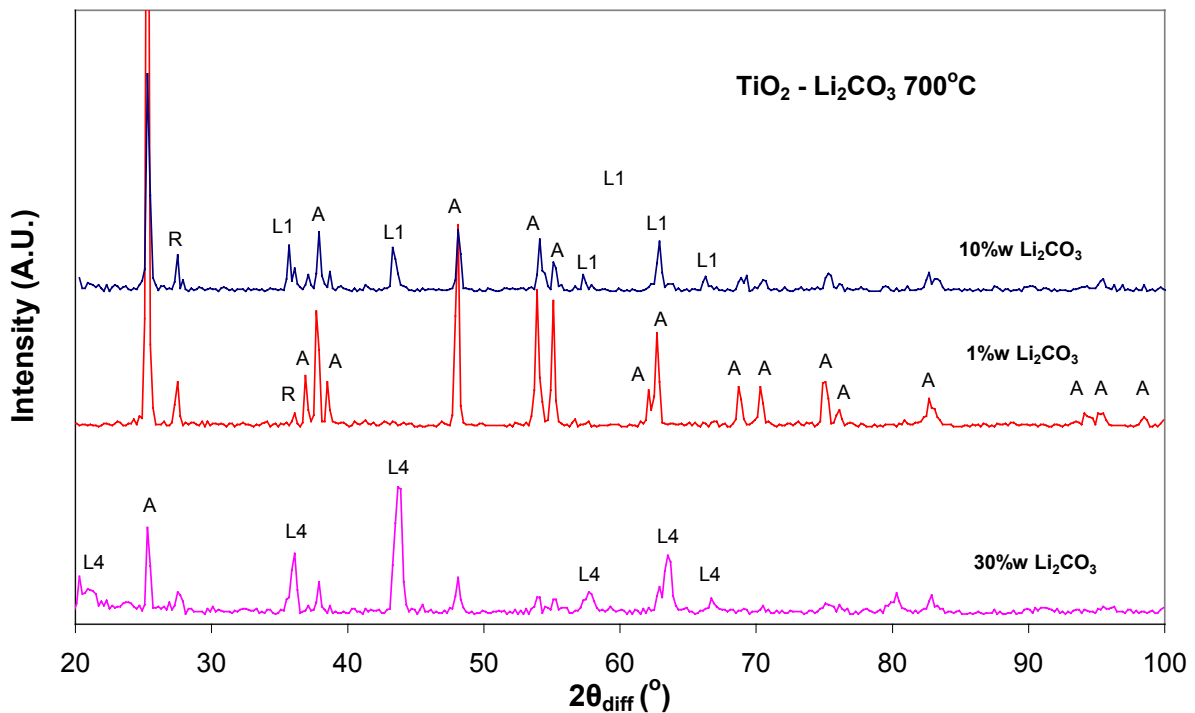
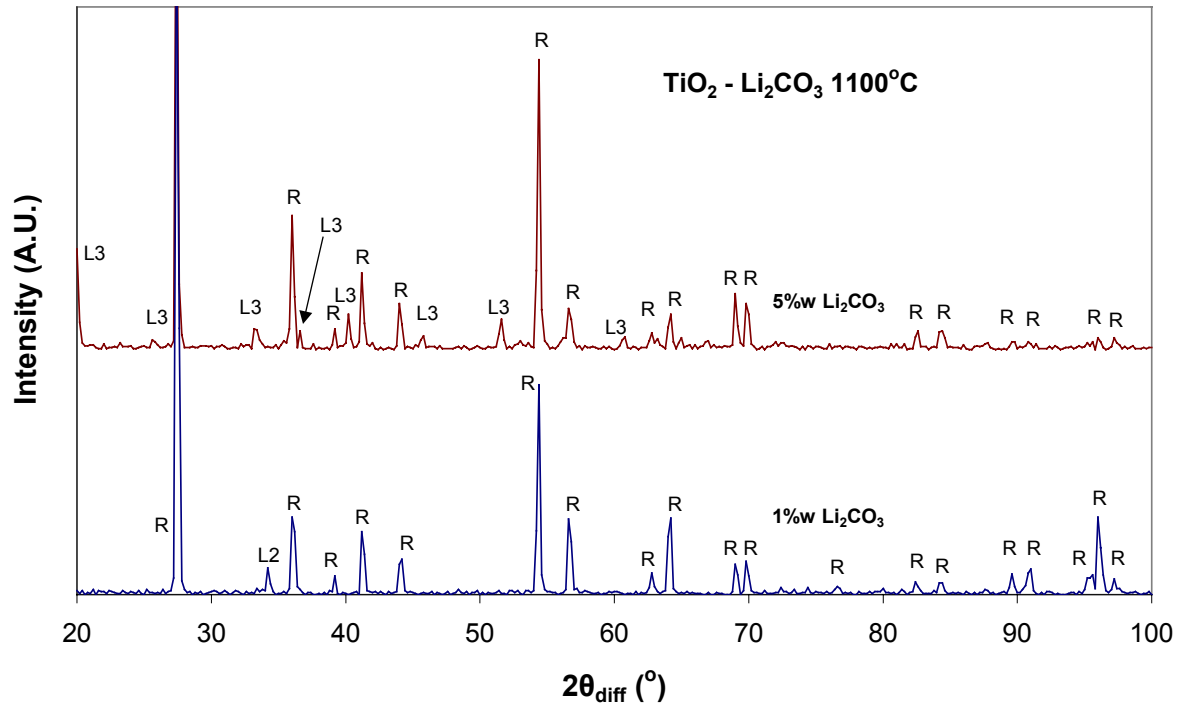
Για τα δισκία με 10% κ.β., πριν την κατεργασία εμφανίζονται οι κορυφές του  $\text{TiO}_2$  (κυρίως ανατάση) και του ζαμπουελίτη ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , σημειώνεται *LC*). Στους 600°C όμως οι κορυφές του ζαμπουελίτη δεν παρατηρούνται πλέον, χωρίς να έχουν αντικατασταθεί από κάτι άλλο (όπως  $\text{Li}_2\text{O}$ , που αναμένεται να παράγεται λόγω διάσπασης και αποβολής του  $\text{CO}_2$ ). Πιθανόν ο βαθμός κρυστάλλωσης του ανθρακικού λιθίου να μειώνεται λόγω της προσέγγισης στο σημείο τήξης του. Στους 700°C εμφανίζονται κορυφές σύνθετου οξειδίου, πιθανότατα του  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (*L1*) (ή του  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ , το οποίο όμως δεν εμφανίζεται στο διάγραμμα φάσεων που παρουσιάζεται παρακάτω). Στους 850°C η φάση  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  κυριαρχεί στο δείγμα, ενώ στους 950°C εξακολουθεί να υφίσταται αλλά με σχετικά μειωμένη συγκέντρωση καθώς οι κορυφές της έχουν ξεπεραστεί από αυτές του ρουτιλίου.

Εξέταση σε δισκίο με 30% κ.β. αρχική περιεκτικότητα σε ανθρακικό λίθιο πραγματοποιήθηκε μόνο στους 700°C, όπου κυριαρχεί το σύνθετο οξείδιο  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (σημειώνεται με *L4*) με κορυφές που ξεπερνούν αυτές του ανατάση.



**Σχήμα Π-6.33:** Αποτελέσματα XRD για δισκία μείγματος TiO<sub>2</sub> με 1% (πάνω) και 10% (κάτω) κ.β. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία. Σημειώνονται με A οι κορυφές του ανατάση, με R του ρουτιλίου, με LC του ζαμπουελίτη και με L1 του σύνθετου οξειδίου Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.





**Σχήμα Π-6.34:** Αποτελέσματα XRD για μείγματα TiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> σε διάφορες αναλογίες, μετά την κατεργασία σε θερμοκρασία 1100°C (πάνω) και 700°C (κάτω). Σημειώνονται με A οι κορυφές του ανατάση, με R του ρουτιλίου, με L1 του Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, με L2 του Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, με L<sub>2</sub> του Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> και με L4 του Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>.

Επιπλέον των παραπάνω, φαίνεται ότι η ύπαρξη του ανθρακικού λιθίου ακόμη και σε μικρές ποσότητες επιδρά έντονα στη θερμοκρασία μετατροπής του  $\text{TiO}_2$  από ανατάση σε ρουτίλιο. Η μετατροπή φαίνεται να ξεκινά κάτω από τους  $700^\circ\text{C}$  και έχει ήδη ολοκληρωθεί στους  $850^\circ\text{C}$ . Τα ποσοτικά αποτελέσματα με βάση τη μέθοδο Spurr-Myers παρουσιάζονται στον **πίνακα Π-6.4**. Από αυτά προκύπτει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  τόσο νωρίτερα ξεκινά η μετατροπή, αλλά και τόσο περισσότερο αργεί να ολοκληρωθεί.

**Πίνακας Π-6.4:** Το ποσοστό  $W_A$  του  $\text{TiO}_2$  που έχει τη δομή του ανατάση στα δισκία μείγματος  $\text{TiO}_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3$  με διαφορετικές αναλογίες μάζας πριν και μετά τη θερμική κατεργασία τους για διάστημα 3 h.

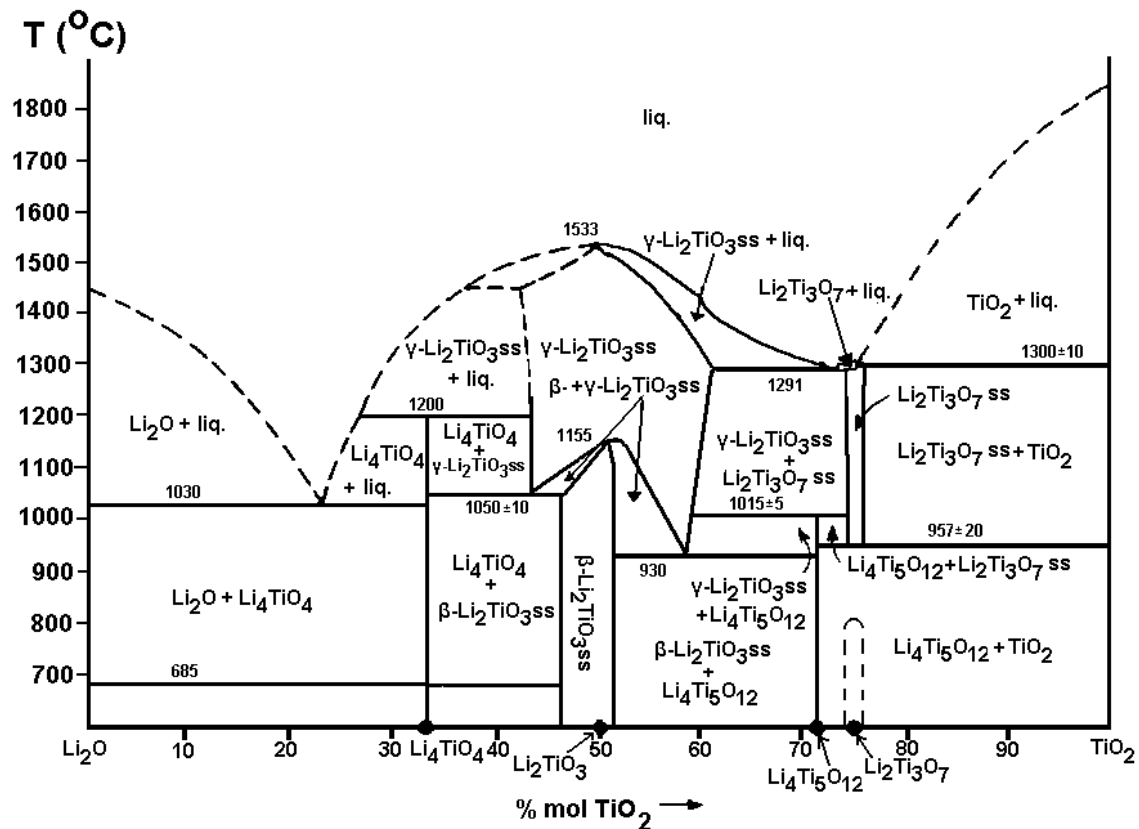
Θερμοκρασία ( $^\circ\text{C}$ )	$W_A$ (%), 1% $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$W_A$ (%), 5% $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$W_A$ (%), 10% $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$W_A$ (%), 30% $\text{Li}_2\text{CO}_3$
(χωρίς κατεργασία)	96,8	-	97,9	-
600	98,2	-	97,9	-
700	94,3	-	82,6	75,8
850	0,4	2,5	3,7	-
950	0,1	1,4	1,2	-
1100	0,6	0,3	-	-
1150	0,4	2,5	-	-

#### Π-6.8.4 Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2$

Για την ερμηνεία των παραπάνω αποτελεσμάτων παρουσιάζεται το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων μεταξύ των στοιχείων Li, Ti και O. Το σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως ψευδο-δυαδικό, με τα απλά οξείδια  $\text{Li}_2\text{O}$  και  $\text{TiO}_2$  στα άκρα του (δεδομένου ότι με τη θέρμανση διασπάται η ανθρακική ρίζα και απομακρύνεται το  $\text{CO}_2$ ). Διάφορες μελέτες του συστήματος αυτού έχουν δείξει ότι εμφανίζονται τέσσερα κύρια σύνθετα οξείδια, με χημικούς τύπους  $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  και  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Η κατανομή των παραπάνω οξειδίων εξαρτάται από την αρχική μοριακή αναλογία  $\text{Li}_2\text{O}:\text{TiO}_2$ . Το διάγραμμα φάσεων, όπως προκύπτει με βάση τη σύνθεση των αποτελεσμάτων διάφορων ερευνητών [233]-[235] φαίνεται στο **σχήμα Π-6.35**.

Σύμφωνα με το διάγραμμα αυτό, για υψηλές μοριακές αναλογίες  $\text{TiO}_2$  (72% έως 100%) και θερμοκρασίες κάτω από τους  $950^\circ\text{C}$  σχηματίζεται κυρίως η ένωση  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  με δομή σπινελίου. [236] Η δομή αυτή περιλαμβάνει ένα μονοσθενές μέταλλο (το Li), ενώ το δεύτερο (το Ti) βρίσκεται σε δύο καταστάσεις οξείδωσης (III και IV). Μπορεί να θεωρηθεί ως μέλος της υποθετικής σειράς  $\text{LiTi(III)}_{4-3s}\text{Ti(IV)}_{2s-1}\text{O}_4$  όπου  $0,50 \leq s \leq 1,33$ . Έχουν προσδιορισθεί διάφορα μέλη αυτής της σειράς, συμπεριλαμβανομένου του υπεραγωγίμου οξειδίου  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  για την τιμή  $s=1$ . [237], [238]. Για τις ίδιες αναλογίες  $\text{TiO}_2$  σε υψηλότερες θερμοκρασίες σχηματίζεται η

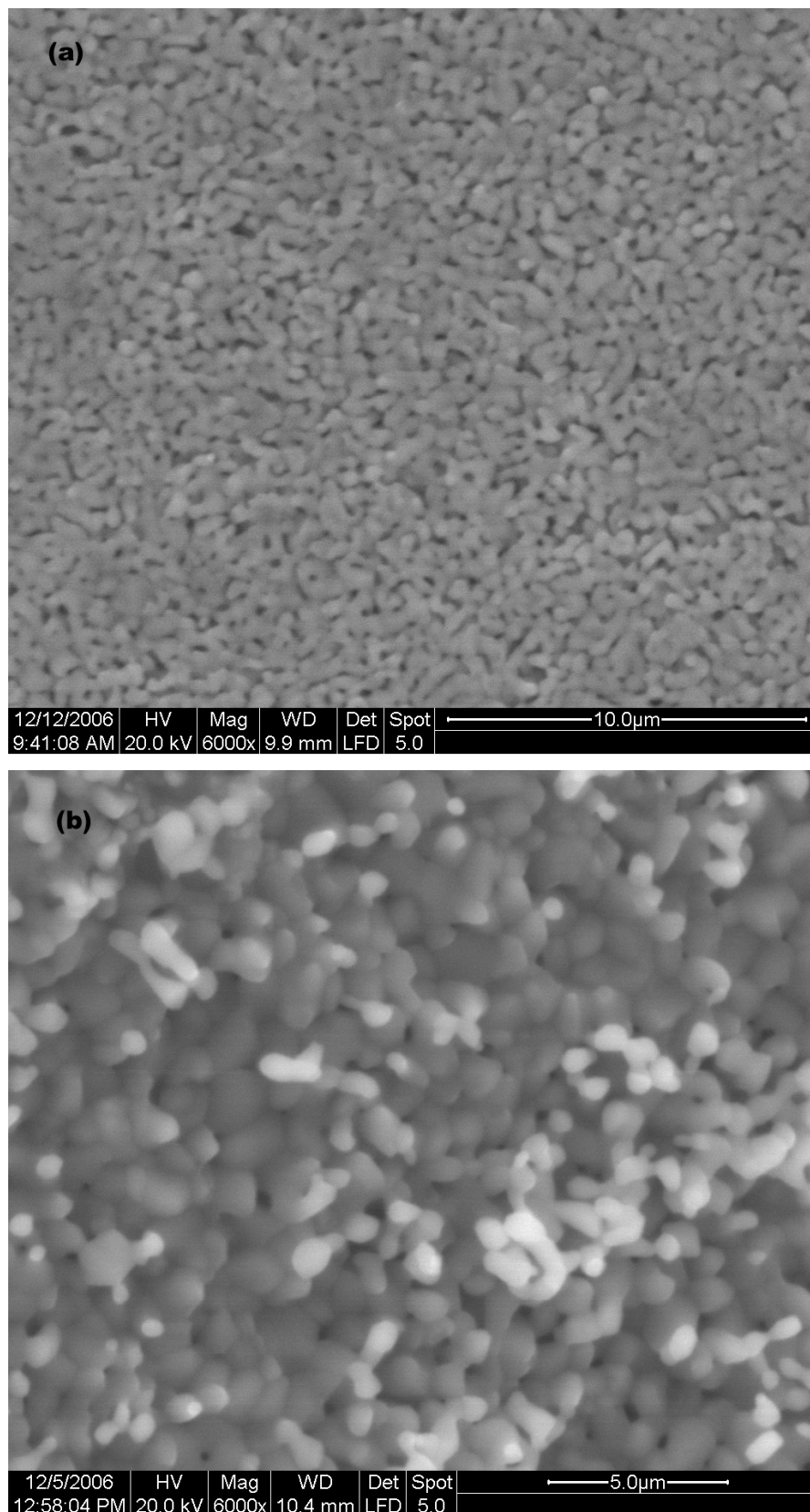
ένωση  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , [233] η οποία έχει τη δομή ραμσδελίτη (ramsdellite) και διασπάται ευτηκτικά στους  $950^\circ\text{C}$  σε ένα μικρό εύρος στερεών διαλυμάτων μεταξύ 74 και 75% mol  $\text{TiO}_2$ . [234]



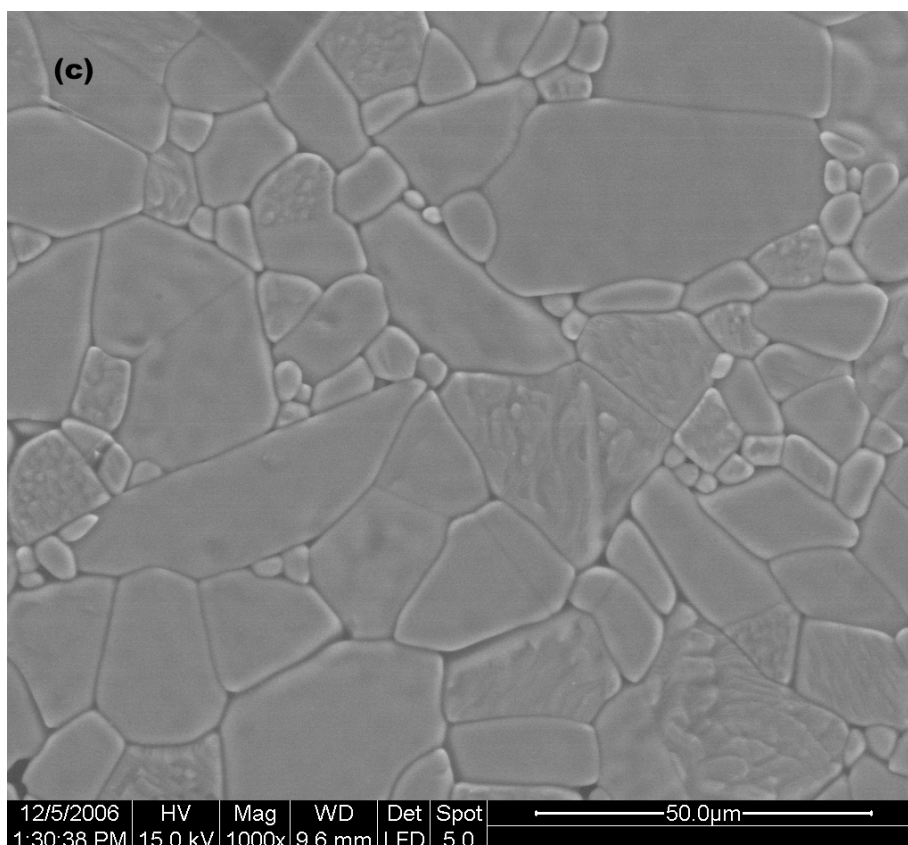
Σχήμα II-6.35: Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του συστήματος  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ .

Τα περισσότερα δείγματα που μελετήθηκαν (1%, 5% και 10% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , που αντιστοιχούν σε 1,08%, 5,38% και 10,72% mol) ανήκουν σε αυτή την περιοχή, γεγονός που εξηγεί την παρουσία του  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  σε θερμοκρασίες κάτω των  $950^\circ\text{C}$ . Στους  $950^\circ\text{C}$  παρατηρείται μια μεταβατική κατάσταση, όπου μειώνεται η συγκέντρωση του  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  χωρίς να αντικαθίσταται εμφανώς από κάτι άλλο, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες διακρίνονται δύο περιπτώσεις: στο δείγμα με 5% κ.β. επιβεβαιώνεται η παρουσία του  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  σύμφωνα και με το διάγραμμα, ενώ σε αυτό με 1% εμφανίζεται η ένωση  $\text{Li}_2\text{O}_2$  που δεν προβλέπεται από αυτό. Επίσης η παρουσία του  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  στο δείγμα με αρχική περιεκτικότητα 30% κ.β. ή 31,66% mol  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  στους  $700^\circ\text{C}$  επιβεβαιώνεται από το διάγραμμα.

### Π-6.8.5 Απεικόνιση με SEM



**Σχήμα Π-6.36:** Δισκία μείγματος  $\text{TiO}_2$  με 1% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  μετά την κατεργασία στους  $850^\circ\text{C}$  (πάνω) και τους  $950^\circ\text{C}$  (κάτω). Διακρίνεται η διαφορά μεγέθους των κόκκων.



**Σχήμα Π-6.37:** Δισκίο μείγματος  $\text{TiO}_2$  με 1% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  μετά την κατεργασία στους  $1100^\circ\text{C}$ . Η μεγέθυνση είναι μικρότερη από του **σχήματος Π-6.36** λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους κόκκων.

Τα δισκία με 1%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  που είχαν υποστεί κατεργασία στους  $850^\circ\text{C}$ ,  $950^\circ\text{C}$  και  $1100^\circ\text{C}$  φωτογραφήθηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Οι μικρογραφίες της επιφάνειας για τις πρώτες δύο θερμοκρασίες φαίνονται στο **σχήμα Π-6.36**. Από αυτές προκύπτει ότι το μέγεθος των κόκκων μεγαλώνει με την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας. Στους  $850^\circ\text{C}$  οι κόκκοι είναι επιμήκεις με σχήμα ωσειδές (οβάλ) και τυπικές διαστάσεις  $0,5 \mu\text{m} \times 1,0 \mu\text{m}$  (**α**). Στους  $950^\circ\text{C}$  το σχήμα των κόκκων πλησιάζει περισσότερο σε κυκλικό και οι διαστάσεις τους φτάνουν τα  $2,0 \mu\text{m}$  (**β**). Αξίζει να σημειωθεί ότι για την επίτευξη αυτού του μεγέθους κόκκων σε δισκία καθαρού  $\text{TiO}_2$  η απαιτούμενη θερμοκρασία είναι της τάξης των  $1180^\circ\text{C}$ . Για την ανώτερη θερμοκρασία των  $1100^\circ\text{C}$  η μορφολογία της επιφάνειας αλλάζει εντελώς, όπως φαίνεται στο **σχήμα Π-6.37**. Εδώ το μέγεθος των κόκκων αυξάνει ιδιαίτερα, φτάνοντας μέχρι και τα  $50 \mu\text{m}$  και η όλη εικόνα του υλικού υποδεικνύει το σχηματισμό κεραμικού.

Η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS) που πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονα με την απεικόνιση SEM δεν έδωσε αξιόλογα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, κατέδειξε μόνο την ύπαρξη τιτανίου και οξυγόνου, καθώς το λίθιο είναι εξαιρετικά ελαφρύ

στοιχείο για να είναι ανιχνεύσιμο με αυτή τη μέθοδο. Άλλωστε, η ατομική σύσταση των δειγμάτων ήταν εκ των προτέρων γνωστή.

## II-6.9 Θερμική κατεργασία δισκίων τιτανίας–σαμαρίας–ανθρακικού λιθίου

Τα δισκία που αποτελούνται από μείγματα των τριών συστατικών  $TiO_2 - Sm_2O_3 - Li_2CO_3$  θερμάνθηκαν για 3 h σε διάφορες θερμοκρασίες στο διάστημα  $600-1000^\circ C$ . Υπενθυμίζεται ότι η μάζα των δισκίων ήταν 0,7 g και σχηματίστηκαν υπό πίεση ελαίου 80 bar για 20 min.

### II-6.9.1 Οπτικές παρατηρήσεις

Η μορφή των δισκίων μετά τη θερμική κατεργασία εξαρτάται κυρίως από το ποσοστό του  $Li_2CO_3$  που περιέχεται στο αρχικό μείγμα. Αυτό είναι σε συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα, καθώς η τιτανία και η σαμαρία αντέχουν σε κατεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι το ανθρακικό λίθιο. Έτσι, τα δισκία με μικρή ποσότητα  $Li_2CO_3$  (έως 5% κ.β.) μπορούν να υποστούν κατεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ όταν η ποσότητα μεγαλώνει προκύπτουν πόροι λόγω της τήξης του ανθρακικού λιθίου όπως περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο.

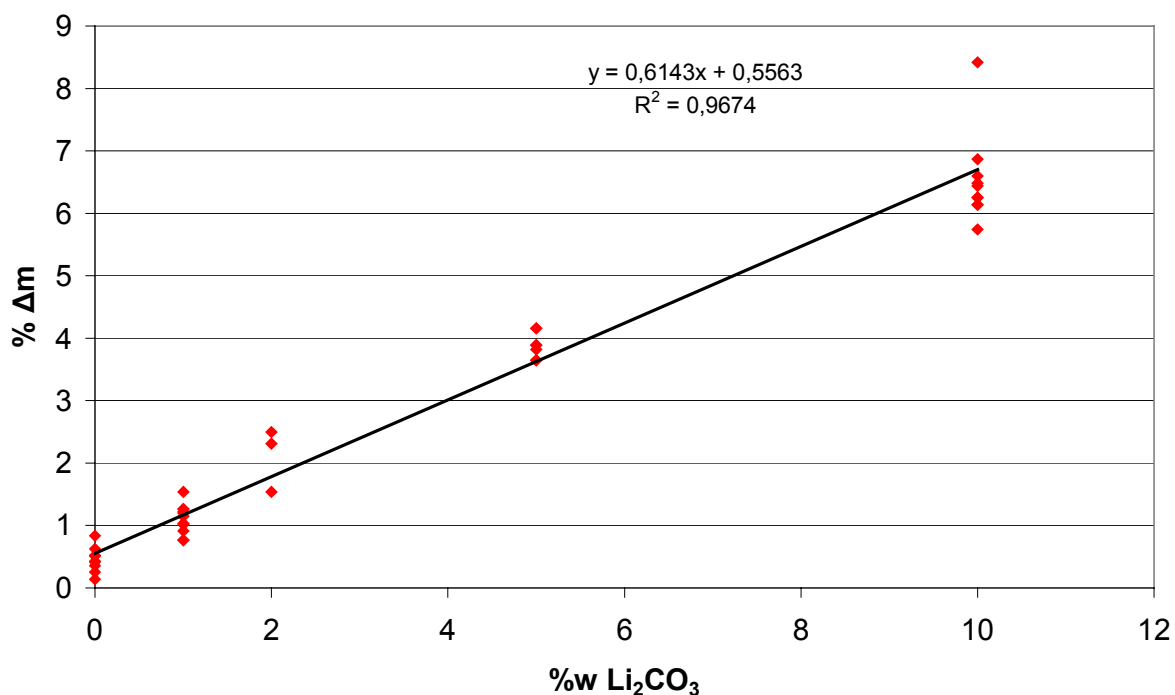
Η μείωση της διαμέτρου των δισκίων φαίνεται στον **πίνακα II-6.5**. Από αυτόν προκύπτει ότι η μέγιστη μείωση είναι 2 mm (12,5%) στους  $950^\circ C$  για τα δισκία με πολύ μικρές ποσότητες προσμείξεων. Αντίθετα, δεν παρατηρείται μείωση σε δισκία με μεγάλες ποσότητες  $Sm_2O_3$  και  $Li_2CO_3$ , όπου όμως οι θερμοκρασίες κατεργασίας ήταν μικρότερες.

**Πίνακας II-6.5:** Μείωση διαμέτρου δισκίων για τα δισκία μείγματος  $TiO_2-Sm_2O_3-Li_2CO_3$ .

% κ.β.			Μέγιστη θερμοκρασία κατεργασίας ( $^\circ C$ )	Μέγιστη μείωση διαμέτρου (mm)	Μέγιστη μείωση διαμέτρου (%)
$TiO_2$	$Sm_2O_3$	$Li_2CO_3$			
98	1	1	950	2	12,5
96	2	2	950	2	12,5
85	10	5	1000	1,5	9,4
85	5	10	850	0,5	3,1
70	20	10	850	0	0
70	10	20	700	0	0
50	20	30	850	0	0

### Π-6.9.2 Μεταβολή μάζας

Τα δισκία ζυγίστηκαν πριν και μετά την κατεργασία τους για να διερευνηθεί ποσοτικά η συμπεριφορά του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  σε υψηλές θερμοκρασίες ( $700^\circ\text{C}$  και άνω). Το **σχήμα Π-6.38** παρουσιάζει την % απώλεια μάζας (% $\Delta\text{m}$ ) των δισκίων σε συνάρτηση με την κ.β. περιεκτικότητά τους σε  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (μέχρι την τιμή 10%).

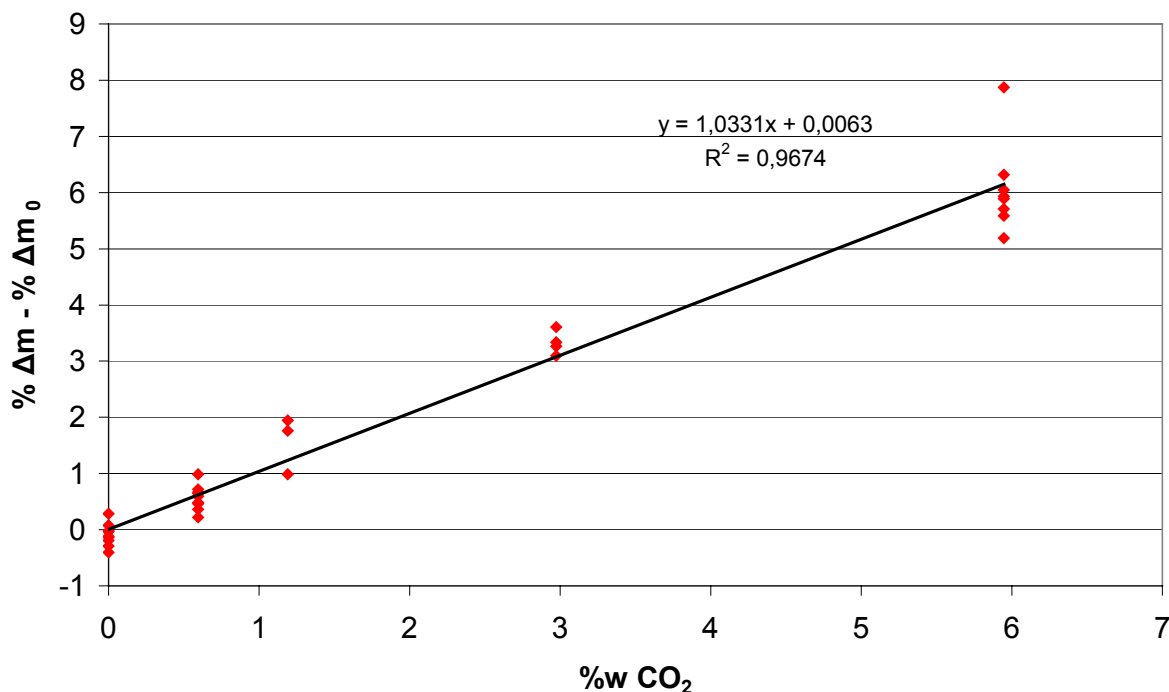


**Σχήμα Π-6.38:** Απώλεια μάζας % των δισκίων  $\text{TiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  μετά τη θέρμανση συναρτήσει της % κ.β. περιεκτικότητάς τους σε  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Από το σχήμα υποδεικνύεται η ύπαρξη γραμμικής εξάρτησης, όμως παρατηρείται μείωση μάζας (μέση τιμή % $\Delta\text{m}_0 = 0,55$ ) ακόμη και στα δισκία με μηδενική αρχική συγκέντρωση ανθρακικού λιθίου (πρόκειται για δισκία καθαρού  $\text{TiO}_2$  και μειγμάτων  $\text{TiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ). Η μείωση αυτή πιθανότατα οφείλεται σε τυχαίους παράγοντες (κυρίως αποκόλληση περιφερειακών κόκκων από τα δισκία κατά το χειρισμό και τις μετακινήσεις τους) και μπορεί να θεωρηθεί περίπου σταθερή για όλα τα δισκία. Επομένως στο επόμενο **σχήμα Π-6.39** παρουσιάζεται η πρόσθετη μείωση μάζας (% $\Delta\text{m} - \% \Delta\text{m}_0$ ) των δισκίων. Ο οριζόντιος άξονας εδώ δείχνει την αναλογία μάζας του διοξειδίου του άνθρακα (%w  $\text{CO}_2$ ) που περιέχεται στο αρχικό μείγμα με τη μορφή του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Τότε η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων δίνει την εξάρτηση:

$$(\% \Delta\text{m} - \% \Delta\text{m}_0) = 1,033 \cdot (\% \text{w } \text{CO}_2) + 0,006$$

Η παραπάνω σχέση είναι πολύ ισχυρή ένδειξη ότι η πρόσθετη μείωση της μάζας των δισκίων αυτών οφείλεται στη διάσπαση του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  και την εκπομπή  $\text{CO}_2$  κατά τη θέρμανση.



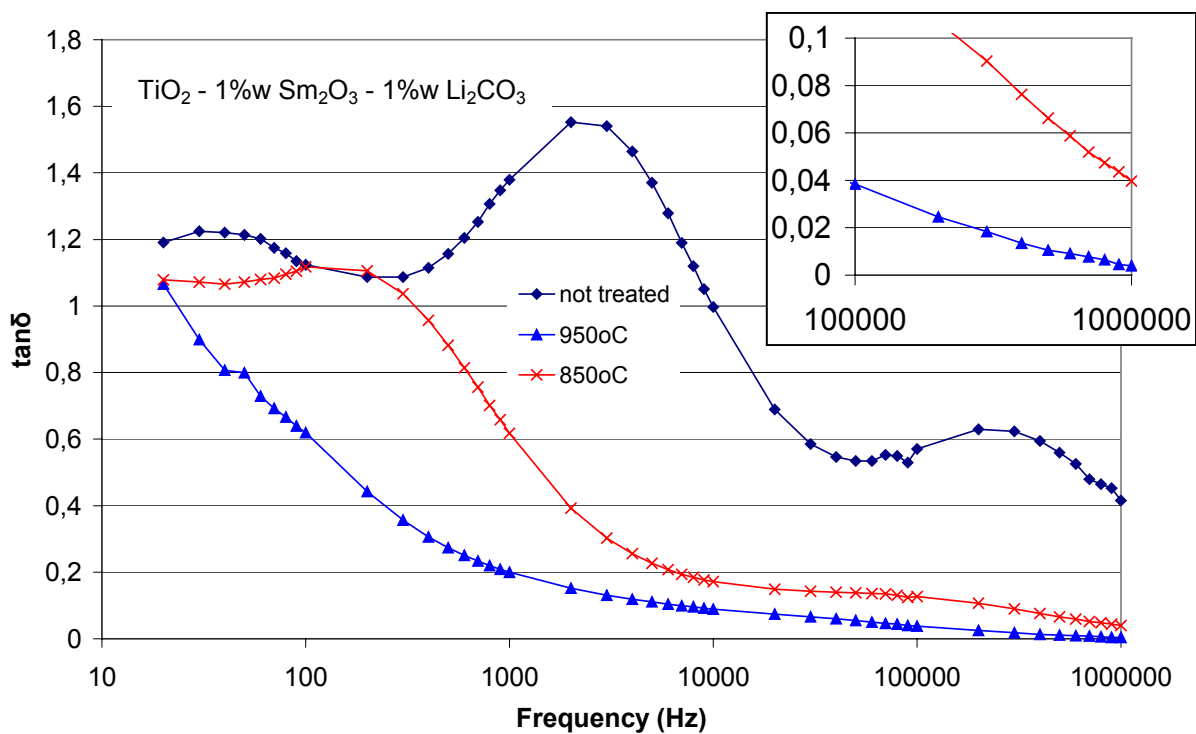
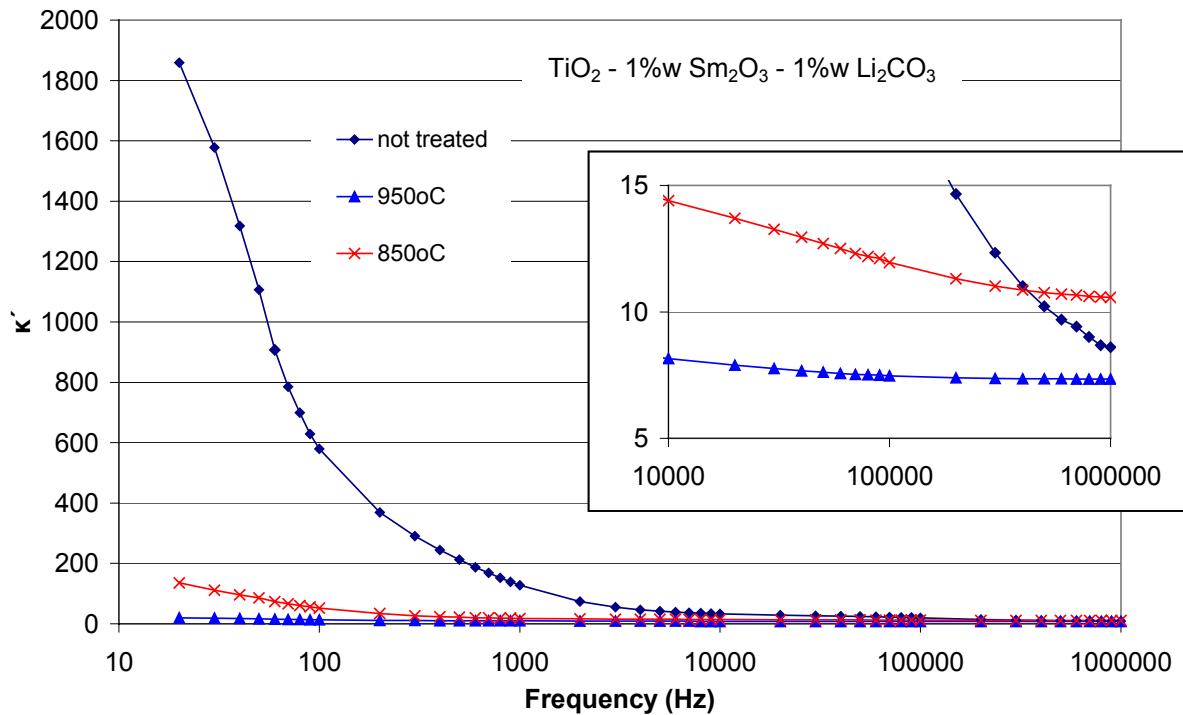
**Σχήμα II-6.39:** Επιπρόσθετη απώλεια μάζας % των δισκίων που περιέχουν Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> συναρτήσει της αρχικής κ.β. περιεκτικότητάς τους σε CO<sub>2</sub>.

#### II-6.9.3 Αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων

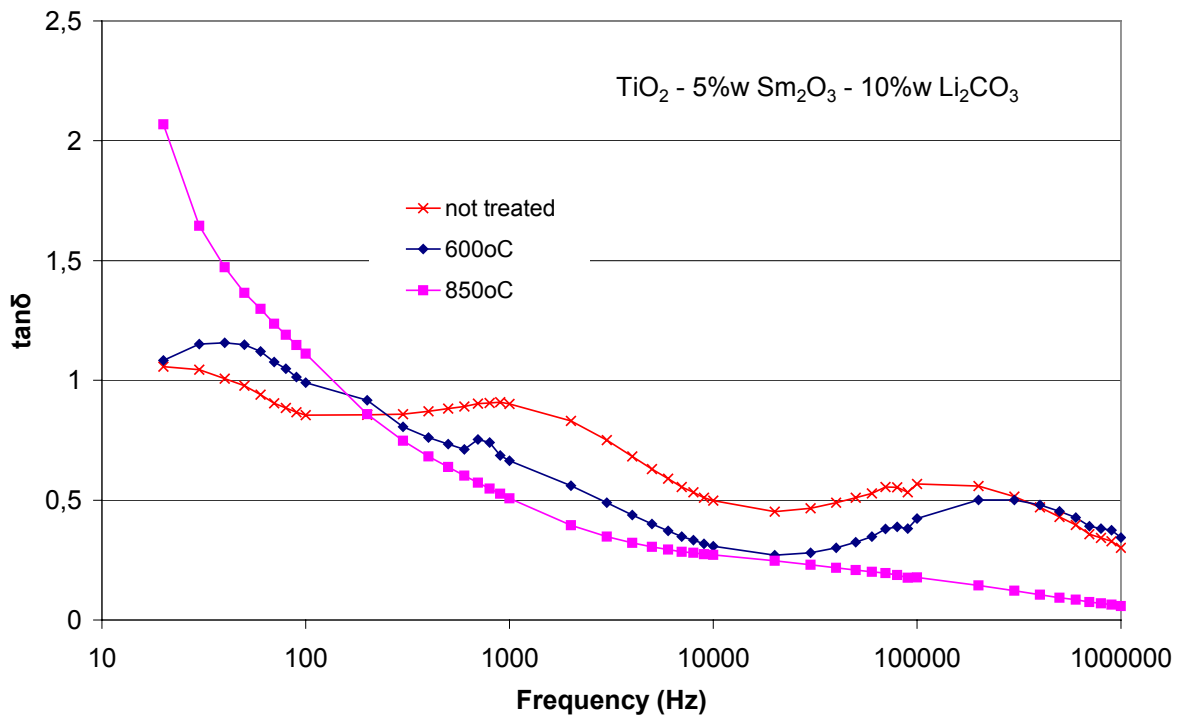
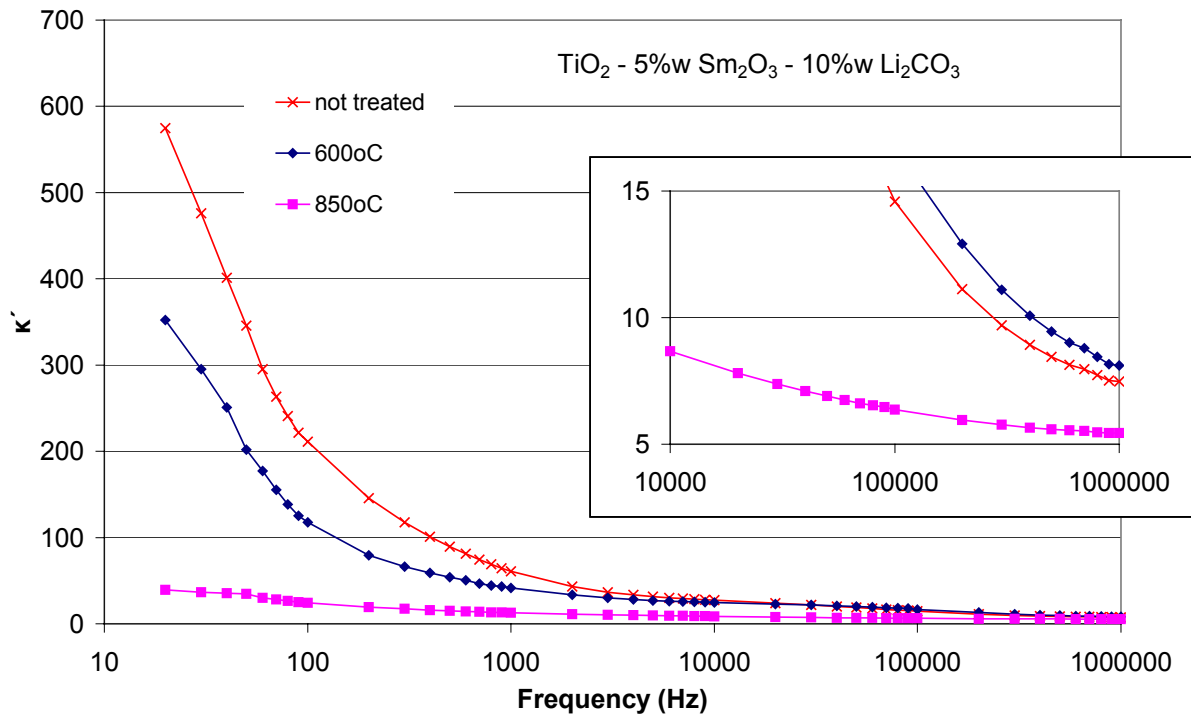
Τα διηλεκτρικά μεγέθη των δισκίων μετά τη θερμική κατεργασία δείχνουν τη γνωστή από όλα τα δείγματα μείωση της χαλάρωσης στις χαμηλές συχνότητες. Παρατηρείται επίσης σημαντική μείωση της επαπτομένης απωλειών λόγω της εξάλειψης των συντονισμών.

Στις υψηλές συχνότητες (1 MHz) η μόνη περίπτωση που παρατηρείται αξιόλογη αύξηση της τιμής του κ' είναι σε δισκίο με 1% κ.β. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 1% κ.β. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στους 850°C. Η αύξηση είναι σχετικά μικρή (10,6 έναντι 8,8 πριν την κατεργασία) ενώ η tanδ πέφτει κατά 10 φορές (0,04 έναντι 0,4). Από την άλλη, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ή μεγαλύτερες αναλογίες Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, η τήξη του οδηγεί στη δημιουργία πόρων στο εσωτερικό του δείγματος και επακόλουθη μείωση της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του συστήματος.

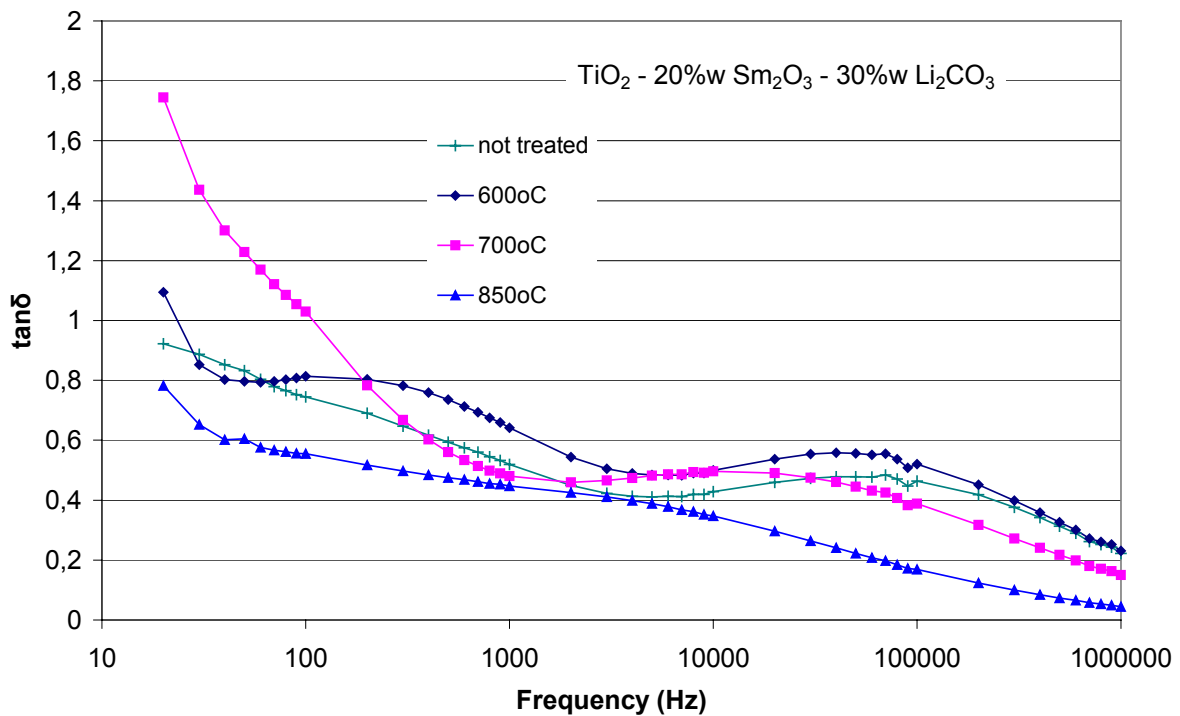
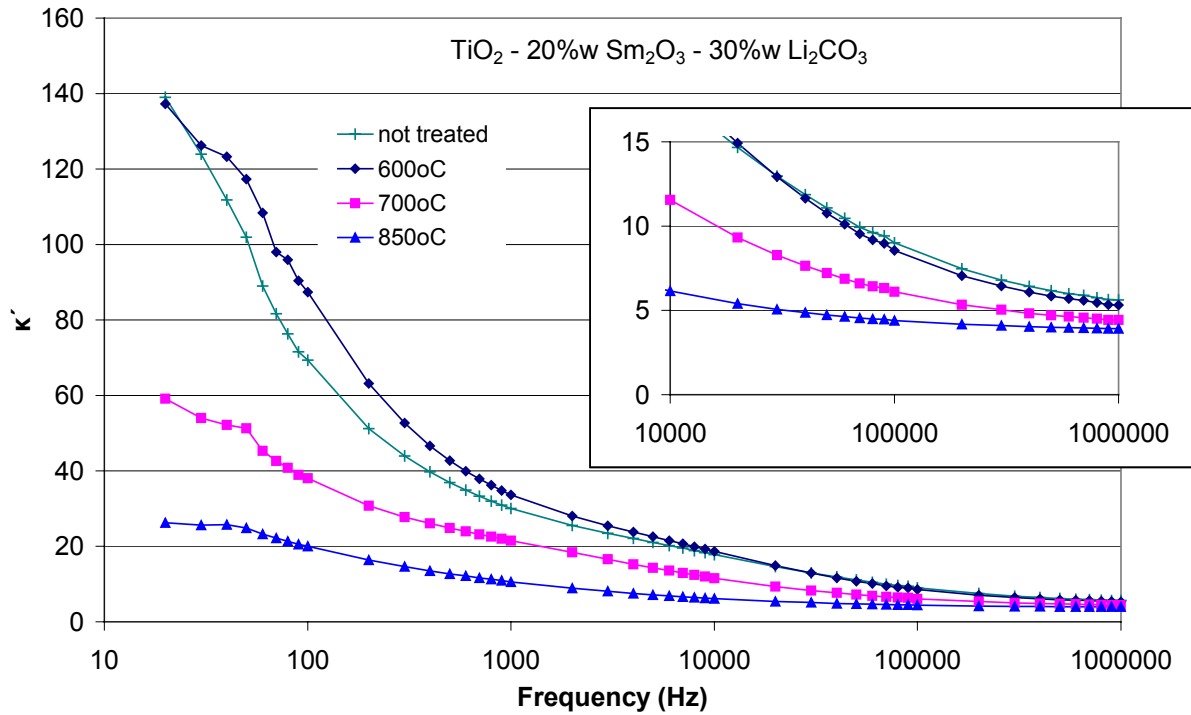




**Σχήμα Π-6.40:** Η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  (πάνω) και η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  (κάτω) για δισκία μείγματος TiO<sub>2</sub> με 1%κ.β. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 1% κ.β. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.



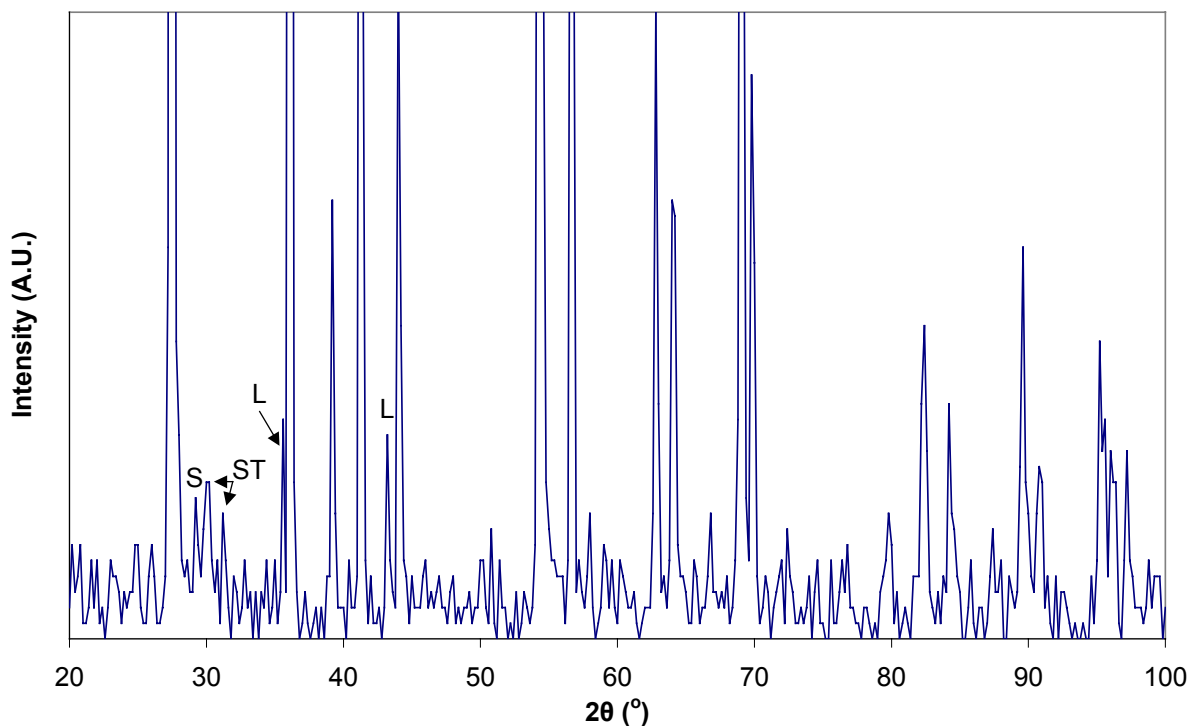
**Σχήμα Π-6.41:** Η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  (πάνω) και η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  (κάτω) για δισκία μείγματος  $\text{TiO}_2$  με 5%κ.β.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  και 10% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.



**Σχήμα Π-6.42:** Η σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  (πάνω) και η εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$  (κάτω) για δισκία μείγματος  $\text{TiO}_2$  με 20%κ.β.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  και 30% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

#### Π-6.9.4 Αποτελέσματα XRD

Εξέταση XRD πραγματοποιήθηκε σε δισκίο με 1% κ.β.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  και 1% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  μετά από κατεργασία στους  $850^\circ\text{C}$ . Κυριαρχούν οι κορυφές του  $\text{TiO}_2$  και μάλιστα σχεδόν αποκλειστικά με τη μορφή του ρουτίλιου. Υπάρχουν επίσης μικρές κορυφές του  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  καθώς και των σύνθετων οξειδίων  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  και  $\text{Sm}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .



**Σχήμα Π-6.43:** Αποτελέσματα XRD δισκίου μείγματος  $\text{TiO}_2$  1% κ.β.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  και 1% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  μετά από κατεργασία στους  $850^\circ\text{C}$ . Σημειώνονται με L οι κορυφές του  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , με S του  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  και με ST του  $\text{Sm}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Όλες οι υπόλοιπες μεγάλου ύψους κορυφές ανήκουν στο ρουτίλιο.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι παρατηρούνται αντιδράσεις προς το σχηματισμό σύνθετων οξειδίων. Η περιορισμένη έκταση των αντιδράσεων οφείλεται στις μικρές αρχικές ποσότητες των προσμείξεων στο μείγμα. Πάντως, οι ποσότητες αυτές είναι επαρκείς για την πλήρη μετατροπή του ανατάση σε ρουτίλιο στη χαμηλή σχετικά θερμοκρασία των  $850^\circ\text{C}$ .

## Π-6.10 Σύνοψη αποτελεσμάτων θερμικής κατεργασίας

Η θερμική κατεργασία οδηγεί σε σημαντικές μεταβολές στη μορφή, τη δομή και τη διηλεκτρική συμπεριφορά των δισκίων. Οι μεταβολές αυτές μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα:

### Π-6.10.1 Χημικές μεταβολές

- Τα ανθρακικά άλατα ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) διασπώνται με τη θέρμανση στο αντίστοιχο οξείδιο ( $\text{CaO}$  ή  $\text{Li}_2\text{O}$ ) εκπέμποντας  $\text{CO}_2$ . Στη συνέχεια, εφόσον βρίσκονται σε μείγμα με  $\text{TiO}_2$  αντιδρούν με αυτό σχηματίζοντας σύνθετα οξείδια. Εντονότερη αντίδραση πραγματοποιείται για το  $\text{CaCO}_3$ , οπότε σχηματίζεται  $\text{CaTiO}_3$  (περοβσκίτης) σε μεγάλη συγκέντρωση. Το  $\text{Li}$ , ανάλογα με τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία, μπορεί να σχηματίσει  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  ή και  $\text{Li}_2\text{O}_2$ .
- Το  $\text{CaO}$  εφόσον εκτεθεί στον αέρα αντιδρά αυθόρμητα με την υγρασία σχηματίζοντας  $\text{Ca(OH)}_2$ , με αποτέλεσμα τη διόγκωση και επακόλουθη καταστροφή του δισκίου.
- Το  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  επίσης αντιδρά με το  $\text{TiO}_2$  σχηματίζοντας σύνθετα οξείδια ( $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ή  $\text{Sm}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ). Αντίθετα, δεν παρατηρήθηκε αντίδραση μεταξύ των  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  και  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  όταν αυτά συναποτελούν προσμείξεις στο  $\text{TiO}_2$ .
- Το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζεται χημικά σταθερό, αφού δεν αντιδρά με το  $\text{TiO}_2$  στο μελετώμενο εύρος θερμοκρασιών.

### Π-6.10.2 Μεταβολές κρυσταλλικής δομής

Σε κάθε περίπτωση η θερμική κατεργασία προκαλεί τη μετάβασή του  $\text{TiO}_2$  από τη δομή του ανατάση σε αυτή του ρουτιλίου. Το ποσοστό της μετάβασης αυτής για δείγματα καθαρού  $\text{TiO}_2$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χρόνο κατεργασίας. Η προσθήκη των περισσότερων από τις υπόλοιπες ενώσεις που μελετήθηκαν ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  και  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) μειώνει τη θερμοκρασία που απαιτείται για τη μετατροπή. Η μείωση αυτή είναι μεγαλύτερη με την παρουσία  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , ακόμη και στη χαμηλή αναλογία του 1% κ.β.

Το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  μετατρέπεται από την αρχική δ δομή του στη δομή του κορουνδίου. Η μεταβολή αυτή οδηγεί σε υλικό μεγαλύτερης καθαρότητας, καθώς το κρυσταλλικό πλέγμα του κορουνδίου είναι απαλλαγμένο από μόρια νερού και προσμείξεις άλλων ατόμων.

### Π-6.10.3 Μεταβολές διηλεκτρικών μεγεθών

Η θερμική κατεργασία γενικά μειώνει τη διηλεκτρική χαλάρωση στις χαμηλές συχνότητες, όπως φαίνεται από τη δραστική μείωση των τιμών του  $\kappa'$ . Η μείωση αυτή οφείλεται στο φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης, δηλαδή της συγχώνευσης των κόκκων μεταξύ τους προς τη δημιουργία μεγαλύτερων. Επομένως μειώνονται σημαντικά οι διεπιφάνειες στο εσωτερικό των δισκίων, που θεωρούνται υπεύθυνες τη χαλάρωση αυτού του τύπου, ενώ ταυτόχρονα αποτελούν κέντρα απορρόφησης και συγκράτησης πολικών μορίων νερού (υγρασίας).

Στις υψηλές συχνότητες, οι τιμές του  $\kappa'$  συνήθως μένουν σταθερές ή μειώνονται ελαφρά. Υπάρχουν όμως μερικοί συνδυασμοί μείγματος και θερμοκρασίας όπου το  $\kappa'$  αυξάνει. Συνήθως στις περιπτώσεις αυτές έχει πραγματοποιηθεί χημική αντίδραση στερεάς κατάστασης μεταξύ των δύο υλικών και έχει σχηματιστεί κάποιο σύνθετο οξείδιο, με χαρακτηριστικότερη περίπτωση αυτή του περοβσκίτη ( $\text{CaTiO}_3$ ).

Η εφαπτομένη απωλειών γενικά μειώνεται μετά τη θέρμανση. Στις μεσαίες συχνότητες η μείωση συνδέεται με την ξήρανση του δείγματος, που οδηγεί στην εξάλειψη του συντονισμού της υγρασίας. Στις υψηλές συχνότητες η μείωση του αντίστοιχου συντονισμού οφείλεται πιθανόν στη μετατροπή του ανατάση σε ρουτίλιο.

Στον **πίνακα Π-6.5** παρουσιάζονται συνοπτικά τα μετρούμενα διηλεκτρικά μεγέθη (σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\kappa'$  και εφαπτομένη απωλειών  $\tan\delta$ ) για τα διάφορα υλικά και μείγματα στη μέγιστη συχνότητα του 1 MHz. Με έντονα γράμματα σημειώνονται οι περιπτώσεις αύξησης του  $\kappa'$  μετά τη θερμική κατεργασία.

Η μέγιστη τιμή του  $\kappa'$  που επιτυγχάνεται είναι της τάξης του 15,5 (μείγμα  $\text{TiO}_2$  με 1% κ.β.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 850°C), με μεγάλη όμως τιμή για την  $\tan\delta$  (0,55). Αντίθετα, για  $\text{TiO}_2$  - 1% κ.β.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  στους 950°C η  $\kappa'$  έχει σχεδόν εξίσου μεγάλη τιμή (14,8) και η  $\tan\delta$  έχει την εξαιρετικά χαμηλή τιμή 0,008.

Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα αποτελεί το καλύτερο πειραματικό αποτέλεσμα που επιτεύχθηκε. Αντιστοιχεί μάλιστα στη μέγιστη αύξηση του  $\kappa'$  (κατά 6,1) σε σχέση με την τιμή του πριν την κατεργασία, ακολουθούμενο από το μείγμα  $\text{TiO}_2$  - 30%  $\text{CaCO}_3$  στους 1100°C όπου η αντίστοιχη αύξηση είναι 4,9 (το μείγμα αυτό παρουσιάζει επίσης πολύ χαμηλή  $\tan\delta$ , 0,016).

Πίνακας Π-6.5: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων στη συχνότητα 1 MHz πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Υλικό	χωρίς κατεργασία		500°C		600°C		700°C		850°C		900°C		950°C		1000°C		1050°C		1100°C		1150°C	
	κ'	tanδ	κ'	tanδ	κ'	tanδ	κ'	tanδ	κ'	tanδ	κ'	tanδ	κ'	tanδ	κ'	tanδ	κ'	tanδ	κ'	tanδ	κ'	tanδ
TiO <sub>2</sub>	10,18	0,593							9,74	0,383			11,17	0,279	5,66	0,070	5,77	0,0174	5,23	0,012		
TiO <sub>2</sub> -CaCO <sub>3</sub>																						
50:50	<b>5,68</b>	<b>0,144</b>					5,57	0,137											<b>8,66</b>	<b>0,032</b>		
70:30	<b>6,83</b>	<b>0,259</b>					7,31	0,289											<b>11,68</b>	<b>0,016</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																						
50%np (2h)	8,51	0,570																	3,11	0,039	2,62	0,028
50%np (3h)	8,51	0,570	3,42	0,018			3,62	0,032			3,70	0,038							2,74	0,030	2,73	0,125
100%np (3h)	20,83	0,360					3,78	0,020													3,09	0,015
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>																						
50:50	5,36	0,154									4,56	0,041							2,69	0,013		
TiO <sub>2</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																						
99:1	<b>11,03</b>	<b>0,586</b>							<b>15,50</b>	<b>0,550</b>			9,80	0,08								
98:2	<b>11,61</b>	<b>0,621</b>							<b>14,99</b>	<b>0,481</b>					6,41	0,042						
95:5	9,21	0,476							9,69	0,364			4,5	0,019								
90:10	<b>8,70</b>	<b>0,420</b>			7,29	0,237	8,32	0,348	<b>11,14</b>	<b>0,396</b>			5,76	0,039								
70:30	<b>7,45</b>	<b>0,310</b>			7,53	0,323	7,27	0,281	<b>9,72</b>	<b>0,329</b>			6,24	0,040								
50:50	<b>6,33</b>	<b>0,229</b>			6,04	0,172			<b>7,45</b>	<b>0,253</b>												
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,59	0,005			3,73	<0,001																
TiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>																						
99:1	<b>8,67</b>	<b>0,413</b>			8,76	0,280	8,77	0,167	8,48	0,028			<b>14,78</b>	<b>0,008</b>								
95:5	<b>8,54</b>	<b>0,424</b>							<b>11,83</b>	<b>0,057</b>			7,69	0,007							6,26	0,003
90:10	<b>7,31</b>	<b>0,243</b>			8,18	0,316	5,86	0,117	<b>8,36</b>	<b>0,066</b>												
70:30	6,30	0,208			6,16	0,293	5,25	0,154														
50:50	5,18	0,123			4,38	0,151																
TiO <sub>2</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>																						
98:1:1	<b>8,61</b>	<b>0,415</b>							<b>10,57</b>	<b>0,040</b>			7,33	0,004								
96:2:2	8,70	0,431											4,78	0,002								
85:10:5	<b>7,73</b>	<b>0,335</b>			<b>8,25</b>	<b>0,329</b>									3,88	0,021						
85:5:10	<b>7,48</b>	<b>0,302</b>			<b>8,11</b>	<b>0,344</b>			5,44	0,058												
70:20:10	6,91	0,270							5,10	0,064												
70:10:20	6,52	0,260					5,40	0,159														
50:20:30	5,61	0,222			5,33	0,231	4,43	0,149	3,93	0,044												

#### Π-6.10.4 Η τεχνολογική σημασία της αύξησης του κ'

Η αύξηση των τιμών του κ' στις υψηλές συχνότητες μετά τη θερμική κατεργασία αποτελεί ιδιαίτερα ενδιαφέρον και ενθαρρυντικό αποτέλεσμα, ιδιαίτερα μάλιστα όταν συνοδεύεται από ταυτόχρονη μείωση της  $\tan\delta$ . Είναι γενικά επιθυμητή η κατασκευή υλικών με αυξημένη σχετική διηλεκτρική σταθερά, διατηρώντας παράλληλα τις απώλειες σε χαμηλά επίπεδα. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται ως high-κ, low-loss και έχουν τουλάχιστον δύο διαφορετικά πεδία εφαρμογής:

Στο πεδίο των τηλεπικοινωνιών, χρησιμοποιούνται σε διατάξεις συντονισμού (resonators) και για την κατασκευή επίπεδων στοιχειοκεραιών υψηλού κέρδους, επειδή παρέχουν ισχυρή ηλεκτρομαγνητική σύζευξη μεταξύ του ηλεκτροδίου μικροταινίας (microstrip patch) και του γειωμένου υποστρώματος. [230], [231]

Στο πεδίο της μικροηλεκτρονικής, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή διατάξεων αυξημένης χωρητικότητας. Η χωρητικότητα επηρεάζει τόσο την αποθήκευση και κατανάλωση ενέργειας, όσο και την ταχύτητα απόκρισης (σταθερά χρόνου) των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Ιδιαίτερη τεχνολογική πρόκληση αποτελεί ο προσδιορισμός των κατάλληλων διηλεκτρικών υλικών για την κατασκευή της πύλης (gate) ενός τρανζίστορ MOS, σε αντικατάσταση του διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Η διαρκής μείωση του πάχους της πύλης που οδηγεί σε αύξηση της χωρητικότητας στην τεχνολογία του  $\text{SiO}_2$  έχει φτάσει στα όριά της, καθώς τα ανεπιθύμητα ρεύματα διαρροής εμποδίζουν τη μείωση του πάχους κάτω από τα 2 nm. Ένα υλικό υψηλού κ' επιτυγχάνει την επιθυμητή χωρητικότητα, διατηρώντας μια ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή του πάχους. Μπορεί επομένως να αυξηθεί η πυκνότητα ολοκλήρωσης και έτσι να συνεχιστεί η μείωση μεγέθους και αύξηση της ταχύτητας των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, που αποτελεί διαρκή στόχο της τεχνολογικής εξέλιξης και χαρακτηρίζεται ως νόμος του Moore. [228], [229], [184], [185], [188], [189], [142], [195]



# **Προοπτικές της έρευνας**



Οι ιδέες, τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που παρουσιάστηκαν σε αυτή την εργασία μπορούν να εμπλουτιστούν με νέες μετρήσεις και να επεκταθούν με διάφορους τρόπους. Στην ενότητα αυτή γίνεται μια απόπειρα να καταγραφούν οι δυνατές κατευθύνσεις για τη συνέχιση της έρευνας. Βεβαίως πρέπει να σημειωθεί ότι πρόκειται για δυναμική διαδικασία, στην οποία τα ενδιάμεσα αποτελέσματα παρέχουν νέα δεδομένα, που συχνά μεταβάλλουν τον αρχικό προγραμματισμό του ερευνητή. Η διαθεσιμότητα επίσης νεότερου εργαστηριακού εξοπλισμού είναι άλλος ένας παράγοντας που μπορεί να οδηγήσει σε νέους δρόμους την έρευνα.

### Προοπτικές για τη μελέτη των αερίων διηλεκτρικών

Σχετικά με τα φαινόμενα που μελετώνται στο πρώτο μέρος της εργασίας, η αλληλεπίδραση του αερίου εξαφθοριούχου θείου με μέταλλα μπορεί να διερευνηθεί περαιτέρω, ώστε να προσδιορισθούν οι ακριβείς συνθήκες υπό τις οποίες ξεκινά και συνεχίζεται.

Επιπλέον, η μελέτη είναι δυνατό να επεκταθεί προς δύο κατευθύνσεις. Πρώτον, μπορεί να εξεταστεί η επίδραση παραγόντων όπως η διάρκεια της θέρμανσης, η δημιουργία επαναλαμβανόμενων κύκλων θέρμανσης/ψύξης, ή η μεταβολή στην πίεση του αερίου, στα φαινόμενα που έχουν ήδη παρατηρηθεί. Δεύτερον, στα μέταλλα και κράματα που έχουν ήδη μελετηθεί μπορούν να προστεθούν και άλλα, τα οποία χρησιμοποιούνται ή είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν στις βιομηχανικές και άλλες εφαρμογές.

Ένα παράδειγμα είναι τα κράματα χαλκού-βολφραμίου, τα οποία χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό στις εγκαταστάσεις GIS. Ένα άλλο είναι ο επιμεταλλωμένος χαλκός, συνήθως με ηλεκτρολυτική επικάλυψη αργύρου, που συναντάται συχνά σε περιοχές ηλεκτρικών επαφών. Τα υλικά αυτά είναι δυνατόν να αντιδρούν επίσης χημικά με το SF<sub>6</sub> σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και η διερεύνηση της πιθανής αυτής αλληλεπίδρασης θα συνεισφέρει στην καλύτερη κατανόηση των φαινομένων, αλλά και θα έχει προφανή πρακτική σημασία για την εξασφάλιση της ορθής και ασφαλούς λειτουργίας των εγκαταστάσεων σε συνθήκες έντονης καταπόνησης.

Τέλος, υπάρχει η δυνατότητα να μελετηθεί η συμπεριφορά και άλλων αερίων ή αερίων μειγμάτων (που μπορεί να περιέχουν και SF<sub>6</sub>) σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, με την παρουσία μεταλλικών υλικών. Η μελέτη αυτή θα γίνει περισσότερο απαραίτητη, εφόσον η χρήση του εξαφθοριούχου θείου τεθεί στο μέλλον υπό αυστηρότερους περιορισμούς για περιβαλλοντικούς λόγους.

## Προοπτικές για τη μελέτη των στερεών κοκκωδών διηλεκτρικών

Η εξέταση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων που παρουσιάστηκε στο δεύτερο μέρος της εργασίας είναι δυνατόν να επεκταθεί και σε άλλα υλικά, παρόμοια με αυτά που έχουν ήδη μελετηθεί. Ενδεικτικά, το διοξείδιο του τιτανίου διατίθεται σε μορφή νανοπούδρας, που θα παρουσίαζε ενδιαφέρον να συγκριθεί ως προς τη διηλεκτρική συμπεριφορά τόσο με τη νανοπούδρα αλουμίνας όσο και με την κονία τιτανίας που χρησιμοποιήθηκε εδώ.

Η εξάρτηση των διηλεκτρικών μεγεθών από τις συνθήκες μέτρησης μπορεί να διερευνηθεί και σε υλικά πέραν του ασβεστίτη, με στόχο να γενικευθούν τα συμπεράσματα που προέκυψαν για τη φύση του φαινομένου, αλλά και να εξεταστεί ποιο υλικό είναι το πλέον κατάλληλο για πιθανή χρήση σε αισθητήρες υγρασίας ή και θερμοκρασίας. Εξάλλου, θα ήταν επιθυμητό να μελετηθεί η διηλεκτρική συμπεριφορά υπό συνθήκες μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας και σταθερής υγρασίας, εφόσον αυτή η μεταβολή γίνει εργαστηριακά εφικτή. Μια τέτοια μελέτη αναμένεται να διασαφηνίσει την ακριβή επίδραση της θερμοκρασίας στα διηλεκτρικά μεγέθη.

Όσον αφορά τη θερμική κατεργασία, για υλικά ανθεκτικά στη θέρμανση όπως η αλουμίνα, είναι δυνατόν να επεκταθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, οξείδιο του λιθίου σε μορφή κονίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τα μείγματα, αντί του ανθρακικού λιθίου. Τέλος, η επίδραση της θερμοκρασίας και υγρασίας του περιβάλλοντος στις διηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών μετά τη θερμική κατεργασία και τη μετατροπή σε κεραμικά μπορεί να αποτελέσει ένα επόμενο αντικείμενο έρευνας.

Μία νέα προοπτική αποτελεί η επέκταση του εύρους συχνοτήτων μέτρησης των διηλεκτρικών μεγεθών σε άλλες περιοχές, είτε προς υψηλότερες είτε προς χαμηλότερες συχνότητες. Με τον τρόπο αυτό, είναι δυνατόν να παρατηρηθούν φαινόμενα χαλάρωσης ή συντονισμού, οφειλόμενα σε μηχανισμούς πόλωσης που δεν γίνονται αισθητοί στο φάσμα των 20 Hz - 1 MHz. Επιπλέον, η επέκταση της διηλεκτρικής μελέτης προς υψηλότερες συχνότητες (έως και την τάξη των GHz) συνίσταται για τέτοιου είδους υλικά, που όπως έχει αναφερθεί βρίσκουν εφαρμογές και στον τηλεπικοινωνιακό τομέα.

Υπενθυμίζεται ότι ο στόχος όλων όσων αναφέρθηκαν είναι διπλός: αφενός ζητείται η κατανόηση των φυσικών φαινομένων που συμβαίνουν στο μικροσκοπικό ή νανοσκοπικό επίπεδο και ανακλώνται στις μακροσκοπικές διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Αφετέρου, επιχειρείται ο προσδιορισμός της κατάλληλης σύστασης, επεξεργασίας και συνθηκών λειτουργίας, ώστε το υλικό που θα προκύψει να διαθέτει τις επιθυμητές ιδιότητες (υψηλή διηλεκτρική σταθερά, χαμηλές απώλειες) που να το καθιστούν χρήσιμο στις πρακτικές εφαρμογές.

# **Παραρτήματα**



## Παράρτημα Α: Συστήματα δημιουργίας κενού

Το κενό, σε όλες τις πρακτικές εφαρμογές, μπορεί να οριστεί ως μια πίεση σημαντικά χαμηλότερη από την ατμοσφαιρική. Ανάλογα με την τιμή της πίεσης το κενό διακρίνεται σε απλό (ή χαμηλό) κενό, μέσο κενό, Υψηλό Κενό (High Vacuum – HV), και Εξαιρετικά Υψηλό Κενό (Ultra High Vacuum – UHV).

### A-1 Η μέτρηση της πίεσης

Η μονάδα πίεσης στο Διεθνές Σύστημα μονάδων (SI) είναι το pascal (Pa), που ισούται με  $1 \text{ N/m}^2$ . Στην πράξη χρησιμοποιείται μια μεγάλη ποικιλία μονάδων, οι κυριότερες από τις οποίες συνοψίζονται παρακάτω.

- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- $1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg} = 133,32 \text{ Pa}$
- $1 \text{ atm} = 1,0133 \text{ bar} = 760 \text{ Torr} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Η μέτρηση της πίεσης σε ένα σύστημα κενού μπορεί να γίνει με αισθητήρες διαφόρων τύπων. Η πλειονότητά τους λειτουργεί με έμμεσο τρόπο, μετρώντας κάποια ιδιότητα του αερίου ανάλογη της πίεσης, όπως η θερμική αγωγιμότητα ή οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ιονισμένων μορίων. Η πρώτη μέθοδος χρησιμοποιείται για σχετικά υψηλές τιμές πίεσης (0,001-1 mbar), ενώ η δεύτερη για χαμηλότερες. Οι αισθητήρες αυτοί βαθμονομούνται διαφορετικά για κάθε αέριο, επομένως η ύπαρξη άλλου αερίου εκτός από το προβλεπόμενο απαιτεί διορθώσεις. Για παράδειγμα, η παρουσία αργού (Ar) στο σύστημα θα οδηγήσει έναν αισθητήρα θερμικής αγωγιμότητας να δείξει χαμηλότερη πίεση από την πραγματική. Οι μόνοι αισθητήρες που είναι ανεξάρτητοι από τον τύπο του αερίου είναι όσοι μετρούν άμεσα την πίεση ως δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας, όπως για παράδειγμα τα βαρόμετρα (για αέρια) και τα μανόμετρα (για υγρά), που βέβαια δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για τόσο χαμηλές τιμές πίεσης.

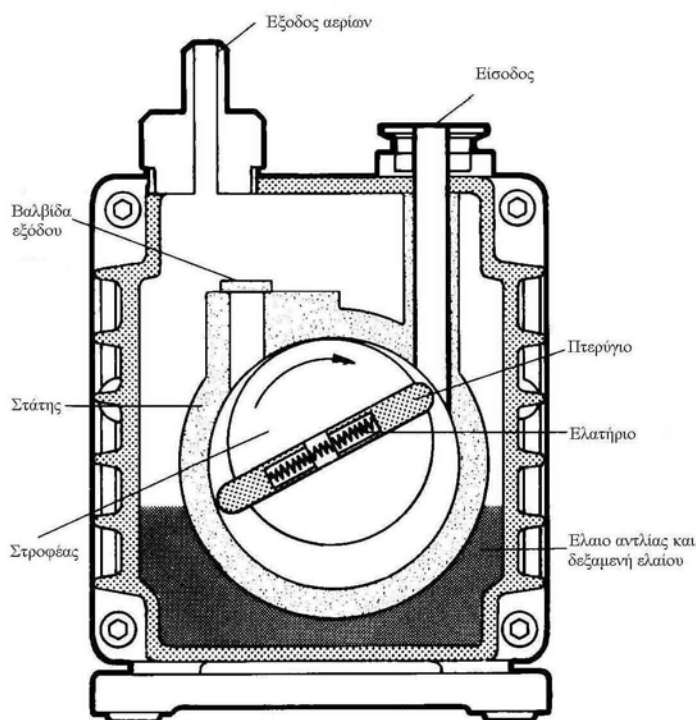
Οι κατηγορίες κενού που αναφέρθηκαν αντιστοιχούν χονδρικά σε πιέσεις  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$  (ή mbar) για το χαμηλό κενό,  $10^{-3} \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$  για το μέσο κενό,  $10^{-6} \cdot 10^{-8} \text{ Torr}$  για το HV και κάτω από  $10^{-9} \text{ Torr}$  για το UHV. Όμως τα όρια δεν είναι απόλυτα και ποικίλλουν ανάλογα με την εφαρμογή.

### A-2 Περιστροφική αντλία κενού

Η δημιουργία συνθηκών χαμηλής πίεσης αποτελεί το αντικείμενο των αντλιών κενού, [239]-[241] όπως είναι για παράδειγμα η περιστροφική αντλία. Μια τέτοια αντλία διαθέτει ένα

κυλινδρικό στροφέα σε έκκεντρη περιστροφή, ο οποίος σαρώνει τα αέρια μέσα από το κυλινδρικό δοχείο (στάτη) που τον περιέχει. Ο αέρας εμποδίζεται να περάσει από το χώρο υψηλής πίεσης στο χώρο κενού είτε με ένα σύστημα δύο πτερυγίων (vanes) που βρίσκονται στα απέναντι άκρα του στροφέα είτε με ένα πτερύγιο που βρίσκεται πάνω στο στάτη και μπορεί να ολισθαίνει. Ολόκληρος ο μηχανισμός είναι βυθισμένος σε έλαιο, το οποίο λιπαίνει τα κινούμενα μέρη και λειτουργεί ως σφραγιστικό μέσο (oil sealed rotary pump).

Αυτός ο τύπος αντλίας είναι ο πλέον διαδεδομένος σήμερα για δημιουργία κενού σε πιέσεις που φτάνουν τα  $10^{-2}$  έως  $10^{-3}$  mbar. Στο **σχήμα A-1** φαίνεται η διατομή μιας τυπικής περιστροφικής αντλίας με πτερύγια.



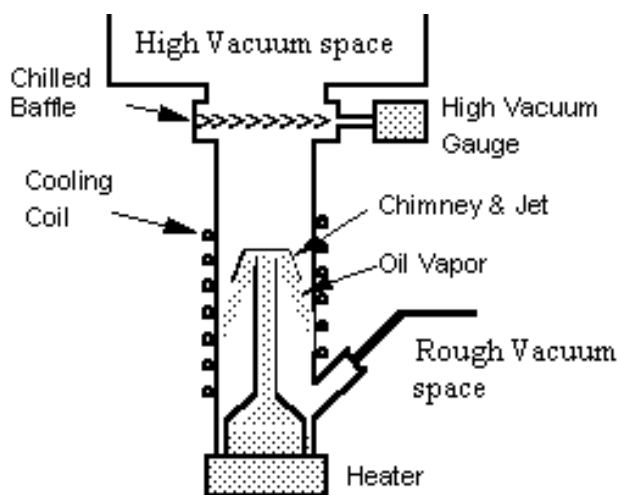
**Σχήμα A-1:** Περιστροφική αντλία κενού.

### A-3 Αντλία διάχυσης

Για χαμηλότερες πιέσεις, που χαρακτηρίζονται ως Υψηλό Κενό (High Vacuum), ο αέρας δεν ανταποκρίνεται επαρκώς στην προσπάθεια συμπίεσης και ώθησής του από έμβολα και στροφείς. Σε τόσο χαμηλές πιέσεις τα μόρια των αερίων λειτουργούν μάλλον ως ανεξάρτητα σωματίδια που περιφέρονται στο εσωτερικό της αντλίας παρά ως ένα συνεχές ρευστό. Ο πλέον διαδεδομένος τύπος αντλίας υψηλού κενού είναι η αντλία διάχυσης (diffusion pump), που εφευρέθηκε το 1913. Η αντλία αυτή χρησιμοποιεί μια ροή ατμών (jet vapor), παραγόμενων από βρασμό υδρογονανθράκων ή συνθετικών ελαίων, που μεταφέροντας ορμή στα τυχαίως



κινούμενα μόρια τα ωθεί προς το χώρο υψηλής πίεσης της αντλίας. Δεδομένου ότι οι αντλίες αυτές λειτουργούν μόνο σε χαμηλές πιέσεις, η έξοδός τους πρέπει πάντοτε να συνδέεται με την είσοδο μιας μηχανικής αντλίας υποστήριξης (συνήθως περιστροφικής). Ένα σχηματικό διάγραμμα μιας αντλίας διάχυσης φαίνεται στο **σχήμα A-2**. Για την απλότητα του σχήματος παρουσιάζεται μόνο ένα στάδιο ώθησης, ενώ στην πράξη μπορεί να υπάρχουν έως και πέντε διαδοχικά στάδια.



**Σχήμα A-2:** Αντλία διάχυσης ενός σταδίου.

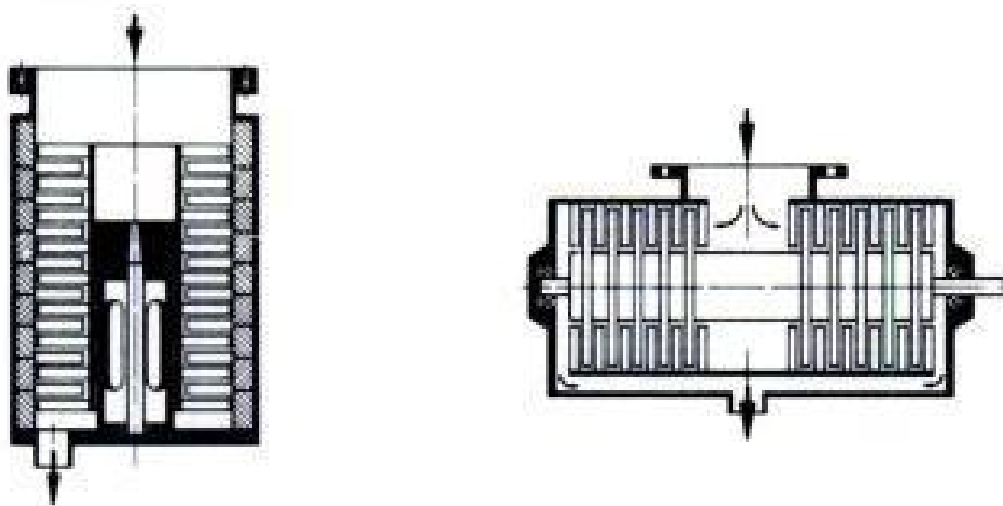
Οι αντλίες διάχυσης είναι απλές στη λειτουργία και αθόρυβες, ενώ απαιτούν εύκολη (αλλά συστηματική και προσεκτική) συντήρηση. Κύριο μειονέκτημά τους είναι η πιθανότητα εισόδου ελαίου στο θάλαμο υψηλού κενού, που μπορεί να ελαχιστοποιηθεί χρησιμοποιώντας διαχωριστικές πλάκες (baffles) ή ψυχρές παγίδες (cold traps). Επιπλέον, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή δεδομένου ότι τυχόν απότομη αύξηση της πίεσης του συστήματος όταν η αντλία είναι σε λειτουργία μπορεί να έχει καταστροφικά αποτελέσματα: το έλαιο σκορπίζεται και γεμίζει όλο το χώρο του συστήματος.

Οι αντλίες διάχυσης χρησιμοποιούνται ευρέως τόσο σε βιομηχανικές όσο και ερευνητικές εφαρμογές. Αν και η χρήση τους βρίσκεται συνήθως στην περιοχή του Υψηλού Κενού, σήμερα υπάρχουν αντλίες διάχυσης που μπορούν να δημιουργήσουν πιέσεις που πλησιάζουν τα  $10^{-10}$  mbar (περιοχή Εξαιρετικά Υψηλού Κενού – Ultra High Vacuum), εφόσον χρησιμοποιούν εξελιγμένα υγρά έλαια και κατάλληλο βοηθητικό εξοπλισμό.

#### A-4 Στροβιλομοριακή αντλία

Η μοριακή αντλία λειτουργεί με μηχανικό τρόπο, δημιουργώντας ροή σωματιδίων σε μοριακό επίπεδο. Περιέχει ένα δρομέα που περιστρέφεται σε υψηλές ταχύτητες, συγκρούεται με τα μόρια του θαλάμου και τα ωθεί προς την έξοδο. Η περιστροφική ταχύτητα του δρομέα είναι της ίδιας τάξης με την μέση ταχύτητα των σωματιδίων.

Η στροβιλομοριακή αντλία (Turbo Molecular Pump, TMP) είναι μια παραλλαγή της μοριακής αντλίας. Εδώ ο δρομέας αποτελείται από δίσκους που περιστρέφονται απέναντι από τους αντίστοιχους δίσκους του στάτη, δημιουργώντας κανάλια μέσα από τα οποία διοχετεύονται τα μόρια του αέρα. Υπάρχουν TMP απλής και διπλής ροής, οι τομές των οποίων φαίνονται στο **σχήμα A-3**.



**Σχήμα A-3:** Στροβιλομοριακή αντλία απλής ροής (αριστερά) και διπλής ροής (δεξιά).

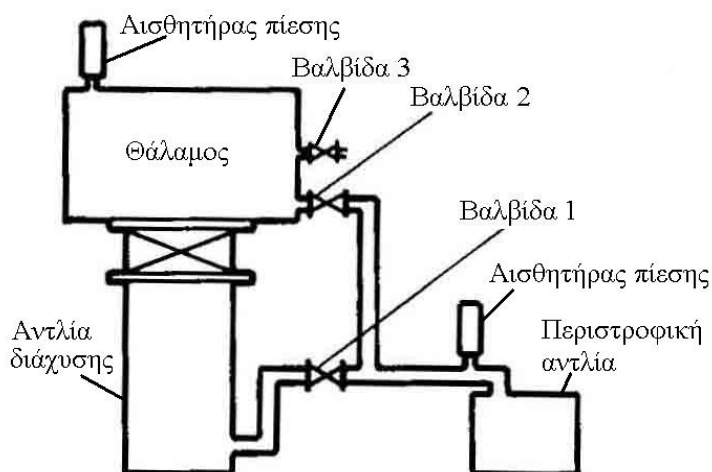
Η TMP χρησιμοποιείται για την επίτευξη πιέσεων της τάξης των  $10^{-5}$  έως  $10^{-10}$  mbar, σε μεγάλο βαθμό δηλαδή το εύρος της επικαλύπτεται με αυτό της αντλίας διάχυσης. Κύριο πλεονέκτημα της TMP είναι η απουσία ελαίου, που συντελεί στην καθαριότητα του συστήματος.

Οι ταχύτητες περιστροφής του δρομέα είναι ιδιαίτερα υψηλές και μπορούν να φτάσουν την τάξη των μερικών χιλιάδων στροφών το λεπτό (Rounds Per Minute, RPM). Για τις ταχύτητες αυτές δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν μηχανικά συστήματα στήριξης (π.χ. ρουλεμάν) και ο μεταλλικός δρομέας αιωρείται με τη βοήθεια περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου (μαγνητική ανάρτηση). Επίσης, σε τόσο μεγάλες ταχύτητες η αύξηση της πίεσης θα έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή των δίσκων του δρομέα λόγω των συνεχών συγκρούσεων με τα μόρια του αερίου. Για το λόγο αυτό η TMP, όπως και η αντλία διάχυσης, πρέπει πάντοτε να συνοδεύεται από μια αντλία υποστήριξης, που διατηρεί την οπίσθια πίεση αρκετά κάτω από το όριο των 5 mbar.

#### A-5 Η δομή των συστημάτων κενού

Ένα σύστημα κενού αποτελείται κατά κύριο λόγο από ένα σύστημα αντλιών, που συνδέονται σε ένα θάλαμο. Μεταξύ των δύο είναι δυνατόν να υπάρχουν διάφοροι συνδυασμοί σωληνώσεων και βαλβίδων. Τα στοιχεία αυτά είναι απαραίτητα για τη λειτουργία του συστήματος αλλά επίσης εισάγουν επιπλέον δυσκολίες όπως πιθανά σημεία διαρροής, αύξηση του όγκου στον οποίο πρέπει να δημιουργηθεί κενό και μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή των αερίων από το θάλαμο. Ένας ή περισσότεροι αισθητήρες μέτρησης πίεσης (gauges) συνδέονται σε διάφορα σημεία του συστήματος.

Όπως αναφέρθηκε, η έξοδος μιας αντλίας διάχυσης πρέπει πάντοτε να συνδέεται με την είσοδο μιας μηχανικής αντλίας υποστήριξης (συνήθως περιστροφικής). Επιπλέον, το ίδιο σύστημα κενού είναι δυνατόν να χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές με διαφορετικές απαιτήσεις πίεσης. Επομένως συχνά είναι επιθυμητό να λειτουργήσει χρησιμοποιώντας μόνο την περιστροφική αντλία. Αυτό γίνεται μέσω ενός διακόπτη μεταγωγής, που παρακάμπτει την αντλία διάχυσης. Στο **σχήμα A-4** φαίνεται το γενικό διάγραμμα ενός τέτοιου συστήματος. Ανάλογα με τη θέση του διακόπτη, είναι δυνατόν να είναι ανοιχτή η βαλβίδα 1 και κλειστή η βαλβίδα 2 (οπότε οι δύο αντλίες λειτουργούν σε σειρά), να είναι ανοιχτή η 2 και κλειστή η 1 (οπότε λειτουργεί μόνο η περιστροφική αντλία) ή να είναι κλειστές και οι δύο βαλβίδες (οπότε ο θάλαμος διατηρεί το κενό που έχει δημιουργηθεί). Η βαλβίδα 3 χρησιμεύει για την είσοδο αέρα (air inlet) κατά την αποσυμπίεση του συστήματος.



**Σχήμα A-4:** Διάγραμμα συστήματος κενού.

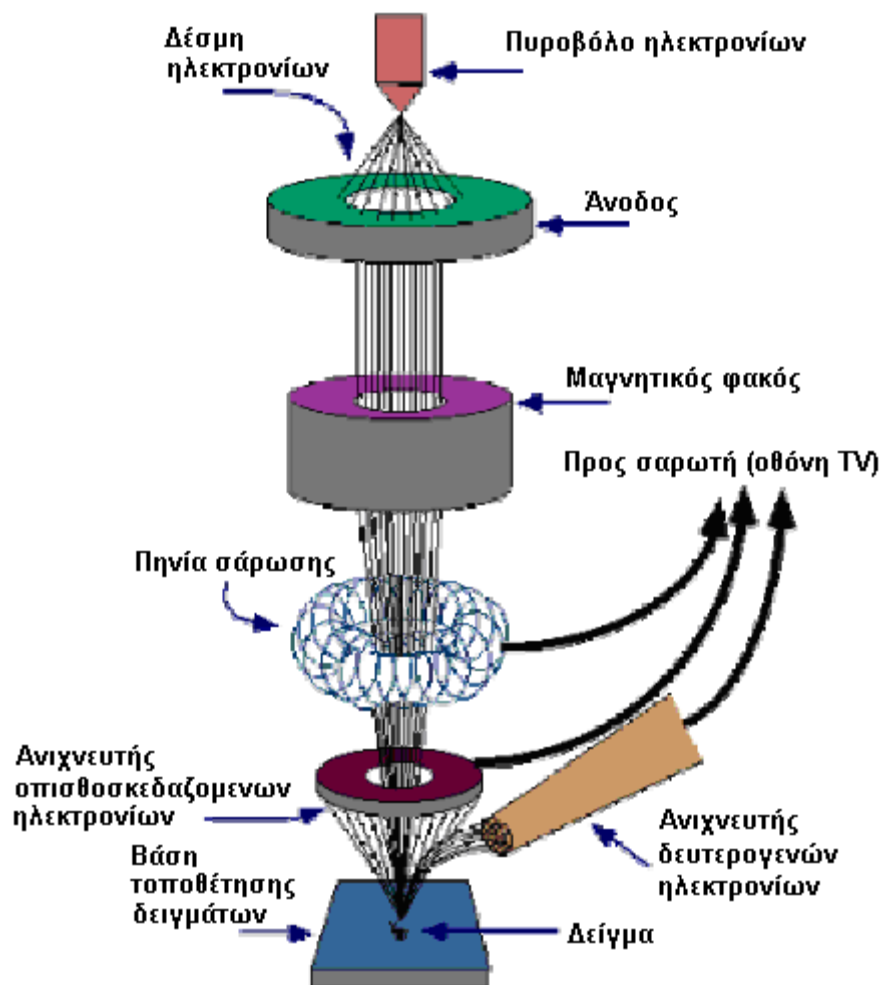


## Παράρτημα Β: Διατάξεις παρατήρησης και χαρακτηρισμού υλικών

Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζονται ορισμένες μέθοδοι (και τα αντίστοιχα όργανα) που στοχεύουν στην παρατήρηση και το χαρακτηρισμό υλικών και χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα για πολλά διαφορετικά είδη δοκιμίων.

### B-1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ανάλυση με διασπορά ενέργειας ακτίνων X (EDS)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία απεικονιστική τεχνική που επιτυγχάνει μεγάλες τιμές μεγέθυνσης, της τάξης μερικών χιλιάδων. [242], [243] Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια αντί φωτονίων για το σχηματισμό της εικόνας. Ένα σχηματικό διάγραμμα μιας τυπικής διάταξης SEM φαίνεται στο **σχήμα B-1**.



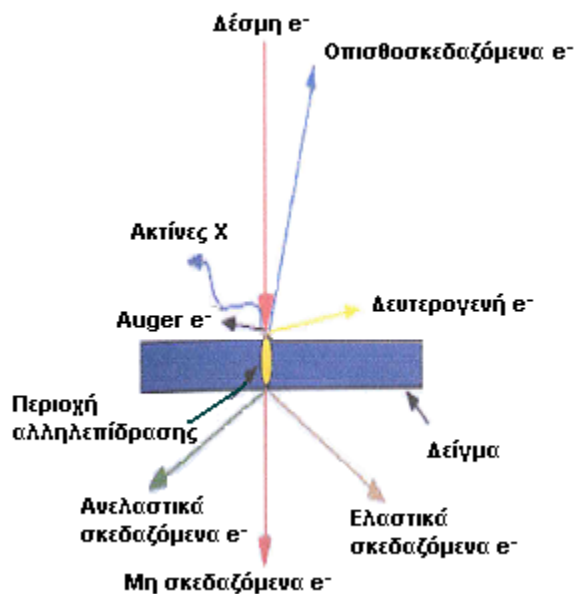
Σχήμα B-1: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης SEM.

Στο πάνω μέρος της διάταξης βρίσκεται η κάθοδος, ένα μεταλλικό νήμα από βολφράμιο (W) που διαρρέεται από ρεύμα, θερμαίνεται και εκπέμπει ηλεκτρόνια μέσω θερμοϊονικής εκπομπής. Ονομάζεται και πηγή ή πυροβόλο ηλεκτρονίων (electron gun). Η άνοδος βρίσκεται χαμηλότερα και έχει θετικό δυναμικό ως προς την κάθοδο, κατά 5-30 kV. Το παραγόμενο νέφος ηλεκτρονίων συμπυκνώνεται σε δέσμη από ένα μεταλλικό κύλινδρο με πιο αρνητικό δυναμικό που περιβάλλει την κάθοδο, επιταχύνεται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ καθόδου και ανόδου και στη συνέχεια ακολουθεί μια κατακόρυφη διαδρομή διαμέσου του σωλήνα του μικροσκοπίου.

Στο εσωτερικό του σωλήνα έχει δημιουργηθεί κενό, με τη βοήθεια μιας αντλίας διάχυσης ή (σε πιο σύγχρονες διατάξεις) στροβιλομοριακής αντλίας. Οι λόγοι που επιβάλλουν τη δημιουργία κενού είναι τόσο η αποφυγή εκτροπής των ηλεκτρονίων της δέσμης από σύγκρουση με άλλα σωματίδια (μόρια προερχόμενα από τον αέρα, τα τοιχώματα ή το δείγμα), όσο και η προστασία του θερμαινόμενου νήματος (καθόδου) από το οξυγόνο του αέρα, που θα οδηγούσε σε καύση και καταστροφή του. Η άντληση συνεχίζεται κατά τη διάρκεια της παρατήρησης, επειδή το δείγμα είναι δυνατόν να απελευθερώνει εγκλεισμένα αέρια. Γενικά πάντως πρέπει να αποφεύγονται υλικά με υψηλή τάση ατμών ή που αποσυντίθενται κατά την πρόσπτωση ηλεκτρονίων.

Ηλεκτρομαγνητικοί φακοί καθορίζουν την πορεία της δέσμης. Πρόκειται για σωληνοειδή πηνία, που επιτρέπουν τη ρύθμιση της εστιακής απόστασης  $f$ , ανάλογα με το ρεύμα που διαρρέει το πηνίο και την ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης. Υπάρχουν δύο διαφορετικά συστήματα φακών. Αρχικά οι συγκεντρωτικοί φακοί (συνήθως δύο) οδηγούν σε ισάριθμες διαδοχικές συγκλίσεις τη δέσμη ηλεκτρονίων, που στη συνέχεια εστιάζεται σε ένα σημείο στην επιφάνεια του δείγματος με τη βοήθεια του αντικειμενικού φακού.

Η διείδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων της, τη διάμετρό της, την ενέργεια των ηλεκτρονίων και το είδος του δείγματος. Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στο **σχήμα B-2**. Ένας αριθμός τους σκεδάζεται προς τα πίσω (οπισθοσκέδαση – backscattering) είτε ελαστικά, είτε ανελαστικά. Ταυτόχρονα εκτοξεύονται από το δείγμα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια, που παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με το δοκίμιο. Πρόκειται για ηλεκτρόνια είτε της ζώνης αγωγιμότητας (σε μέταλλα), είτε της ζώνης σθένους (σε ημιαγωγούς και μονωτές). Όσα από αυτά έχουν την κατάλληλη κατεύθυνση συλλέγονται από ανιχνευτές και μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα, που ενισχύεται και οδηγείται σε οθόνη.



**Σχήμα Β-2:** Αλληλεπίδραση δείγματος - δέσμης ηλεκτρονίων.

Με τη βοήθεια πηνίων σάρωσης (scan coils), που τροφοδοτούνται από μια γεννήτρια σάρωσης (scan generator), η δέσμη των ηλεκτρονίων μετακινείται και το σημείο εστίασης σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος ακολουθώντας ένα καθορισμένο σχέδιο. Η ίδια τάση εφαρμόζεται και στους ακροδέκτες του καθοδικού σωλήνα της οθόνης.

Η τελική εικόνα παράγεται από επεξεργασία του σήματος είτε των οπισθοσκεδαζόμενων είτε των δευτερογενών ηλεκτρονίων, είτε από συνδυασμό τους, έτσι ώστε να τονίζεται ιδιαίτερα το ανάγλυφο ή η διαφορά στη χημική σύνθεση μεταξύ των διαφόρων περιοχών της επιφάνειας.

Κατά την πρόσκρουση της δέσμης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δείγματος εκπέμπονται επίσης ακτίνες X. Οι ακτίνες αυτές συλλέγονται από έναν άλλο ανιχνευτή και δίνουν πληροφορίες για τη στοιχειακή σύσταση της επιφάνειας. Η τεχνική αυτή ονομάζεται ανάλυση με διασπορά ενέργειας ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS).

Συγκεκριμένα, καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα, προκαλείται φθορισμός με τη μορφή ακτίνων X από τα άτομα της επιφάνειας. Η ενέργεια κάθε φωτονίου είναι χαρακτηριστική του στοιχείου που το παράγει. Τα φωτόνια αυτά συλλέγονται και ταξινομούνται ανάλογα με την ενέργειά τους, οπότε προκύπτει ένα διάγραμμα κατανομής ενεργειών. Κατόπιν αναγνωρίζονται τα στοιχεία που αντιστοιχούν στις κορυφές του γραφήματος. Τα δεδομένα συγκρίνονται με ήδη γνωστά πρότυπα ώστε να προκύψει μία ανάλυση της ατομικής σύστασης του δείγματος. Η ανάλυση αυτή θεωρείται ημιποσοτική, επειδή δείχνει ποια στοιχεία βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό, χωρίς όμως να δίνει αποτελέσματα μεγάλης ακρίβειας.

Οι ακτίνες X που αναλύονται μπορούν να προέρχονται είτε από ολόκληρη την περιοχή του δείγματος που φαίνεται στην εικόνα είτε σε κάποιο συγκεκριμένο σημείο της. Στην τελευταία περίπτωση η μέθοδος ονομάζεται ανάλυση σημείου (spot analysis).

Κατά την πορεία της έρευνας χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές διατάξεις SEM/EDS. Η παλαιότερη είναι τύπου JEOL JSM-6100, ενώ η νεότερη είναι τύπου FEI Quanta 200, με περισσότερες δυνατότητες και βελτιωμένα χαρακτηριστικά. Ενδεικτικά, στην παλαιότερη διάταξη απαιτείται τα δείγματα να είναι αγωγίμα. Προκειμένου να φωτογραφηθούν μη αγωγίμα υλικά, πρέπει να δημιουργηθεί στην επιφάνεια τους μία αγωγίμη επικάλυψη. Αντίθετα η νεότερη έχει πιο ευαίσθητους δέκτες και μπορεί να ανιχνεύσει τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από μη αγωγίμα δείγματα. Επιτυγχάνει μεγεθύνσεις τουλάχιστον x100000, έχοντας διακριτική ικανότητα 6 nm. Φωτογραφία της διάταξης αυτής εικονίζεται στο **σχήμα B-3**.



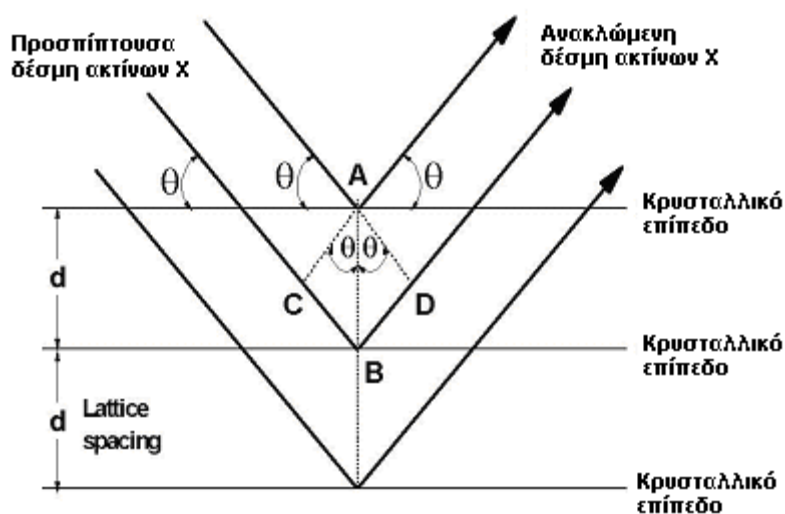
**Σχήμα B-3:** Η διάταξη SEM/EDS (FEI Quanta 200).

Σε κάθε περίπτωση, η μέθοδος SEM δίνει ως αποτέλεσμα ασπρόμαυρες εικόνες, οι οποίες μπορούν είτε να εκτυπωθούν είτε να ληφθούν σε ηλεκτρονική μορφή. Τα αποτελέσματα της EDS περιλαμβάνουν το γράφημα της ενεργειακής κατανομής φωτονίων (από τις κορυφές του οποίου προσδιορίζονται τα υπάρχοντα στοιχεία), και τον πίνακα με τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης.



## B-2 Φασματομετρία περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Η εξέταση ενός δείγματος με περίθλαση ακτίνων X είναι μία διαδεδομένη μέθοδος ποιοτικής χημικής ανάλυσης. [243]-[245] Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων που συνιστούν το δείγμα και της κρυσταλλικής δομής του. Αναπτύχθηκε από τους βρετανούς φυσικούς W. και L. Bragg και βασίζεται στη μέτρηση της ισχύος που περιθλάται στις διάφορες γωνίες κατά την ακτινοβολία του υλικού με ακτίνες X. Ανάλογα με τη μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος στην επιφάνεια του υλικού, εμφανίζονται κορυφές διαφορετικής έντασης για χαρακτηριστικές τιμές της γωνίας περίθλασης.



**Σχήμα B-4:** Απλοποιημένη απεικόνιση των ακτίνων X που προσπίπτουν στα κρυσταλλικά επίπεδα του δείγματος.

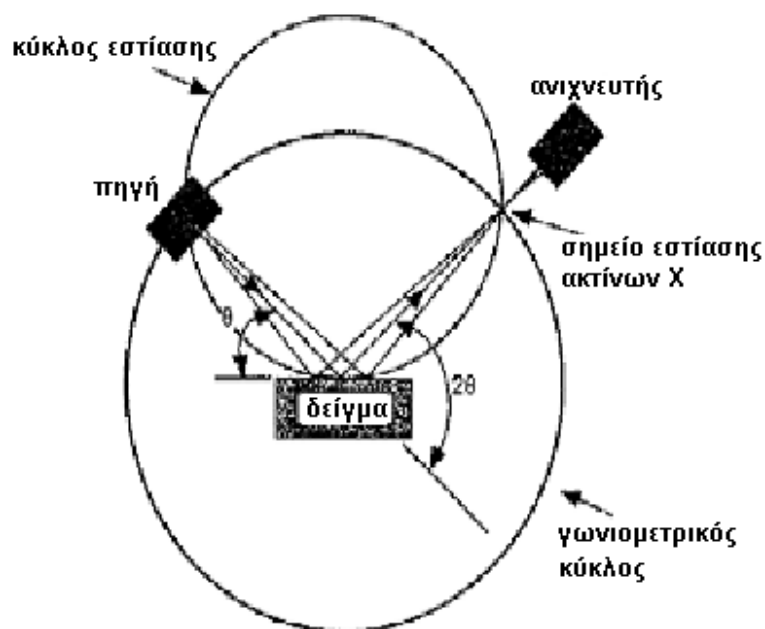
Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου εικονίζεται απλοποιημένα στο **σχήμα B-4**, όπου ακτίνες X προσπίπτουν πάνω σε ένα κρυσταλλικό δείγμα. Ένα μέρος του ηλεκτρομαγνητικού κύματος ανακλάται από το πρώτο (επιφανειακό) επίπεδο, ένα μέρος από το δεύτερο κ.ο.κ. Ανάλογα με την απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων και τη γωνία πρόσπτωσης, τα ανακλώμενα από τα διαδοχικά επίπεδα κύματα μπορούν να συμβάλλουν είτε προσθετικά είτε αφαιρετικά. Προσθετική συμβολή υπάρχει όταν η διαφορά των διαδρομών είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Μπορεί να δειχθεί ότι στην περίπτωση αυτή η απόσταση  $d$  μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων συνδέεται με τη γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  με τη σχέση

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

όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και  $n$  ακέραιος. Η παραπάνω σχέση συνιστά το νόμο Bragg. Η ακτινοβολία είναι ακτίνες X ώστε να έχει μήκος κύματος  $\lambda$  της ίδιας τάξης μεγέθους με την απόσταση  $d$ .

Η διάταξη αποτελείται από την πηγή ακτίνων X, το δειγματοφορέα και τον ανιχνευτή. Τα τρία αυτά τμήματα βρίσκονται στην περιφέρεια κύκλου, που ονομάζεται κύκλος εστίασης. Η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ του επιπέδου του δείγματος και της πηγής των ακτίνων X είναι  $\theta$  (γωνία πρόσπτωσης ή γωνία Bragg) ενώ η γωνία ανάμεσα στην προέκταση της ευθείας πηγής-δείγματος και την ευθεία δείγμα-ανιχνευτής είναι  $2\theta$  ( $\theta$ - $2\theta$  γεωμετρία).

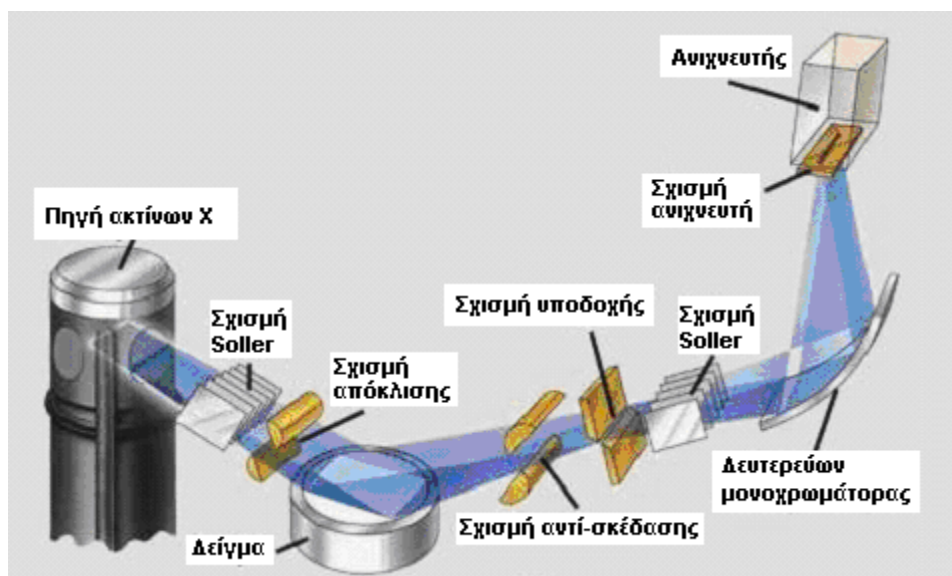
Στη γεωμετρία αυτή, η θέση της πηγής παραμένει σταθερή ενώ μεταβάλλεται η κλίση του δειγματοφορέα και η θέση του ανιχνευτή. Η ακτίνα του κύκλου εστίασης δεν είναι σταθερή αλλά μειώνεται όταν η γωνία  $2\theta$  αυξάνει. Όπως φαίνεται στο **σχήμα B-5**, η επάνω επιφάνεια του δείγματος βρίσκεται στο κέντρο ενός κύκλου, του γωνιομετρικού κύκλου, που διέρχεται από το σημείο εκπομπής και το σημείο ανίχνευσης των ακτίνων X. Ο γωνιομετρικός κύκλος έχει σταθερή ακτίνα.



**Σχήμα B-5:** Η βασική γεωμετρία της διάταξης XRD.

Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται σάρωση της επιφάνειας σε μεγάλο εύρος γωνιών  $2\theta$  και καταγράφεται η ακτινοβολία που ανιχνεύεται. Από τις κορυφές του παραγόμενου διαγράμματος (γωνίες με υψηλή ανίχνευση ακτινοβολίας) μπορεί θεωρητικά να υπολογιστεί η απόσταση  $d$  μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων.

Εκτός από τα παραπάνω, η διάταξη περιλαμβάνει και ορισμένα βοηθητικά στοιχεία, όπως οπτικά διαφράγματα ή σχισμές (slits) που καθορίζουν την πορεία της ακτινοβολίας και μονοχρωμάτορα (από κρύσταλλο γραφίτη) για την απόρριψη της ακτινοβολίας υποβάθρου. Τα στοιχεία αυτά φαίνονται στο **σχήμα B-6**. Περιλαμβάνεται επίσης ψυκτικό σύστημα, για την αποφυγή υπερθέρμανσης της πηγής.



**Σχήμα B-6:** Σχηματική αναπαράσταση συνολικής διάταξης XRD.

Στην πράξη όλα τα δείγματα είναι πολύ πιο σύνθετα από το απλό παράδειγμα που εικονίζεται παραπάνω. Τα κρυσταλλικά επίπεδα δεν είναι ενιαίες επιφάνειες, αλλά αποτελούνται από άτομα σε διαφορετικές διατάξεις και ενδιάμεσα κενό, οπότε υπάρχουν και άλλες κρυσταλλικές παράμετροι πέρα από την απόσταση μεταξύ των επιπέδων. Πρόκειται επομένως για περίθλαση και όχι για απλή ανάκλαση. Ακόμη και αν υπάρχει μόνο μια κρυσταλλική φάση, οι μικροκρύσταλλοι που την αποτελούν είναι διαφορετικά προσανατολισμένοι στο χώρο (με την εξαίρεση των μονοκρυστάλλων) και άρα η συνολική ανιχνευόμενη ακτινοβολία παρουσιάζει μέγιστα σε πολλές διαφορετικές γωνίες και με διαφορετικά ύψη. Γενικά, κάθε χημική ένωση δίνει ένα άλλο διάγραμμα, που αποτελεί κατά κάποιο τρόπο την υπογραφή της. Επιπλέον, αν υπάρχουν περισσότεροι τρόποι κρυστάλλωσης μιας ένωσης (πολυμορφισμός), δίνουν διαφορετικό διάγραμμα. Ενδεικτικά αναφέρονται ο ανατάσης, το ρουτίλιο και ο μπρουκίτης, που αποτελούν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές του  $\text{TiO}_2$ .

Ο προσδιορισμός της σύστασης του δείγματος επιτυγχάνεται συγκρίνοντας τις κορυφές (μέγιστα) που προέκυψαν με τις ήδη γνωστές κορυφές (πρότυπα) των κρυσταλλικών δομών που αναμένεται ότι υπάρχουν στο δείγμα. Τα πρότυπα αυτά συνήθως προέρχονται από αποτελέσματα παλαιότερων ερευνών (πειραματικών και θεωρητικών), που είναι αποθηκευμένα σε βάσεις δεδομένων. Όταν σε ένα δείγμα συνυπάρχουν περισσότερες από μία ενώσεις και/ή κρυσταλλικές δομές, τότε το διάγραμμα περιέχει τις κορυφές όλων των επιμέρους ενώσεων ή δομών. Ισχυρότερες είναι συνήθως οι κορυφές των ενώσεων με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα, χωρίς όμως να ισχύει σχέση αναλογικότητας (ποιοτική μέθοδος). Το εύρος των κορυφών γίνεται πιο μικρό με την αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης της αντίστοιχης φάσης.

Η μέθοδος περιορίζεται στην ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων, καθώς οι άμορφες περιθλούν τις ακτίνες X προς τυχαίες κατευθύνσεις. Επίσης, πολύ λεπτά στρώματα υλικού δεν μπορούν να ανιχνευθούν, καθώς το μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας διεισδύει και περιθλάται από το υπόστρωμα, δίνοντας τις αντίστοιχες κορυφές. Τέλος, η ανάλυση δεν είναι σημειακή, αλλά λαμβάνει αποτελέσματα από μια επιφάνεια της τάξης του 1 cm<sup>2</sup> περίπου.



**Σχήμα B-7:** Η διάταξη XRD (Siemens D 5000).

Στην παρούσα έρευνα, για την ανάλυση XRD χρησιμοποιήθηκε το όργανο Siemens D 5000 (σχήμα B-7). [246], [247] Η ακτινοβολία X παράγεται με βομβαρδισμό ατόμων Cu από ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια, που είναι η πλέον συνηθισμένη περίπτωση στην κρυσταλλογραφία. Από τις παραγόμενες ακτίνες X χρησιμοποιείται η τύπου K $\alpha$ , με μήκος κύματος  $\lambda = 0,154$  nm. Ο έλεγχος της περιστροφής του δοκιμίου και του ανιχνευτή και η καταγραφή των τιμών της ανιχνευόμενης ακτινοβολίας γίνεται μέσω υπολογιστή με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού. Αρχικά το λογισμικό αυτό ήταν το DifffracAT που στη συνέχεια αναβαθμίστηκε στην έκδοση

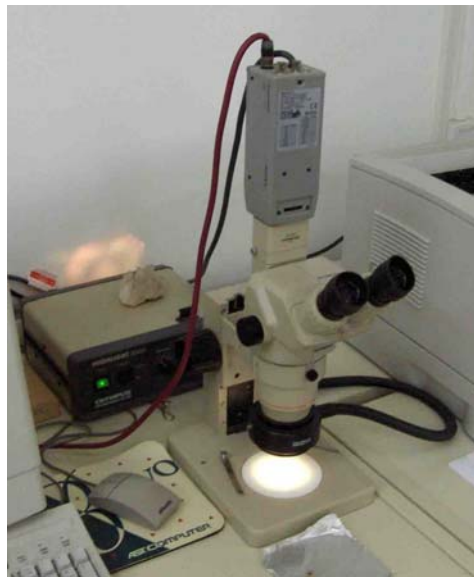
DiffracPlus. [248] Το ίδιο λογισμικό δίνει τη δυνατότητα επεξεργασίας του παραγόμενου διαγράμματος και περιλαμβάνει τη βάση δεδομένων για την ταυτοποίηση των κορυφών.

### B-3 Οπτική μικροσκοπία και μετρήσεις σκληρότητας

Για την παρατήρηση και φωτογράφιση δοκιμίων σε χαμηλές σχετικά μεγεθύνσεις χρησιμοποιούνται διατάξεις οπτικής μικροσκοπίας. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά οπτικά μικροσκόπια.

- **Στερεοσκοπικό μικροσκόπιο**

Το πρώτο οπτικό μικροσκόπιο είναι στερεοσκοπικό, τύπου Olympus SZ60, και εικονίζεται στο **σχήμα B-8**. Επιτυγχάνει μεγέθυνση  $x25 - x160$ , ανάλογα με τη θέση του αντικειμενικού φακού ως προς το δείγμα. Η παρατήρηση του δείγματος γίνεται είτε μέσω ενός ζεύγους προσοφθάλμιων φακών είτε με μία έγχρωμη ψηφιακή κάμερα τύπου Sony SSC-DC58AP. Το σήμα της κάμερας οδηγείται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αποθήκευση και περαιτέρω επεξεργασία της εικόνας.



**Σχήμα B-8:** Το στερεοσκοπικό μικροσκόπιο (Olympus SZ60). Διακρίνεται η κάμερα στο πάνω μέρος της εικόνας.

Επειδή το μικροσκόπιο είναι στερεοσκοπικό, το δείγμα δεν είναι απαραίτητο να έχει απολύτως επίπεδη επιφάνεια. Στην πράξη πάντως, ακόμη και για σχετικά μικρή απόκλιση από το επίπεδο, είναι δύσκολη η σωστή εστίαση και ορισμένες περιοχές της εικόνας εμφανίζονται θολές σε μεγάλες μεγεθύνσεις.

- **Μεταλλογραφικό μικροσκόπιο**

Το δεύτερο μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε είναι μεταλλογραφικό, τύπου Leitz Aristomet, εξοπλισμένο με φακούς που επιτυγχάνουν μεγέθυνση έως x500. Σε τόσο μεγάλες τιμές μεγέθυνσης όμως το δείγμα πρέπει να έχει απολύτως επίπεδη επιφάνεια προκειμένου να γίνεται σωστή εστίαση. Είναι εξοπλισμένο με ψηφιακή κάμερα τύπου Sony CCD Iris (που συνδέεται με υπολογιστή) και με εξοπλισμό μετρήσεων μικροσκληρότητας που περιγράφεται αμέσως παρακάτω. Ένα μικροσκόπιο χαρακτηρίζεται μεταλλογραφικό όταν είναι κατάλληλο για την παρατήρηση δειγμάτων που έχουν υποστεί ειδική επεξεργασία στην επιφάνεια, που είναι γνωστή ως μεταλλογραφική τομή (cut) ή μεταλλογραφικό τελείωμα (finish). [249] Περιλαμβάνει τρίψιμο (grinding), γυάλισμα (polishing) και χάραξη (etching) της επιφάνειας του δείγματος, που προηγουμένως έχει τοποθετηθεί για λόγους στήριξης μέσα σε οργανικό υλικό (θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη, συνήθως φαινολική ή εποξική).

- **Μετρήσεις μικροσκληρότητας Vickers**

Η μέτρηση της σκληρότητας μιας επιφάνειας μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, ένας από τους οποίους είναι η δοκιμή Vickers, που χρησιμοποιείται από το 1922. Η δοκιμή συνίσταται στην πίεση ενός τμήματος αδάμαντα (με σχήμα τετραγωνικής πυραμίδας) πάνω στην επιφάνεια του υπό μελέτη υλικού. Η σκληρότητα κατά Vickers (Hardness Vickers, HV) ισούται με το πηλίκο της δύναμης (σε χιλιόγραμμα δύναμης, kgf) που εφαρμόζεται από τον αδάμαντα προς το εμβαδό (σε mm<sup>2</sup>) της κοιλότητας που δημιουργείται στην επιφάνεια. Στην πράξη συνήθως μετράται η διαγώνιος της κατά προσέγγιση τετραγωνικής κοιλότητας, οπότε (για δεδομένη εφαρμοζόμενη δύναμη) η σκληρότητα προκύπτει από πίνακες αντιστοίχισης. [250] Το αποτέλεσμα συνηθίζεται να αναφέρεται ως καθαρός αριθμός, ή με το προσδιοριστικό HV, και όχι με τη μονάδα kgf/mm<sup>2</sup>. Παρόμοια με τη μέθοδο Vickers είναι η μέθοδος Brinell (Hardness Brinell, HB), που εισήχθη από τον J.A. Brinell το 1900. Για τιμές της HV έως περίπου 500, η σκληρότητα κατά Vickers ενός υλικού είναι περίπου 1,04 φορές μεγαλύτερη από τη σκληρότητα κατά Brinell. [251]

Η έννοια της μικροσκληρότητας αναφέρεται στην ειδική περίπτωση που η δοκιμή ελέγχεται από μικροσκόπιο και πραγματοποιείται με όργανα μεγαλύτερης ακρίβειας. Στην περίπτωση αυτή η ασκούμενη δύναμη δεν ξεπερνά το 1 kgf, ενώ οι κοιλότητες που σχηματίζονται έχουν διαστάσεις της τάξης των μm. Για την πραγματοποίηση της δοκιμής απαιτείται η επιφάνεια του μετάλλου να έχει μεταλλογραφικό τελείωμα. Η δοκιμή αυτού του τύπου καλύπτεται από το πρότυπο ASTM E384. [252] Για τιμές δύναμης μεγαλύτερες από 1 kgf

ισχύει το πρότυπο ASTM E92, [253] ενώ το πρότυπο ISO 6507 [250] καλύπτει ολόκληρο το εύρος δοκιμών.

Η διάταξη μετρήσεων μικροσκληρότητας που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Anton Paar ΜΗΤ-10 και συνδέεται με το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο Leitz Aristomet σε ενιαία διάταξη, που εικονίζεται στο **σχήμα Β-9**.



**Σχήμα Β-9:** Το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο Leitz Aristomet. Διακρίνεται επίσης η ψηφιακή κάμερα (1) και η μονάδα ελέγχου της διάταξης μετρήσεων μικροσκληρότητας (2).





## Παράρτημα Γ: Ο τετραπολικός φασματογράφος μαζών

### Γ-1 Αρχή λειτουργίας – γενική περιγραφή

Ο τετραπολικός φασματογράφος μαζών (Quadrupole Mass Spectrometer, QMS) αποτελεί αναλυτική συσκευή που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό ενός αερίου, προσδιορίζοντας τις μερικές πιέσεις των διαφόρων συστατικών του.

Ο φασματογράφος αποτελείται από το σύστημα μέτρησης (αναλυτή) και τα όργανα ελέγχου και ενδείξεων. Ο αναλυτής αποτελείται από την πηγή ιόντων, το τετραπολικό φίλτρο μαζών και τον ανιχνευτή ιόντων. Είναι απαραίτητο να βρίσκεται σε χώρο υψηλού κενού (High Vacuum, HV) με πιέσεις χαμηλότερες από  $10^{-6}$  mbar, ή ακόμη και εξαιρετικά υψηλού κενού (Ultra High Vacuum, UHV) με πιέσεις χαμηλότερες από  $10^{-8}$  mbar, ανάλογα με τις απαιτήσεις των μετρήσεων και το είδος του τετραπολικού φίλτρου.

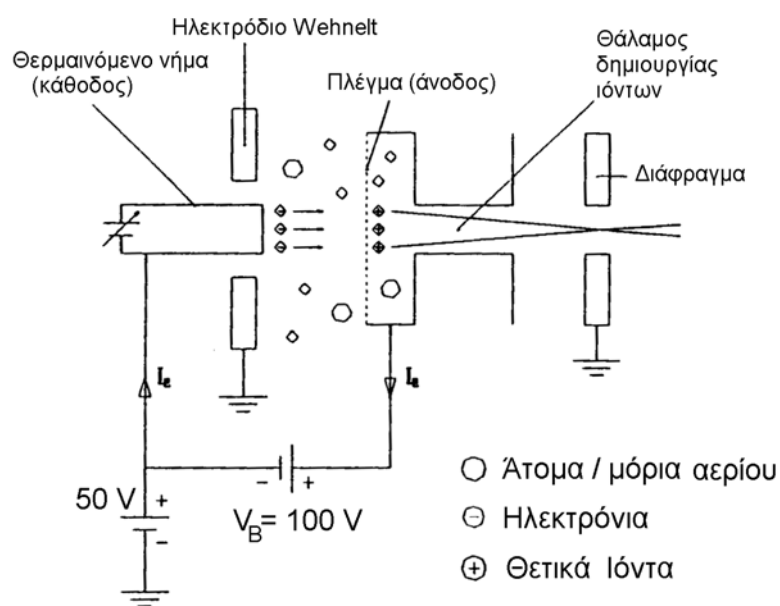
Γενικά, τα μείγματα αερίων αποτελούνται από ουδέτερα σωματίδια (άτομα, μόρια). Το προς ανάλυση δείγμα αερίου εισάγεται μέσα στο θάλαμο κενού μέσω ενός διαφορικού συστήματος πιέσεων, με εξαιρετικά χαμηλή ροή αερίου προς το θάλαμο, ανεβάζοντας έτσι την συνολική πίεση στον χώρο του φίλτρου κατά μία ή δύο τάξεις μεγέθους.

Το αέριο κατευθύνεται προς την περιοχή όπου είναι τοποθετημένη η πηγή των ιόντων. Η πηγή αυτή μετατρέπει τα ουδέτερα μόρια σε ιόντα και αυτά πλέον υφίστανται την επίδραση των ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων. Τα φορτισμένα σωματίδια οδηγούνται προς το τμήμα διαχωρισμού, δηλαδή το φίλτρο. Στο χώρο αυτό εφαρμόζονται μεταβαλλόμενα ηλεκτρικά πεδία, τα οποία «φιλτράρουν» τα ιόντα, καθορίζοντας την κατεύθυνση της πορείας τους ανάλογα με τον λόγο  $m/q$ . Μόνο τα ιόντα με συγκεκριμένη τιμή του λόγου (που συνήθως μετράται ως η ατομική μάζα σε amu προς τον αριθμό στοιχειωδών φορτίων  $q$ , συμβολικά amu/ $q$ ) διέρχονται από το φίλτρο, ενώ τα υπόλοιπα απομακρύνονται ή εξουδετερώνονται. Το μετρούμενο ρεύμα ιόντων οφείλεται σε εκείνα τα ιόντα που ολοκληρώνουν την διέλευσή τους μέσα από το φίλτρο. Το μέγεθος αυτό καταγράφεται από μία διάταξη ανίχνευσης ιόντων, κατάλληλα επιλεγμένη για την κάθε εφαρμογή. Παρακάτω περιγράφονται πιο αναλυτικά ορισμένα τμήματα της διάταξης.[7], [103]

### Γ-2 Πηγή ιόντων

Η πηγή ιόντων βασίζει την λειτουργία της στον ιοντισμό των μορίων του αερίου λόγω βομβαρδισμού τους από ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια. Για να επιτευχθεί ιοντισμός απαιτείται μία ελάχιστη τιμή ενέργειας των ηλεκτρονίων (50-150 eV, βέλτιστη τιμή τα 100 eV) τα οποία

σχηματίζουν μία δέσμη. Η δέσμη αυτή ονομάζεται αξονική, επειδή η ηλεκτρονική δέσμη και η πορεία εξαγωγής των ιόντων βρίσκονται στον ίδιο άξονα. Ταυτόχρονα όμως με τον ιοντισμό, λόγω της ενέργειας που λαμβάνουν από τα ηλεκτρόνια, πολλά μόρια διασπώνται σε μικρότερες ομάδες ατόμων (θραύσματα) ή και στα συστατικά τους στοιχεία. Για παράδειγμα, το μόριο του νερού εκτός από το ιόν  $\text{H}_2\text{O}^+$  μπορεί να δώσει τα ιόντα  $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  και  $\text{H}^+$ , όπως και τα αντίστοιχα διπλά ιονισμένα (όπου είναι δυνατό να υπάρξουν) αλλά σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις.



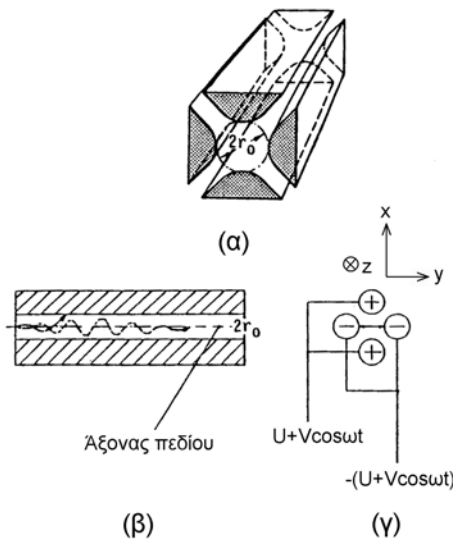
Σχήμα Γ-1: Ιοντική πηγή αξονικής δέσμης.

### Γ-3 Τετραπολικό φίλτρο μαζών

Η λειτουργία του φίλτρου μαζών βασίζεται σε ένα τετραπολικό πεδίο που δημιουργείται μεταξύ των κυρτών επιφανειών τεσσάρων κυλινδρικών ηλεκτροδίων (ακτίνας  $1,144 \cdot r_0$ ), που απέχουν μεταξύ τους κατά  $2 \cdot r_0$ .

Η υπέρθεση μιας εναλλασσόμενης τάσης  $V \cdot \cos(\omega t)$  στη συνεχή συνιστώσα  $U$  οδηγεί στην ταλάντωση των ιόντων και τελικά στο διαχωρισμό τους. Αναλυτικότερα, όταν τα ιόντα εισέλθουν στο σύστημα διαχωρισμού ταλαντώνονται κατά μήκος του άξονα του τετραπόλου λόγω της ύπαρξης του εναλλασσόμενου δυναμικού. Για δεδομένες τιμές των παραμέτρων  $V$ ,  $U$ ,  $\omega$ ,  $r_0$  του πεδίου, μόνο τα ιόντα ορισμένου μαζικού αριθμού μπορούν να διαπεράσουν το φίλτρο.

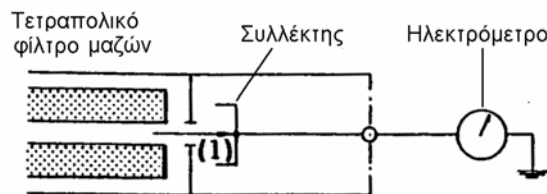
Όλα τα άλλα ιόντα οδηγούνται σε πορεία εκτός του άξονα του πεδίου, οπότε συνήθως προσπίπτουν πάνω σε κάποιο ηλεκτρόδιο και αποδίδουν εκεί το ηλεκτρικό τους φορτίο.



**Σχήμα Γ-2:** (α) Το τετραπολικό φίλτρο μαζών, (β) η κίνηση των ιόντων στο εσωτερικό του και (γ) η τροφοδοσία του.

#### Γ-4 Συλλέκτης Faraday

Ο συλλέκτης Faraday είναι ο πιο διαδεδομένος τύπος ανιχνευτή ιόντων η λειτουργία του βασίζεται στην απόδοση των φορτίων των ιόντων που προσκρούουν στον συλλέκτη. Επάγονται έτσι ρεύματα εξουδετέρωσης φορτίων, τα οποία μετατρέπονται σε κατάλληλα σήματα από ένα ευαίσθητο και αρκετά γρήγορο μετατροπέα ρεύματος/τάσης (ηλεκτρόμετρο). Η τάση αυτή είναι ανάλογη της μερικής πίεσης του ιόντος στο θάλαμο. Ο συλλέκτης Faraday χαρακτηρίζεται από το χαμηλότερο ποσοστό συστηματικών σφαλμάτων.



**Σχήμα Γ-3:** Συλλέκτης Faraday. Στη θέση (1) προσκρούουν τα ιόντα που διέρχονται από το φίλτρο και καταγράφονται ως ιοντικά ρεύματα.

### Γ-5 Ενισχυτική διάταξη

Στην περίπτωση που τα ιοντικά ρεύματα είναι εξαιρετικά ασθενή ( $<10^{-14}$  A) και δεν είναι δυνατή η ανίχνευσή τους με το συλλέκτη Faraday, προστίθεται ως ενισχυτική διάταξη ο πολλαπλασιαστής δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electron Multiplier, SEM). Τα ιόντα που διέρχονται από το φίλτρο επιταχύνονται εκ νέου από ένα υψηλό δυναμικό αποκτώντας ενέργειες αρκετών χιλιάδων eV και στη συνέχεια προσκρούουν στη λεγόμενη δύνοδο μετατροπής. Εκεί απελευθερώνουν ηλεκτρόνια, τα οποία πολλαπλασιάζονται με μία μορφή χιονοστιβάδας στα διάφορα στάδια ενίσχυσης των δυνόδων. Το λαμβανόμενο κέρδος μπορεί να πάρει μεγάλες τιμές (από  $10^4$  έως και πάνω από  $10^8$ ), ενώ επιπλέον ο ανιχνευτής είναι εξαιρετικά γρήγορος. Μια επιπλέον διαφορά σε σχέση με το συλλέκτη Faraday είναι ότι το σήμα ανίχνευσης προέρχεται από ηλεκτρόνια (αρνητικά φορτία) και όχι θετικά ιόντα.

### Γ-6 Εφαρμογές τετραπολικών φίλτρων

Παρακάτω αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένες μόνο από τις εφαρμογές που βρίσκουν τα τετραπολικά φίλτρα μαζών.

- Γενική τεχνολογία κενού: ανάλυση παραμενόντων αερίων σε θαλάμους υψηλού κενού (HV) και εξαιρετικά υψηλού κενού (UHV).
- Έρευνα και ανάπτυξη: μελέτη στερεών, υγρών, αερίων ουσιών και πλάσματος.
- Έλεγχος και παρακολούθηση διαδικασιών: αντιδραστήρες αερίων σε χαλυβουργίες, βιολογική ζύμωση, εξάχνωση υλικών.
- Ποιοτικός έλεγχος: στεγανότητα κελύφους ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, παγίδευση αερίων στα διάφορα στάδια της υαλοουργίας, ανίχνευση διαρροών.
- Βιοϊατρική: ανάλυση συστατικών εκπνοής και ανάλυση αερίων αίματος (Blood Gas Analysis, BGA).

# **Βιβλιογραφία**



## Μέρος I

1. W. Tillar Shugg, “Handbook of Electrical and Electronic Insulating Materials”, Second Edition, IEEE Press, Piscataway, New Jersey, USA, 1995.
2. “Sulphur Hexafluoride”, Solvay Fluor und Derivate, Hannover, Germany.  
([http://www.solvay-fluor.com/docroot/fluor/static\\_files/attachments/sf6\\_e.pdf](http://www.solvay-fluor.com/docroot/fluor/static_files/attachments/sf6_e.pdf))
3. “SF<sub>6</sub> Technical Reference”, Honeywell, Morristown, New Jersey, USA, 2000. (available from: <http://www51.honeywell.com/sm/sf6>)
4. “Freon 116 Dielectric Gas”, Product Information Bulletin EL-15, “Freon” Products Division, DuPont Fluorochemicals.  
([http://www2.dupont.com/Directories/en\\_US/Products\\_Services\\_Index/Chemicals/Fluoroc hemicals.html](http://www2.dupont.com/Directories/en_US/Products_Services_Index/Chemicals/Fluoroc hemicals.html))
5. Environmental Protection Agency, “Motor Vehicle Air Conditioners and Protection of Stratospheric Ozone”, Code of Federal Regulations, 40 CFR Part 82, 1995.
6. L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, “Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases”, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA, 2004.
7. Κ.Θ. Δέρβος, “Μονωτικά υλικά υψηλών τάσεων”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
8. I.I. Fabrikant, H. Hotop, “Low-energy behavior of exothermic dissociative electron attachment”, *Physical Review A*, Vol. 63, paper 022706, (2001).
9. A. Andronic, H. Appelshaeuser, C. Blume et al., “Pulse height measurements and electron attachment in drift chambers operated with Xe,CO<sub>2</sub> mixtures”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Vol. 498, No. 1-3, pp.143-54, (2003).
10. California Institute of Technology, Noyes Laboratory of Chemical Physics, personal web page of C. Winstead. (<http://schwinger.caltech.edu/~carl/>)
11. “Visualization of Dielectric Breakdown”, Scientific Applications and Visualization Group, National Institute of Science and Technology (NIST), USA.  
(<http://math.nist.gov/mcsd/savg/vis/dielectric/index.html>)
12. “Paschen curve”, Teledyne Reynolds, UK.  
([http://www.teledynereynolds.co.uk/products/hivoltage\\_multipin\\_page17.asp](http://www.teledynereynolds.co.uk/products/hivoltage_multipin_page17.asp))
13. S. Sangkasaad, Doctor of Technical Sciences Dissertation, Diss. ETH No. 5738, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland, 1976.
14. S.J. Dale, M.D. Hopkins, “Methods of particle control in SF<sub>6</sub> insulated CGIT systems”, *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, Vol. PAS-101, No. 6, pp. 1654-63, (1982).
15. ASTM Standard D2477-02e2, “Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Insulating Gases at Commercial Power Frequencies”, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
16. ASTM Standard D1933-03, “Standard Specification for Nitrogen Gas as an Electrical Insulating Material”, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
17. ASTM Standard D2472-00, “Standard Specification for Sulfur Hexafluoride”, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2006.
18. “Parts and Accessories Necessary for Safe Operation: Emergency equipment of all power units”, Code of Federal Regulations, Title 49, Vol. 4, Section 393.95 (49CFR393.95), U.S. Government Printing Office, 2004, pp. 1196-9.
19. “Classification of Comparative Life Hazard of Gases and Vapors”, Underwriters Laboratories, Chicago, Illinois, USA.
20. ASTM Standard D3283-98, “Standard Specification for Air as an Electrical Insulating Material”, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2004.

21. Occupational Safety and Health Administration, "Toxic and Hazardous Substances", 29 CFR Standards, Part 1910, Subpart Z.
22. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, "Threshold Limiting Values and Biological Exposure Indices", Cincinnati, Ohio, USA.
23. R.J. Van Brunt, "Production rates for oxyfluorides  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , and  $\text{SO}_2\text{F}_4$  in  $\text{SF}_6$  corona discharges", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 90, No. 3, pp. 229-53, (1985).
24. D.R. Lide (Ed.), "CRC Handbook of Physics and Chemistry", 76th Edition, CRC Press, 1995.
25. J.A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", Fifteenth Edition, McGraw-Hill, 1999.
26. B. Bernstein, E. Norton, "Gases superior to  $\text{SF}_6$  for insulation and interruption", Electric Power Research Institute (EPRI) Report EL-2620, Palo Alto, California, USA, 1982.
27. L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, P. Vassiliou (Ed.), "Gaseous Dielectrics X", Springer, New York, USA, 2004.
28. P. Jannick, M. Pittroff, "Introduction of a newly developed purification process for used  $\text{SF}_6$  from electrical equipment", in "Gaseous Dielectrics X", L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, P. Vassiliou (Ed.), Springer, New York, USA, 2004, pp. 287-92.
29. M. Maiss, C.A.M. Brenninkmeijer, "Atmospheric  $\text{SF}_6$ , Trends, Sources and Prospects" *Environmental Science & Technology*, Vol. 32, No. 20, pp. 3077-86, (1998).
30. H. Moissan, P. Lebeau, "Sur un nouveau corps gazeux: le perfluorure de soufre  $\text{SF}_6$ ", *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris*, Vol. 130, No. 14, pp. 865-71, (1900).
31. H. Moissan, P. Lebeau, "Sur la densite et l'analyse du perfluorure de soufre", *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris*, Vol. 130, No. 15, pp. 984-8, (1900).
32. "Recommended practices for the conservation of sulfur hexafluoride in magnesium melting operations", Technical Committee Report, International Magnesium Association (IMA), McLean, Virginia, USA, 1998.
33. G. Schemm, "Sulphur hexafluoride as protection against oxidation of magnesium melts", *Giesserei*, Vol. 58, No. 19, 558-65, (1971).
34. M. Colditz, "Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Verweilzeitverteilungen in schnell durchstroemten Gefaessen", *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 44, No. 19, pp. 1116-20, (1972).
35. K.K. Maggon, "Medical uses of sulfur hexafluoride", (Review Article), *Drugs of the Future*, Vol. 19, No. 12, pp. 1101-7, (1994).
36. IEC/TS 61634 Ed. 1.0 b, "High-voltage switchgear and controlgear - Use and handling of sulphur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) in high-voltage switchgear and controlgear", 1995.
37. G. Camilli, "Gas-insulated power transformers", *IEE Proceedings*, Vol. 107A, pp. 375-82, (1960).
38. S.A. Boggs, F.Y. Chu, N. Fujimoto, "Gas-Insulated Substations", Pergamon, New York, USA, 1986.
39. L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, R.G. Van Brunt, "Sulfur hexafluoride and the electric power industry", *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 13, No. 5, pp. 20-4, (1997).
40. A.H. Cookson, "Gas insulated cables", *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 20, pp. 859-90, (1985).
41. J.W. Gibson, E.F. Miller, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 100, pp. 265-71, (1953).
42. H. Tachikawa, "Ab initio MO calculations of structures and electronic states of  $\text{SF}_6$  and  $\text{SF}_6^-$ ", *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, Vol. 35, No. 1, pp. 55-60, (2002).



43. W.M. Hickam, R.E. Fox, "Electron Attachment in Sulfur Hexafluoride Using Monoenergetic Electrons", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 25, No. 4, pp. 642-7, (1956).
44. A. Hartig, *Electrotechnik Zeitschrift (ETZ)*, Supplement 3 (1966).
45. S.F. Philp, "Compressed Gas Insulation in the Million-Volt Range: A Comparison of SF<sub>6</sub> with N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>", *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, Vol. 82, No. 66, pp. 356-9, (1963).
46. *Kali und Steinsalz*, Vol. 3, No. 10, p. 319, (1963).
47. E. Steiniger, "Die elektrische Festigkeit von Schwefelhexafluorid im inhomogenen Feld bei Gleich-, Wechsel- und Stossspannungsbeanspruchung", Dissertation, Technische Universitaet Berlin, Berlin, Germany, 1964.
48. T.W. Dakin, G. Luxa, G. Oppermann, J. Vigreux, G. Wind, H. Winkelkemper, "Breakdown of gases in uniform fields. Paschen curves for nitrogen, air and hexafluoride". *Electra*, No. 32, pp. 61-82, (1974).
49. G. Frind, "Ueber des Abklingen von Lichtbogen, I, Theoretische Ueberlegungen", *Zeitschrift fuer angewandte Physik*, Vol. 12, No. 5, pp. 231-7, (1960).
50. F. Clark, "Insulating Materials for Design and Engineering Practice", Wiley, New York, USA, 1962, p. 116.
51. D. Berg, "Dielectric Constant of Liquid Sulfur Hexafluoride", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 31, No. 2, pp. 572-3, (1959).
52. T. Milek, "Sulfur Hexafluoride-Data Sheets DS 140". Air force systems command Contr. AF 33 (615) -1235, D 607 949, (Oct. 1964).
53. "Dampftafel fuer SF<sub>6</sub>", Kali-Chemie AG, Germany, 1979.
54. Verein Deutscher Ingenieure (VDI) Waermeatlas, No. 7, Auflage, Germany.
55. M. Trautz, K. Ehrmann, "Beitraege zur Chemie des Schwefels II - Zur Kenntniss der Fluoride und Oxyfluoride des Schwefels", *Journal fuer Praktische Chemie*, Vol. 142, p. 79-124, (1935).
56. J. T. Ashton, R. A. Dawe, K. W. Miller, E. B. Smith and B. J. Stickings, "The solubility of certain gaseous fluorine compounds in water", *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1968, pp. 1793-6, (1968).
57. Vanderkool, AIEE Conference, Feb. 1-6 1959, Paper No. CP 59-258.
58. A. Eucken, E. Schroeder, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie B*, Vol. 41, pp. 307-19, (1933).
59. P.A.G. O'Hare, J.L. Settle, W.N. Hubbard, "Fluorine bomb calorimetry. Part 14. - Enthalpies of formation of the hexafluorides of sulphur, selenium, and tellurium and their thermodynamic properties to 1500°K", *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 62, pp. 558-65, (1966).
60. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Neue Folge)*, Vol. 23, p. 96, (1960).
61. Conti-Elektro-Berichte, July/September 1966, p. 189.
62. J.W. Fruehling, D.J. Hanawalt, "Protective Atmospheres for Melting Magnesium Alloys", *Modern Casting*, Vol. 56, U 969, No. 2, pp. 159-64, (1969).
63. W. Becher, J. Massone, *Electrotechnik Zeitschrift (ETZ) A*, Vol. 91, No. 11, pp.605-10, (1970).
64. C. Beyer, H. Jenett, D. Klockow, "Influence of reactive SF<sub>x</sub> gases on electrode surfaces after electrical discharges under SF<sub>6</sub> atmosphere", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 7, No. 2, pp. 234-40, (2000).
65. L. Vial, A.M. Casanovas, I. Coll, J. Casanovas, "Decomposition products from negative and 50 Hz ac corona discharges in compressed SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> (10:90) mixtures. Effect of water vapour added to the gas", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 32, No. 1, pp. 1681-92, (1999).

66. A.A. Opalovsky, E.U. Lobcov, "Interaction of sulphur hexafluoride with metals and oxides", *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 2, No. 4, pp. 349-59, (1973).
67. H.R. Sheppard, *Insulation*, p. 21-5, May 1962.
68. DIN IEC 60376, Ed. 2.0 b, "Specification of technical grade sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) for use in electrical equipment", 2005.
69. Standard VDE 0373-1:2006-05, Verband der Elektrotechnik, Elektronik und Informationstechnik (VDE), Germany, 2006.
70. DIN IEC 60480 Ed. 2.0 b, "Guidelines for the checking and treatment of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) taken from electrical equipment and specification for its re-use", 2004.
71. Standard VDE 0373-2:2005-08, Verband der Elektrotechnik, Elektronik und Informationstechnik (VDE), Germany, 2005.
72. C.T. Dervos, P. Vassiliou, "Sulfur Hexafluoride (SF<sub>6</sub>): Global environmental effects and toxic byproduct formation", *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 50, pp. 137-41, (2000).
73. A. Baker, R. Dethlefsen, J. Dodds, N. Oswald, P. Vouros, "Study of Arc By-Products in Gas-Insulated Equipment" Electric Power Research Institute (EPRI) Final Report EPRI-EL-1646, Palo Alto, California, USA, 1980.
74. C. Pradayrol, A.M. Casanovas, C. Aventin, J. Casanovas, "Production of SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SOF<sub>4</sub>, (SOF<sub>2</sub> + SF<sub>4</sub>), S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> and S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>10</sub> in SF<sub>6</sub> and (50-50) SF<sub>6</sub>-CF<sub>4</sub> mixtures exposed to negative coronas", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 30, No. 9, pp. 1356-69, (1997).
75. A.M. Casanovas, I. Coll I, C. Pradayrol, J. Casanovas, "Influence of a solid insulator on the spark decomposition of SF<sub>6</sub> and 50% SF<sub>6</sub> + 50% CF<sub>4</sub> mixtures", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 31, No. 20, pp. 2835-45, (1998).
76. I. Coll, A.M. Casanovas, L. Vial, A. Gleizes, J. Casanovas, "Spark-induced decomposition of 10% SF<sub>6</sub> - 90% N<sub>2</sub> mixtures: effect of a solid organic insulator, oxygen and water", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 33, No. 11, pp. 1348-59, (2000).
77. G.D. Griffin, M.G. Nolan, C.E. Easterly, I. Sauers, P.C. Votaw, "Concerning biological effects of spark-decomposed SF<sub>6</sub>", *IEEE Proceedings A*, Vol. 137, pp. 221-7, (1990).
78. G.D. Griffin, I. Sauers, K. Kurka, C.E. Easterly, "Spark decomposition of SF<sub>6</sub>: chemical and biological studies", *IEEE Transactions on Power Delivery*, Vol. 4, No. 3, pp. 1541-51, (1989).
79. G.D. Griffin, M.G. Nolan, I. Sauers, K. Kurka, M.D. Morris, P.C. Votaw, "Cytotoxic activity of disulfur decafluoride (S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>), a decomposition product of electrically-stressed SF<sub>6</sub>", *In Vitro Cellular and Developmental Biology*, Vol. 25, pp. 673-5, (1989).
80. F.Y. Chu, "SF<sub>6</sub> decomposition in gas-insulated equipment", *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. EI-21, No. 5, pp. 693-725, (1986).
81. J.K. Olthoff, R.J. Van Brunt, "Decomposition of sulfur hexafluoride by X-rays", in "Gaseous Dielectrics VII", L.G. Christophorou and D.R James (Ed.), Plenum, New York, USA, 1994, pp. 417-22.
82. C.T. Dervos, P. Vassiliou, "Byproducts in the insulating gaseous matrix of GIS", in "Gaseous Dielectrics IX", L.G. Christophorou and J.K. Olthoff (Ed.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA, 2001, pp. 403-12.
83. "Air emissions in France. Mainland France. Greenhouse gases (GHG)", Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), Paris, 2002.
84. M.K.W. Ko, N.D. Sze, W.C. Wang, G. Shia, A. Goldman, F.J. Murcray, D.G. Murcray, C.P. Rinsland, "Atmospheric sulfur hexafluoride: sources, sinks and greenhouse warming", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 98, No. D6, pp. 10499-507, (1993).
85. M. Maiss, I. Levin, "Global increase of SF<sub>6</sub> observed in the atmosphere", *Geophysical Research Letters*, Vol. 21, No. 7, pp. 569-72, (1994).

86. A. Zahn, R. Neubert, M. Maiss, U. Platt, "Fate of long-lived trace species near the northern hemispheric tropopause: carbon dioxide, methane, ozone and sulfur hexafluoride", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 104, No. D11, pp. 13923-42, (1999).
87. J. Fenhann, "Industrial non-energy, non-CO<sub>2</sub> greenhouse gas emissions", *Technological Forecasting and Social Change*, Vol. 63, No. 2-3, pp. 313-34, (2000).
88. R.J. Van Brunt, "Present and future environmental 'problems' with SF<sub>6</sub> and other fluorinated gases", IEEE International Conference on Plasma Science: 1996 IEEE Conference Record - Abstracts (10.1109/PLASMA.1996.550655), p 145.
89. J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, J. Bruce, H. Lee, B.A. Callander, E. Haites E, N. Harris, K. Maskell, "Radiative Forcing of Climate Change and An Evaluation of the IPCC IS92 Emissions Scenarios", Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Special Report, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1994, pp. 26-8.
90. A.R. Ravishankara, S. Solomon, A.A. Turnipseed, R.F. Warren, "Atmospheric lifetimes of long-lived halogenated species", *Science*, Vol. 259, No. 5092, pp. 194-9, (1993).
91. R.A. Morris, T.M. Miller, A.A. Viggiano, J.F. Paulson, S. Solomon, G. Reid, "Effects of electron and ion reactions on atmospheric lifetimes of fully fluorinated compounds", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, No. D1, pp. 1287-94, (1995).
92. P.K. Patra, S. Lal, B.H. Subbaraya, C.H. Jackman, P. Rajaratnam, "Observed vertical profile of sulphur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) and its atmospheric applications", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 102, No. D7, pp. 8855-60, (1997).
93. "Global Comparative Analysis of HFC and Alternative Technologies for Refrigeration, Air Conditioning, Foam, Solvent, Aerosol Propellant, and Fire Protection Applications", Final Report (Reference 75966) to the Alliance for the Responsible Atmospheric Policy (ARAP), by Arthur D. Little Inc., Massachusetts, USA, 2002.
94. "Life-Cycle Assessment - Electricity Supply Using SF<sub>6</sub> Technology", submitted to United Nations Framework Convention on Climate Change, by Solvay Fluor und Derivate GmbH, in cooperation with ABB, PreussenElektra Netz, RWE Energie AG and Siemens AG, 1999.
95. DIN EN ISO 14040, "Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework", 2006.
96. "Energy, Electricity and Nuclear Power Estimates for the Period up to 2020" International Atomic Energy Agency (IAEA) Reference Data Series No 1 – 21st Edition (IAEA-RDS-1/21), Vienna, Austria, 2001.
97. C. Starr, M.F. Searl, S. Alpert, "Energy Sources: A Realistic Outlook", *Science*, Vol. 256, No. 5059, pp. 981-7, (1992).
98. M. Yousfi, Ph. Robin-Jouan, Z. Kanzari, "Breakdown electric field calculations of hot SF<sub>6</sub> for high voltage circuit breakers applications", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 12, No. 6, pp. 1192-200, (2005).
99. E. Cook, B. Siegel, "Reactions of SF<sub>6</sub> with exploding metals", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 29, No. 11, pp. 2739-43, (1967).
100. "Active Pirani Gauge", Instruction Manual D021-71-885, Issue E, BOC Edwards, UK.
101. "E2M0.7, E2M1 and E2M1.5 Rotary Vacuum Pumps", Instruction Manual A371-22-880, Issue G, BOC Edwards, UK.
102. R. Hughes, M. Rowe, "The colouring, bronzing and patination of metals", Thames & Hudson, London, UK, 1991.
103. C.T. Dervos, P. Vassiliou, "SF<sub>6</sub> handling and maintenance processes offered by quadrupole mass spectrometry", in "Gaseous Dielectrics VIII", L.G. Christophorou and J.K. Olthoff (Ed.), Plenum, New York, USA, 1998, pp. 417-22.
104. "Quadrupole mass spectrometer QMG 112" Operating Instructions BG 800 242 BE, Second Edition, Balzers, Liechtenstein, 1987.

105. "Operating Instructions for Turbomolecular Drag Pumps TMH/TMU 520", Pfeiffer Vacuum, Germany.
106. "Operating Instructions for Electronic Drive Unit TCP 380", Order No. PM C01 490, Pfeiffer Vacuum, Germany.
107. "RV3, RV5, RV8 and RV12 Rotary Vane Pumps", Instruction Manual A652-01-880, Issue N, BOC Edwards, UK.
108. "Maintenance and Handling of Gas Insulation", Power System Maintenance Manual, Chapter 4, Western Area Power Administration (WAPA), U.S.A, 1994.

## Μέρος II

109. E.M. Purcell, "Ηλεκτρισμός και μαγνητισμός", Σειρά Φυσικής του Berkeley, Τόμος 2, Μετάφραση από τη 2<sup>η</sup> αγγλική έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2004.
110. S.O. Kasap, "Principles of electrical engineering materials and devices", Revised Edition, McGraw-Hill, 2000.
111. A.K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids", Chelsea Dielectrics Press, London, UK, 1983.
112. A.K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 32, No. 14, pp. R57-R70, (1999).
113. A. Priou, Ed. "Dielectric Properties of Heterogeneous Materials", Progress in Electromagnetic Research (PIER), Vol. 6, Elsevier, New York, USA, 1992.
114. Κ. Καγκαράκης, "Μαθήματα στα ηλεκτροτεχνικά υλικά - 1", Συμμετρία, Αθήνα, 1994.
115. Γ.Μ. Τσαγκάρης, "Θέματα προχωρημένης φυσικοχημείας", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1993.
116. Κ.Θ. Δέρβος, "Εισαγωγή στα ημιαγωγά υλικά και βασικές διατάξεις", ΕΜΠ, Αθήνα, 2000.
117. ASTM Standard D150-98, "Standard test methods for AC loss characteristics and permittivity (dielectric constant) of solid electrical insulation", ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2004.
118. "Basics of measuring dielectric properties of materials", Application Note 1217-1, Hewlett-Packard Company, USA, 1992.
119. C.T. Dervos, C.D. Paraskevas, P.D. Skafidas, P. Vassiliou, "A Complex Permittivity Based Sensor for the Electrical Characterization of High-Voltage Transformer Oils", *Sensors*, Vol. 5, No. 4-5, pp. 302-16, (2005).
120. Χ.Δ. Παρασκευάς, "Η διηλεκτρική φασματοσκοπία ως μέγεθος πρόβλεψης της γήρανσης μονωτικών ελαίων μετασχηματιστών", Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2005.
121. "Agilent Technologies Impedance Measurement Handbook", Second Edition, Agilent Technologies, 2000.
122. Ν.Κ. Ουζούνoglou, "Εισαγωγή στα μικροκύματα", Δεύτερη Έκδοση, Παπασωτηρίου, Αθήνα, 1994.
123. "HP 4284A Precision LCR Meter Operation Manual", HP Part No. 04284-90020, Hewlett Packard Company, Japan, 1996.
124. R.M. German, "Particle Packing Characteristics", Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA, 1989.
125. C.T. Dervos, E. Thirios, J. Novacovich, P. Vassiliou, P. Skafidas, "Permittivity properties of thermally treated TiO<sub>2</sub>", *Material Letters*, Vol. 58, No. 9, pp.1502-7, (2004).
126. T.J. Lewis, "Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 11, No. 5, pp. 739-53, (2004).

127. T.J. Lewis, "Nanometric dielectrics", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 1, No. 5, pp. 812-25, (1994).
128. D.S. McLachlan, M. Blaszkiewics, R.E. Newnham, "Electrical resistivity of composites", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 73, No. 8, pp. 2187-203, (1990).
129. K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryman, F. Iacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya, "Low dielectric constant materials for microelectronics", *Journal of Applied Physics*, Vol. 93, No. 11, pp. 8793-841, (2003).
130. G. Maier, "The search for low- $\epsilon$  and ultra low- $\epsilon$  dielectrics: How far can you get with polymers? Part 1: Background", *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 20, No. 2, pp. 6-17, (2004).
131. G. Maier, "The search for low- $\epsilon$  and ultra low- $\epsilon$  dielectrics: How far can you get with polymers? Part 2: Materials, structures, properties", *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol.20, No. 3, pp. 6-24, (2004).
132. A.N. Papathanassiou, "Investigation of the dielectric relaxation and the transport properties of porous silicates containing humidity", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 12, No. 26, pp. 5789-800, (2000).
133. G.C. Psarras, E. Manolakaki, G.M. Tsangaris, "Dielectric dispersion and ac conductivity in -Iron particles loaded- polymer composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 34, No. 12, pp. 1187-98, (2003).
134. G.C. Psarras, E. Manolakaki, G.M. Tsangaris, "Electrical relaxations in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 33, No. 3, pp. 375-84, (2002).
135. K. Landskron, B.D. Hatton, D.D. Perovic and G.A. Ozin, "Periodic mesoporous organosilicas containing interconnected  $[\text{SiCH}_2]_3$  rings", *Science*, Vol. 302, No. 5643, pp. 266-9, (2003).
136. J.K. Nelson, J.C. Fothergill, L.A. Dissado, W. Peasgood, "Towards an understanding of nanometric dielectrics", 2002 Annual Report IEEE Conference in Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2002, pp. 295-8.
137. M.F. Frechette, M.L. Trudeau, H.D. Alamdari, S. Boily, "Introductory remarks on nanodielectrics", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 11, No. 5, pp. 808-18, (2004).
138. C. Brosseau, P. Talbot, "Effective permittivity of nanocomposite powder compacts", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 11, No. 5, pp. 819-32, (2004).
139. W.Y. Wang, D.F. Zhang, T. Xu, X.F. Li, T. Zhou, X.L. Chen, "Nonlinear electrical behavior and dielectric properties of (Ca, Ta)-doped  $\text{TiO}_2$  ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 335, No. 1-2, pp. 210-5, (2002).
140. R. Guo, Y. Jiang, A.S. Bhalla, "Processing and annealing conditions on the dielectric properties of  $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.92}(\text{TiO}_2)_{0.08}$  ceramics", *Materials Letters*, Vol. 57, No. 2, pp. 270-4, (2002).
141. M.A. McCormick, E.B. Slamovich, "Microstructure development and dielectric properties of hydrothermal  $\text{BaTiO}_3$  thin films", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, No. 12, 2143-52, (2003).
142. X.M. Chen, Y.H. Sun, X.H. Zheng, "High permittivity and low loss dielectric ceramics in the  $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  system", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, No. 10, pp. 1571-5, (2003).
143. F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi, M. Raimondo, "The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments, Part 1: Crystal structure and phase transformations", *Ceramics International*, Vol. 32, No. 4, pp. 385-92, (2006).

144. Y.C. Chen, P.S. Cheng, C.F. Yang, W.C. Tzou, "Substitution of CaO by BaO to improve the microwave dielectric properties of CaO–Li<sub>2</sub>O–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> ceramics", *Ceramics International*, Vol. 27, No. 7, pp. 809-13, (2001).
145. "The Mineral Calcite", The Mineral Gallery, Amethyst Galleries Inc. (<http://www.galleries.com/minerals/carbonat/calcite/calcite.htm>)
146. "Wikipedia, the free Encyclopedia", Wikimedia Foundation. (<http://en.wikipedia.org>)
147. D.R. Baer, D.L. Blanchard Jr., "Studies of the calcite cleavage surface for comparison with calculation", *Applied Surface Science*, Vol. 72, No. 4, pp. 295-300, (1993).
148. S.K. Medeiros, E.L. Albuquerque, F.F. Maia Jr, E.W.S. Caetano, V.N. Freire, "Electronic and optical properties of CaCO<sub>3</sub> calcite, and excitons in Si@CaCO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell quantum dots", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 40, No. 18, pp. 5747-52, (2007).
149. E.C. Thirios, D. Kaklamani, N.K. Uzunoglu, "Pulse progression using a periodically dielectric loaded dispersive waveguide", *Progress in Electromagnetics Research (PIER)*, Vol. 48, pp. 301-33, (2004).
150. Ε. Θήριος, "Ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής υψηλής έντασης μικροκυματικών παλμών με τεχνικές χρονικής συμπίεσης", Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2005.
151. Th. Skoulikidis, P. Vassiliou, "Corrosion and conservation of building materials of monuments; the Acropolis case", *Corrosion Reviews*, Vol. 17, No. 5-6, pp. 295-332, (1999).
152. T.N. Skoulikidis, N. Beloyannis, "Inversion of Marble Sulfation: Reconversion of Gypsum Films into Calcite on the Surfaces of Monuments and Statues", *Studies in Conservation*, Vol. 29, No. 4, pp. 197-204, (1984).
153. Χ.Π. Φτίκος, "Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2005.
154. Π. Βασιλείου, Α. Ανδρεόπουλος, "Υλικά: ξύλο, κεραμικά, πολυμερή, μέταλλα", Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2004.
155. A.M. Alper, "High Temperature Oxides", Academic Press, 1970.
156. A.A. Gribb, J.F. Banfield, "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>", *American Mineralogist*, Vol. 82, No. 7-8, pp. 717-28, (1997).
157. H. Zhang, J.F. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 8, No. 9, 2073-6, (1998).
158. X.Z. Ding, X.H. Liu, Y.Z. He, "Grain size dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 15, No. 20, pp. 1789-91, (1996).
159. H. Zhang, J.F. Banfield, "Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation", *Journal of Materials Research*, Vol. 15, No. 2, pp. 437-48, (2000).
160. H. Zhang, J.F. Banfield, "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, No. 15, pp. 3481-7, (2000).
161. T.B. Ghosh, S. Dhabai, A.K. Datta, "On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>", *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, No. 7, pp. 4577-82, (2003).
162. H. Wang, Y. Wu, B.Q. Xu, "Preparation and characterization of nanosized anatase TiO<sub>2</sub> cuboids for photocatalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 59, No. 3-4, pp. 139-46, (2005).
163. S.R. Yoganarasimhan, C.N.R. Rao, "Mechanism of crystal structure transformations Part 3 - Factors affecting the anatase-rutile transformation", *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 58, pp. 1579-89, (1962).

164. D.J. Reidy, J.D. Holmes, M.A. Morris, "The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO<sub>2</sub> and doped-TiO<sub>2</sub>", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, No. 9, pp. 1527-34, (2006).
165. K.J.D. MacKenzie, "The calcination of titania Part IV: the effect of additives on the anatase-rutile transformation", *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, Vol. 74, pp. 29-34, (1975).
166. C. Byun, J.W. Jang, I.T. Kim, K.S. Hong, B.W. Lee, "Anatase-to-rutile transition of titania thin films prepared by MOCVD", *Materials Research Bulletin*, Vol. 32, No. 4, pp. 431-40, (1997).
167. Y Li, T.J. White, S.H. Lim, "Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 177, No. 4-5, pp.1372-81, (2004).
168. P.S. Ha, H.J. Youn, H.S. Jung, K.S. Hong, Y.H. Park, K.H. Ko, "Anatase-rutile transition of precipitated titanium oxide with alcohol rising", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 223, No. 1, pp. 16-20, (2000).
169. X.Z. Ding, X.H. Liu, "Grain growth enhanced by anatase-to-rutile transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 248, No. 1-2, pp. 143-5, (1997).
170. T. Sasmoto, S. Enomoto, Z. Shimoda, Y. Saeki, "Effect of hydrolysis conditions on thermal transformation of alkoxide-derived titanium dioxide", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 101, No. 1170, pp. 230-2, (1993).
171. Y. Hu, H.L. Tsai, C.L. Huang, "Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, No. 5, pp. 691-9, (2003).
172. K.N.P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf, T. Okubo, H. Nagamoto, "Textural evolution and phase transformation in titania membranes: Part 2 - Supported membranes", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 3, No. 11, pp. 1151-60, (1993).
173. Y.U. Ahn, E.J. Kim, H.T. Kim, S.H. Hahn, "Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films with catalyst concentration and calcination temperature", *Materials Letters*, Vol. 57, No. 30, pp. 4660-6, (2003).
174. G.B. Song, J.K. Liang, F.S. Liu, T.J. Peng, G.H. Rao, "Preparation and phase transformation of anatase-rutile crystals in metal doped TiO<sub>2</sub>/muscovite nanocomposites", *Thin Solid Films*, Vol. 491, No. 1-2, pp. 110-6, (2005).
175. D.W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing and Use in Design", Third Edition, CRC Press, 2005.
176. W.E. Lee, "Ceramic Microstructures: Properties Control by Processing", Kluwer Academic, 1994.
177. M.R. Samarghandi, J. Nouri, A.R. Mesdaghinia, A.H. Mahvi, S. Nasser, F. Vaezi, "Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes", *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 4, No. 1, pp. 19-25, (2007).
178. H. Choi, D.D. Dionysiou, "Environmental Applications of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Films and Membranes", 2005 Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineering (AIChE), Cincinnati, Ohio, USA, October 2005, Paper No. 143i.
179. Z.-X. Lu, L. Zhou, Z.-L. Zhang, W.-L. Shi, Z.-X. Xie, H.-Y. Xie, D.-W. Pang, P. Shen, "Cell Damage Induced by Photocatalysis of TiO<sub>2</sub> Thin Films", *Langmuir*, Vol. 19, No. 21, pp. 8765 -8, (2003).
180. J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Rühle, A. Zaban, "Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 24, pp. 8106-18, (2004).

181. G.K. Mor, O.K. Varghese, C.A. Grimes, M.A. Carvalho, M.V. Pishko, "A room-temperature TiO<sub>2</sub>-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination", *Journal of Materials Research*, Vol. 19, No. 2, pp 628-34, (2004).
182. R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, "Quantum-sized PbS, CdS, Ag<sub>2</sub>S, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 98, No. 12, pp. 3183-8, (1994).
183. A. Templeton, X. Wang, S.J. Penn, S.J. Webb, L.F. Cohen, N.M. Alford, "Microwave dielectric loss of titanium oxide", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, No. 1, pp. 95-100, (2000).
184. C.K. Maiti, S.K. Samanta, G.K. Dalapati, S.K. Nandi, S. Chatterjee, "Electrical characterization of TiO<sub>2</sub> gate oxides on strained-Si", *Microelectronic Engineering*, Vol. 72, No. 1-4, pp. 253-6, (2004).
185. R. Paily, A. DasGupta, N. DasGupta, T. Ganguli, L.M. Kukreja, "Effect of oxygen pressure and laser fluence during pulsed laser deposition of TiO<sub>2</sub> on MTOS (Metal-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si) capacitor characteristics", *Thin Solid Films*, Vol. 462-3, pp. 57-62, (2004).
186. G.L. Hey-Shipton, P.A. Matthews, J. McStay, "The complex permittivity of human tissue at microwave frequencies", *Physics in Medicine and Biology*, Vol. 27, No. 8, pp. 1067-71, (1982).
187. S. Gabriel, R.W. Lau, C. Gabriel, "The dielectric properties of biological tissues: III. Parametric models for the dielectric spectrum of tissues", *Physics in Medicine and Biology*, Vol. 41, No. 11, pp. 2271-94, (1996).
188. S.J. Rhee, F. Zhu, H.S. Kim, C.H. Choi, C.Y. Kang, M. Zhang, T. Lee, I. Ok, S.A. Krishnan, J.C. Lee, "Hafnium Titanate Bilayer Structure Multimetall Dielectric nMOSCAPs", *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 27, No. 4, pp. 225-7, (2006).
189. F. Chen, X. Bin, C. Hella, X. Shi, W.L. Gladfelter, S.A. Campbell, "A study of mixtures of HfO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> as high-k gate dielectrics", *Microelectronic Engineering*, Vol. 72, No. 1-4, pp. 263-6, (2004).
190. A. Jana, T.K. Kundu, "Microstructure and dielectric characteristics of Ni ion doped BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles", *Materials Letters*, Vol. 61, No. 7, pp. 1544-8, (2007).
191. D.R. Uhlmann, W.D. Kingery, H.K. Bowen, "Introduction to ceramics", Second Edition, Wiley, 1976.
192. L.L. Hench, J.K. West, "Chemical Processing of Advanced Materials", Wiley, 1992.
193. "Alumina Powder", Reade Advanced Materials.  
([www.reade.com/Products/Oxides/alumina.html](http://www.reade.com/Products/Oxides/alumina.html))
194. National Science Foundation (NSF) Workshop Highlights Future of Organic Electronics and Photonics, NSF PA/M 03-03, USA, 2003.  
([http://www.nsf.gov/od/lpa/news/03/ma0303\\_images.htm](http://www.nsf.gov/od/lpa/news/03/ma0303_images.htm))
195. A.C. Geiculescu, T.F. Strange, "Aluminum oxide thin dielectric film formation under elevated gravity conditions", *Thin Solid Films*, Vol. 503, No. 1-2, pp. 45-54, (2006).
196. K.P. Donnelly, B.R. Varlow, "Non-linear dc and ac Conductivity in Electrically Insulating Composites", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 10, No. 4, pp. 610-4, (2003).
197. A.A. Σεραφεινίδης, "Εισαγωγή στην Οπτοηλεκτρονική", Συμμετρία, Αθήνα, 1989.
198. O. Svelto, "Principles of Lasers", Second Edition (translated from Italian), Plenum Press, 1982.
199. J. Emsley, "Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements", Oxford University Press, Oxford, UK, 2003.
200. D.N. Trifonov, "The price of truth: the story of rare-earth elements" (translated from Russian), MIR Publishers, Moscow, USSR, 1984.



201. "Lithium – Discovery, Occurrence, Properties, Production and Applications of Lithium", The A to Z of Materials. (<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=3503>)
202. P.W. Long, "Lithium Carbonate" drug monograph, Internet Mental Health. (<http://www.mentalhealth.com/drug/p30-102.html>)
203. "Lithium Gluconate", Banque de Données Automatisée sur les Médicaments (BIAM), 1999. (<http://www.biam2.org/www/Sub1471.html>)
204. B. Moore, "Peak Lithium?", Premium Feature Article, *EV World*, (January 28, 2007).
205. "Nabertherm Tube furnaces operating manual", Nabertherm GmbH, Germany, 2005.
206. "Nabertherm Controller B 170 (MB 1) operating manual", Nabertherm GmbH, Germany, 2004.
207. "HP 16451B Dielectric Test Fixture Operation and Service Manual", HP Part No. 16451-90050, Hewlett Packard Company, Japan, 1993.
208. "Agilent 16452A Liquid Test Fixture, Operation and Service Manual", Agilent Part No. 16452-90000, Japan, 2000.
209. "Agilent 16048A Test Leads Operation and Service Manual", Agilent Part No. 16048-90001, Fourth Edition, Agilent Technologies, Japan, 2000.
210. "Operating Instructions Cold Heat Test Chamber type: KWP", Weiss Umwelttechnik GmbH, Germany, 1999.
211. ISO 787-11, "General methods of test for pigments and extenders - Part 11 : Determination of tamped volume and apparent density after tamping", 1981.
212. ASTM Standard D4781-03, "Standard Test Method for Mechanically Tapped Packing Density of Fine Catalyst Particles and Catalyst Carrier Particles", ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
213. C.T. O'Konski, "Electrical properties of macromolecules V. Theory of ionic polarization in polyelectrolytes", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 64, No. 5, pp. 605-19, (1960).
214. W.C. Chew, P.N. Sen, "Dielectric enhancement due to electrochemical double layer: Thin double layer approximation", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 77, No. 9, pp.4683-93, (1982).
215. A. Many, Y. Goldstein, N.B. Grover, "Semiconductor Surfaces", North-Holland Publishers, New York, USA, 1965.
216. C.T. Dervos, W.S. Truscott, "Physical processes for contact charge transfer", *Journal of Electrostatics*, Vol. 16, No. 2-3, pp.137-146, (1985).
217. C.T. Dervos, P.D. Bourkas, E.A. Kayafas, "High frequency current oscillations in solid dielectrics", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 22, No. 2, pp. 316-22, (1989).
218. V. Heine, "Electrons at Surfaces of Solids", *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 331, No. 1586, pp. 307-20, (1972).
219. D.S. MacLachlan, A. Priou, I. Chenerie, E. Isaac, F. Henry, "Modelling the Permittivity of Composite Materials with a General Effective Medium Equation", *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, Vol. 6, No. 9, pp. 1099-131, (1992).
220. E.H. Rhoderick, "Metal-Semiconductor Contacts", Clarendon Press, Oxford, UK, 1980.
221. D.D. Denton, C.N. Ho, S.G. He, "A solid-state relative humidity measurement system", *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, Vol. 39, No. 3, pp. 508-11, (1990).
222. L. Stormbom, "Capacitive humidity sensor construction and method for manufacturing the sensor", U.S. Patent No. 5075816, 1991.
223. T. Nomura, K. Oofuchi, T. Yasuda, S. Furukawa, "SAW humidity sensor using dielectric hygroscopic polymer film", Proceedings of 1994 IEEE Ultrasonics Symposium, Vol. 1, pp. 503-6, 1-4 November 1994.
224. R.A. Spurr, H. Myers, "Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer", *Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 5, pp. 760-2, (1957).

225. C.K. Shin, Y.K. Paek, H.J. Lee, “Effect of CuO on the sintering behavior and dielectric characteristics of titanium dioxide”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 3, No. 6, pp. 463-9, (2006).
226. H.E. Chao, Y.U. Yun, H.U. Xingfang, A. Larbot, “Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, No. 9, pp. 1457-64, (2003).
227. R. Arroyo, G. Cordoba, J. Padilla, V.H. Lara, “Influence of manganese ions on the anatase-rutile phase transition of TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel process”, *Materials Letters*, Vol. 54, No. 5-6, pp. 397-402, (2002).
228. G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony, “High-κ dielectrics: Current status and materials properties considerations”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, No. 10, pp. 5243-75, (2001).
229. M.M. Frank, S. Sayan, S. Doerman, T.J. Emge, L.S. Wielunski, E. Garfunkel, Y.J. Chabal, “Hafnium oxide gate dielectrics grown from an alkoxide precursor: structure and defects”, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 109, No. 1-3, pp. 6-10, (2004).
230. R. C. Johnson (Ed.), “Antenna Engineering Handbook”, Third Edition, McGraw-Hill, New York, USA, 1993.
231. S. Penn, N. Alford, “High Dielectric Constant, Low Loss Dielectric Resonator Materials”, Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) Final Report: GR/K70649, Swindon, UK.
232. H. D. Megaw, “Crystal structure of double oxides of the perovskite type”, *Proceedings of the Physical Society*, Vol. 58, No. 2, pp. 133-152, 1946.
233. G. Izquierdo, A.R. West, “Phase equilibria of the system Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 15, No. 11, pp. 1655-60, (1980).
234. J.C. Mikkelsen, “Bridgman-Stockbarger crystal growth of Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 47, No. 5-6, pp. 659-65, (1979).
235. H. Kleykamp, “Phase equilibria in the Li-Ti-O system and physical properties of Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>”, *Fusion Engineering and Design*, Vol. 61-2, pp. 361-6, (2002).
236. G.H. Jonker, “Compounds in the system Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> and their stability”, in “Trabajos de la Tercera Reunion International Sobre Reactividad de la Solidas” (“Proceedings of the 3rd International Symposium on Reactivity of Solids”), Madrid, Spain, 1957, pp. 413-21.
237. A. Deschanvres, B. Raveau, Z. Sekkal, “Mise en evidence et etude cristallographique d'une nouvelle solution solide de type spinelle Li<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 0 ≤ x ≤ 0,33<sub>3</sub>”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 6, No. 8, pp. 699-704, (1971).
238. D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariasen, R. Viswanathan, “High temperature superconductivity in the Li-Ti-O ternary system”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 8, No. 7, pp. 777-84, (1973).

## Παραρτήματα

239. N.S. Harris, “Modern Vacuum Practice”, McGraw-Hill, London, UK, 1989.
240. H. Bannwarth, C. Ahner, “Liquid Ring Vacuum Pumps, Compressors and Systems: Conventional and Hermetic Design”, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
241. J.M. Novakovic, “Μη ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου για εφαρμογές ηλεκτρικών επαφών”, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2004.
242. J. Goldstein, D. Newbury, D.Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”, Third Edition, Springer, 2003.
243. Κ.Θ. Δέρβος, Π. Βασιλείου, “Εισαγωγή στα Υλικά”, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2005.
244. D.L. Bish, J.E. Post (Ed.), “Modern Powder Diffraction”, Mineral Society of America Reviews in Mineralogy, Vol. 20, 1989.

245. B.D. Cullity, S.R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction", Third Edition, Prentice-Hall, 2001.
246. "Siemens D5000 X-ray Diffractometer Manual", Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, WI, USA.
247. "Siemens D5000 X-ray Diffractometer Operation and Maintenance-Training Course", Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, WI, USA.
248. "Diffrac<sup>plus</sup> User's Manual", Bruker Advanced X-ray Solutions (Bruker-AXS), Madison, WI, USA.
249. "Metallography – History and Development", The A to Z of Materials. (<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1511>)
250. ISO 6507, "Metallic Materials - Vickers Hardness Test", International Organisation for Standardization, 2005.
251. R. Rowlett, "A dictionary of units of measurement", University of North Carolina at Chapel Hill, USA. (<http://www.unc.edu/~rowlett/units/index.html>)
252. ASTM Standard E384-07, "Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials", ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
253. ASTM Standard E92-82e2, "Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials", ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2003.

#### Δημοσιεύσεις του συγγραφέα

Άρθρα του συγγραφέα που περιλαμβάνουν μέρος των αποτελεσμάτων της διατριβής και είχαν δημοσιευθεί ή γίνει αποδεκτά προς δημοσίευση κατά το χρόνο εκτύπωσής της:

- Σε έγκριτα διεθνή περιοδικά:
254. C.T. Dervos, J.A. Mergos, A.A. Iosifides, "Characterization of insulating particles by dielectric spectroscopy: Case study for CaCO<sub>3</sub> powders", *Materials Letters*, Vol. 59, No. 22, pp. 2842-9, (2005).
  255. C.T. Dervos, P. Vassiliou, J.A. Mergos, "Thermal stability of SF<sub>6</sub> associated with metallic conductors incorporated in Gas Insulated Switchgear power substations", *Journal of Physics D: Applied Physics*, accepted for publication.
- Σε διεθνή συνέδρια:
256. C.T. Dervos, P. Vassiliou, J.A. Mergos, "Thermally Stressed SF<sub>6</sub> Effects on Construction Metals", 10<sup>th</sup> International Symposium on Gaseous Dielectrics, Athens, March 29- April 2 2004 (in "Gaseous Dielectrics X", L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, P. Vassiliou, (Ed.) Springer, New York, USA, 2004, pp. 305-10).
  257. C.T. Dervos, J.A. Mergos, "Thermal Stability of SF<sub>6</sub>", in Proceedings of the 19<sup>th</sup> Nordic Insulation Symposium, Trondheim, Norway, 2005, pp. 270-3.
  258. P. Vassiliou, J.A. Mergos, "Thermally Stressed SF<sub>6</sub> Effects on Aluminium in Electrical Power Applications", 16<sup>th</sup> International Corrosion Conference, Beijing, China, September 19-24 2005, paper P-06-13.
  259. J.A. Mergos, J.E. Daskalakis, C.T. Dervos, "Complex permittivity characterization of double oxides of the perovskite crystal structure", 2006 Annual Report IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), Kansas City, Missouri, USA, October 15-18 2006, pp. 744-7.

Άλλα άρθρα του συγγραφέα που είχαν δημοσιευθεί κατά το χρόνο εκτύπωσης της διατριβής σε έγκριτα διεθνή περιοδικά:

260. C.T. Dervos, P. Skafidas, J.A. Mergos, P. Vassiliou, “p-n Junction Photocurrent Modelling Evaluation under Optical and Electrical Excitation”, *Sensors*, Vol. 4, No. 5, pp. 58-70, (2004).
261. I. Baroulaki, J.A. Mergos, G. Pappa, P.A. Tarantili, D. Economides, K. Magoulas, C.T. Dervos, “Performance of polyolefin composites containing recycled paper fibers”, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 17, No. 11-12, pp. 954-66, (2006).