



# Επεξεργασία Κεραμικών Υλικών

## *Μία συνοπτική ανασκόπηση*

## *στα πλαίσια του μαθήματος*

## **ΔΠΝΑΥ**

Καθ. Χρήστος Αργυρούσης



# ΚΕΡΑΜΙΚΟ

Κάθε ανόργανο μη μεταλλικό υλικό που έχει υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ) είτε κατά το στάδιο επεξεργασίας του είτε κατά το στάδιο εφαρμογής του



# ΚΕΡΑΜΙΚΟ

Μη μεταλλικά, ανόργανα υλικά

→ Συνήθως οξειδία

Εξαίρεση → κεραμικά που περιέχουν  
C, N, B, Si, Αλίδια

Π.χ.

- Καρβίδιο βορίου ( $B_4C_3$ ), καρβίδιο πυριτίου (SiC)
- Νιτρίδια (BN,  $Si_3N_4$ , ...)
- Βορίδια ( $TiB_2$ , ...)
- Πυριτίδια ( $MoSi_2$ , ...)

Επίσης σύνθετα υλικά → οξυνιτρίδια...  $ZrN_xO_y$

Ανάλογα με τη μερική πίεση οξυγόνου παράγεται κυβικό  $ZrN:O$ , μονοκλινές  $c$   $ZrO_2:N$ , και τετραγωνικό  $ZrO_2:N$

*Laurikaitis et al. Thin Solid Films 516 (2008) 1549–1552*

Ως προς τη δομή →

Κρυσταλλικά ή  
Άμορφα (υαλώδη)



# ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

- Παραδοσιακά Κεραμικά (Traditional)

Προέκυψε σε αντιδιαστολή από τους όρους «νέα κεραμικά» και «προηγμένα κεραμικά»

- Προηγμένα κεραμικά (Advanced, Technical, Engineering, Functional, Fine)

Κεραμικά με συγκεκριμένες ιδιότητες και ακρίβεια δομής για πιο σύγχρονες και εξειδικευμένες εφαρμογές

- Γυαλί – υαλοκεραμικά (Glass - Ceramic)

Αποτελούν μία «ενδιάμεση» κατάσταση στην κατηγοριοποίηση και θεωρούνται ως ξεχωριστή κατηγορία εξαιτίας του εύρους προϊόντων και των προσμίξεων που μπορούν να δεχτούν



# Τέχνη των Κεραμικών

- Παραδοσιακά Κεραμικά
  - Pottery
    - πιάτα, βάζα, πορσελάνες, κλπ
  - Κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά προϊόντα
    - τούβλα, πέτρες (cast, άσβεστος..), sanitary, masorny products...
  - Πυρίμαχα αργιλοπυριτικά κεραμικά
    - Χρήση σε κλιβάνους, παραγωγικές γραμμές υψηλών θερμοκρασιών, κλπ)
- Προηγμένα κεραμικά
  - Λειτουργικά κεραμικά
    - Ηλεκτρικές, μαγνητικές, ηλεκτρονικές, οπτικές εφαρμογές κλπ
  - Δομικά κεραμικά
    - Μικρό βάρος, υψηλή αντοχή → βιο-κεραμικά, προσθετικά



# Σύνθεση κεραμικών /Δομή

- Μη μεταλλικά, ανόργανα υλικά  
→ Συνήθως οξειδία
- Εξαίρεση → C, N, B, Si, Αλίδια που περιέχουν κεραμικά
  - Καρβίδιο βορίου ( $B_4C_3$ ), καρβίδιο πυριτίου (SiC)
  - Νιτρίδια (BN,  $Si_3N_4$ , ...)
  - Βορίδια ( $TiB_2$ ,...)
  - Πυριτίδια ( $MoSi_2$ ,...)
- Επίσης σύνθετα υλικά → οξυνιτρίδια...
- Ως προς τη δομή διακρίνονται →
  - Κρυσταλλικά ή
  - Άμορφα (υαλώδη)



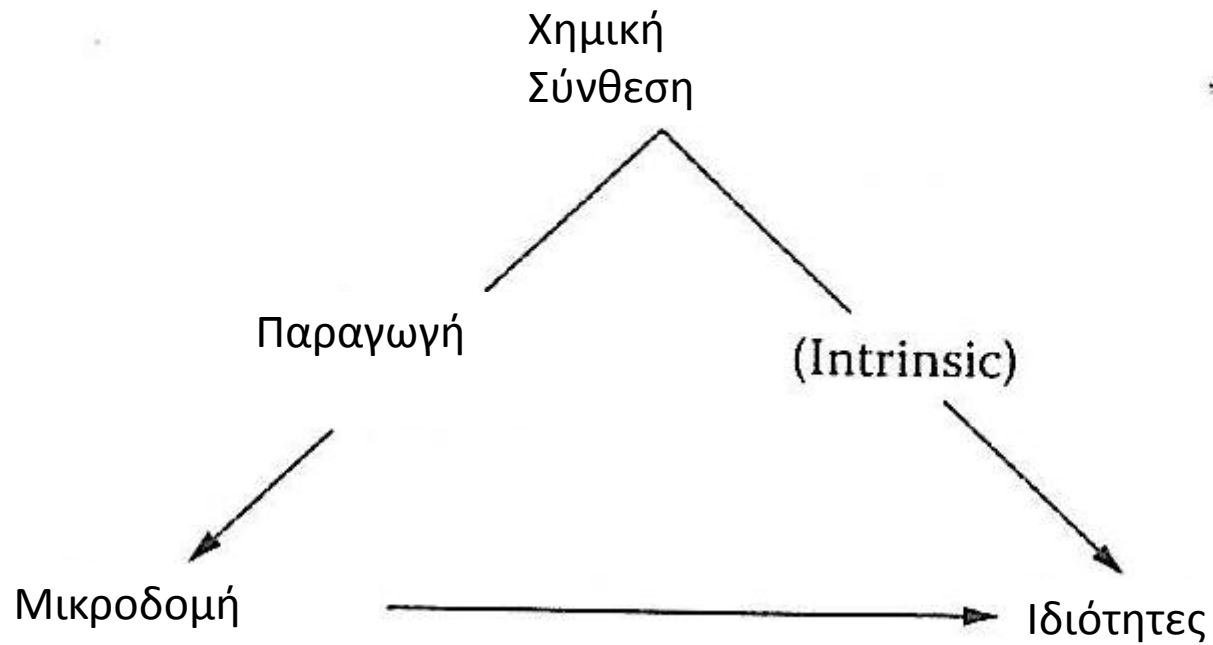
# Διαδικασίες παραγωγής κεραμικών

1. Αντιδράσεις αέριας φάσης
2. Μέθοδοι υγρής ανάμιξης υλικών
3. Παραγωγή από σκόνη
4. Παραγωγή πλάσματος αλλοκινικών κεραμικών από σκόνη
5. Μορφολογία κεραμικών
6. Πυρρότητα (sintering)

**Ελλιπής λίστα!!!**



# Παραγωγή κεραμικών







# Παραγωγή κεραμικών

## Συνήθεις Μέθοδοι Παραγωγής Κεραμικών

Αρχικά υλικά	Μέθοδος	Προϊόν
Αέριο	Χημική Απόθεση Ατμών	Φιλμ, Μονόλιθοι
Αέριο - Υγρό	Κατευθυνόμενη οξειδωση μετάλλου	Μονόλιθοι
Αέριο - Στερεό	Αντίδραση δέσμευσης	Μονόλιθοι
Υγρό - Στερεό	Αντίδραση δέσμευσης	Μονόλιθοι
Υγρά	Διεργασία Sol-gel	Φιλμ, ίνες
	Πολυμερική Πυρόλυση	Ίνες, φιλμ
Στερεά (Σκόνες)	Χύτευση	Μονόλιθοι
	Πυροσυσσωμάτωση κόννεων	Μονόλιθοι, φιλμ

Φύση αρχικού  
δείγματος



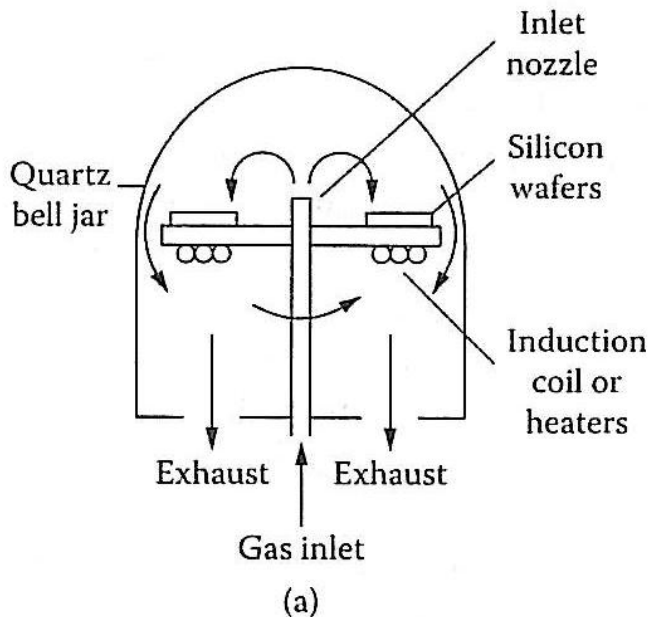
# Αντιδράσεις αέριας φάσης

- Χημική Απόθεση Ατμών (CVD) Αντίδραση Αερίου - Αερίου
- Κατευθυνόμενη Οξείδωση Μετάλλου Αντίδραση Υγρού - Αερίου
- Σύνδεση με αντίδραση Αντίδραση Αερίου - Στερεού
  - Νιτρίδιο πυριτίου
  - Οξειδία
  - Καρβίδιο πυριτίου

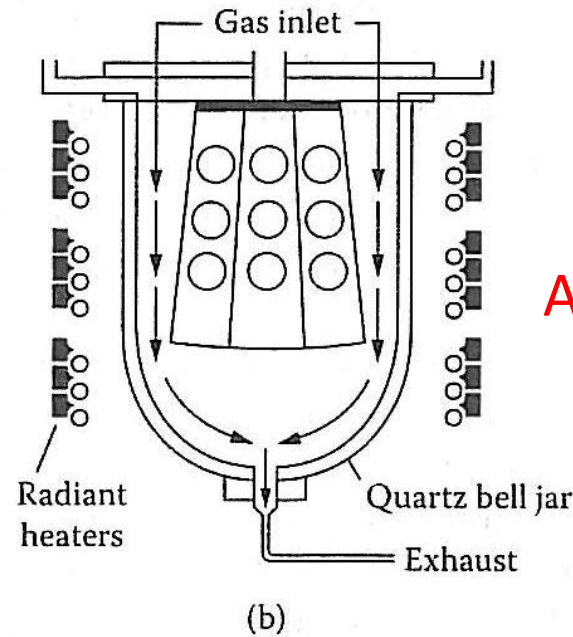
Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις αέριας φάσης εμπίπτουν στην κατηγορία των μεθόδων με χημική απόθεση ατμών



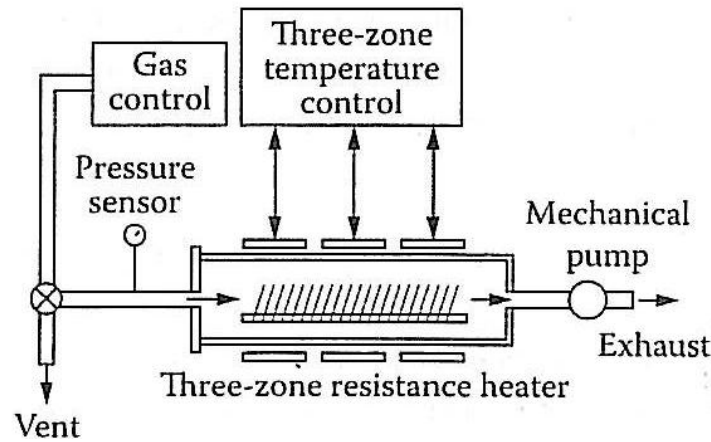
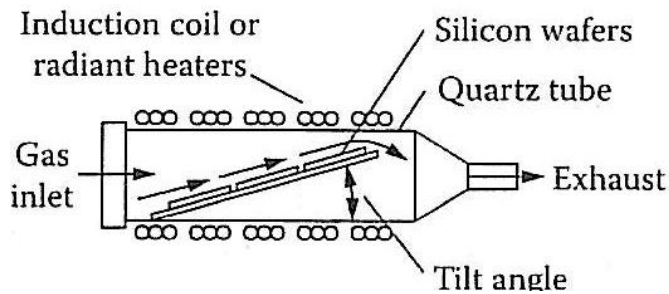
# Χημική Απόθεση Ατμών (CVD)



Αντιδραστήρας Pancake



Αντιδραστήρας Barrel



Χαμηλής Πίεσης (LPCVD) αντιδραστήρας

Οριζόντιος αντιδραστήρας



# Χημική Απόθεση Ατμών (CVD)

Μερικές σημαντικές αντιδράσεις CVD για την παρασκευή Κεραμικών

Αντίδραση	Θερμοκρασία (°C)	Εφαρμογή
$2C_xH_y \rightarrow 2xC + yH_2$	900–2400	Πυρολυτικός άνθρακας και γραφίτης
$CH_3Cl_3Si \rightarrow SiC + 3HCl$	1000–1300	Σύνθετα
$W(CO)_6 \rightarrow WC + CO_2 + 4CO$	400–800	Υμένια
$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2$	900–1200	Φιλμ για ηλεκτρ. συσκευές
$SiCl_4 + 2CO_2 + 2H_2 \rightarrow SiO_2 + 4HCl + 2CO$	800–1000	Φιλμ για ηλεκτρ. συσκευές, οπτικές ίνες
$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$	500–1000	Φιλμ για ηλεκτρ. συσκευές, οπτικές ίνες
$SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HCl$	500–800	Φιλμ για ηλεκτρ. συσκευές
$TiCl_4 + 2BH_3 \rightarrow TiB_2 + 4HCl + H_2$	1000–1300	Μονόλιθοι, σύνθετα
$SiH_4 + CH_4 \rightarrow SiC + 4H_2$	1000–1400	Υμένια
$3SiH_4 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 12H_2$	800–1500	Φιλμ για ημιαγωγούς
$3HSiCl_3 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 9HCl + 3H_2$	800–1100	Σύνθετα
$BCl_3 + NH_3 \rightarrow BN + 3HCl$	700–1000	Μονόλιθοι

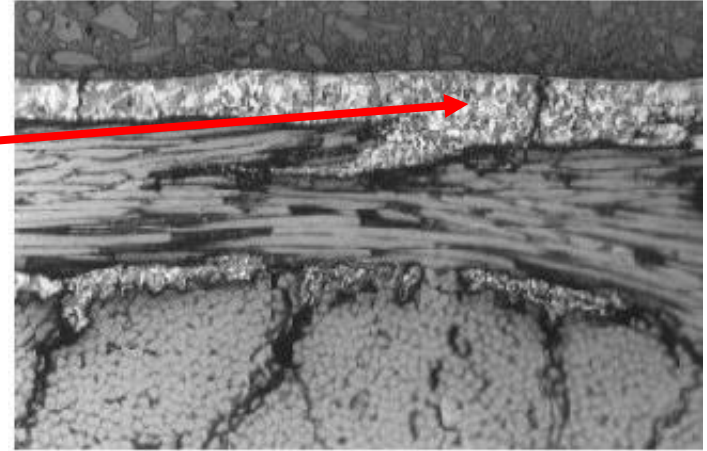
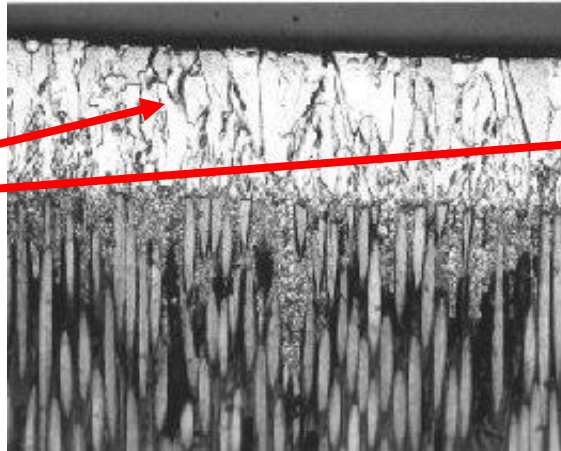
**Η κυριότερη εφαρμογή της CVD είναι η παρασκευή λεπτών υμενίων**



# C/C-Si-SiC

- Παράδειγμα για βιομηχανική χρήση της μεθόδου CVD
  - SiC ως επικάλυψη προστασίας για σύνθετα C/C-Si

SiC





# Κατευθυνόμενη Οξειδωση Μετάλλων

Οι αντιδράσεις Αερίων-Υγρών δεν είναι τόσο πρακτικές για την παραγωγή κεραμικών υλικών

Ο λόγος είναι ότι...

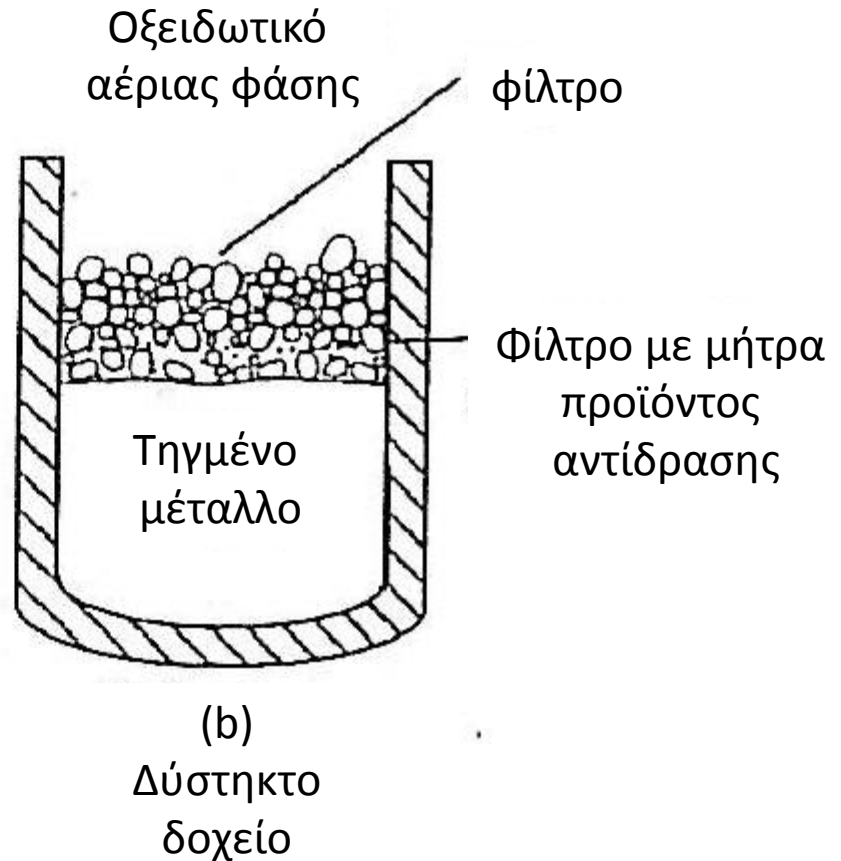
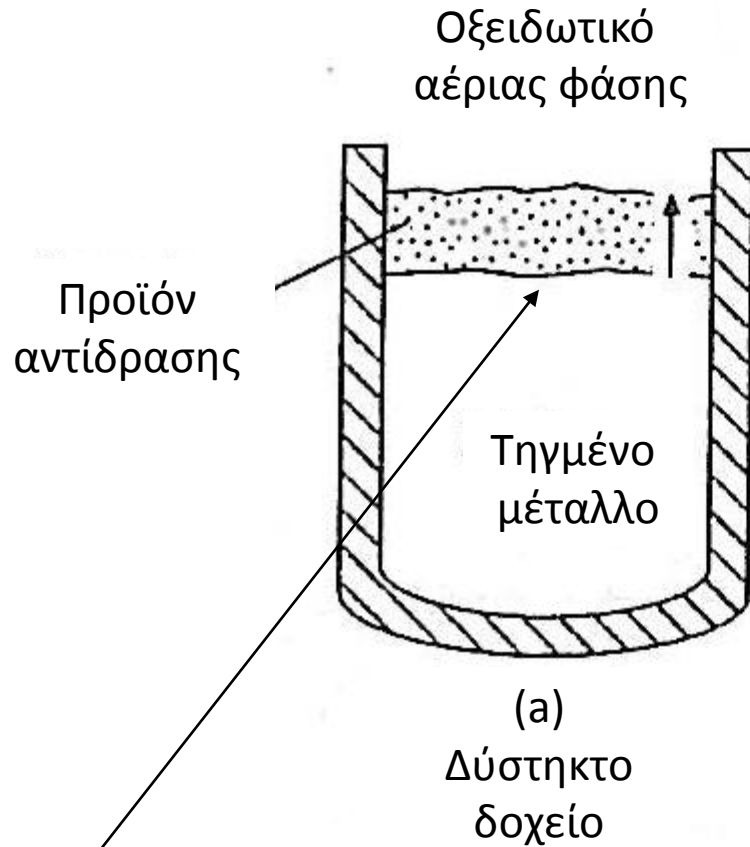
Το προϊόν της αντίδρασης συνήθως σχηματίζει μία στερεή προστατευτική επικάλυψη η οποία αναστέλλει τα αντιδρώντα σταματώντας σταδιακά την αντίδραση

Ωστόσο...





# Κατευθυνόμενη Οξείδωση Μετάλλου

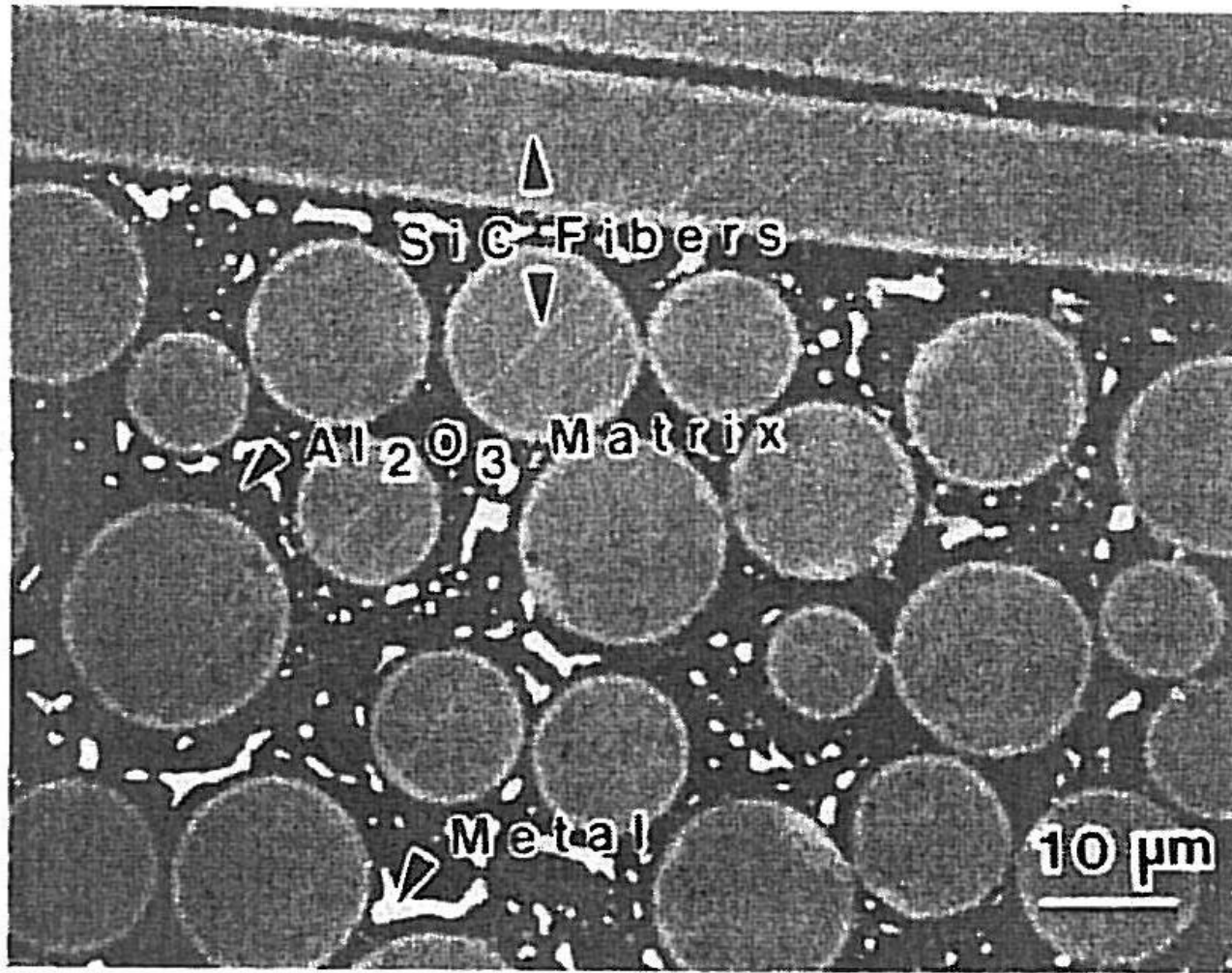


Οξείδωση κράματος Al στους 900-1350 °C  
Δημιουργία πόρων στο οξειδωμένο αδρανές στρώμα. Το μέταλλο συνεχώς ανέρχεται στην επιφάνεια μέσω δυνάμεων τριχοειδούς αναρρίχησης

Σύνθετος σχηματισμός με την προσθήκη πληρωτικών fillers (σωματίδια, φύλλα ή ίνες)



# Σύνδεση με αντίδραση (Reaction Bonding or Forming)



Αντίδραση ενός  
προσχηματισμένου  
στερεού με ένα αέριο ή  
υγρό

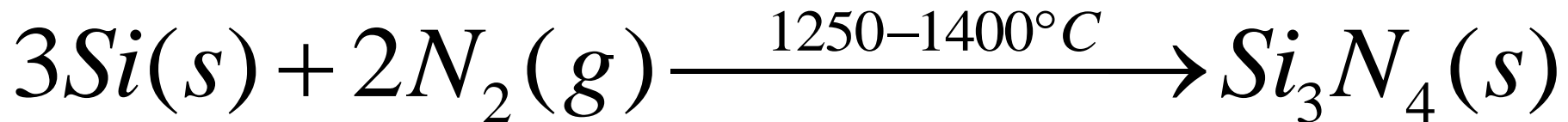
Σχηματισμός μίας  
σύνθεσης και δέσιμο  
μεταξύ των κόκκων





# Σύνδεση με αντίδραση

## Νιτρίδιο Πυριτίου (Silicon Nitride)



Το νιτρίδιο του πυριτίου που παράγεται με το παραπάνω τρόπο (Reaction-Bonded Silicon Nitride - RBSC) είναι το πιο ευρέως διαδεδομένο σύστημα για τη δέσμευση με αντίδραση **όπου ένα στερεό αντιδρά με ένα αέριο**

Σχηματισμός ενός προσχηματισμένου υλικού (συνένωση με συμπίεση, κλπ)

Προθέρμανση σε Ar

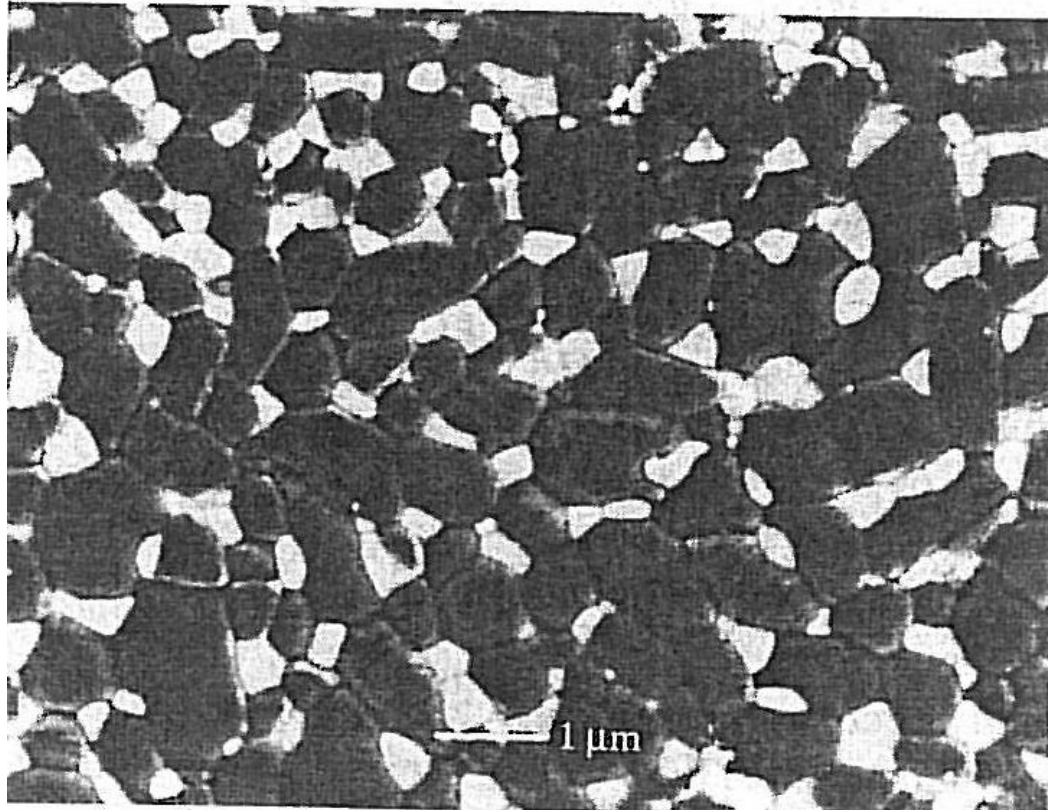
Μηχανική επεξεργασία για συγκεκριμένο σχήμα ή διάσταση

Αντίδραση με  $N_2$



# Σύνδεση με αντίδραση

## Οξειδία και Σύνθετα οξειδία



Μίγμα

Al,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{ZrO}_2$

Λευκό : 20 %κ.ο  $\text{ZrO}_2$

Μαύρο :  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Η διαστολή όγκου (28%)  
εξαιτίας τη οξείδωσης του Al σε  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  χρησιμοποιείται για να  
αντισταθμίσει τη συρρίκνωση

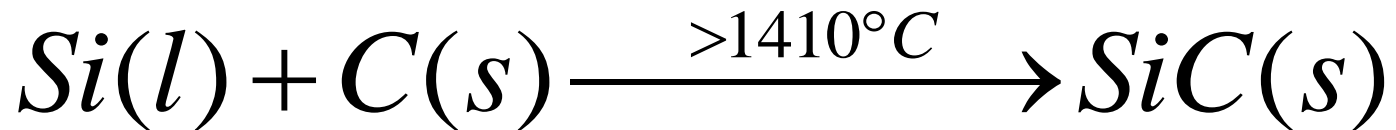


Η  $\text{Al}_2\text{O}_3$  που με την παραπάνω διαδικασία  
(Reaction Bonded Aluminium Oxide - RBAO)  
μπορεί να παραχθεί με μικρότερη συρρίκνωση  
από την πρότυπη  $\alpha$ -Alumina



# Σύνδεση με αντίδραση

## Καρβίδιο Πυριτίου



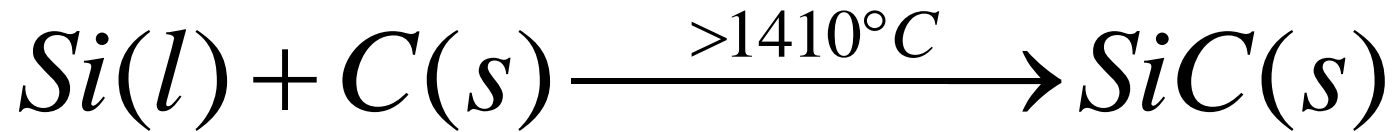
Το καρβίδιο του πυριτίου που παράγεται με το παραπάνω τρόπο (Reaction-Bonded Silicon Carbide - RBSC) είναι το πιο ευρέως διαδεδομένο σύστημα για τη σύνδεση με αντίδραση

όπου ένα στερεό αντιδρά με ένα υγρό



# Σύνδεση με αντίδραση

## Καρβίδιο Πυριτίου (Silicon Carbide)



1. Σχηματισμός ενός προσχηματισμένου SiC με Άνθρακα και ενός συνδετικού με εξώθηση ή χύτευση με έγχυση →
  2. Σχηματισμός άνθρακα από μία προστιθέμενη ρητίνη
    1. Σχηματισμό μικροπορώδους άνθρακα με πυρόλυση ρητίνης
    2. Διήθηση με υγρή σιλίκονη
    3. Αντίδραση →
- Το προϊόν αντίδρασης κρυσταλλώνεται σε πρότυπους κόκκους SiC και τους ενώνει



# Μέθοδοι Πρόδρομων Υγρών (Liquid Precursor Methods)

- Διαδικασία Sol-Gel
- Πολυμερική Πυρόλυση
  - Καρβίδιο Πυριτίου
  - Νιτρίδιο Πυριτίου
  - Νιτρίδιο και Καρβίδιο Βορίου



# Διαδικασία Sol-Gel

Ανακαλύφθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1800

Μελετήθηκε εκτενώς στις αρχές της δεκαετίας του 1930

Ανακτήθηκε το ενδιαφέρον το 1970

μονοκρυσταλλικές ανόργανες γέλες → μετατρέπονται  
σε γυαλιά

Ομογενοποιημένα υλικά ανόργανων οξειδίων

Με επιθυμητές ιδιότητες σκληρότητας

οπτικής διαφάνειας, χημικής ανθεκτικότητας,

προσεγγισμένου πορώδους και θερμικής αντίστασης

Παράγεται σε θερμοκρασίες δωματίου



# Διαδικασία Sol-Gel



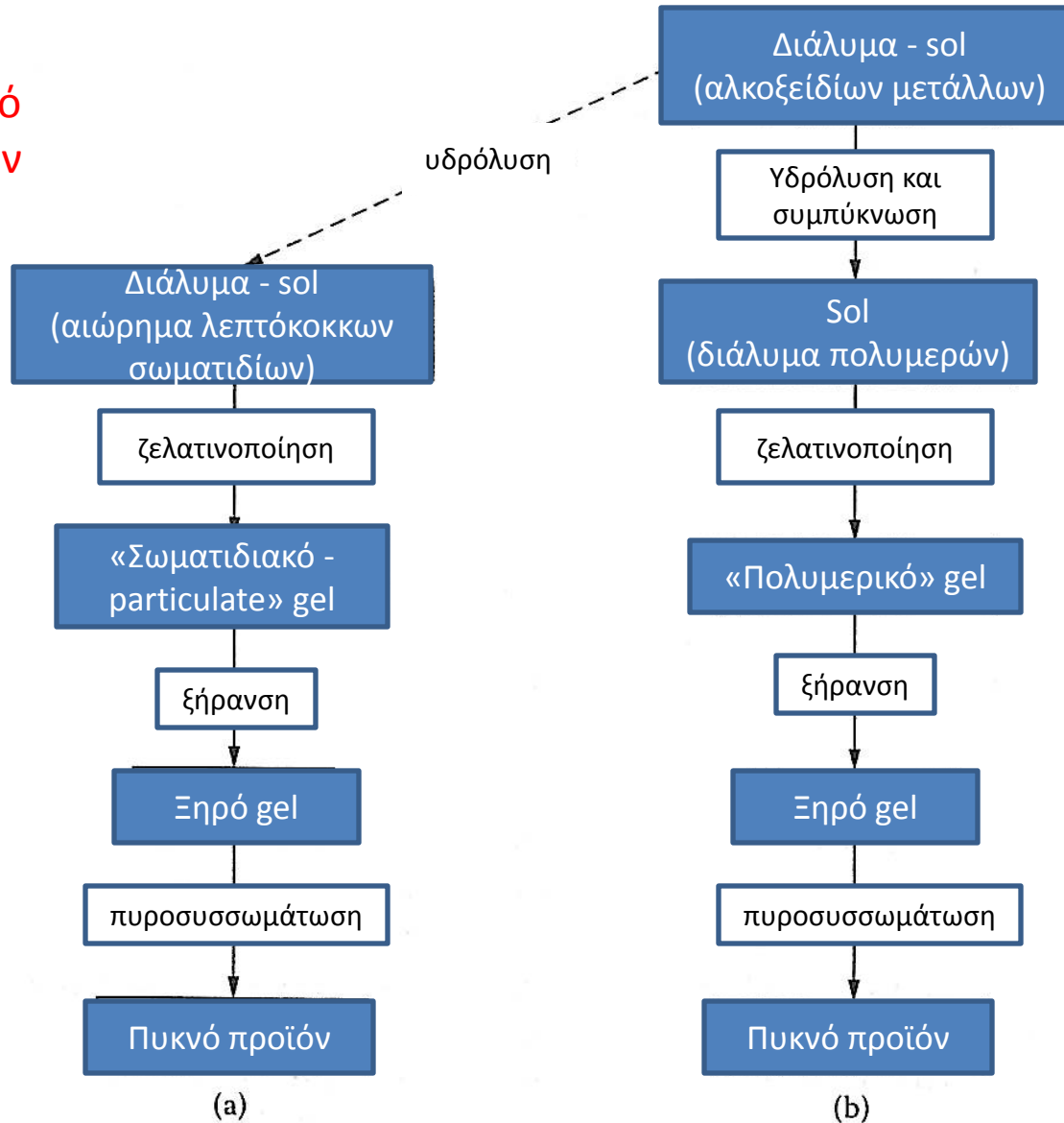
[http://www.infochembio.ethz.ch/links/colloidchem\\_sol\\_gel.html](http://www.infochembio.ethz.ch/links/colloidchem_sol_gel.html)



# Διαδικασία Sol-Gel

Βιομηχανικό  
ενδιαφέρον

Ερευνητικό  
ενδιαφέρον



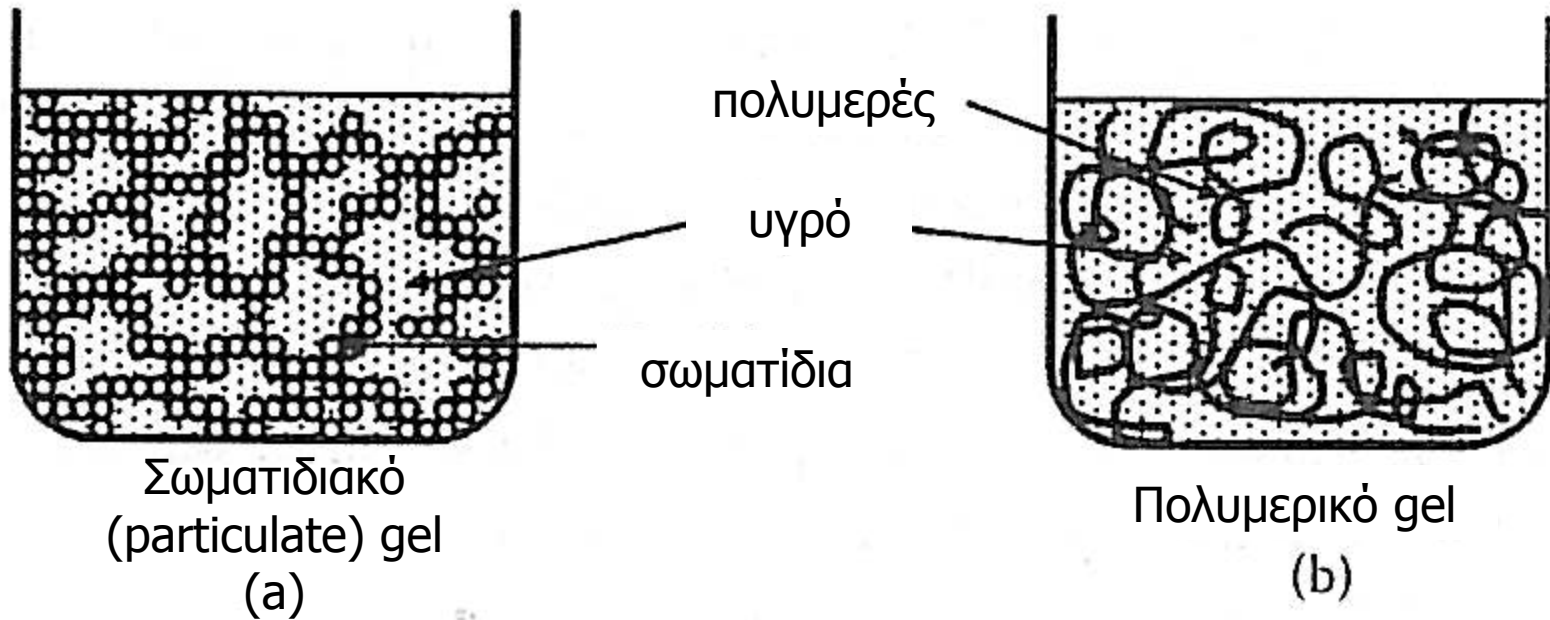




# Διαδικασία Sol-Gel

Βιομηχανικό  
ενδιαφέρον

Ερευνητικό  
ενδιαφέρον



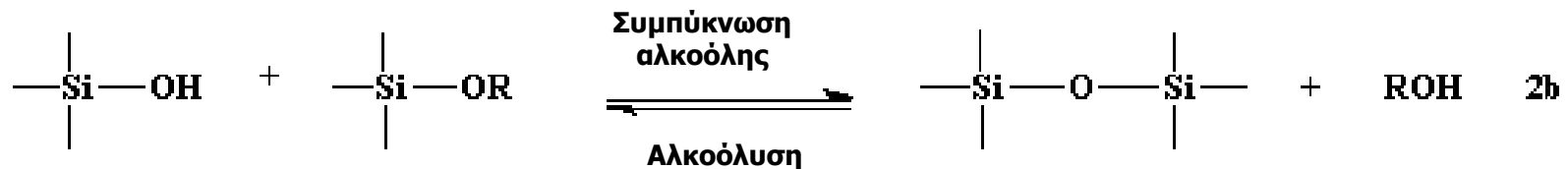
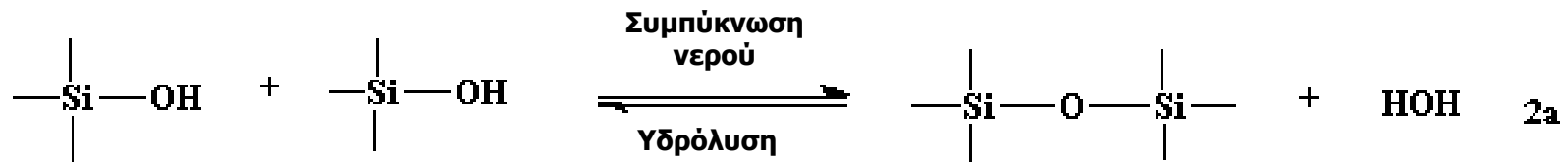
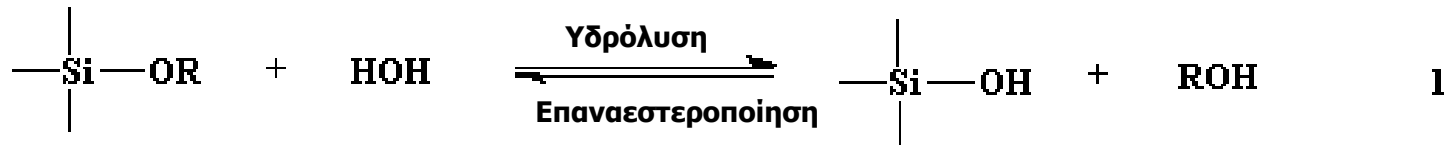
Καθαρά αναγνωρίσιμα σωματίδια

Πολυμερικό gel με μακριές αλυσίδες



# Διαδικασία Sol-Gel

Σε λειτουργικό επίπεδο, 3 αντιδράσεις χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τη διαδικασία sol-gel



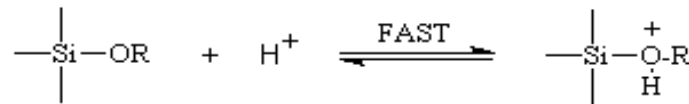
Παράγοντες που επηρεάζουν το βαθμό των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης:

ρΗ, θερμοκρασία και χρόνος αντίδρασης, συγκεντρώσεις αντιδρώντων, συγκέντρωση και φύση του καταλύτη, αναλογία H<sub>2</sub>O/Si (R), θερμοκρασία και χρόνος γήρανσης, ξήρανση

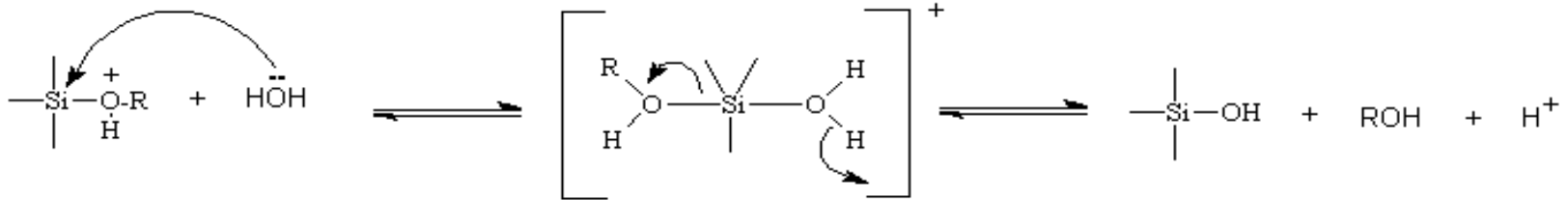


# Διαδικασία Sol-Gel

## Όξινη κατάλυση



Γρήγορο πρώτο βήμα



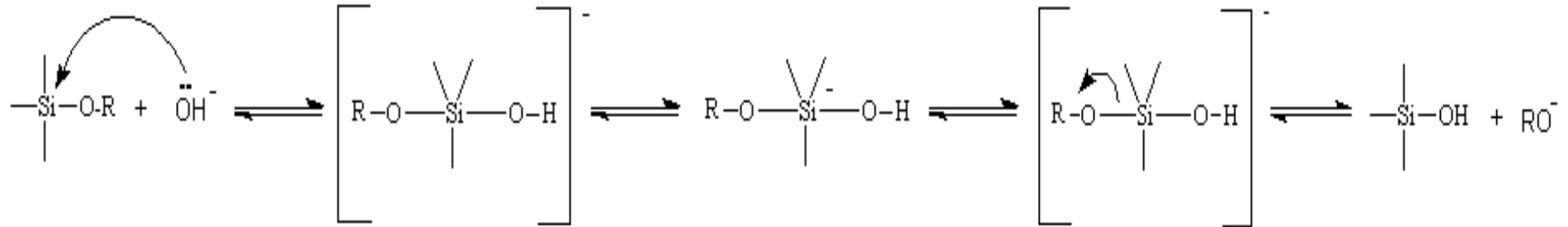
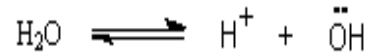
Νουκλεοφιλική προσβολή  
οξυγόνου

πεντα-συντεταγμένη  
μεταπρωτική κατάσταση



# Διαδικασία Sol-Gel

## Βασική κατάλυση



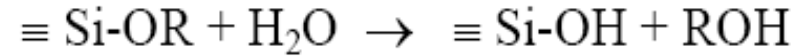
Η υδρόλυση με βασικούς καταλύτες των πυριτικών αλκοξειδίων προχωράει πολύ πιο αργά από την υδρόλυση με όξινους καταλύτες σε ίδιες συγκεντρώσεις καταλύτη

Από τη στιγμή που η αρχική υδρόλυση συμβαίνει, οι επερχόμενες αντιδράσεις πραγματοποιούνται σταδιακά με κάθε διαδοχική αλκοξειδική ομάδα να απομακρύνεται πιο εύκολα από το μονομερές από ότι η προηγούμενη

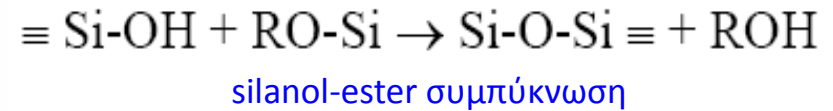


# Διαδικασία Sol-Gel

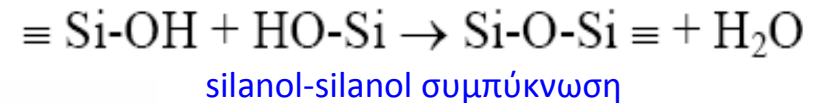
## Αντίδραση Υδρόλυσης



## Συμπύκνωση Αλκοόλης

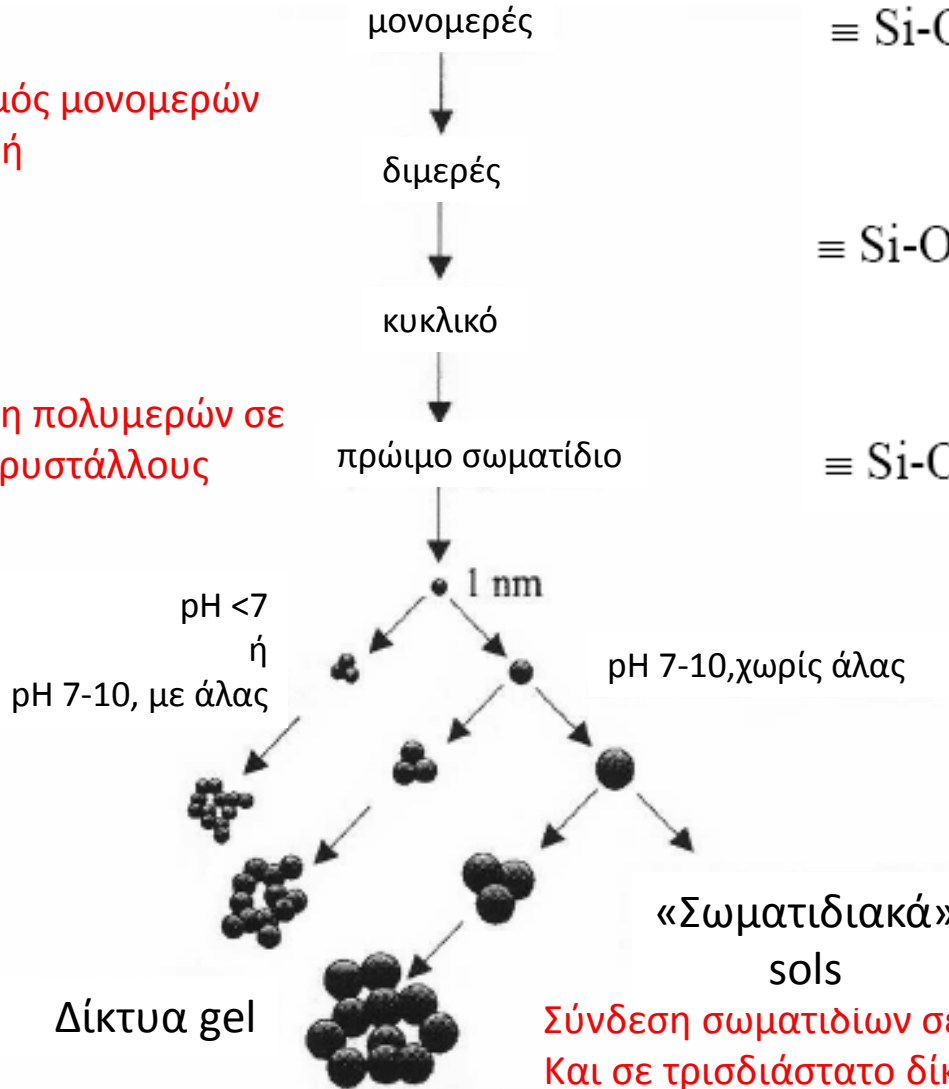


## Συμπύκνωση Νερού



Πολυμερισμός μονομερών  
σε πολυμερή

Συμπύκνωση πολυμερών σε  
πρώιμους κρυστάλλους



Ανάπτυξη ή συσσώρευση  
Των πρώιμων κρυστάλλων σε  
σωματίδια

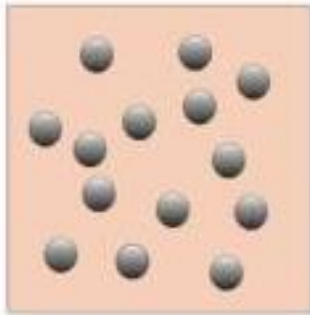
Σύνδεση σωματιδίων σε αλυσίδες  
Και σε τρισδιάστατο δίκτυο



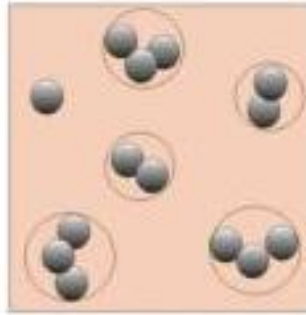
# Διαδικασία Sol-Gel

Ισχυρές έλξεις ανάμεσα σε κολλοειδή σωματίδια οδηγούν στο σχηματισμό συμπλεγμάτων

Διάχυση



Συσσώρευση



Η αύξηση του συμπλέγματος εξαιτίας ισχυρών δυναμικών έλξης

Ζελατινοποίηση

μετάβαση sol-gel

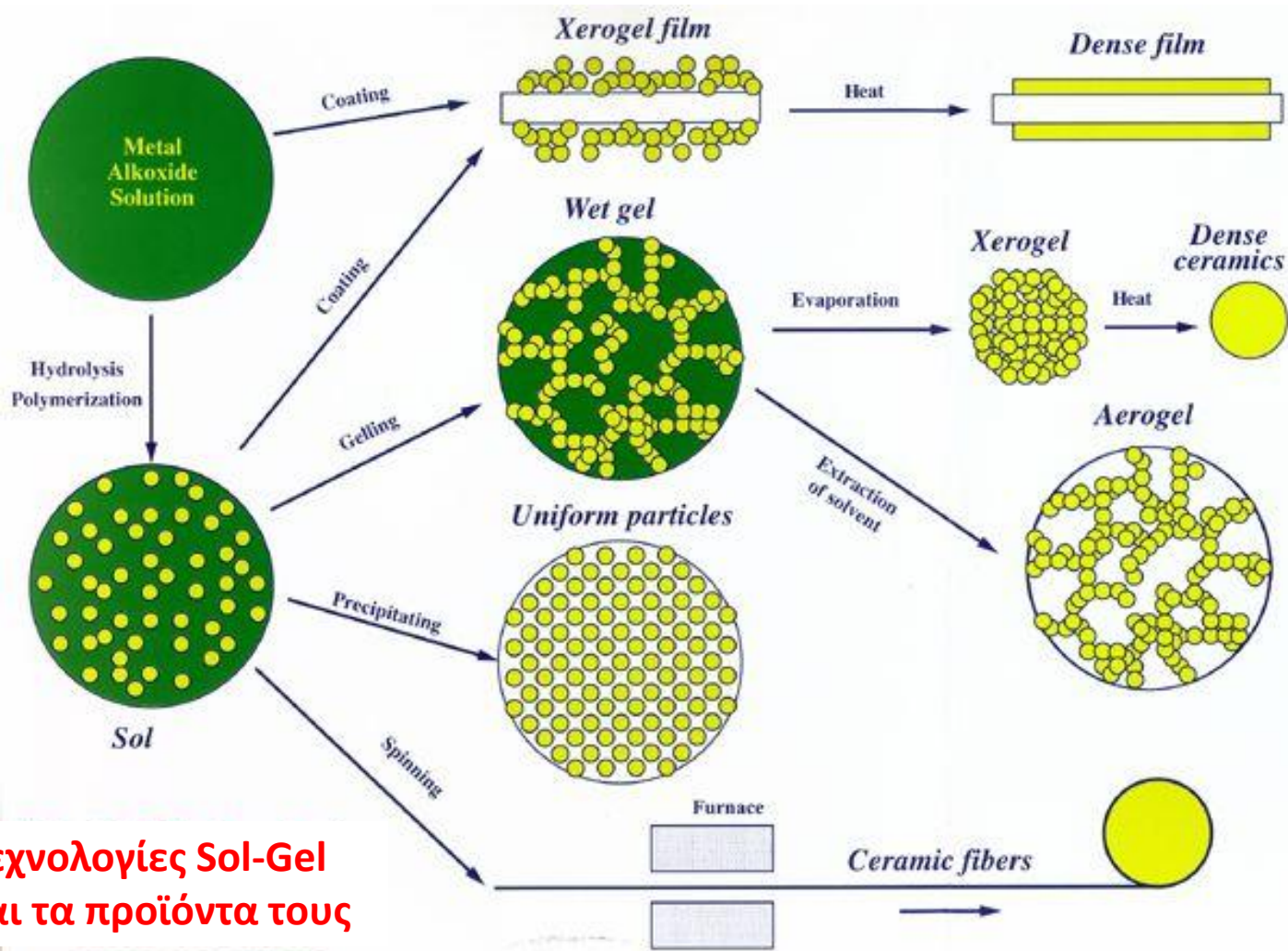


Η μετάβαση ανάμεσα στην ασύνδετη και τη συνδεδεμένη κατάσταση των συμπλεγμάτων (clusters)



# Διαδικασία Sol-Gel

## Τεχνολογία SOL-GEL

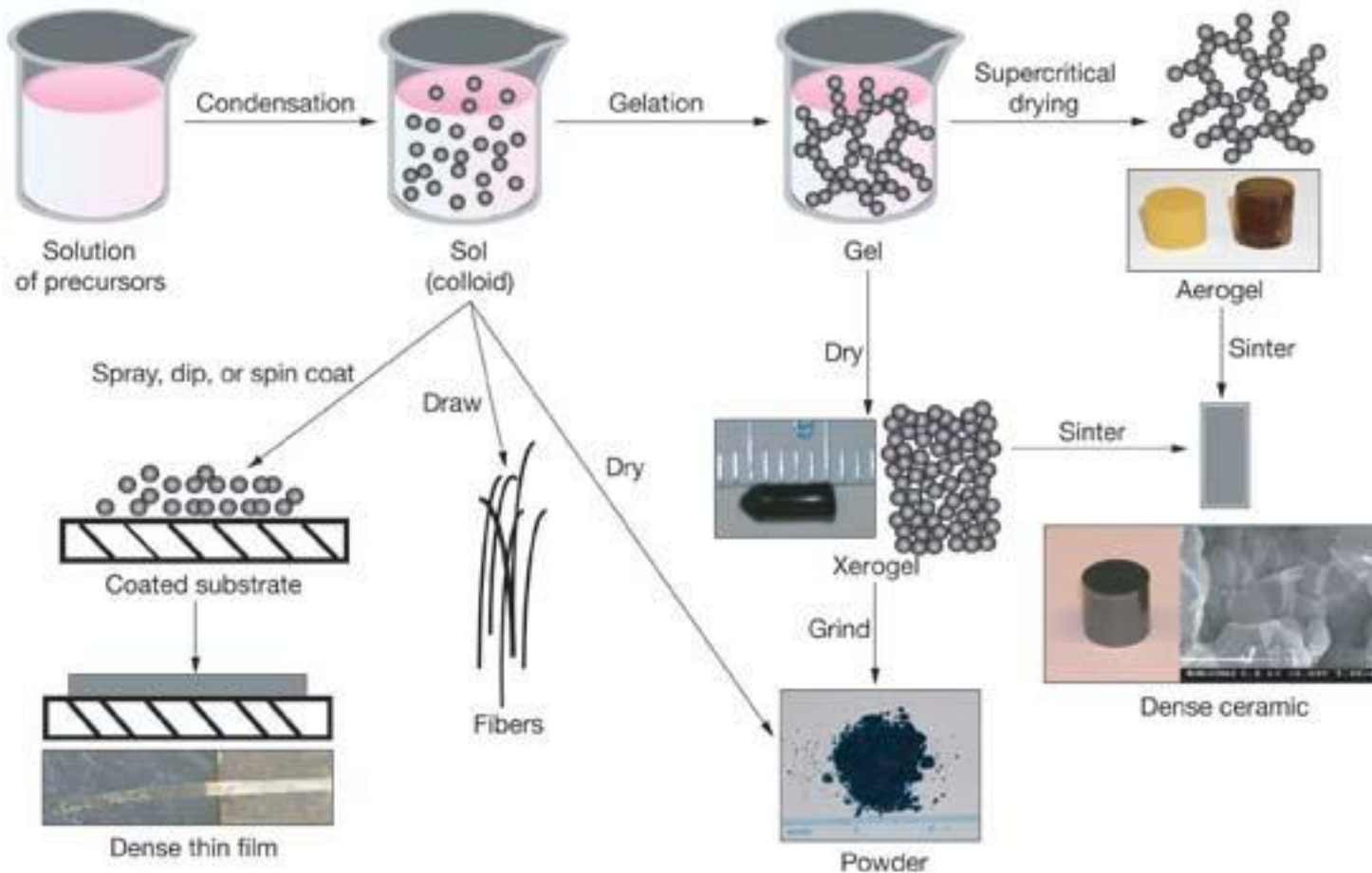


Τεχνολογίες Sol-Gel  
και τα προϊόντα τους





# Διαδικασία Sol-Gel







# Εφαρμογές διαδικασίας Sol-Gel

- Λεπτά υμένια και επικαλύψεις
  - Επικάλυψη με βύθιση (Dip coating)
  - Επικάλυψη με περιστροφή (Spin coating)
- Ίνες
- Μονόλιθοι
- Πορώδη υλικά

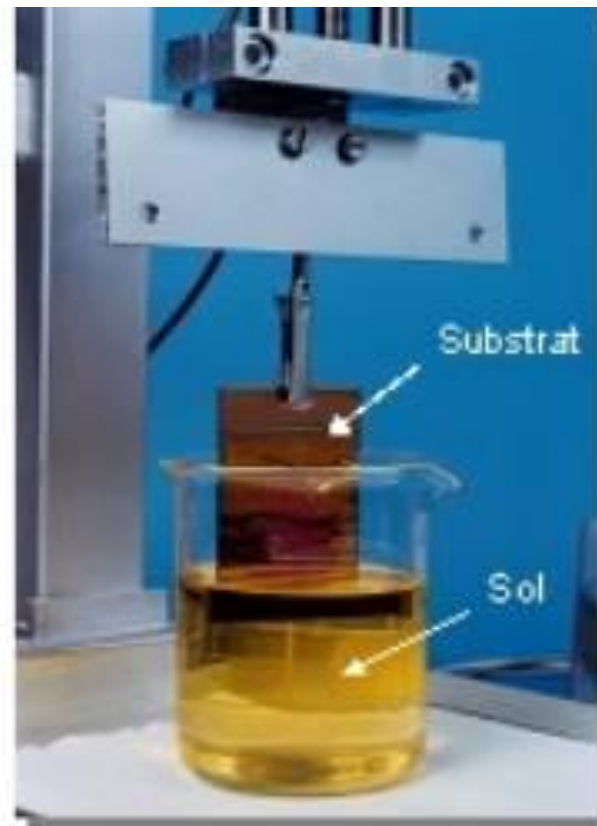


# Επικάλυψη με βύθιση (Dip coating)



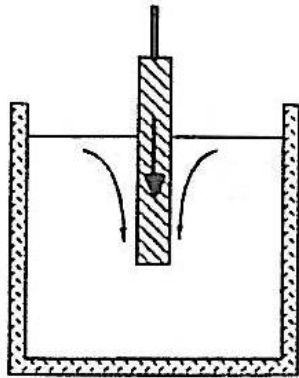
# Επικάλυψη με βύθιση

## Διάταξη

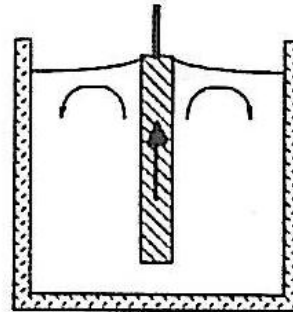




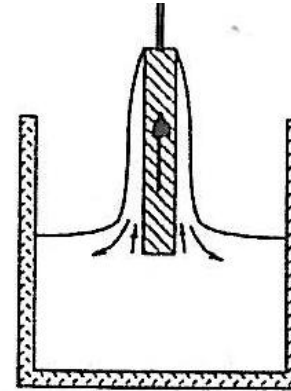
# Επικάλυψη με βύθιση



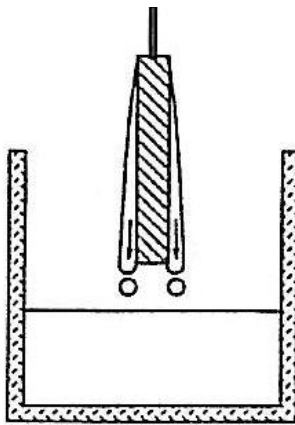
Βύθιση  
(a)



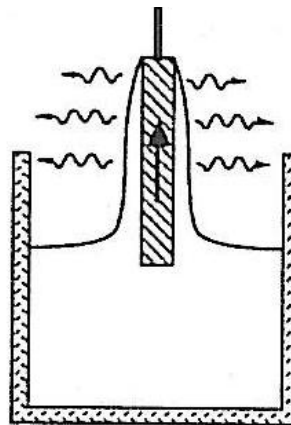
Εκκίνηση  
(b)



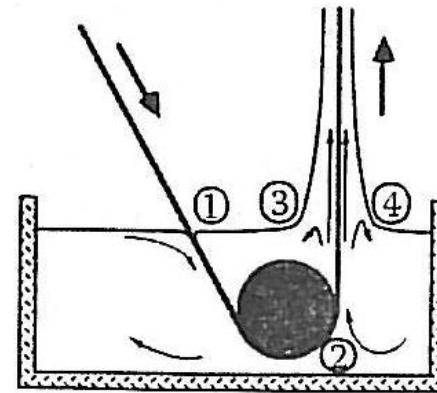
Απόθεση και διοχέτευση  
(c)



Διοχέτευση  
(d)



Εξάτμιση  
(e)



Συνεχής διεργασία  
(f)



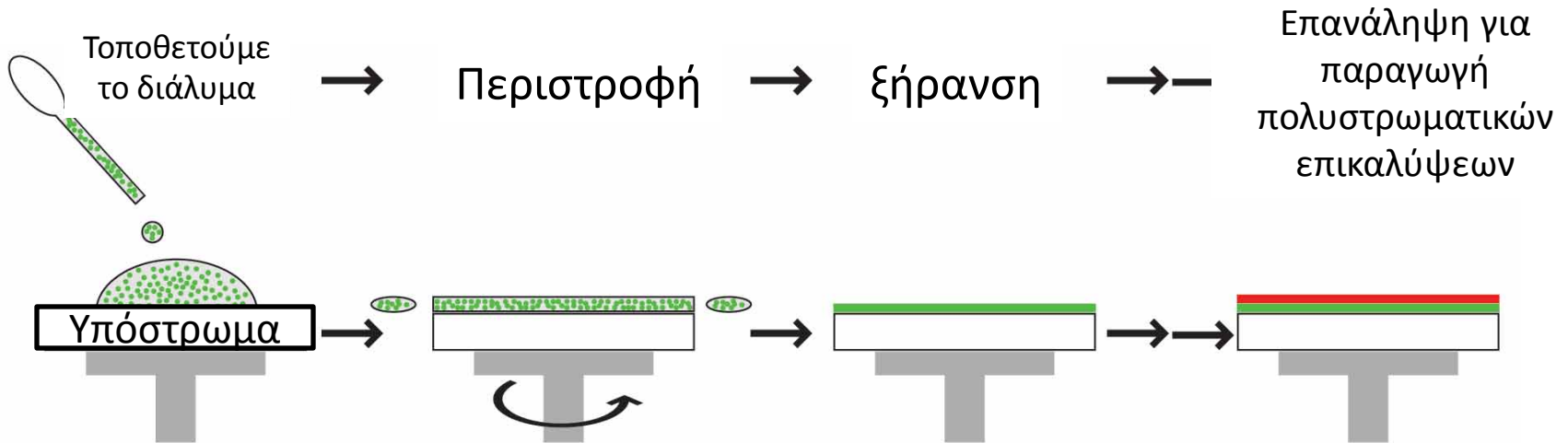
# Επικάλυψη με βύθιση

Το πάχος της επικάλυξης είναι το αποτέλεσμα της συνιστώσας 6 δυνάμεων

1. Ιξώδης έλξη προς τα επάνω στο υγρό από το κινούν υπόστρωμα
2. Βαρυτική έλξη
3. Η συνιστώσα δύναμη της επιφανειακής τάσης στον κοίλο γυρτό μηνίσκο
4. Δύναμη αδράνειας του ορίου της διεπιφάνειας του υγρού που φθάνει στην περιοχή εναπόθεσης
5. Δυναμικό επιφανειακής τάσης
6. Η πίεση διαχωρισμού και σύνδεσης (σημαντική για υμένια < 1μm πάχους)



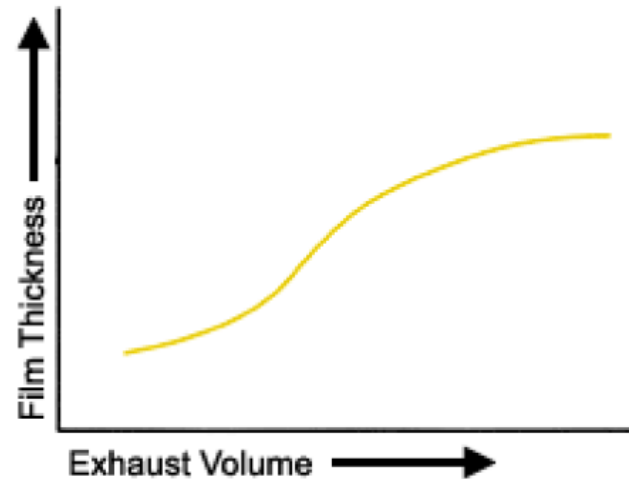
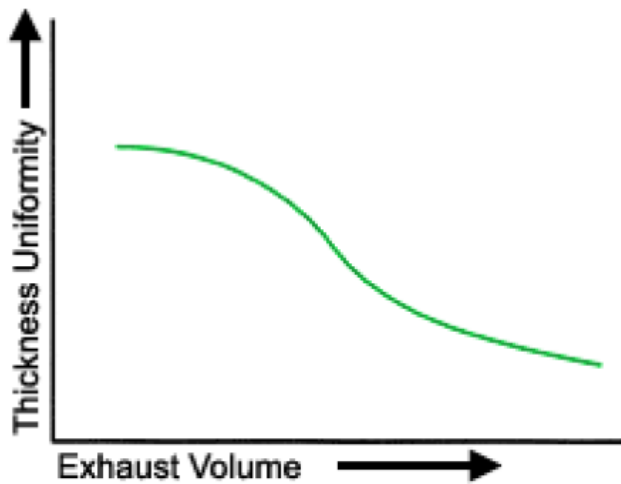
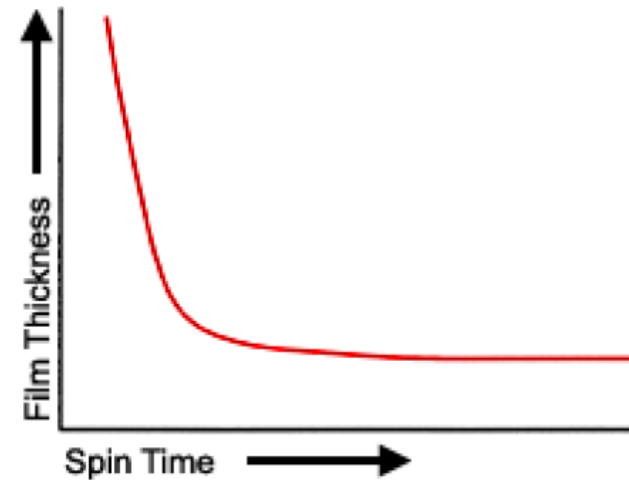
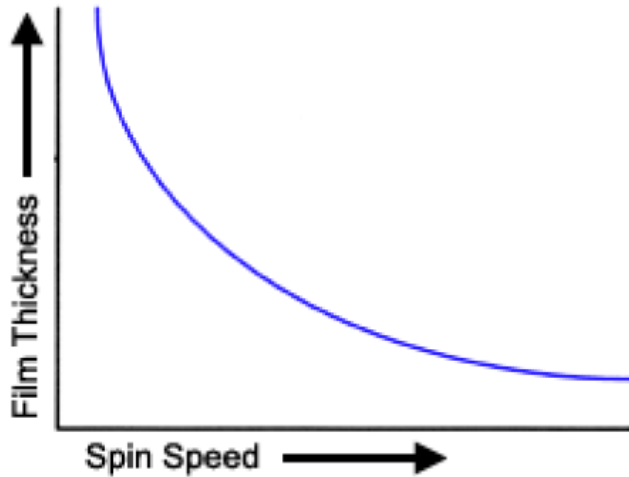
# Επικάλυψη με περιστροφή (Spin coating)





# Επικάλυψη με περιστροφή

Γενικές τάσεις για τις διάφορες παραμέτρους της διαδικασίας



Διαταραχές οδηγούν σε μη ομοιόμορφα υμένια

Αυξημένο ιξώδες → υμένια με μεγάλο πάχος



# Πολυμερική πυρόλυση (Polymer Pyrolysis)

Πυρόλυση καλείται η αποσύνθεση μίας (οργανικής) ουσίας  
απουσία οξυγόνου

- Πυρολυτική αποσύνθεση μεταλλο-οργανικών πολυμερικών συνθέσεων
- Περιέχουν εκτός από C και άλλα στοιχεία όπως Si, N και B
- Αυτά τα στοιχεία μαζί με τον άνθρακα σχηματίζουν το κεραμικό υλικό
  - SiC, B<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,.....





# Πολυμερική πυρόλυση

## Μερικά πρόδρομα πολυμερών και τα κεραμικά προϊόντα τους από πυρόλυση

Πολυμερικό πρόδρομο	Απόδοση κεραμικού	Κεραμικό προϊόν
Πολυκαρβοσιλάνες	55-60 (N <sub>2</sub> / κενό)	SiC+ άμορφο SiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
Πολυμεθυσιλάνες	~80 (Ar)	SiC
Πολυσιλαζάνες	80-85 (N <sub>2</sub> )	Άμορφο SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
	60-65 (N <sub>2</sub> )	Άμορφο Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + C
	~75 (N <sub>2</sub> )	Άμορφο SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
Πολυσιλαδιαζάνες	70-80 (Ar)	Άμορφο Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
Πολυβοροσιλαζάνες	~90 (Ar)	Άμορφο BSi <sub>x</sub> C <sub>y</sub> N <sub>z</sub>
	~75 (NH <sub>3</sub> )	Άμορφο BSi <sub>x</sub> N <sub>y</sub>



# Πολυμερική πυρόλυση

Η διεργασία είναι γνωστή πολύ καιρό αλλά....

Αυξήθηκε το ενδιαφέρον από το 1970, όταν οι Yajima et al. ανέφεραν σύνθετα με υψηλό ποσοστό SiC ...

Τα πλέον σημαντικά προϊόντα  $\rightarrow$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  και SiC

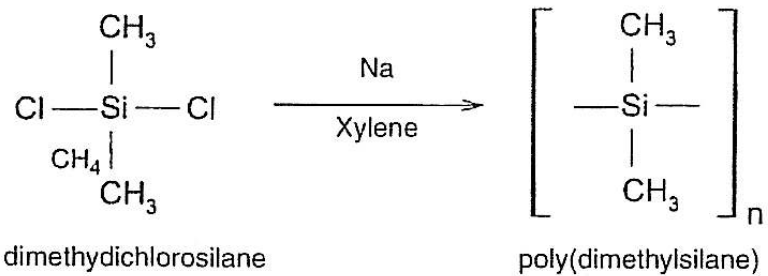


# Πολυμερική πυρόλυση

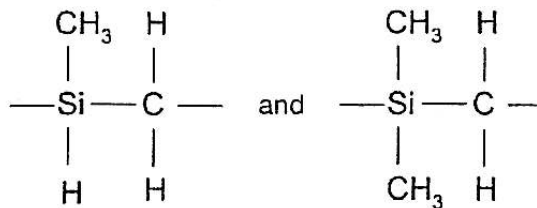
## Πρόδρομα υλικά

Η διαδρομή της  
πολυκαρβοσιλάνης

Αντίδραση  
συμπύκνωσης

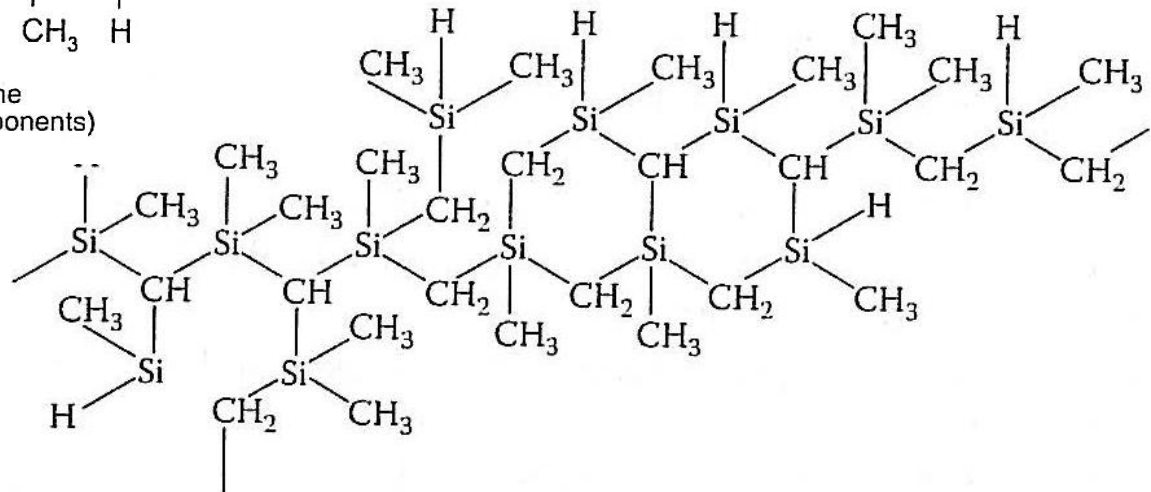


autoclave  
450-470°C



polycarbosilane  
(two structural components)

Αντίδραση  
πολυμερισμού





# Παραγωγή από σκόνες (κόννεις)

- Χύτευση
  - Κλασική μέθοδος ανάμειξης οξειδίων
    - Χρήση διαφορετικών μεθόδων χύτευσης προς το σχηματισμό κατάλληλων σχημάτων
- Πυροσυσσωμάτωση (sintering) συμπαγών κόννεων
  - Ανάμειξη (Mixing)
  - Φινίρισμα (Grinding)
  - Πύρωση (Firing) → Πυκνό πολυκρυσταλλικό προϊόν



# Παραγωγή πολυκρυσταλλικών Κεραμικών από σκόνες (κόννεις)

- Σύνθεση Κόννεων (Powder Synthesis)
- Χαρακτηρισμός κόννεων  
(Powder Characterisation)
- Η διεργασία πυροσυσσωμάτωσης  
(The Sintering Process)
- Κεραμικές μικροδομές  
(Ceramic Microstructures)



# Σύνθεση κόννεων

## ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ

Λιγότερες ειδικές απαιτήσεις σε ιδιότητες

Χημική αντίδραση κατά την πύρωση

Μικρό μέγεθος σωματιδίων κατάλληλο για καλή ποιότητα

Απαιτείται υψηλή πυκνότητα για να αποφευχθεί η συρρίκνωση και η παραμόρφωση

Μέθοδοι παρασκευής χαμηλού κόστους για παραδοσιακά κεραμικά

## ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ

Πολύ συγκεκριμένες απαιτήσεις ιδιοτήτων →

Έλεγχος χημικής σύνθεσης και μικροδομής

Μεγάλη προσοχή στις αρχικές σκόνες

- Μέγεθος (Size)
- Κατανομή μεγέθους (Size distribution)
- Σχήμα (Shape)
- Κατάσταση συσσώρευσης (State of agglomeration)
- Χημική σύνθεση (Chemical composition)
- Σύνθεση φάσεων (Phase composition)

Επίσης η δομή και η χημεία της επιφάνειας είναι πολύ σημαντικές παράμετροι



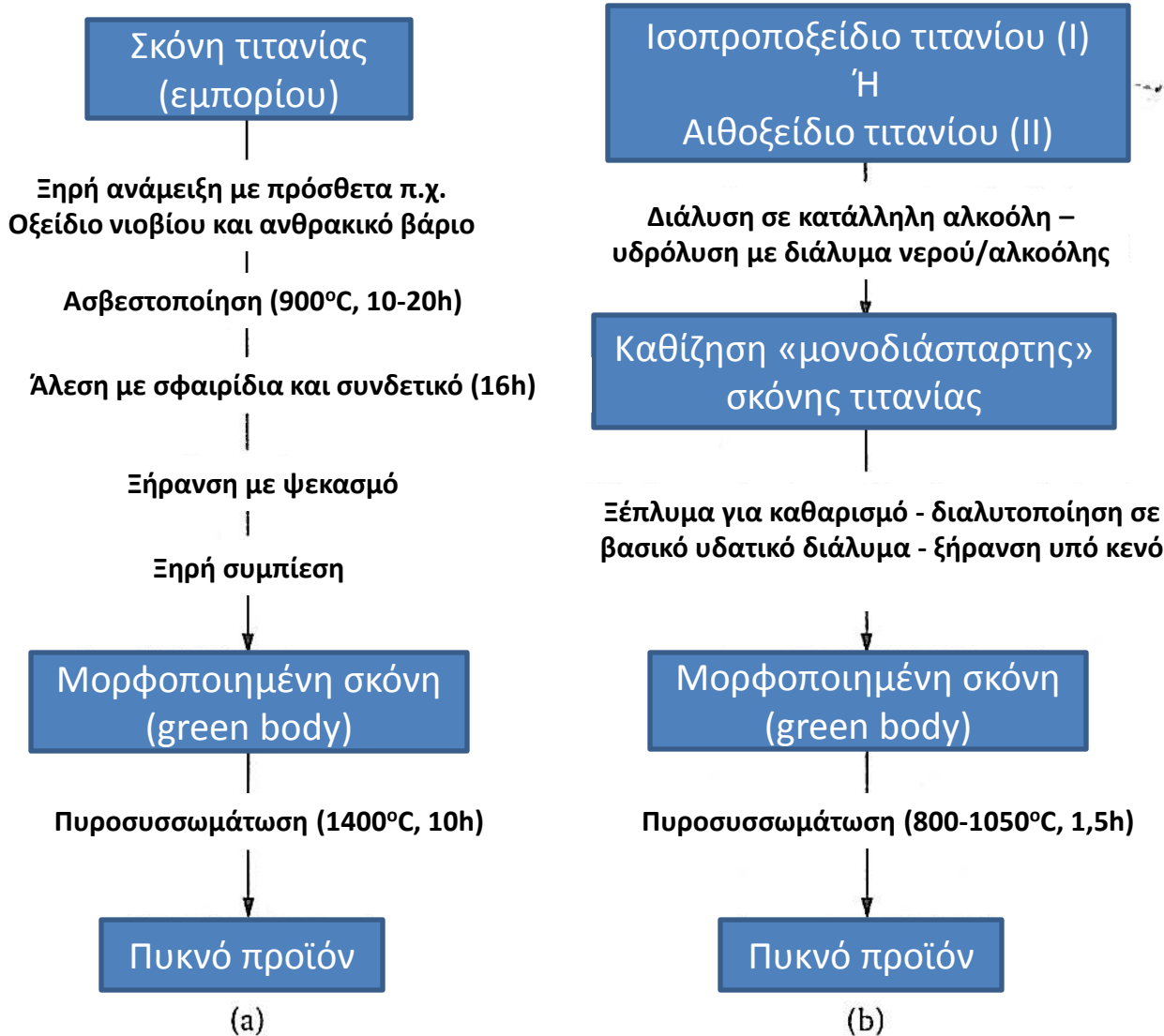
# Σύνθεση κόννεων

Επιθυμητά χαρακτηριστικά κόννεων για προηγμένα κεραμικά	
Χαρακτηριστικά σκόνης	Επιθυμητή ιδιότητα
Μέγεθος σωματιδίων	Λεπτά (<~ $\mu\text{m}$ )
Κατανομή μεγέθους	Λεπτομερή ή μονοδιάσπαρτα
Σχήμα σωματιδίων	Σφαιρικά ή ισογώνια
Κατάσταση συσσώρευσης	Καθόλου ή μικρή
Χημική σύνθεση	Υψηλής πυκνότητας
Σύνθεση φάσεων	Μονοφασικό



# Σύνθεση κόννεων

$TiO_2$   
**TITANIA**





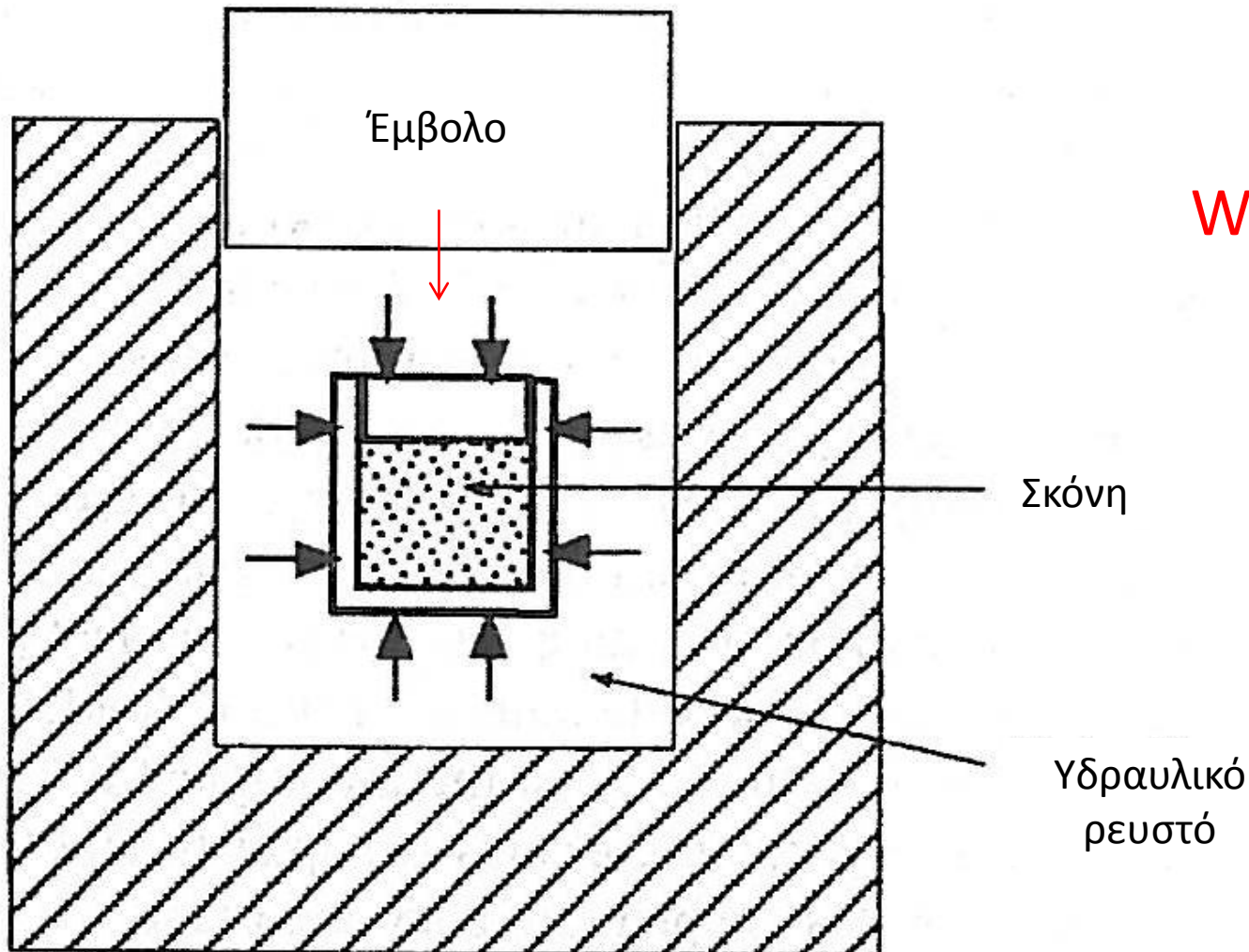
# Κοινές μέθοδοι προετοιμασίας κόννεων για κεραμικά υλικά

Μέθοδος προετοιμασίας σκόνης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<b>Μηχανική</b>		
Κονιορτοποίηση	Φθηνή, ευρεία εφαρμογή	Περιορισμένη καθαρότητα και ομοιογένεια, μεγάλο μέγεθος σωματιδίων
Μηχανοχημική σύνθεση	Λεπτό μέγεθος σωματιδίων, καλή για μη-οξειδία, χαμηλές θερμοκρασίες παραγωγής	Περιορισμένη καθαρότητα και ομοιογένεια
<b>Χημική</b>		
Αντίδραση στερεάς κατάστασης Διάλυση – αντίδραση μεταξύ στερεών	Απλός μηχανισμός, φθηνή	Συσσωρευμένη σκόνη, περιορισμένη ομοιογένεια για πολύ συστατικές σκόνες
<b>Υγρά διαλύματα</b>		
Καθίζηση ή προκαθίζηση, εξάτμιση διαλύτη (ξήρανση και πυρόλυση με ψεκασμό, ξήρανση με ψύξη), διαδικασίες gel (sol-gel, Pechini, citrate gel, glycine nitrate)	Υψηλή καθαρότητα, μικρό μέγεθος σωματιδίων, ελεγχόμενη σύνθεση, χημική ομοιογένεια	Ακριβή, φτωχή για μη-οξειδία, συσσώρευση σκόνης
Υγρή αντίδραση απουσία νερού	Υψηλή καθαρότητα, μικρό μέγεθος σωματιδίων	Περιορισμός για μη οξειδία
<b>Αντίδραση σε αέρια κατάσταση</b>		
Αντίδραση αερίου-στερεού	Συνήθως φθηνή για μεγάλα μεγέθη σωματιδίων	Συνήθως χαμηλή καθαρότητα, ακριβή για λεπτόκοκκες σκόνες
Αντίδραση αερίου-υγρού	Υψηλή καθαρότητα, μικρό μέγεθος σωματιδίων	Ακριβή, περιορισμένες εφαρμογές
Αντίδραση μεταξύ αερίων	Υψηλή καθαρότητα, μικρό μέγεθος σωματιδίων, φθηνή για οξειδία	Ακριβή για μη οξειδία, συσσώρευση



# Μορφοποίηση (Forming of Ceramics)

## Ισοστατική Συμπύεση (Isostatic Pressing)

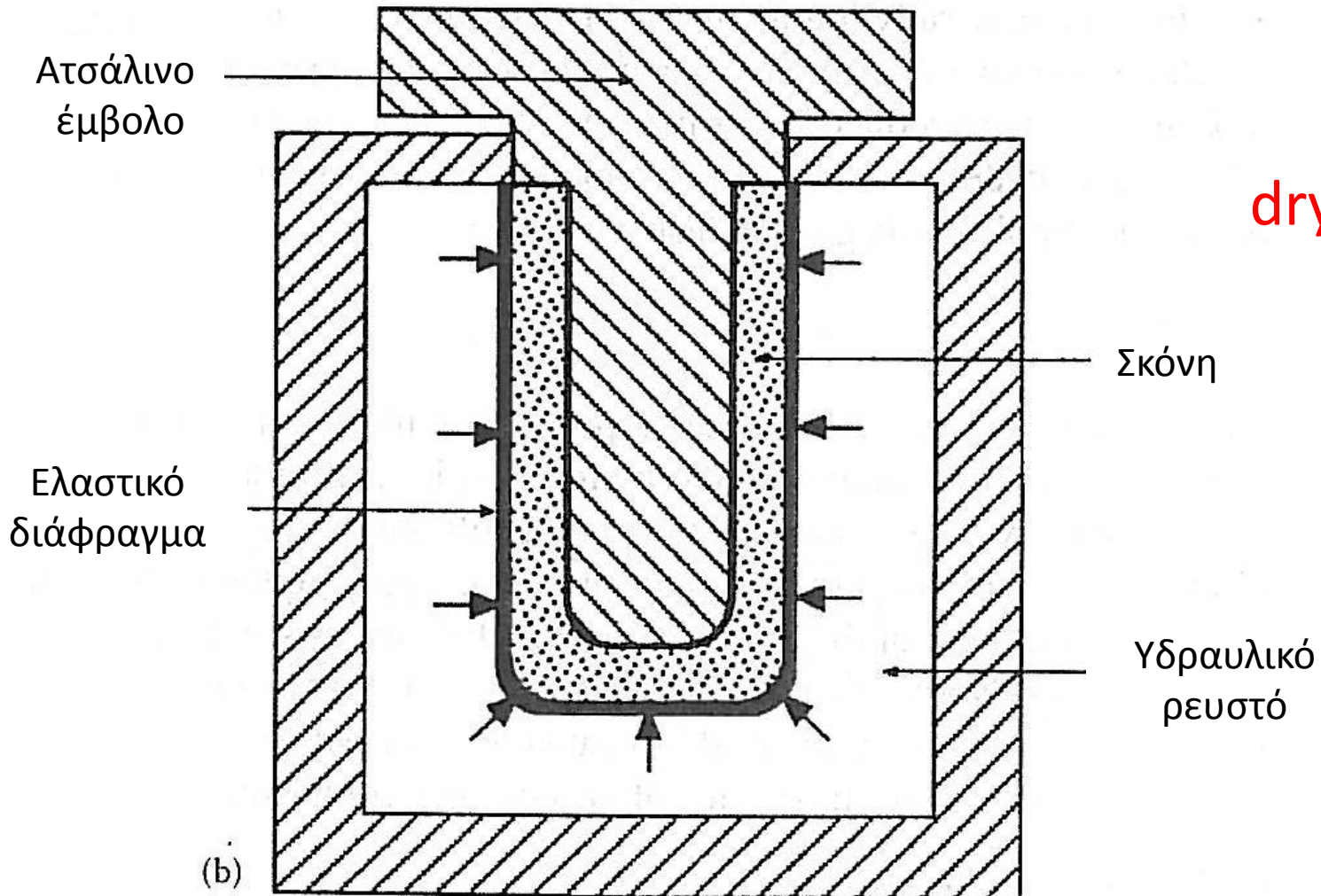


Wet-bag mode



# Μορφοποίηση

## Ισοστατική Συμπύεση



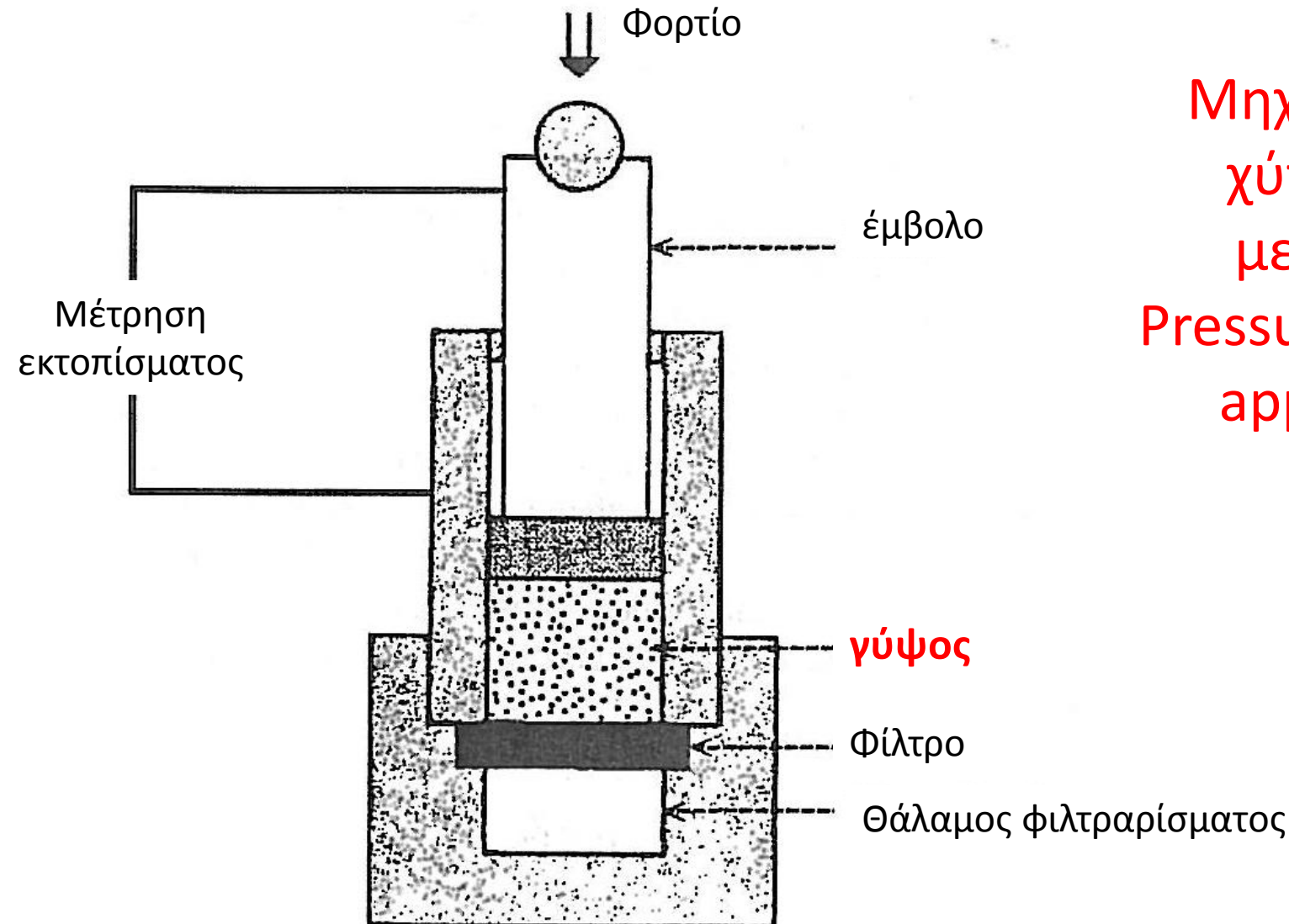
dry-bag mode



# Μορφοποίηση

## Χύτευση με πίεση (Pressure-Casting)

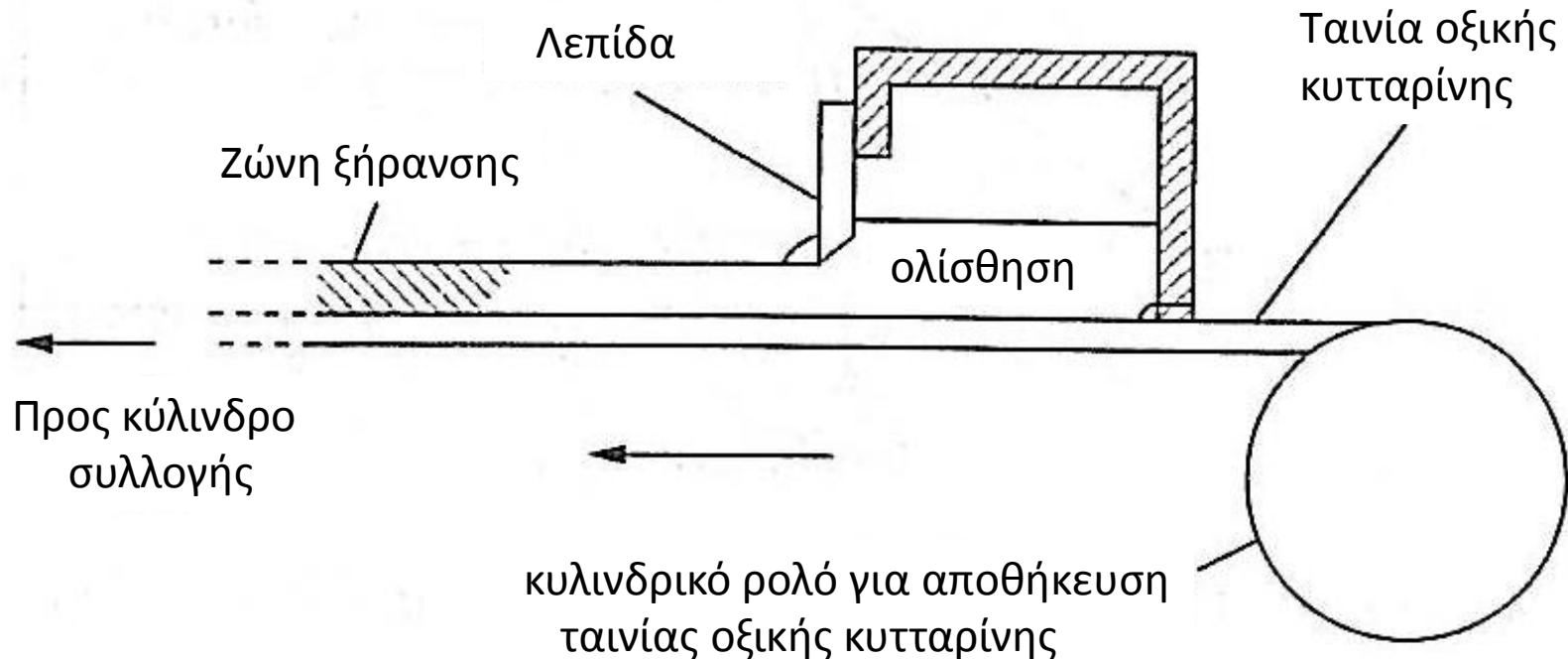
Μηχανισμός  
χύτευσης  
με πίεση  
Pressure-casting  
apparatus





# Μορφοποίηση

## Χύτευση σε ταινία (Tape-Casting)



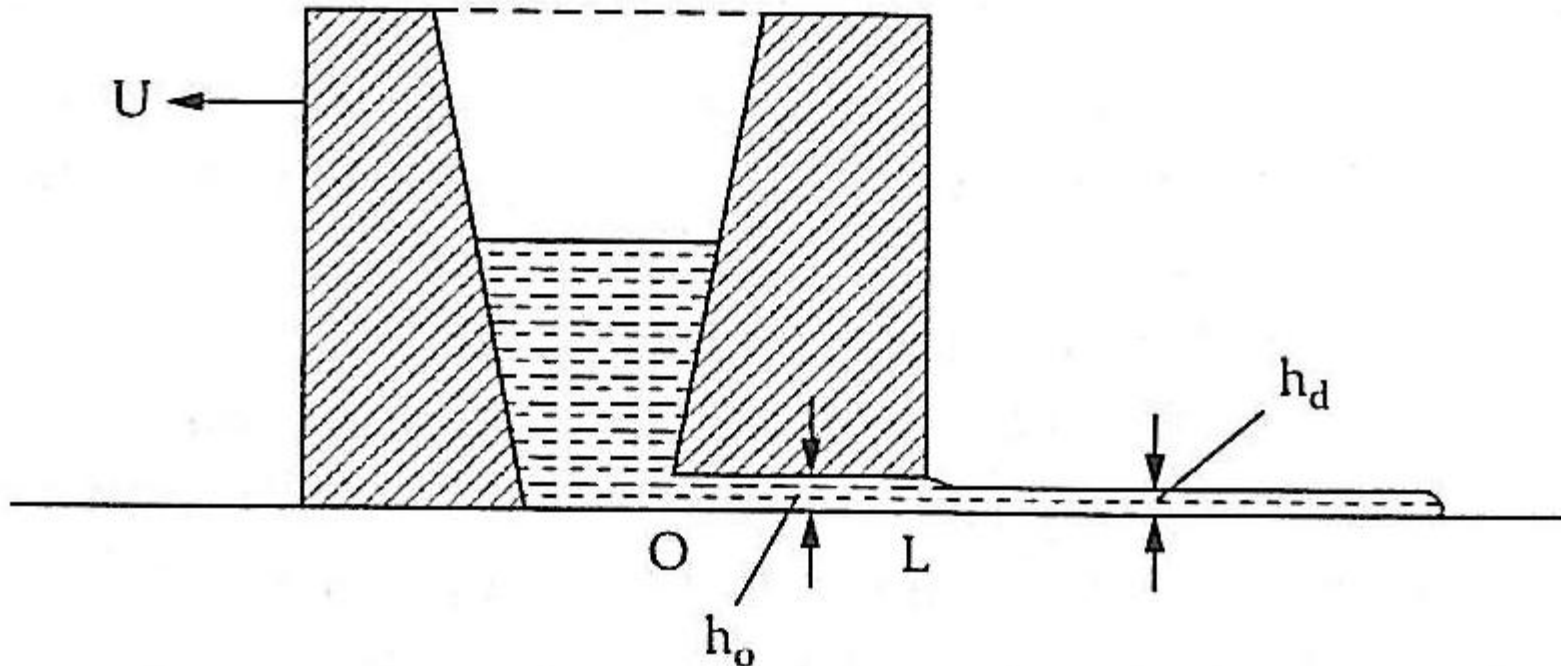
Σχεδιάγραμμα μίας μονάδας χύτευσης σε ταινία





# Μορφοποίηση

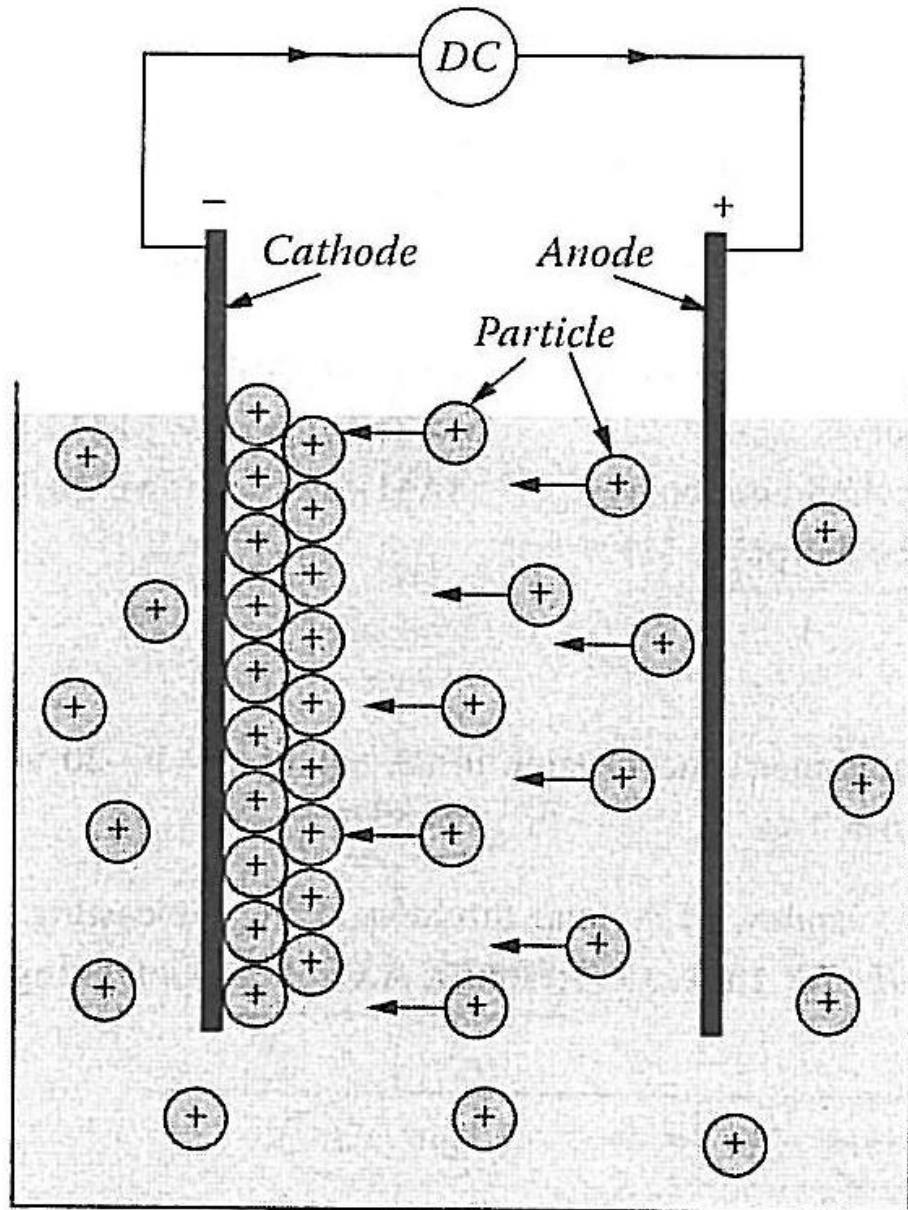
## Χύτευση σε ταινία



Μέρος μίας μονάδας χύτευσης σε ταινία



# Μορφοποίηση

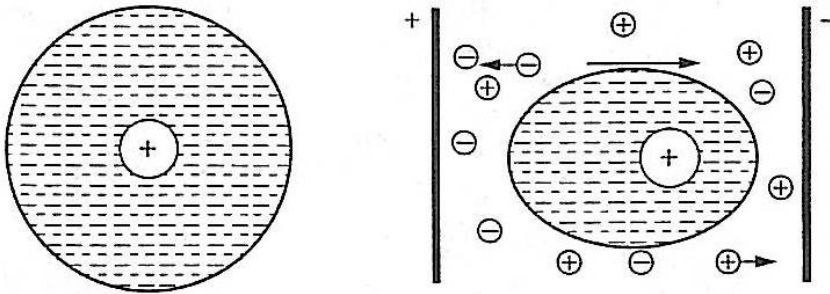


Ηλεκτροφορητική  
απόθεση  
(Electrophoretic  
Deposition - EPD)

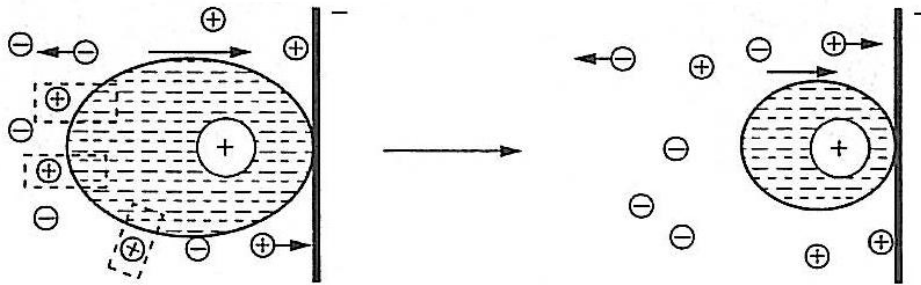


# Μορφοποίηση

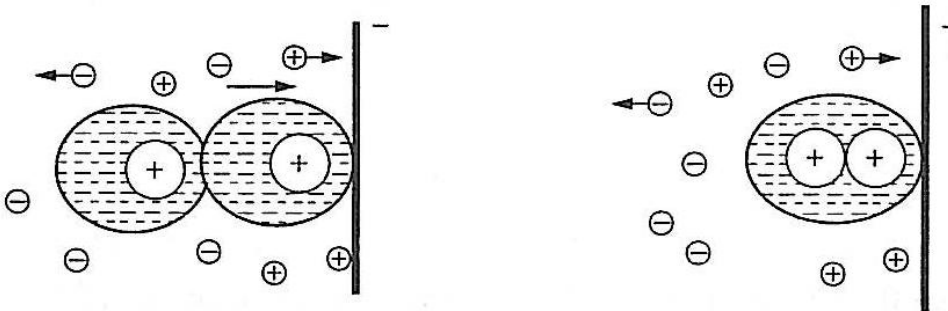
Καταστροφή λυόσφαιρας



Λέπτυνση τοπικής λυόσφαιρας



Θρόμβωση



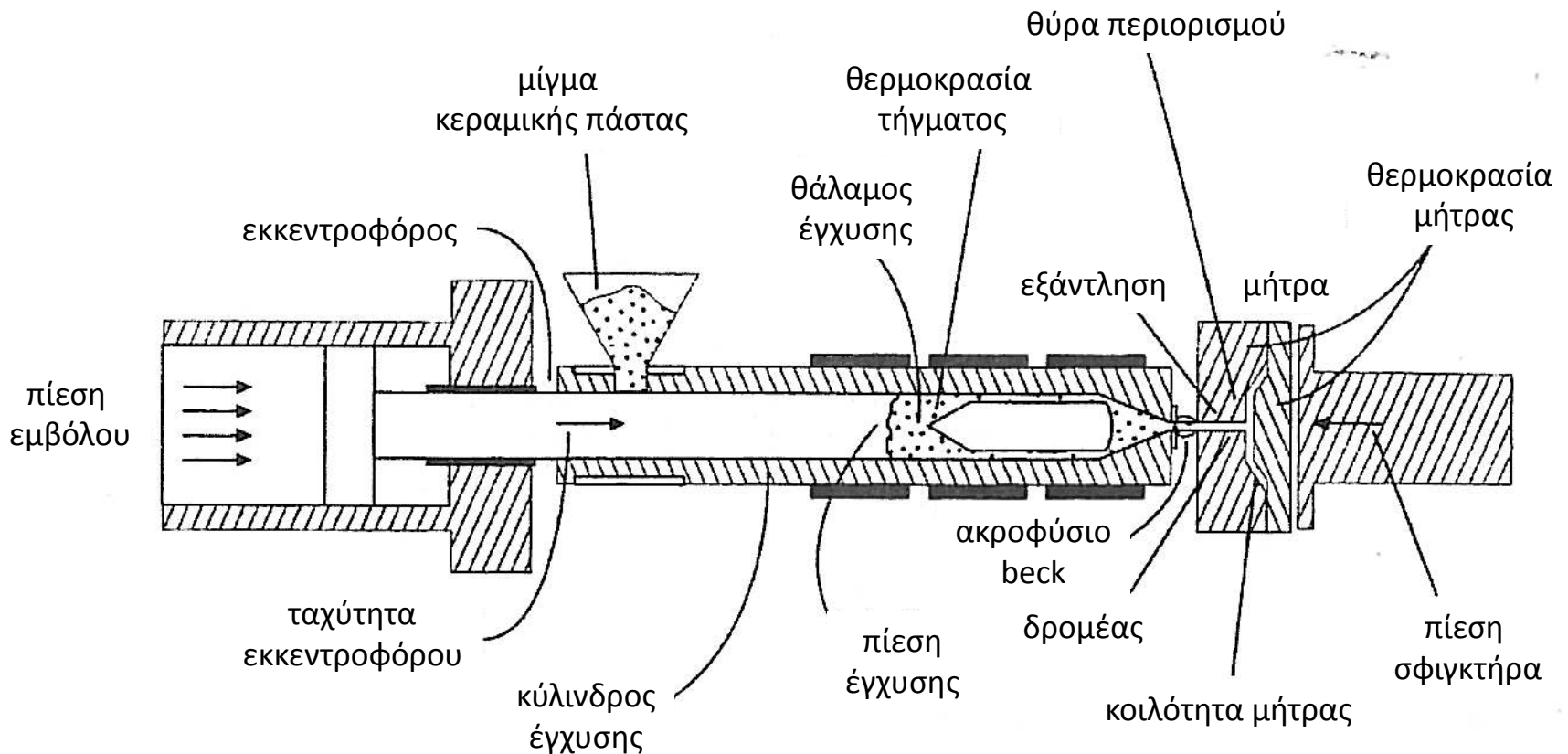
Μηχανισμός  
Ηλεκτροφορητικής  
απόθεσης





# Μορφοποίηση

## Χύτευση με έγχυση (Injection Molding)





# Μορφοποίηση

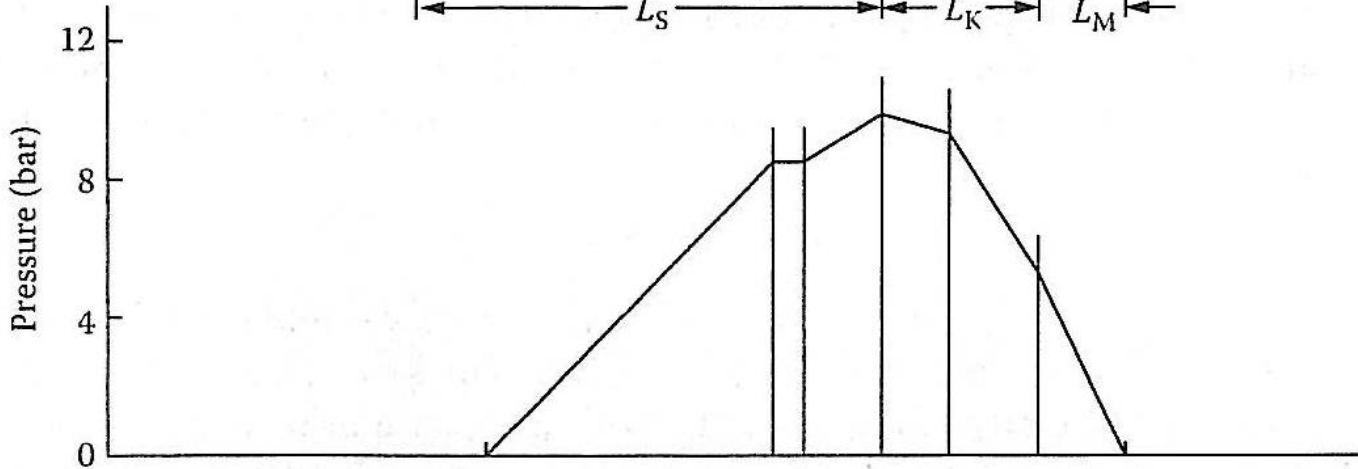
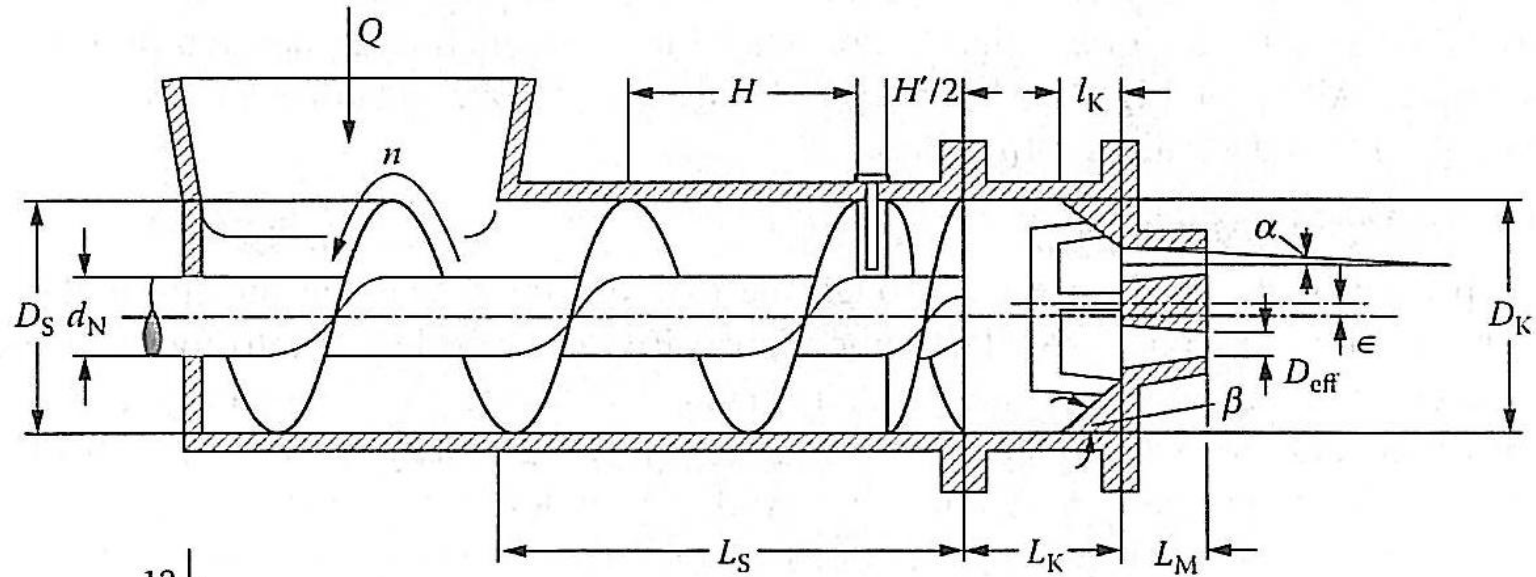
## Χύτευση με έγχυση

Θεμελιώδης μεταβλητή	Μεταβλητή εκκεντροφόρου
Θερμοκρασία υλικού	Θερμοκρασία τήγματος Πίεση έγχυσης Ταχύτητα εκκεντροφόρου Γεωμετρία μήτρας (καλουπιού) Θερμοκρασία μήτρας (καλουπιού)
Ροή	Ταχύτητα εκκεντροφόρου Γεωμετρία μήτρας (καλουπιού) Πίεση έγχυσης
Πίεση κοιλότητας	Πίεση έγχυσης Θερμοκρασία τήγματος Ταχύτητα εκκεντροφόρου Γεωμετρία μήτρας (καλουπιού)
Ρυθμός ψύξης	Θερμοκρασία τήγματος Θερμοκρασία μήτρας (καλουπιού)

μεταβλητές της χύτευσης με έγχυση σε σχέση με τις μεταβλητές του εκκεντροφόρου



# Μορφοποίηση - Εξώθηση



Η μεταβολή της πίεσης συναρτήσεως του εξωθητήρα



# Πυροσυσσωμάτωση και μικροδομή (Sintering and Microstructure)

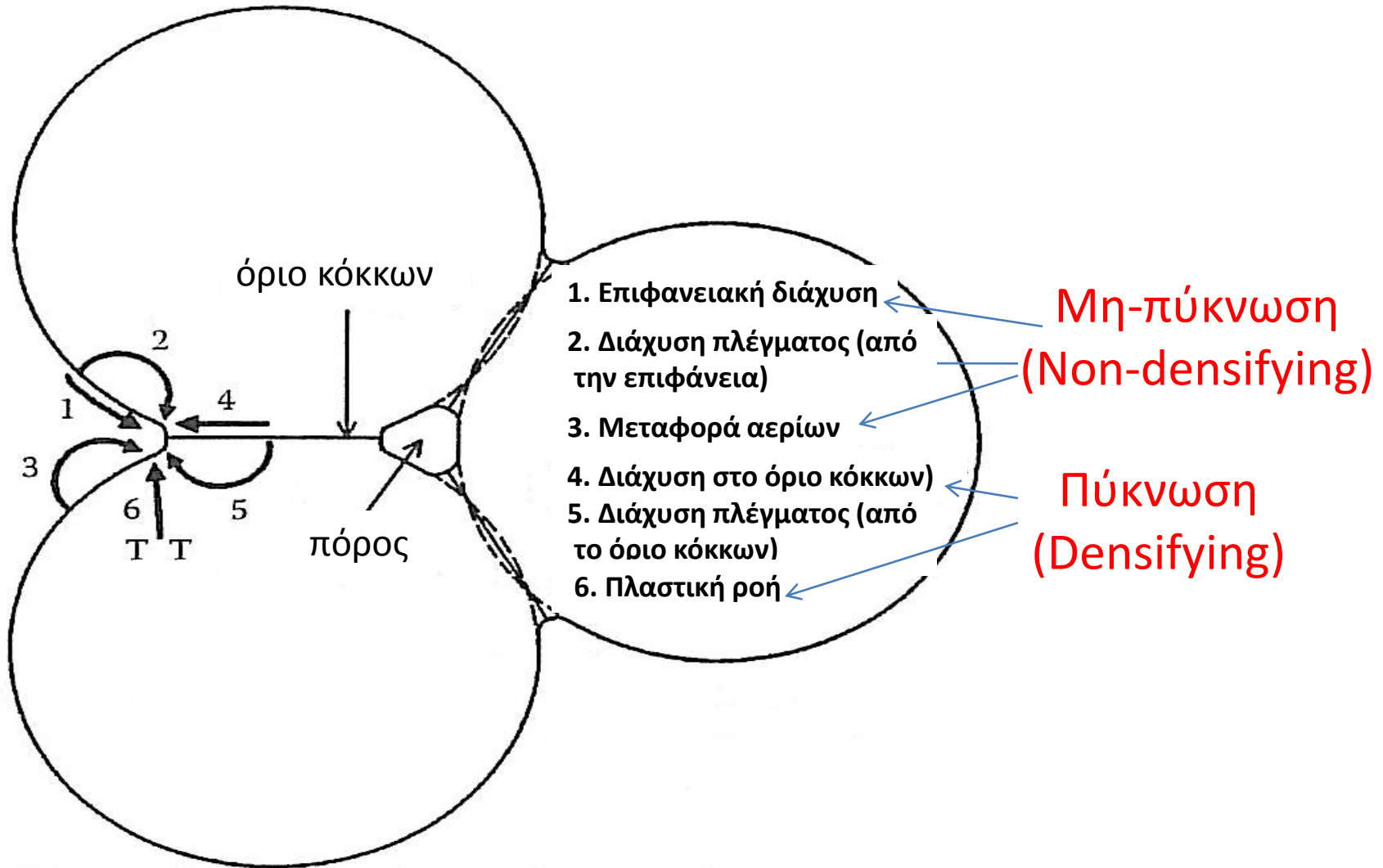
Μετά την παραγωγή των κόννεων με  
διάφορες μεθόδους  
έρχεται η χρήση τους!

Επιβάλλεται, λοιπόν, η παραγωγή  
πυκνών υλικών (densification)

- Το βήμα της θερμικής κατεργασίας, στο οποίο το ξηραμένο και καταπονημένο πρώιμο υλικό μετατρέπεται σε ένα χρήσιμο στερεό με την απαιτούμενη μικροδομή, καλείται ως πυροσυσσωμάτωση (**Sintering** or **Firing**)



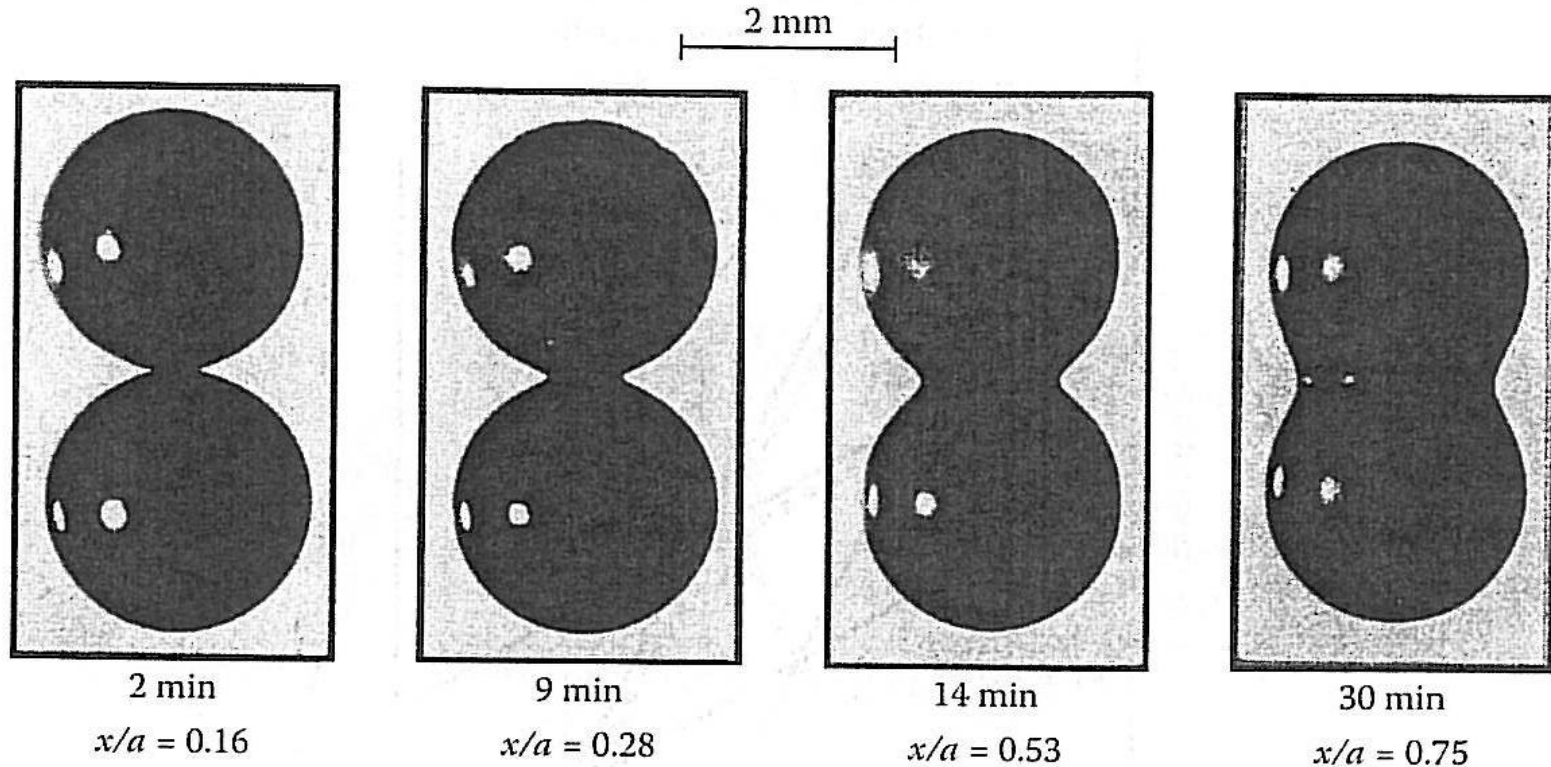
# Μηχανισμοί πυροσυσσωμάτωσης





# Βαθμίδες πυροσυσσωμάτωσης

Γυάλινες σφαίρες πυροσυσσωματωμένες στους 1000 °C



Το μήκος του λαιμού αυξάνεται με το χρόνο  
συγκρινόμενο με την ακτίνα των σφαιρών



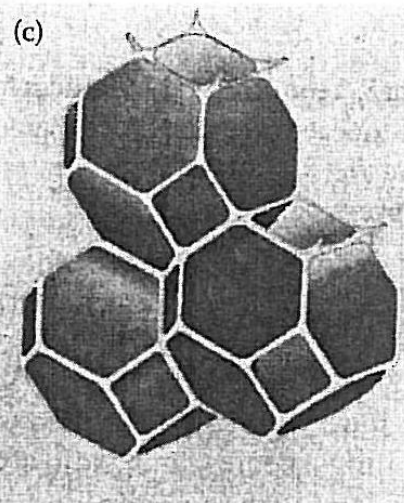
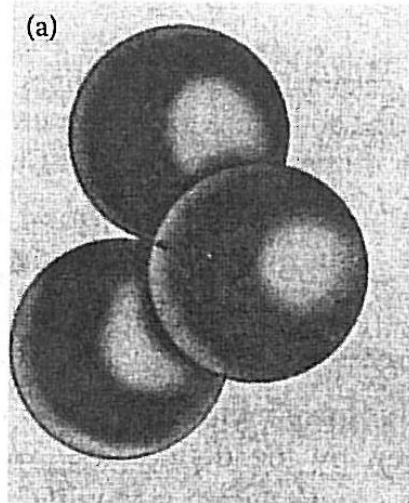


# Βαθμίδες πυροσυσσωμάτωσης

Ιδανικό μοντέλο για τις τρεις βαθμίδες πυροσυσσωμάτωσης

## Αρχική βαθμίδα

δομή μοντέλου με σφαίρες σε επαπτομενική επαφή

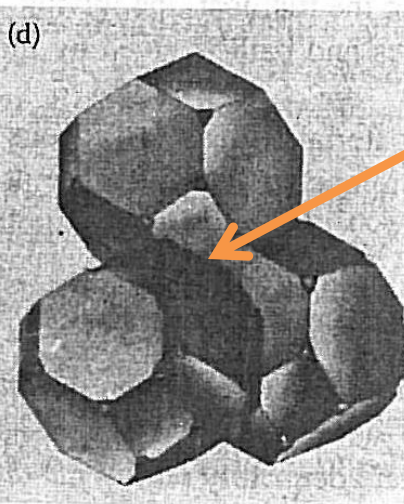
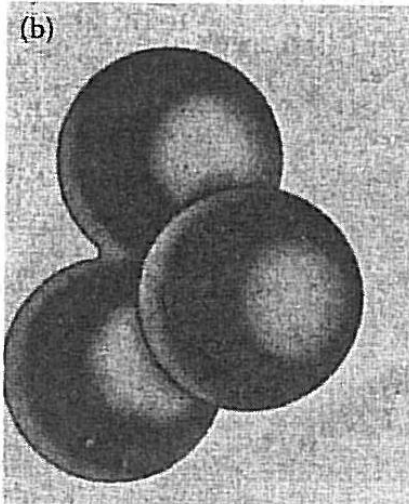


## Ενδιάμεση βαθμίδα

σκούροι κόκκοι υιοθετούν τη μορφή δεκατετραέδρου

## κοντά στο τέλος της αρχικής βαθμίδας

οι σφαίρες αρχίζουν να ενώνονται

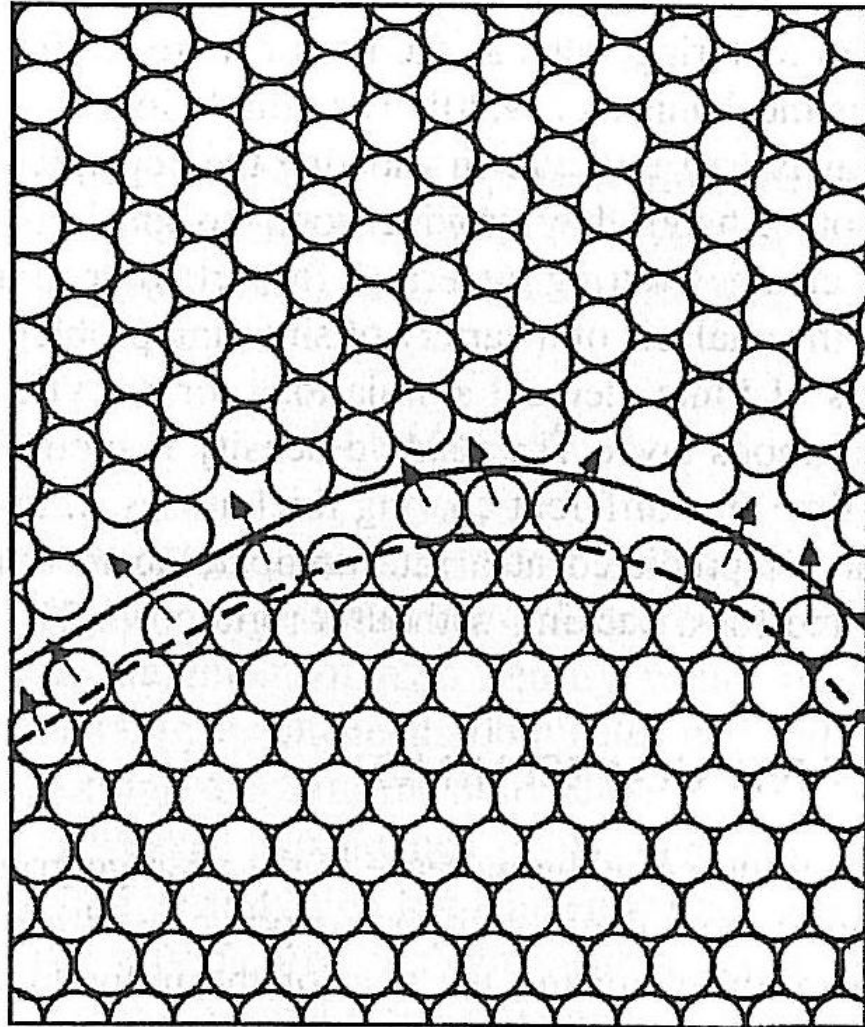


## Τελική βαθμίδα

οι πόροι είναι τετραεδρικές καταλήξεις στις γωνίες όπου 4 δεκατετράεδρα συναντώνται



# Αύξηση κόκκων (Grain growth)

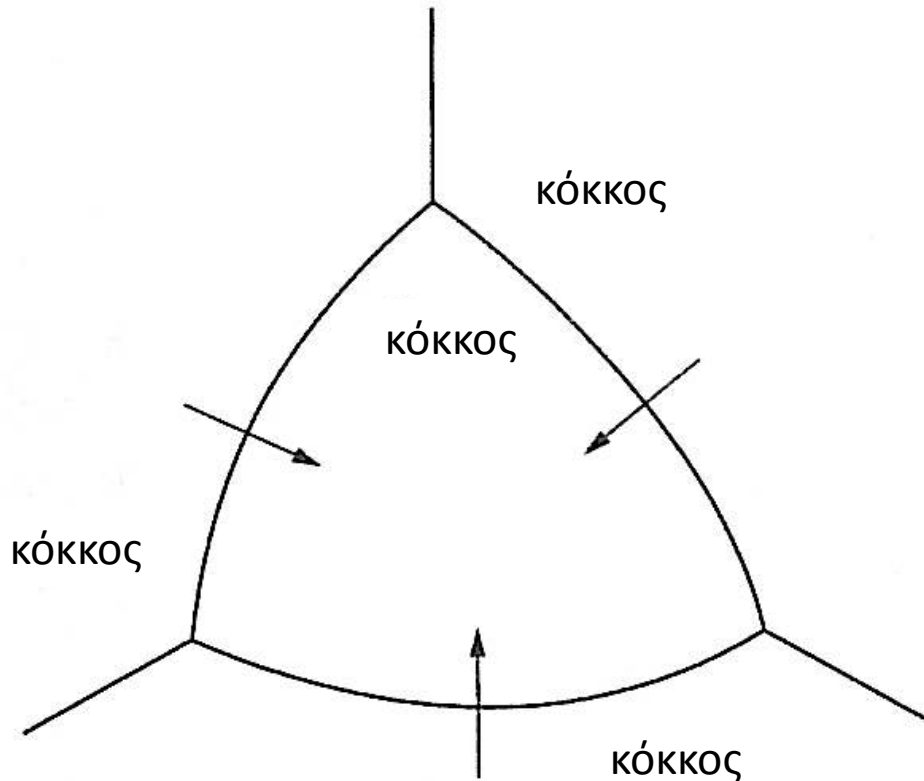


Η διάχυση κατά μία απόσταση μικρότερη από την ενδοατομική οδηγεί στην αύξηση ενός κόκκου εις βάρος σε άλλου



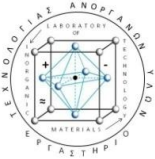


# Αύξηση κόκκων



Μετακίνηση ορίου κόκκων προς το κέντρο της καμπύλωσης

Τα άτομα μετακινούνται από την κυρτή επιφάνεια στη μία πλευρά του ορίου του κόκκου προς την κοίλη επιφάνεια εξαιτίας του **υψηλότερου χημικού δυναμικού** των ατόμων κάτω από την κυρτή επιφάνεια σε σύγκριση με αυτό των ατόμων κάτω από την κοίλη επιφάνεια



# Αύξηση κόκκων - τύποι

## Ομαλή (φυσική) αύξηση κόκκων:

Το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται αλλά η κατανομή παραμένει η ίδια

## Αφύσικη αύξηση κόκκων:

(υπερβολική ή ασυνεχής αύξηση κόκκων)

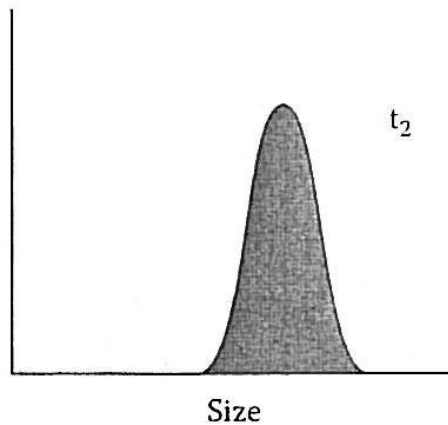
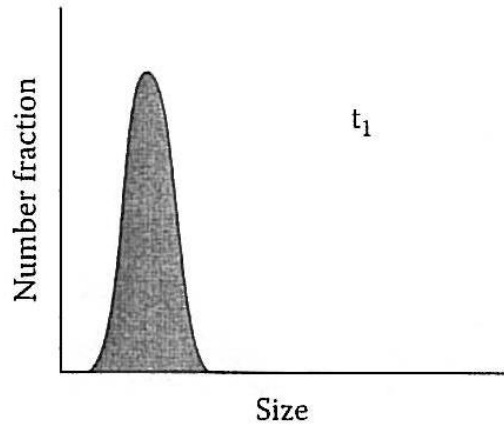


- Ανισοτροπική (Αφύσικη αύξηση κόκκων)

- Coarsening (αύξηση του μεγέθους των κόκκων αλλά επίσης και του μεγέθους των πόρων)

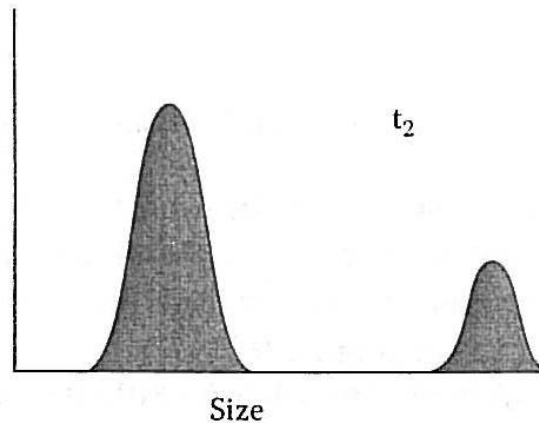
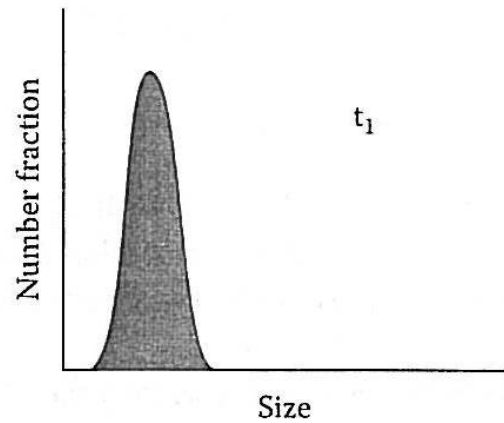


# Αύξηση κόκκων - τύποι



(a) Ομαλή (φυσική) ανάπτυξη κόκκων

αύξηση του μέσου μεγέθους κόκκων  
η κατανομή του μεγέθους των κόκκων  
παραμένει παρόμοια

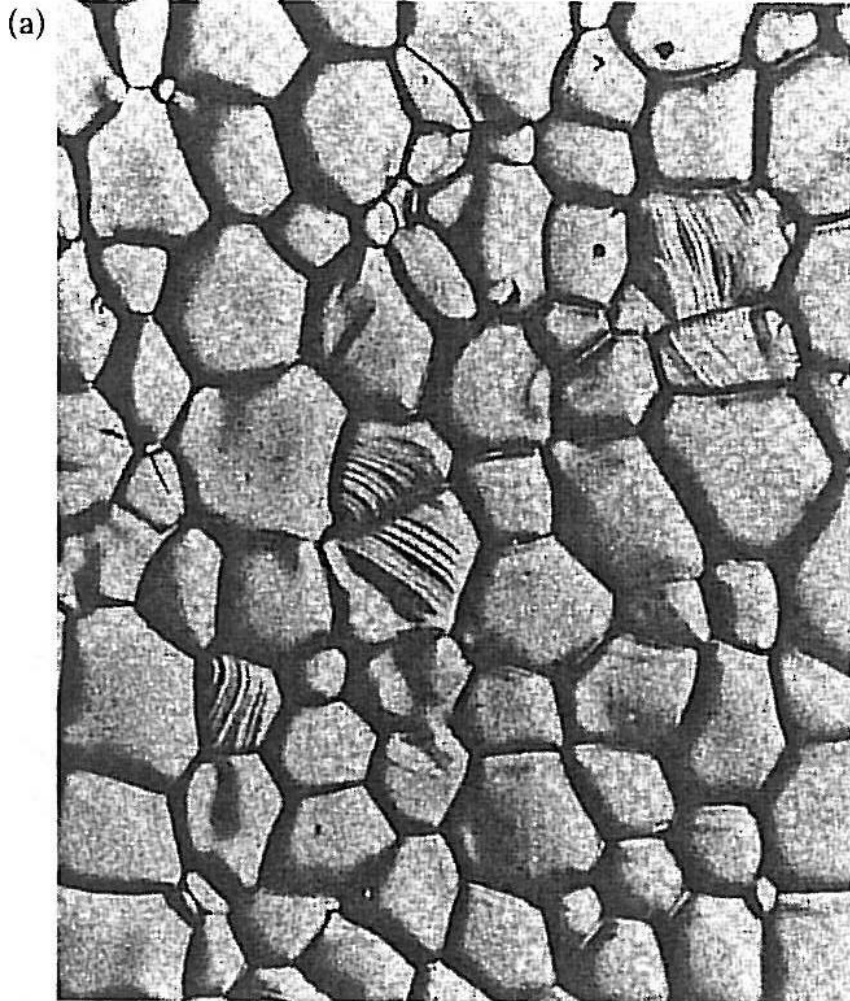


(b) Αφύσικη ανάπτυξη κόκκων

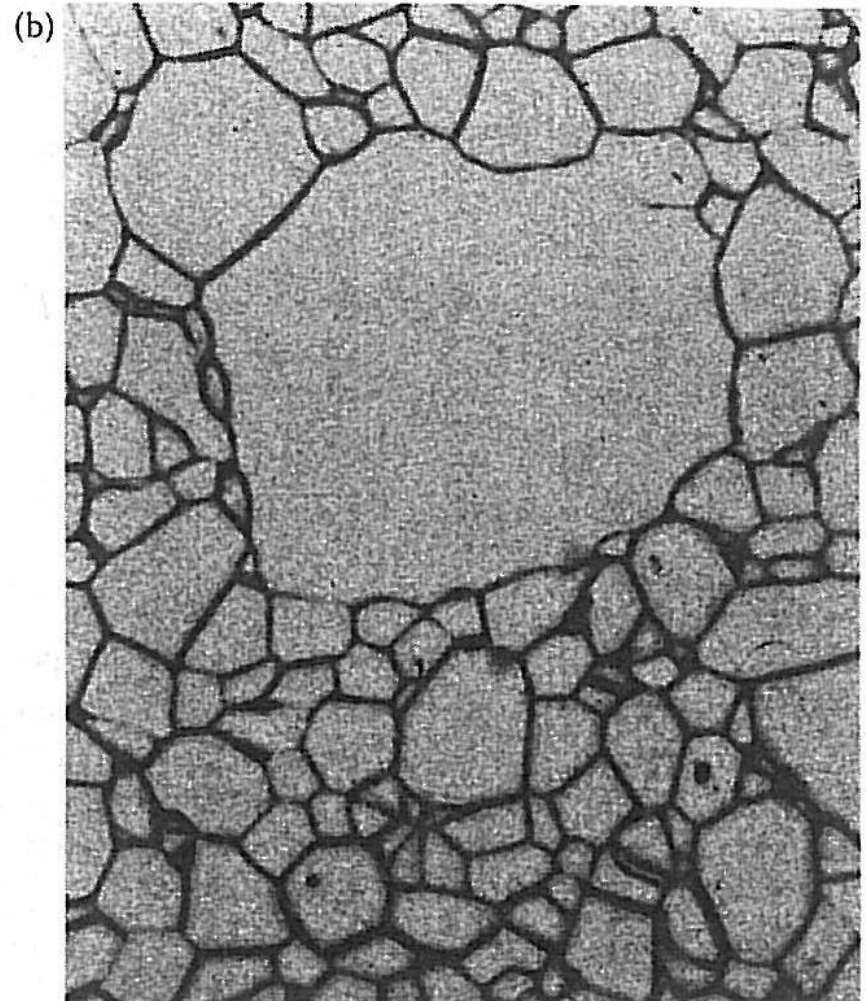
Μερικοί μεγάλοι κόκκοι αυξάνονται ραγδαία  
σε βάρος των γειτονικών κόκκων στο πλέγμα



# Αύξηση κόκκων - τύποι



**Normal grain size distribution in an alumina ceramic**

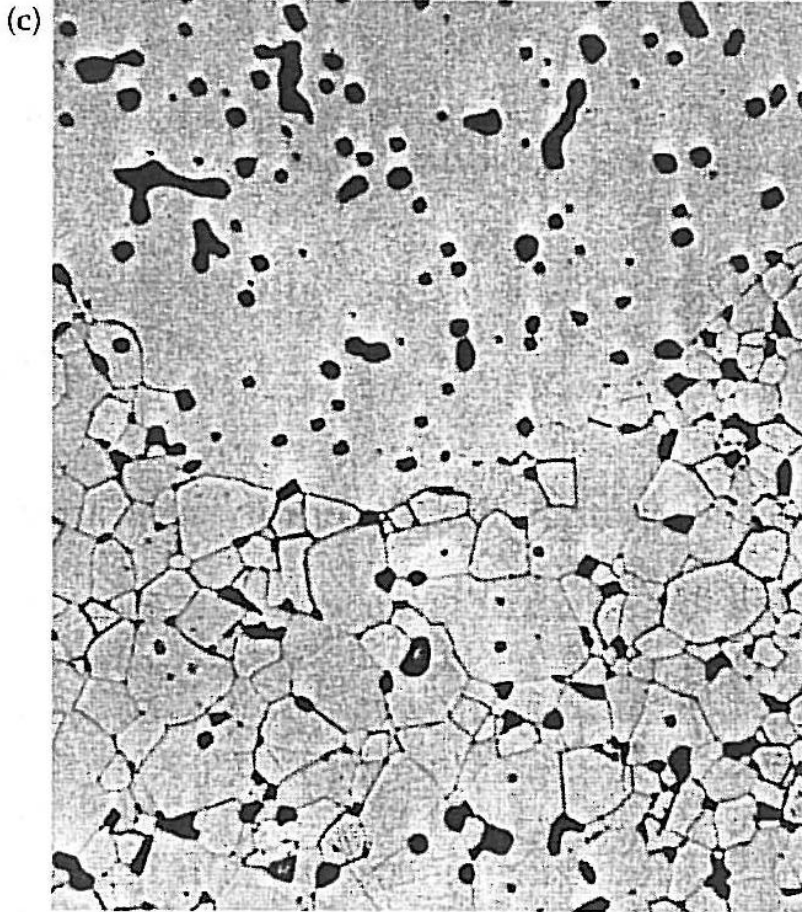


**Initiation of abnormal grain growth in an alumina ceramic**

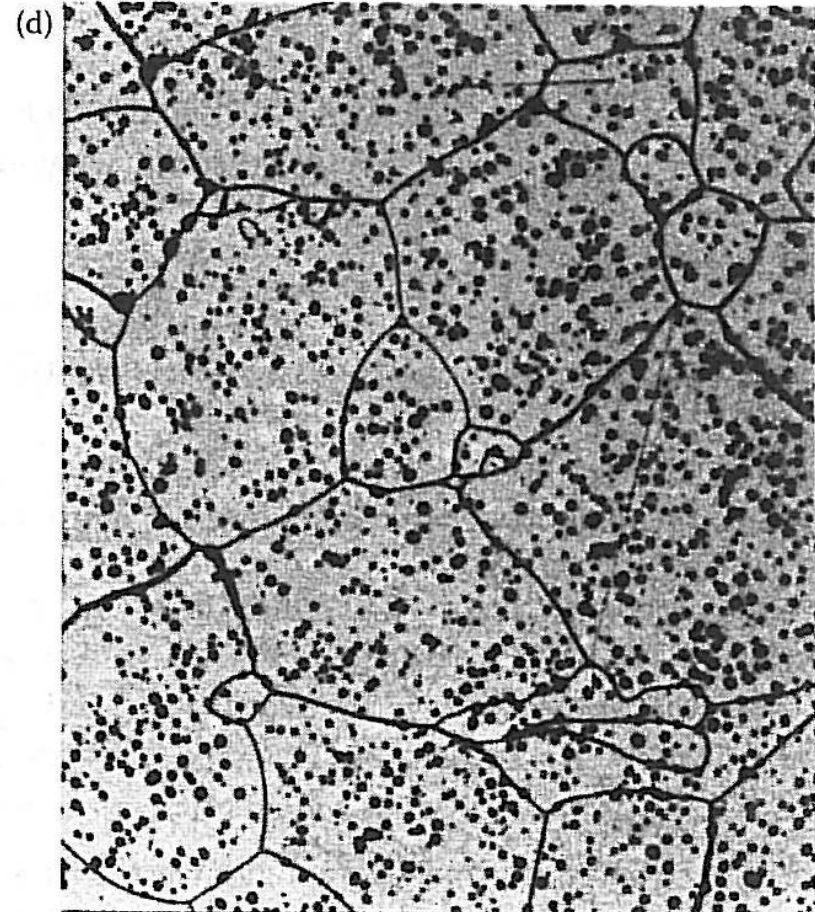




# Αύξηση κόκκων - τύποι



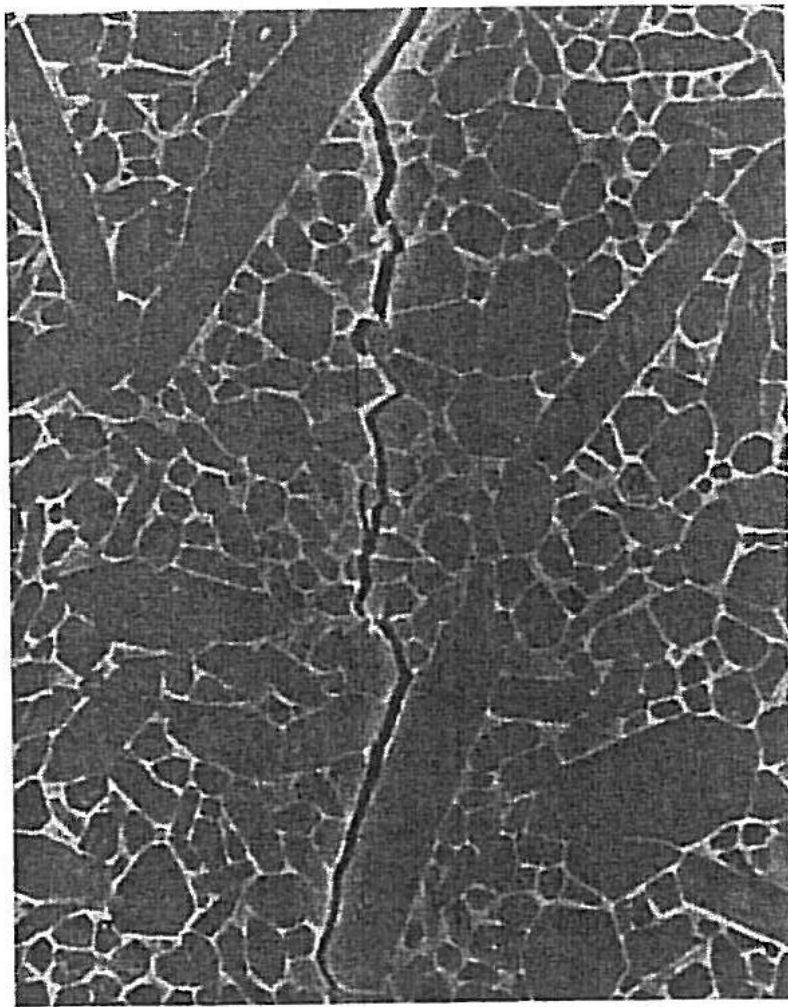
**Normal and abnormal grain growth in a porous nickel-zinc ferrite**



**An alumina ceramic that has undergone considerable abnormal grain growth**



# Ανισοτροπική αύξηση κόκκων



(a)

Αυτοενίσχυση του νιτριδίου του πυριτίου  
(Self reinforcement of silicon nitride)

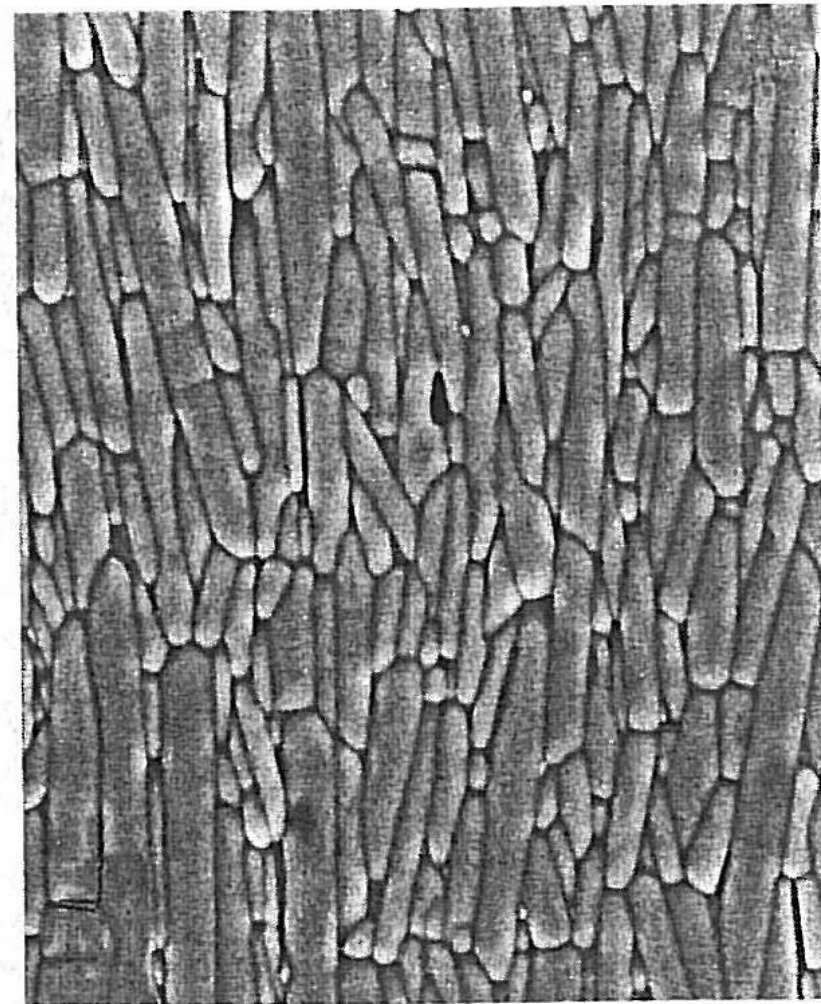
Ελεγχόμενη ανισοτροπική  
αύξηση...

Αλληλεπίδραση μίας διαδιδόμενης  
ρωγμής με τη μικροδομή





# Ανισοτροπική αύξηση κόκκων



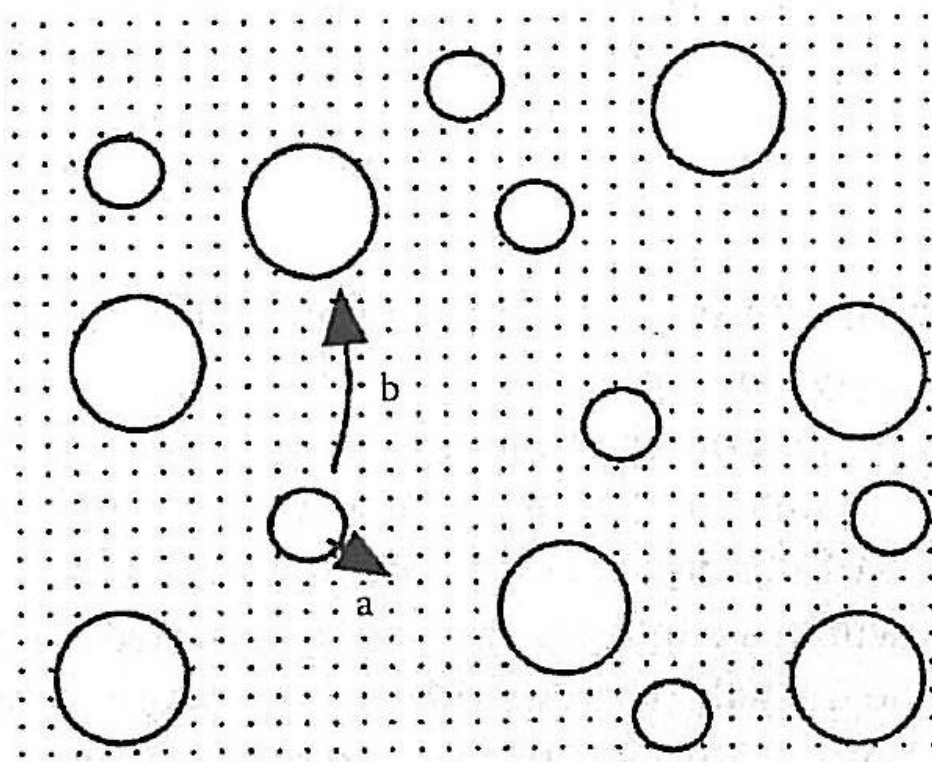
Τιτανιούχο βισμούθιο  
(Bismuth titanate)

Ευθυγραμμισμένοι ανισότροποι  
κόκκοι → ανισότροπες  
διηλεκτρικές ιδιότητες

(b)

# Coarsening

Μεταφορά ύλης από μικρότερα σε μεγαλύτερα σωματίδια



a) Αντίδραση στη διεπιφάνεια  
σωματιδίων-μέσου

b) Διάχυση στο μέσο

**Αύξηση του μεγέθους των κόκκων και του πορώδους!!**





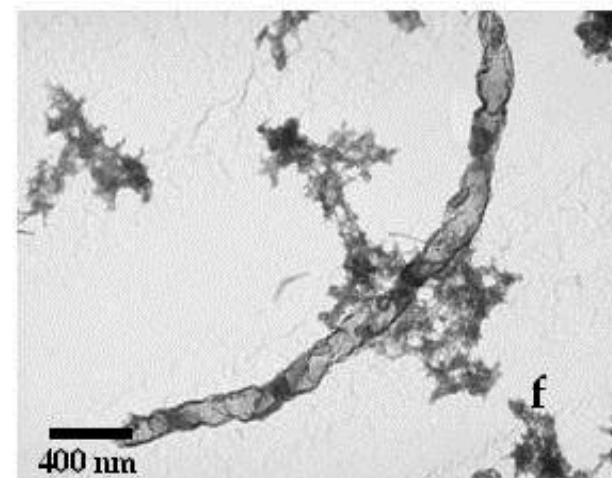
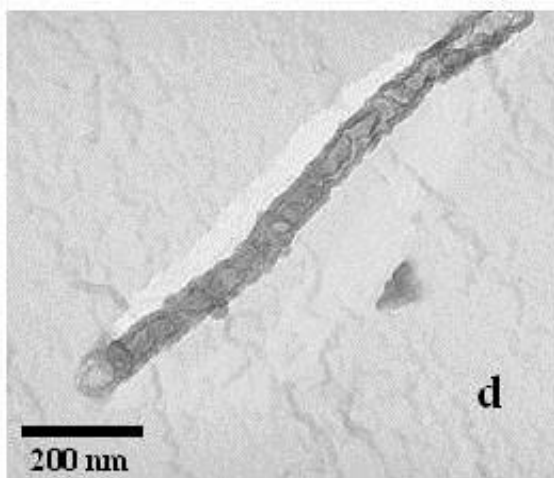
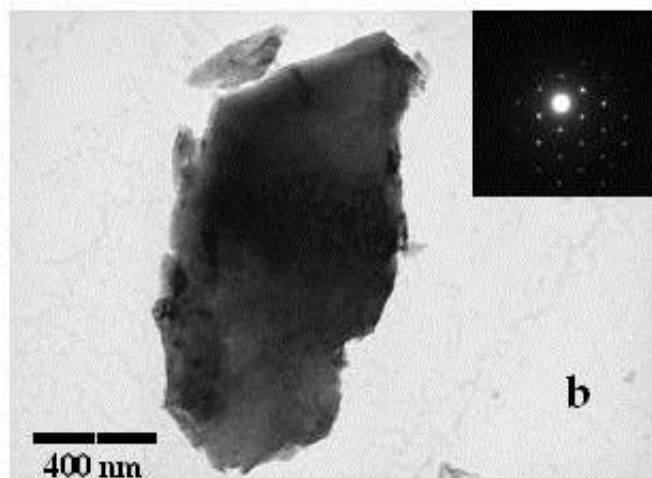
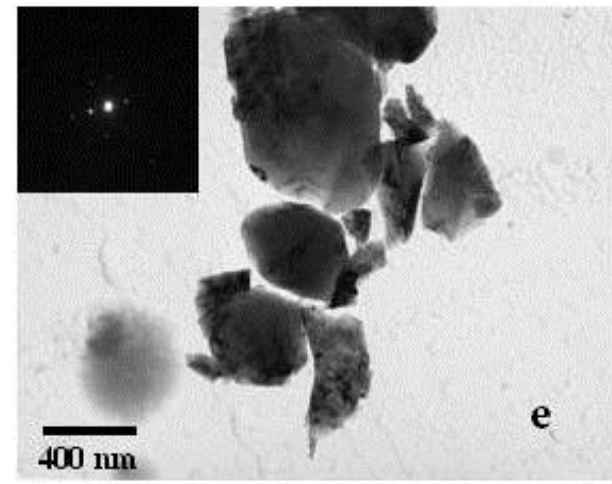
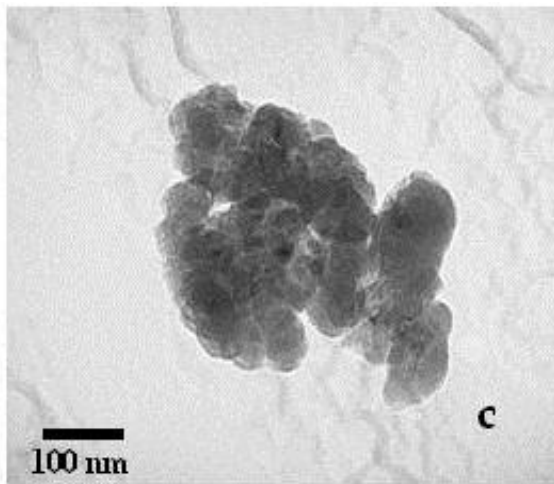
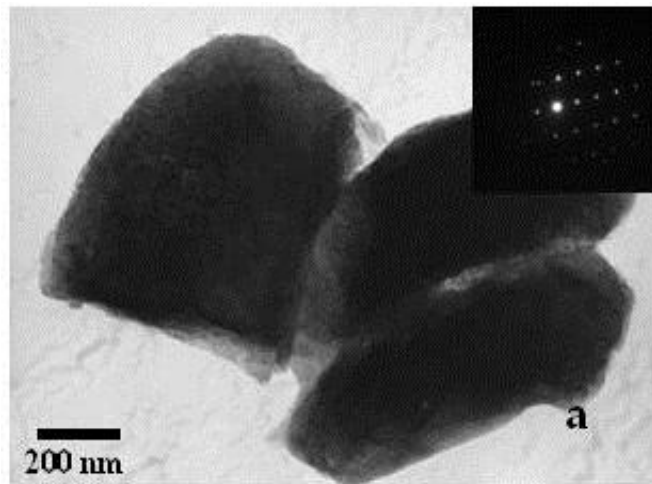
# Ηχοχημεία

- Ένα παράδειγμα καινοτόμων μεθόδων παρασκευής για νανοσωματίδια

Sub-micro σωματίδια οξειδίου του μολυβδενίου  
μέσω της ηχοχημείας



# Επίδραση διαλύτη στο σχήμα σωματιδίων





# Η Επίδραση του χρόνου στο μέγεθος των σωματιδίων

