



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ

ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.) :

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟΥ
ΚΕΡΑΜΙΚΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΜΕ
ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Α. ΠΑΡΔΑΛΑΚΗΣ

Διπλωματούχος Μηχανικός Επιστήμης & Τεχνολογίας των Υλικών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ

Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ

ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.) :

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟΥ
ΚΕΡΑΜΙΚΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΜΕ
ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Α. ΠΑΡΔΑΛΑΚΗΣ

Διπλωματούχος Μηχανικός Επιστήμης & Τεχνολογίας των Υλικών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Α. Τσετσέκου, Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Α. Μουτσάτσου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Κ. Κορδάτος, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2014

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	iii
Περίληψη.....	viii
Abstract	ix
Θεωρητικό μέρος.....	10
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή-Ιστορική Αναδρομή Νανοςύνθετων Υλικών	11
Κεφάλαιο 2: Αλούμινα – Ζιρκονία.....	16
2.1 Αλούμινα	17
2.2 Φάσεις Αλούμινας.....	18
2.2.1 Πολυμορφική Αλούμινα.....	19
2.2.2 Ιδιότητες της α-αλούμινας.....	21
2.2.3 Ιδιότητες της θ-αλούμινας.....	21
2.2.4 Ιδιότητες της γ-αλούμινας	23
2.3 Ιδιότητες Αλούμινας.....	23
2.4 Προηγμένα Κεραμικά - Ζιρκονία.....	24
2.5 ZTA (Zirconia Toughened Alumina)	27
2.6 Πολυμερή	29
2.6.1 Υδατοδιαλυτά Πολυμερή	29
2.6.2 Αλληλεπιδράσεις υδατοδιαλυτών πολυμερών με μεταλλοϊόντα.....	31
2.6.3 Πολυαιθυλενιμίνη – PEI	32
Πειραματικό Μέρος	34
Κεφάλαιο 3: Πειραματικές Διαδικασίες Παρασκευής Υλικών	35
3.1 Μέθοδος Λύματος-Πηκτής (sol-gel)	36
3.2 Αντιδραστήρια.....	41
3.3 Πειραματική Διαδικασία Παρασκευής Νανο-αλούμινας.....	41
3.4 Πειραματική Διαδικασία Παρασκευής Σύνθετου Κεραμικού.....	43
3.4.1 Πρώτη Σύνθεση.....	43
3.4.2 Δεύτερη Σύνθεση.....	45
3.5 Μορφοποίηση μέσω μονοαξονικής συμπίεσης και έψησης.....	47
3.5.1 Σύνθεση 1 ^η	47
3.5.2 Σύνθεση 2 ^η	47
3.6 Μορφοποιήσεις κόνεων.....	48
3.6.1 Μορφοποίηση κόνεων με πίεση	48
3.6.2 Πυροσυσσωμάτωση	49

3.6.3 Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση.....	50
3.7 Πρωτόκολλο Καθαρισμού Σκευών	55
Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι Φυσικοχημικού Χαρακτηρισμού	56
4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM.....	57
4.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης – TEM.....	61
4.3 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων –X (XRD).....	63
4.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου – FTIR.....	64
4.5 Μοντέλα Οργάνων	65
Αποτελέσματα & Συζήτηση.....	66
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα Ανάπτυξης Κόνεως Νανο-αλούμινας	67
5.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM.....	68
5.2 Φασματοσκοπία περίθλασης Ακτίνων-X (XRD).....	69
5.2.1 Αλλαγές Φάσεων νανο-αλούμινας συναρτήσει της θερμοκρασίας έμψησης.....	69
5.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης – TEM.....	74
5.3.1 Μελέτη α-νανοαλούμινας.....	74
Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα Ανάπτυξης Σύνθετης Κόνεως Αλούμινας-Ζιρκονίας	75
6.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM.....	76
6.1.1 Μορφολογία κόνεως παρασκευασμένης μέσω της πρώτης σύνθεσης άνευ θερμικής κατεργασία και συμπίεσης	76
6.1.2 Μορφολογία κόνεως παρασκευασμένης μέσω της δεύτερης σύνθεσης χωρίς θερμική κατεργασία και συμπίεση.....	79
6.2 Φασματοσκοπία περίθλασης Ακτίνων-X (XRD).....	82
6.2.1 Σύγκριση των δύο συνθέσεων	82
6.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου – FTIR.....	82
Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα Ανάπτυξης Συνθέτου Αλούμινας-Ζιρκονίας	84
7.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM.....	85
7.1.1 Σύνθετο προερχόμενο από την πρώτη διαδικασία σύνθεσης.....	85
7.1.2 Σύνθετο προερχόμενο από την δεύτερη διαδικασία σύνθεσης.....	88
7.2 Φασματοσκοπία περίθλασης Ακτίνων-X (XRD).....	91
7.2.1 Σύνθετο προερχόμενο από την πρώτη διαδικασία σύνθεσης.....	91
Κεφάλαιο 8: Γενικά Συμπεράσματα Προτάσεις	94
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	97

Τίποτα το πραγματικά πολύτιμο δεν μπορεί να προκύψει από απλή φιλοδοξία ή από ένα απλό αίσθημα καθήκοντος. Μπορεί όμως να προέλθει από την αγάπη και την αφοσίωση απέναντι στους ανθρώπους και την αντικειμενικότητα των πραγμάτων.

Albert Einstein

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι ευχαριστίες, σε μια εργασία ανεξαρτήτως τομέα και είδους, έχουν να κάνουν με τους αφανής ανθρώπους που συνέβαλαν τα μέγιστα χωρίς να αποσκοπούν σε οτιδήποτε και που ουσιαστικά το όνομά τους θα αναφερθεί μόνο σε αυτό το εισαγωγικό σημείωμα. Οπότε, θεωρώ ότι είναι εξίσου σημαντικές με την υπόλοιπη εργασία κυρίως για τη δικαίωση του κόπου και της αγάπης αυτών των ανθρώπων προς το πρόσωπο του δημιουργού.

Θα ήθελα λοιπόν καταρχήν να ευχαριστήσω όλους όσους με οποιονδήποτε τρόπο έβαλαν ένα λιθαράκι στην επιτυχή εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Ευχαριστώ ειλικρινά την αναπληρώτρια καθηγήτρια κα. Αθηνά Τσετσέκου για την επίβλεψη αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας και για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας. Επέδειξε μεγάλη εμπιστοσύνη στο άτομό μου αλλά και υπομονή και την ευχαριστώ.

Στη συνέχεια θέλω να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή και φίλο μου Δημήτρη Σιούλα για την καθοδήγηση και την έμπρακτη βοήθεια του. Ήταν μια πηγή συμβουλών και αποκόμισα πολλά από αυτόν όσον αφορά τη συγγραφή και την σωστή επιστημονική παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον ΙΔΑΧ κ. Πέτρο Τσακίριδη και τον ΕΤΕΠ κ. Γιάννη Χαρλαμπίτα οι οποίοι με βοήθησαν σε πάσης φύσεως θέματα μέσα στο εργαστήριο.

Ειδική μνεία αξίζει στην υποψήφια διδάκτορα κα. Φωτεινή Πετρακλή γιατί η συμβολή της ήταν πραγματικά μείζονος σημασίας. Την ευχαριστώ θερμά για την εξαιρετική συνεργασία, τις επιστημονικές συζητήσεις και αναζητήσεις που είχαμε και ευελπιστώ στο μέλλον να συνεχίσουμε να έχουμε. Όποτε τη χρειάστηκα ήταν πάντα διαθέσιμη να αφιερώσει πολύτιμο χρόνο και φαιά ουσία ακόμα και εκτός εργαστηρίου κάτι για το οποίο δεν ήταν υποχρεωμένη και είμαι πραγματικά ευγνώμον γι' αυτό.

Τέλος, ευχαριστώ τη γιαγιά μου Δώρα η οποία από μικρό παιδί με καθοδηγεί με την αγάπη της, τους γονείς μου Αργύρη και Μαρία οι οποίοι πάντα με πιστεύουν και με εμπνυχώνουν και είναι παρόντες σε ότι

χρειαστώ. Δίνουν αγώνα κάθε μέρα από το πρώτο έτος των προπτυχιακών σπουδών μου για να καταστεί δυνατό εγώ και ο αδερφός μου να σπουδάσουμε, καθώς πάντα είχαν ως άνθρωποι το πνεύμα και τη γνώση σαν ανώτατες αξίες.

Θα κλείσω τις ευχαριστίες αφιερώνοντας την εργασία αυτή στον αδερφό μου Θοδωρή...

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2013-2014. Σκοπός της μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η δημιουργία ενός νανο-σύνθετου κεραμικού υλικού, το οποίο θα αποτελείτο από Αλούμινα και Ζιρκονία με την Αλούμινα ως κυρίαρχη φάση (μήτρα) και τη Ζιρκονία ως ενισχυτικό μέσο. Η ενίσχυση στοχεύει στη διατήρηση των μικρών κόκκων της αλούμινας κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Οι κύριοι μηχανισμοί ισχυροποίησης της αλούμινας με ζιρκονία έχουν να κάνουν με τις τάσεις που δημιουργούνται από τον μετασχηματισμό φάσης αλλά και από τη διάδοση των μικρορωγμών, οι οποίες κυρίως κατανέμονται στον μετασχηματισμό των κόκκων ζιρκονίας από την τετραγωνική στη μονοκλινή φάση. Απώτερος σκοπός της σύνθεσης του υλικού αυτού είναι η χρήση του σε εφαρμογές όπου απαιτούνται καλές μηχανικές ιδιότητες καθώς και όσο το δυνατόν καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Το μεγαλύτερο μέρος των αναλύσεων (Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM, Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης TEM, Περίθλαση Ακτίνων Χ XRD) και το σύνολο των πειραμάτων διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας. Τέλος η ανάλυση του υλικού με φασματοσκοπία υπερύθρου με την μέθοδο μετασχηματισμού Fourier (FTIR) πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Abstract

The present master thesis elaborated at the laboratory of physical metallurgy of the department of Metallurgy and Materials Technology of National Technical University's Mining Engineering and Metallurgy school during the academic year 2013-2014. The purpose of this post-graduate paper was the creation of a nano-composite ceramic material, which would be synthesized by Alumina and Zirconia, with the latter to constitute the reinforcement agent and Alumina the matrix. Reinforcing of the material has the purpose of preserving the small grain size of alumina during sintering. The main toughening mechanisms of ZTA (Zirconia Toughened Alumina) are stress-induced transformation toughening and microcrack toughening, which are attributed mainly to the transformation of zirconia grains from the tetragonal to monoclinic phase. The ultimate purpose of this material's creation was the use in applications that require good mechanical properties and as better as possible corrosion and wear resistance. Most of the analysis techniques (SEM,TEM,XRD) and all of the synthesis experiments took place at the Metallurgy's laboratory. The FTIR analysis took place at the Institute of Physical Chemistry of National's Center For Scientific Research "Demokritos".

Θεωρητικό μέρος

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή-Ιστορική Αναδρομή Νανοσύνθετων Υλικών

Τα τελευταία χρόνια τα νανοσύνθετα κεραμικά κεντρίζουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των διαφορετικών πιθανών εφαρμογών τους. Με την εφαρμογή της νανοτεχνολογίας μπορούν να ρυθμιστούν σε σημαντικό βαθμό ιδιότητες του υπό παρασκευή υλικού όπως το ενεργειακό διάκενο, το πορώδες, οι μηχανικές ιδιότητες και η αντοχή σε διάβρωση ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων. [1]

Νανοσύνθετα ονομάζονται τα σύνθετα των οποίων τουλάχιστον η μια φάση δεν ξεπερνάει σε διαστάσεις τα 100 nm. Τα νανοσύνθετα υλικά αναδείχθηκαν ως εναλλακτικά υλικά για την υπερνίκηση των δυσκολιών των μικροσύνθετων και των μονολιθικών υλικών, ενώ ταυτόχρονα θέτουν νέες προκλήσεις οι οποίες σχετίζονται με τον έλεγχο των πρωταρχικών συνθέσεων και στοιχειομετριών στις φάσεις της νανοκλίμακας. Πολλές φορές χαρακτηρίζονται ως τα υλικά του εικοστού πρώτου αιώνα από την οπτική γωνία της μοναδικότητας που παρουσιάζουν στον σχεδιασμό και στις ιδιότητες τους, χαρακτηριστικά τα οποία δεν συναντάμε στα συμβατικά σύνθετα. [2]

Γενικότερα η κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων ακόμα δεν έχει φτάσει στον υπέρτατο βαθμό, άσχετα εάν οι πρώτες αναφορές άρχισαν να ξεπροβάλλουν το 1992. [3-5]

Ο αριθμός δημοσιεύσεων τα οποία περιέχουν τις λέξεις κλειδιά νανοτεχνολογία, νανοεπιστήμη, νανουλικά κλπ. διπλασιάστηκε μέσα σε 1.6 χρόνια στα τέλη του 1990.

Η προετοιμασία νανοκρυσταλλικών υλικών συνεισφέρει στην διερεύνηση υλικών με εντελώς καινούργιες ή κατά πολύ βελτιωμένες ιδιότητες σε σύγκριση με τα συμβατικά υλικά. Τα νανοδομημένα υλικά ή αλλιώς νανοϋλικά είναι τα υλικά με δομικά όρια που δεν υπερβαίνουν τα 100 nm και έχουν χαρακτηριστικά πολλές φορές εξαιρετικά. [6-9]

Νανοδομημένα υλικά μπορούν να παρασκευαστούν με φυσικές διεργασίες όπως με συμπύκνωση από αέρια φάση [10] ή με μηχανική διεργασία, [11] όπως επίσης και με χημικές μεθόδους π.χ. Sol-gel τεχνικές, με παρασκευή μικρογαλακτωμάτων [12-14] και άλλες. [15-17].

Τα νανοσωματίδια και τα νανοςύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών και σε διαφορετικά πεδία, όπως είναι η ιατρική, τα καλυντικά, η γεωργία, σε οπτικές εφαρμογές, σε αποθήκευση τροφίμων, στην οπτοηλεκτρονική, στους ημιαγωγούς, στην αεροδιαστημική, στις κατασκευές γενικότερα και στους καταλύτες. Πολλές φορές τα νανοσωματίδια μπορούν να εισέλθουν σε πολυμερικές μήτρες αλλά αυτό δεν θα μελετηθεί στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία. Τα νανοσωματίδια όπως ειπώθηκε προηγουμένως μπορούν να παρασκευασθούν με φυσικές και χημικές μεθόδους. Στις φυσικές μεθόδους περιλαμβάνεται η εναπόθεση ατμών. Η χημική προσέγγιση έχει αποδειχτεί αποτελεσματικότερη από τη χρήση φυσικών μεθόδων.[18]

Σε διαστάσεις νανοκλίμακας οι ιδιότητες των υλικών μπορεί να αλλάξουν δραματικά και να είναι τελείως διαφορετικές από αυτές των bulk χαρακτηριστικών. Όσο το μέγεθος ενός υλικού μειώνεται η αναλογία επιφάνειας ατόμων αυξάνεται, κάτι που με τη σειρά του οδηγεί σε αύξηση της διαδραστικότητας και κάνει τα υλικά πολύ ενεργούς καταλύτες με την επιφάνεια των ατόμων να αποτελεί το επίκεντρο των βασικών καταλυτικών διεργασιών. Εν κατακλείδι τα νανοσωματίδια κατέχουν μοναδικές ηλεκτρικές, οπτικές, μαγνητικές και μηχανικές ιδιότητες που οφείλονται αποκλειστικά στις διαστάσεις της κλίμακας νανομέτρων.

Αυτές οι καινούργιες ιδιότητες είναι αποτέλεσμα της υψηλής πυκνότητας των ορίων των κόκκων κάτι το οποίο συμβαίνει λόγω ακριβώς αυτού του πολύ μικρού μεγέθους τους. Γενικά, η κατεργασία

νανοκόνεων προς παρασκευή συμπαγών τεμαχίων διατηρώντας την νανομετρική δομή (<100 nm) με τις παραδοσιακές τεχνικές μορφοποίησης ακολουθούμενες από ψήσιμο άνευ συμπίεσης είναι πολύ δύσκολη. Για την όλη διαδικασία πρέπει να ληφθούν υπόψη φαινόμενα και μηχανισμοί οι οποίοι είναι αλληλένδετοι με τον νανομετρικό χαρακτήρα του υλικού, κάτι το οποίο δε συμπίπτει πάντα με τα αναμενόμενα αποτελέσματα ούτε και τα χαρακτηριστικά που προκύπτουν είναι τα επιθυμητά. [19]

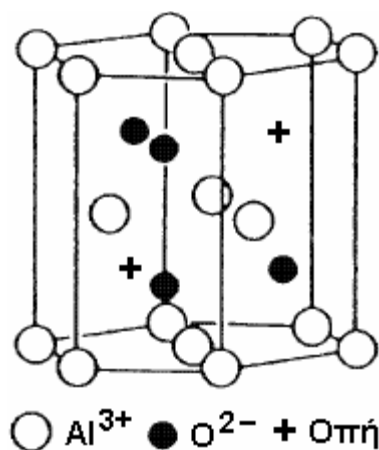
Υπάρχουν τρεις κύριες προσεγγίσεις για την προσπάθεια αντιμετώπισης της μεγέθυνσης των κόκκων (grain growth) η οποία σχετίζεται με τη συμπύκνωση, ώστε να επιτευχθεί παρασκευή υλικού στην επιθυμητή κλίμακα. Η πρώτη είναι η εφαρμογή θερμής συμπίεσης ή με ψήσιμο και ταυτόχρονη μορφοποίηση. Η δεύτερη είναι η εισαγωγή προσθέτων (dopants) με σκοπό την τροποποίηση των φαινομένων διάχυσης, της εξάπλωσης των ορίων των κόκκων και ως αποτέλεσμα της μεγέθυνσής τους. Η τρίτη, ιδιαίτερα για σκόνες σε μια μετασταθή κρυσταλλογραφική φάση (π.χ α-αλούμινα από τις αλούμινες) είναι η χρήση εμφυτευμάτων - σπόρων της τελικής φάσης. Η πρώτη περίπτωση μολονότι ενδιαφέρουσα για την διερεύνηση νανοδομικών ιδιοτήτων, δεν ενδείκνυται για τις περισσότερες μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές εφαρμογές. Όσον αφορά τη δεύτερη, η κατανόηση των αποτελεσμάτων των προσθέτων παράλληλα με την κατεργασία καλής ποιότητας κόνεων είναι αυτή η οποία έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τα τελευταία χρόνια. Η τρίτη προσέγγιση παρουσιάζει ένα βασικό μειονέκτημα το οποίο είναι η εύρεση ή η παραγωγή του κατάλληλου αριθμού, μεγέθους και ποιότητας των κατάλληλων πυρήνων οι οποίοι είναι απαραίτητοι για τον αποτελεσματικό έλεγχο της τελικής μικροδομής ή πιο σωστά νανοδομής. Ακόμα πιο πρόσφατα οι ερευνητές

προσπαθούν να παρασκευάσουν σκόνες υπερκαθαρές της τάξεως των 20 nm και λιγότερο, των οποίων η παραγωγή σχετίζεται με αλλαγές στους κύκλους έψησης και στην ατμόσφαιρα την οποία το κεραμικό θα ψηθεί και με αυτό τον τρόπο γίνεται προσπάθεια να ελαχιστοποιηθεί η μεγέθυνση των κόκκων.

Κεφάλαιο 2: Αλούμινα – Ζιρκονία

2.1 Αλούμινα

Οξείδιο του Αργιλίου ή αλούμινα είναι μια ανόργανη χημική ένωση του Οξυγόνου και του Αργιλίου. Μπορεί να είναι ένυδρη ή άνυδρη. Ο χημικός τύπος του άνυδρου οξειδίου του αργιλίου είναι Al_2O_3 και ο ηλεκτρονιακός τύπος $O = Al - O - Al = O$.



Εικόνα 2.1: Κρυσταλλική δομή Αλούμινας. [20]

Η αλούμινα είναι σκληρό κεραμικό υλικό, ευρέως διαδεδομένο και σχετικά φτηνό. Συνήθως συναντάται σε διαφανείς κρυστάλλους ή σε άσπρη σκόνη. Το υλικό αυτό είναι σκληρό, δύσκαμπτο και μονωτής του ηλεκτρικού ρεύματος. Ο κρύσταλλος του οξειδίου του αργιλίου χαρακτηρίζεται από ισχυρούς ιοντικούς δεσμούς. Ο δεσμός μεταξύ του αργιλίου και του οξυγόνου έχει αποδειχθεί ότι είναι ομοιοπολικός δεσμός ο οποίος τείνει να εκφυλιστεί σε ετεροπολικό, πιο συγκεκριμένα το ηλεκτρονιακό νέφος εμφανίζει μεταξύ των δύο ατόμων ένα πολύ έντονο στένωμα. Εντοπίζεται σε διάφορες φάσεις με θεμελιώδη την εξαγωνική φάση τύπου α. Το οξείδιο του αργιλίου είναι δυσδιάλυτο στο νερό με θερμοκρασία τήξης $2020^{\circ}C$. Η αλούμινα δεν είναι δραστική σε οξέα ή βάσεις και στις υψηλές θερμοκρασίες. Αντιδρά με το υγρό φθόριο, το υδροφθορικό οξύ και το φωσφορικό οξύ. Η δραστικότητα της αλούμινας αυξάνεται με την παρουσία ατμών αλκαλίων. [21]

Το οξείδιο του αργιλίου παράγεται με επεξεργασία Βωξίτη, ενώ απαντάται και ως Κορούνδιο, μορφές του οποίου είναι το ζαφείρι και το Ρουμπίνι. Αποτελεί ενδιάμεση ουσία για την παραγωγή αλουμινίου, το οποίο προκύπτει με ηλεκτρόλυση του οξειδίου. Πιο συγκεκριμένα με αυτή κατασκευάζονται λείζερ αερίων, μονωτών υψηλής θερμοκρασίας ή υψηλής τάσης, επένδυσης κλιβάνων, ηλεκτρικών καλωδίων, ηλεκτρονικών υποστρωμάτων, αισθητήρων θερμοκρασίας, εργαστηριακών σωλήνων και μέσων λείανσης. Η αλούμινα εμπλουτίζεται με οξείδιο του χρωμίου ή του μαγγανίου για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της. [22]

2.2 Φάσεις Αλούμινας

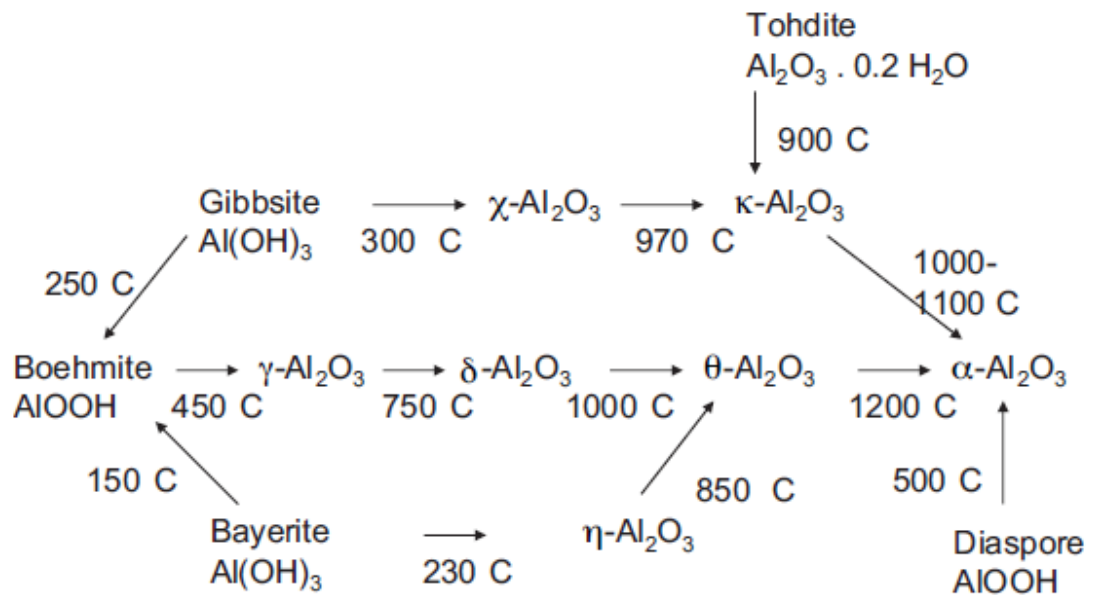
Η αλούμινα έχει πολλές ιδιότητες και αυτές την καθιστούν ως ένα πολύ ενδιαφέρον υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται κυρίως από τη φάση στην οποία βρίσκεται. Για παράδειγμα όταν βρίσκεται στην α- φάση της (κορούνδιο)παρουσιάζει υψηλή σκληρότητα και σταθερότητα δομής, ενώ ευρισκόμενη στη γ- φάση παρουσιάζει υψηλό πορώδες. Όλες οι φάσεις καταλήγουν στη σταθερή ρομβοεδρική δομή της α- αλούμινας, ανεξαρτήτως της φάσης στην οποία βρίσκεται κάθε φορά, αυτό το οποίο αλλάζει είναι η διαδρομή που ακολουθείται ανάλογα με τη θερμική κατεργασία στην οποία θα υποβληθεί.

Τύποι αλούμινας:

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: Καθαρή αλούμινα, με εξαγωνική δομή. Προκύπτει με πύρωση του γυψίτη στους 1200-1300 °C για μία ώρα.
- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$: Τριαδικό οξείδιο που προκύπτει από την επίδραση των προσμίξεων κατιόντων στη βασική εξαγωνική δομή της αλούμινας. Παράγεται από την αντίδραση του Al_2O_3 με το

Na_2CO_3 στους 1100 °C.

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Προηγείται της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ κατά την πύρωση του γυψίτη.



Εικόνα 2.2: Σχηματική απεικόνιση του βασικού μετασχηματισμού φάσεων της αλούμινας σε στερεή κατάσταση. [23-24]

2.2.1 Πολυμορφική Αλούμινα

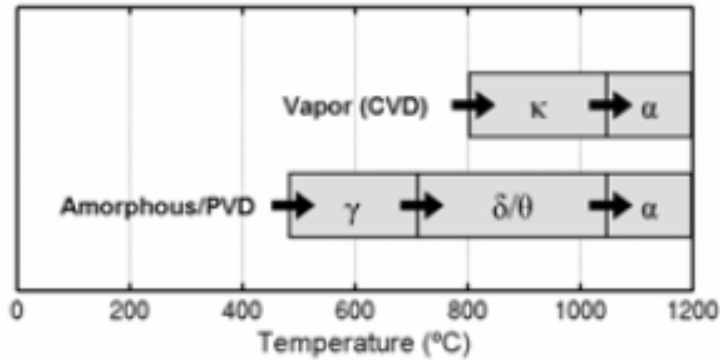
Η αλούμινα υπάρχει σε διάφορες κρυσταλλικές φάσεις, τρεις εκ των οποίων και οι πιο σημαντικές, είναι οι γ , θ και α . Η δομή α είναι θερμοδυναμικά σταθερή σε όλες τις θερμοκρασίες μέχρι του σημείου τήξεως στους 2051 °C, αλλά οι άλλες φάσεις (π.χ., η γ και η θ) εξακολουθούν να εμφανίζονται συχνά σε μελέτες ανάπτυξης της αλούμινας. Οι κοινές πολυμορφίες της αλούμινας μπορούν όλες να σχηματιστούν εντός τυπικών συνθετικών θερμοκρασιών, δηλαδή, από τη θερμοκρασία δωματίου έως περίπου 1000 °C. Το γεγονός αυτό δυσχεραίνει τη μελέτη και την ανάπτυξη της αλούμινας, δεδομένου ότι καθίσταται δύσκολο για τον έλεγχο της διαδικασίας, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή φάση. Αλλά η πολυμορφικότητα δίνει επίσης

πολλές ευκαιρίες για εφαρμογές σε διάφορους τομείς των τεχνολογικών επιστημών, δεδομένου ότι οι ιδιότητες μιας φάσης αλούμινας διαφέρουν από τις ιδιότητες των άλλων φάσεων. Μια σύνοψη των ιδιοτήτων αλούμινας παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. [24]

Πίνακας 2.1: Επιλεγμένες ιδιότητες της α-θ-και αλούμινας

	α-Al₂O₃	θ-Al₂O₃	γ-Al₂O₃
Πυκνότητα (kg/m³)	3980, 3990	3560, 3600	3200, 3700
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	409, 441	-	-
Σκληρότητα (GPa)	28	-	-
Ολικό μέτρο ελαστικότητας (GPa)	239	-	-
Band gap (eV)	8.8	7.4	
Σημείο τήξης (°C)	2051	θ → α: 1050 °C	γ → δ: 700-800°C

Όλες οι φάσεις της αλούμινας εμπλέκονται σε ακολουθίες μετασχηματισμού, όπου όλες τους έχουν ένα κοινό, ότι καταλήγουν στην α-φάση σε υψηλές θερμοκρασίες. Η Εικόνα 2.3 δείχνει κάποιες σχέσεις για τη κοινή αλούμινα. Οι μετασχηματισμοί στην α-φάση είναι μη αναστρέψιμοι, και συνήθως γίνονται σε θερμοκρασίες άνω των 1000 °C. [24-25]



Εικόνα 2.3: Μεταβατικές φάσεις της αλούμινας συναρτήσει της θερμοκρασίας

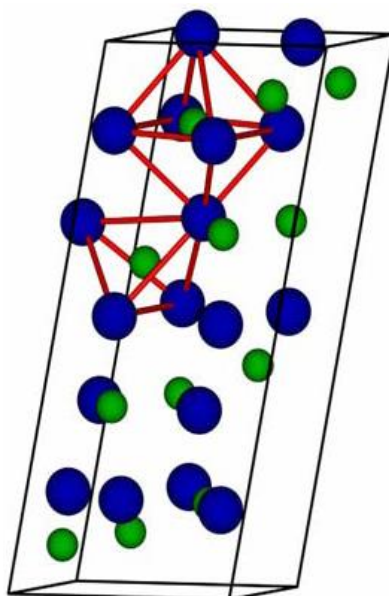
2.2.2 Ιδιότητες της α-αλούμινας

Η α-μορφή του οξειδίου του αλουμινίου είναι επίσης γνωστή ως κορούνδιο (το όνομα της προέρχεται από το φυσικό κορούνδιο, που αποτελείται από καθαρά α-Al₂O₃). Είναι διαφανής και άχρωμη και είναι γνωστή ως sapphire. Χρησιμοποιείται όχι μόνο στις επιστήμες των υλικών, αλλά παρουσιάζεται επίσης ως gemstones. Ο ορυκτός πόρος gem γνωστός και ως ruby είναι η α-αλούμινα, αναμεμιγμένη με μικρή ποσότητα χρωμίου, ενώ το sapphire στην πραγματικότητα είναι α-αλούμινα αναμεμιγμένη με σίδηρο και τιτάνιο. Όπως και όλες οι φάσεις της αλούμινας, η α-φάση είναι υψηλά ιοντική με σθένος +2.63e και -1.75e για το αλουμίνιο και το οξυγόνο, αντίστοιχα. Έτσι οι 52 χημικοί δεσμοί μεταξύ των ιόντων είναι αμιγώς σχεδόν ιοντικοί (ή ηλεκτροστατικοί), όπως και στην περίπτωση της θ-αλούμινας, γεγονός που συνδέεται στενά με τη συμπεριφορά της αλούμινας.

2.2.3 Ιδιότητες της θ-αλούμινας

Η φάση θ της αλούμινας είναι μετασταθής και μετατρέπεται σε φάση α περίπου στους 1050 °C [24] είναι λιγότερο πυκνή σε σχέση με την α φάση, με πυκνότητα περίπου 3600 kg/m³ σε σύγκριση με το 4000 kg/m³ της α-αλούμινας. [24] Οι δομές όλων των φάσεων της αλούμινας είναι πλεγμένες γύρω από πλέγματα οξυγόνου. Έτσι ενώ η φάση της α-

αλούμινας έχει πλαίσιο hcp , η δομή της θ βασίζεται σε ένα πλέγμα οξυγόνου FCC. [26] Με αυτό το πλαίσιο οξυγόνου τα μισά ιόντα της αλούμινας καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις και τα άλλα μισά τετραεδρικές (με τέσσερα οξυγόνα γύρω) όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.4.



Εικόνα 2.4: Μονοκλινής κυψελίδα της θ -αλούμινας. Οι μεγάλες σφαίρες αντιπροσωπεύουν το οξυγόνο και οι μικρές την αλούμινα

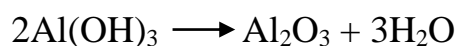
Αυτό είναι επίσης αντίθετο με την α φάση. Τα ιόντα του οξυγόνου έχουν τρεις πιθανές θέσεις στο χώρο καθεμία εκ των οποίων καταλαμβάνεται από το ένα τρίτο των ιόντων οξυγόνου. Τα δύο ιόντα οξυγόνου έχουν τρία γειτονικά ιόντα αλουμινίου Al και το τρίτο έχει τέσσερα. Η δομή είναι μονοκλινής, ανήκει στη ομάδα $C2/m$. Η θ αλούμινα είναι ένα δομικό ισόμορφο της β - Ga_2O_3 , περιέργως τα οξείδια του γαλλίου μπορούν να έχουν και δομή κορουνδίου. Δεν υπάρχουν πολλές έρευνες για την θ -αλούμινα όσες για την α . Είναι ξεκάθαρο ότι είναι ιδιαίτερα ιοντική.

2.2.4 Ιδιότητες της γ-αλούμινας

Λόγω της χαμηλής ενέργειας των επιφανειών και ως εκ τούτου της μεγάλης επιφάνειας η γ-αλούμινα είναι σε μεγάλο βαθμό κατάλληλη ως καταλύτης. [24,27] Η χαμηλή επιφανειακή ενέργεια επίσης σημαίνει ότι στη φάση γ η επιφανειακή ενέργεια σταθεροποιείται όταν η επιφάνεια είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τον όγκο. [28] Σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών η γ φάση έχει πρόβλημα, γιατί μετατρέπεται σε θ στους 700-800°C. Το φαινόμενο αυτό έχει οδηγήσει στην αύξηση της πειραματικής έρευνας γύρω από την βελτίωση της αλούμινας για την αύξηση της θερμικής της σταθερότητας. Η δομή της γ-αλούμινας έχει δύο κύριες ομοιότητες με αυτή της θ, το πλέγμα οξυγόνου fcc και την πρόσμιξη των οκτα- και τετραεδρικών συντονισμένων ιόντων αλουμινίου. Ωστόσο, η ακριβής δομή δεν είναι σαφώς καθορισμένη. Είναι κοινώς αποδεκτό ότι η δομή μπορεί να περιγραφεί ως ένας ελαττωματικός κύβος σπινελίου με τα ιόντα αλουμινίου περισσότερο ή λιγότερο τυχαία κατανεμημένα μεταξύ οκτα- και τετραεδρικών θέσεων. [29] Αυτό κάνει τους θεωρητικούς υπολογισμούς της πυκνότητας (density functional theory - DFT) για την γ-αλούμινα προβληματικούς και είναι ο λόγος που επιλέγεται η θ φάση ως εκπρόσωπος της μετασταθούς αλούμινας.

2.3 Ιδιότητες Αλούμινας

Η αλούμινα συνήθως εξάγεται από το βωξίτη με τη μέθοδο Bayer. Ο βωξίτης λειοτριβείται και εμπλουτίζεται με εκχύλιση. Λαμβάνεται πολφός υδροξειδίου του αργιλίου που διασπάται δίνοντας αλούμινα σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι υψηλής καθαρότητας αλουμίνας που χρησιμοποιούνται στην κεραμική βιομηχανία ταξινομούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- Tabular αλούμινα
- Τετηγμένη αλούμινα
- Ειδικά πυρωμένη αλούμινα

Η tabular αλούμινα παράγεται με πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες (~2000 °C) αλούμινας πυρωμένης σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Η πύρωση αυτή γίνεται μέσα σε μεγάλους περιστροφικούς κλιβάνους. Η τετηγμένη αλούμινα παράγεται με τήξη της πυρωμένης αλούμινας. Και οι δυο ποιότητες περιέχουν Al_2O_3 σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 99.5% με κύρια πρόσμειξη το Na_2O που βρίσκεται σε περιεκτικότητα $\leq 0.3\%$. Το πορώδες των κόκκων είναι της τάξης του 5%. Η κύρια χρήση αυτών των δύο τύπων αλούμινας είναι στην βιομηχανία πυριμάχων για την κατασκευή πυριμάχων και πυριμάχων μαζών. Για τα προηγμένα κεραμικά χρησιμοποιούνται οι πυρωμένες αλουμίνας οι οποίες παράγονται σε διάφορες ποιότητες. Ακόμη παράγονται αλουμίνας πολύ καθαρές ελαχιστοποιώντας την περιεκτικότητα σε νάτριο ή πολύ λεπτόκοκκες αλουμίνας στις οποίες το μέσο μέγεθος κόκκων μπορεί να είναι της τάξης του 0.5 μm . Επιπλέον, διατίθεται και με την μορφή κόκκων από spray-drying. Γενικά, η αλούμινα είναι το κυριότερα χρησιμοποιούμενο υλικό στην βιομηχανία των προηγμένων κεραμικών και αυτό γιατί έχει πολύ καλές ιδιότητες, ενώ το κόστος της είναι χαμηλό.

2.4 Προηγμένα Κεραμικά - Ζιρκονία

Τα προηγμένα κεραμικά υλικά είναι υλικά αυξημένων απαιτήσεων, με ειδικές προδιαγραφές που δημιουργήθηκαν με την ανάπτυξη των νέων τεχνολογιών. Είναι κυρίως οξειδία, καρβίδια,

νιτρίδια και βορίδια που συνδυάζουν μοναδικές ιδιότητες όπως εξαιρετική μηχανική αντοχή, μεγάλη σκληρότητα, μοναδικές μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, πολύ καλές θερμομηχανικές ιδιότητες που διατηρούνται σε υψηλή θερμοκρασία, θερμομονωτικές ιδιότητες, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς, κ.λ.π. Με προηγμένα δομικά κεραμικά κατασκευάζονται: εξαρτήματα μηχανών, βαλβίδες, κοπτικά εργαλεία, αντιτριβικά εξαρτήματα, βιοϊατρικά εξαρτήματα, εναλλάκτες θερμότητας, κλπ. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε τέτοιες εφαρμογές συνήθως υφίστανται έντονη μηχανική καταπόνηση υπό ταυτόχρονη θερμική φόρτιση. Ο συνδυασμός αυτός, ιδίως υπό συνθήκες κυκλικής λειτουργίας, οδηγεί σε εντονότερες μηχανικές και θερμικές τάσεις, ενώ ταυτόχρονα οι ιδιότητες του υλικού αλλάζουν με την μεταβολή της θερμοκρασίας και την πάροδο του χρόνου. Πρέπει, λοιπόν, να χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή, δυσθραυστότητα, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς και διατήρηση όλων αυτών των μηχανικών ιδιοτήτων σε υψηλές θερμοκρασίες. Αρκετές από αυτές τις προϋποθέσεις πληρούνται από τις ακόλουθες τέσσερις οικογένειες κεραμικών υλικών:

- Κεραμικά με βάση την αλουμίνα (Al_2O_3).
- Κεραμικά με βάση την ζirkονία (ZrO_2).
- Κεραμικά με βάση το καρβίδιο του πυριτίου (SiC).
- Κεραμικά με βάση το νιτρίδιο του πυριτίου (Si_3N_4) και τα SiAlONs (ενώσεις Si-Al-O-N).

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές και ηλεκτρομηχανικές εφαρμογές αντιπροσωπεύουν σήμερα το μεγαλύτερο τμήμα της αγοράς των προηγμένων κεραμικών, καταλαμβάνοντας περίπου το 60% της συνολικής παραγωγής τους. Τα υλικά αυτά αποτελούν μια ευρεία κατηγορία ενώσεων (από απλά οξειδία και νιτρίδια μέχρι πιο σύνθετες ενώσεις). Στις εφαρμογές τους περιλαμβάνονται: μονωτές, υλικά

υποστρωμάτων, στοιχεία για ολοκληρωμένα κυκλώματα, πιεζοηλεκτρικά κεραμικά, υπεραγώγιμα κεραμικά, κ.ο.κ. [30]

Το ζirkόνιο (Zr) είναι ένα μεταλλικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 40 που δεν βρίσκεται αυτούσιο στη φύση αλλά σε συνδυασμό με οξείδια του πυριτίου ($ZrO_2 \times SiO_2$) ή ως ελεύθερο οξείδιο (ZrO_2). Το διοξείδιο του ζirkονίου, γνωστό ως ζirkονία, είναι ένα λευκό κρυσταλλικό οξείδιο που σε κανονικές θερμοκρασίες έχει εξαγωνική κρυσταλλική δομή και διαθέτει τόσο όξινες όσο και βασικές ιδιότητες. Η ζirkονία χαρακτηρίζεται από την πολυμορφία της κρυσταλλικής της δομής. Οι κρύσταλλοί της διευθετούνται σε κρυσταλλικό δίκτυο που μπορεί να λάβει τρεις κρυσταλλογραφικές φάσεις: 1) την κυβική (C) που έχει τη μορφή ευθέος πρίσματος με τετράγωνες ακμές. Η κυβική φάση ανευρίσκεται σε θερμοκρασίες άνω των 2370 °C και χαρακτηρίζεται από μέτριες μηχανικές ιδιότητες, 2) την τετραγωνική (T) με τη μορφή ευθέος πρίσματος με ρομβοειδείς ακμές. Η τετραγωνική φάση απαντάται σε θερμοκρασίες μεταξύ 1170 °C και 2370 °C και χαρακτηρίζεται από βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και 3) τη μονοκλινή (M) με τη μορφή αποδομημένου πρίσματος με παραλληλεπίπεδες ακμές.

Η μονοκλινής φάση, είναι η μορφή της ζirkονίας που απαντάται σε θερμοκρασία δωματίου έως και 1170 °C και παρουσιάζει μειωμένη μηχανική απόδοση. [31] Σε θερμοκρασίες άνω των 1170 °C η μονοκλινής φάση μετατρέπεται σε τετραγωνική φάση, γεγονός το οποίο συνοδεύεται από ογκομετρική μείωση 5%. Η τετραγωνική φάση με τη σειρά της μεταπίπτει σε κυβική σε θερμοκρασίες άνω των 2370 °C. Κατά την αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή κατά την ψύξη, λαμβάνει χώρα μετασχηματισμός της τετραγωνικής σε μονοκλινή φάση (T-M) σε θερμοκρασιακό εύρος 1170-670 °C που συνοδεύεται από ογκομετρική αύξηση 3-4% περίπου. Οι ογκομετρικές αυτές μεταβολές έχουν ως

αποτέλεσμα την ανάπτυξη τάσεων που δυνητικά μπορούν να καταλήξουν στη δημιουργία ρωγμών στη μάζα των κεραμικών καθαρής ζirkονίας. [32] Η προσθήκη διαφόρων σταθεροποιητικών οξειδίων όπως CaO, MgO, CeO₂, Y₂O₃ σε καθαρή ζirkονία έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολυφασικών υλικών γνωστών ως μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία (partially stabilized zirconia - PSZ) στα οποία η κυβική μορφή αποτελεί την κυρίαρχη φάση. Η μονοκλινή και η τετραγωνική ζirkονία υφίστανται σε μικρά ποσοστά στα όρια των κρυστάλλων/κόκκων ή εντός του κυβικού κρυσταλλικού πλέγματος. [33] Η κατανομή των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων στο κρυσταλλικό πλέγμα φαίνεται να επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες των PSZ. [34]

Η αλούμινα η οποία έχει υψηλή πυκνότητα και καθαρότητα έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρων σε προσθετικά μέλη ισχύου και σε οδοντιατρικά εμφυτεύματα λόγω της εξαιρετικής δύναμης, σκληρότητας και καλής βιοσυμβατότητας. Ωστόσο το συγκεκριμένο υλικό έχει χαμηλό όριο αντοχής σε θραύση, λόγω της χαμηλής αντίστασης στη διάδοση των ρωγμών κάτι το οποίο μπορεί να αποδειχτεί καταστροφικό στην πράξη. Οπότε μεγάλη προσπάθεια έχει καταβληθεί ώστε να βελτιωθούν οι μηχανικές της ιδιότητες, όπως παραδείγματος χάρη με προσθήκη μεταλλικών ή κεραμικών σωματιδίων στην μήτρα από αλούμινα ως μέσα ενίσχυσης.

2.5 ZTA (Zirconia Toughened Alumina)

Η αλούμινα ενισχυμένη με ζirkονία zirconia toughened alumina - ZTA, είναι ένα σύνθετο το οποίο μπορεί να επιδείξει πολύ υψηλότερο όριο θραύσης ($>12 \text{ MPa m}^{1/2}$) από την καθαρή αλούμινα ($\sim 3 \text{ MPa}^{1/2}$). [35-36] Οι κύριοι μηχανισμοί ισχυροποίησης της αλούμινας με ζirkονία έχουν να κάνουν με τις τάσεις που δημιουργούνται από τον

μετασχηματισμό φάσης αλλά και από τη διάδοση των μικρορωγμών, οι οποίες κυρίως κατανέμονται στον μετασχηματισμό των κόκκων από την τετραγωνική στη μονοκλινή φάση. [37-38] Μέχρι σήμερα πληθώρα προσπαθειών έχει καταβληθεί για τη βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων ZTA με έλεγχο της μικροδομής και της σύνθεσης χρησιμοποιώντας ένα εύρος παρασκευαστικών μεθόδων. [39-43] Πιο συγκεκριμένα αξιοσημείωτες προσπάθειες έχουν καταβληθεί πρόσφατα προς βελτίωση της αντίστασης σε φθορά και σε σκληρότητα αυτών των συνθέτων, τα οποία έχουν χαμηλότερες τιμές από αυτές της καθαρής αλούμινας, χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους προσέγγισης, μια από αυτές είναι και να επιτευχθεί ομογενοποίηση της κατανομής φάσεων και η προσθήκη σκληρών σωματιδίων αλούμινας και καρβιδίων πυρητίου ή μαλακά οξειδία ως στερεά λιπαντικά. Ωστόσο είναι ακόμα το κεντρικό θέμα των ερευνών η ανάπτυξη νέων μεθόδων οι οποίες θα βελτιώσουν την αντίσταση σε φθορά και τη σκληρότητα των ZTA συνθέτων χωρίς να αλλάζει την εξαιρετική τους δυσθραυστότητα. [44-49]

Συγκεκριμένα, οι Garvie και συν διαπίστωσαν ότι κρύσταλλοι τετραγωνικής φάσης ομοιογενώς κατανεμημένοι στο κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα υπό συνθήκες τάσης, π.χ. κατά την ανάπτυξη ρωγμής στη μάζα του υλικού, μετασχηματίζονται σε μονοκλινή φάση. [50] Αυτός ο μετασχηματισμός συνοδεύεται από ογκομετρική αύξηση 3-4%, που οδηγεί σε ανάπτυξη στην κορυφή της αναπτυσσόμενης ρωγμής, συμπιεστικών τάσεων που ανθίστανται στην ενέργεια που απαιτείται για περαιτέρω διάδοση της ρωγμής. Επιτυγχάνεται έτσι αύξηση της σκληρότητας του υλικού, επειδή η ενέργεια που απαιτείται για την εξάπλωση της ρωγμής καταναλώνεται τόσο στο μετασχηματισμό T-M όσο και στην υπέρβαση των συμπιεστικών τάσεων εξαιτίας της

ογκομετρικής αύξησης. [51] Ο μηχανισμός αυτός είναι γνωστός ως αύξηση της αντοχής λόγω μετασχηματισμού (transformation toughening) και αποτελεί τη βάση για την πολύ μεγάλη αντοχή των PSZ.

2.6 Πολυμερή

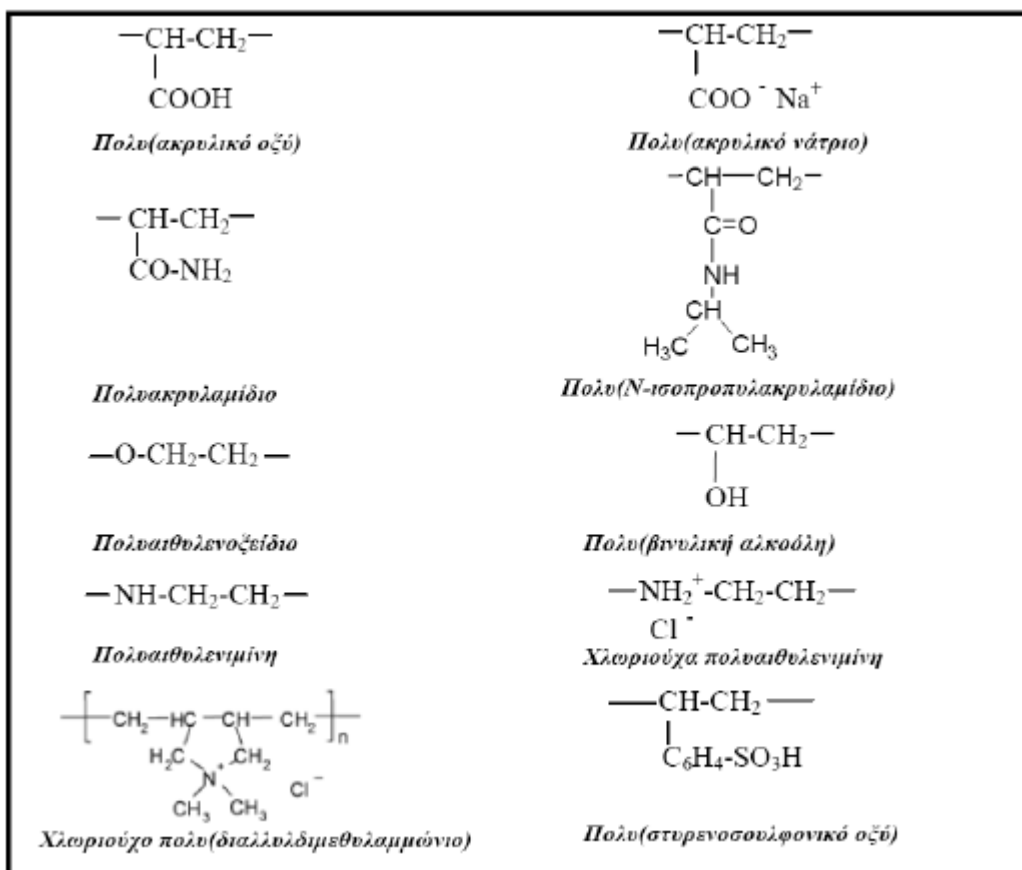
Τα πολυμερή είναι μια κατηγορία χημικών ενώσεων τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως κατά τη σύνθεση των σύνθετων υλικών. Στην περίπτωση των σύνθετων κεραμικών υλικών, τα πολυμερή σε εφαρμογές που δεν χρησιμοποιούνται σαν μήτρα, παίζουν το ρόλο του διασπορέα ή του διαβρέκτη.

2.6.1 Υδατοδιαλυτά Πολυμερή

Η πλειονότητα των πολυμερών δεν διαλύεται στο νερό, όμως η παρουσία πολικών ή ιοντικών ομάδων στη δομική μονάδα ενός πολυμερούς μπορεί να το καταστήσει υδατοδιαλυτό. Τα υδατοδιαλυτά πολυμερή είναι μια κατηγορία υλικών που έχει αναπτυχθεί εμπορικά και μελετώνται επιστημονικά με αυξανόμενους ρυθμούς τις τελευταίες δεκαετίες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διεύρυνση της γκάμας των πιθανών εφαρμογών τους, αλλά και το ενδιαφέρον για τις χρήσεις του νερού ως εναλλακτικού διαλύτη σε διάφορες περιπτώσεις. Τυπικά παραδείγματα αποτελούν η χρήση τους ως κροκιδωτικά στον καθαρισμό του νερού, στην απομόνωση μετάλλων σε διάφορες μεταλλουργικές διεργασίες, στην δευτερογενή ανάκτηση του πετρελαίου, σε καλλυντικά κ.α. [52-54]. Ανάλογα με την προέλευσή τους, τα υδατοδιαλυτά πολυμερή ταξινομούνται σε :

- Φυσικά πολυμερή (βιοπολυμερή)
- Χημικώς τροποποιημένα φυσικά πολυμερή (ημισυνθετικά)
- Συνθετικά πολυμερή

Στην Εικόνα 2.5, παρουσιάζονται μερικά τυπικά παραδείγματα συνθετικών υδατοδιαλυτών πολυμερών. Όπως φαίνεται, η υδατοδιαλυτότητα μπορεί να επιτευχθεί με μια ευρεία ποικιλία ομάδων. Αυτές μπορεί να είναι τόσο μη ιοντικές όπως υδροξυλομάδες, αμίδια ή αιθερομάδες (μη ιοντικά πολυμερή), όσο και ιοντικές (ιοντικά πολυμερή ή πολυηλεκτρολύτες). Στην τελευταία περίπτωση, μπορεί να είναι ομάδες ισχυρών οξέων, βάσεων ή αλάτων τους (ισχυροί πολυηλεκτρολύτες) ή ομάδες ασθενών οξέων ή βάσεων (ασθενείς πολυηλεκτρολύτες). Ως αποτέλεσμα αυτής της μεγάλης ποικιλίας, τα υδατοδιαλυτά πολυμερή παρουσιάζουν διαφορετικές συμπεριφορές στα υδατικά διαλύματα αλλά και δυνατότητα ανάπτυξης αλληλεπιδράσεων με διάφορα άλλα "συμπληρωματικά" είδη. Οι σπουδαιότερες από τις πιθανές αλληλεπιδράσεις είναι ηλεκτροστατικής φύσεως μέσω δεσμών υδρογόνου, σχηματισμού συμπλόκων, αλλά και υδρόφοβων συμπεριφορών κ.α. Εξάλλου, τα "συμπληρωματικά" είδη μπορεί να είναι ποικίλα κατά περίπτωση, όπως άλλα συνθετικά μακρομόρια, βιολογικά μακρομόρια, επιφανειοδραστικές ενώσεις και μικκύλια, μεταλλοϊόντα, κolloειδή σωματίδια, κ.α. Η αλληλεπίδραση των υδατοδιαλυτών πολυμερών με τα συμπληρωματικά είδη χαρακτηρίζεται ως συμπλοκοποίηση και το δε αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης χαρακτηρίζεται με το γενικό όρο 'σύμπλοκο'.



Εικόνα 2.5 : Δομικές μονάδες τυπικών συνθετικών υδατοδιαλυτών πολυμερών.

2.6.2 Αλληλεπιδράσεις υδατοδιαλυτών πολυμερών με μεταλλοϊόντα

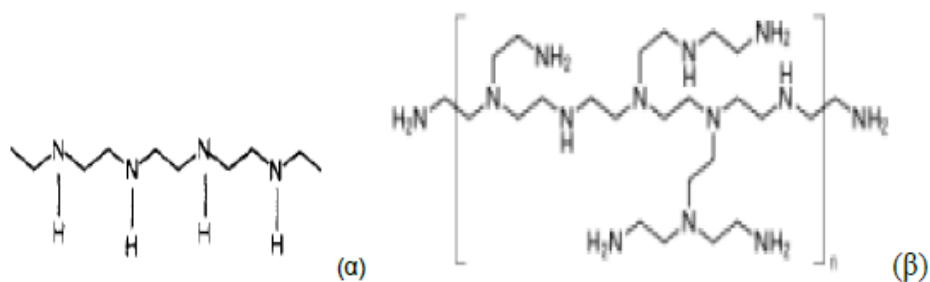
Για να αναπτυχθούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των υδατοδιαλυτών πολυμερών θα πρέπει το πολυμερές να είναι ισχυρός ή ασθενής πολυηλεκτρολύτης. Ο τύπος της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τη φύση των χαρακτηριστικών ομάδων των πολυμερών, τη θέση τους στην αλυσίδα του πολυμερούς, το είδος των μεταλλοϊόντων, το pH του διαλύματος, τη θερμοκρασία, την ιοντική ισχύ κ.α [54-56]. Η πιο απλή περίπτωση είναι η δυνατότητα ηλεκτροστατικής δέσμευσης του μεταλλοϊόντος από έναν ισχυρό πολυηλεκτρολύτη, η οποία ενισχύεται με την αύξηση του φορτίου του μεταλλοϊόντος. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις μεταλλοϊόντων είναι δυνατόν να πραγματοποιείται συμπλοκοποίηση εάν τα πολυμερή φέρουν κατάλληλες ομάδες σύμπλεξης, όπως ομάδες καρβοξυλίου ή αμίνης. Αυτό είναι

σύνηθες όταν πρόκειται για μεταβατικά μέταλλα (μέταλλα μετάπτωσης), όπως για παράδειγμα το ιόν Cu^{2+} . Οι ομάδες καρβοξυλίων μπορούν να δράσουν ως μονοδοντικοί ή διδοντικοί υποκαταστάτες των ιόντων των μετάλλων. Η αλληλεπίδραση των ιόντων των μετάλλων με τα καρβοξύλια επηρεάζεται σημαντικά από την τιμή του pH του διαλύματος. Σε υψηλές τιμές pH, οι φορτισμένες ομάδες καρβοξυλίων απωθούνται μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τα ιόντα των μετάλλων να συμπλοκοποιούνται με μία ή δύο γειτονικές καρβοξυλομάδες. Σε χαμηλότερες τιμές pH (συνήθως, για $\text{pH} < 4.5$) τα μεταλλικά ιόντα είναι ικανά να αλληλεπιδράσουν με 2-4 καρβοξυλομάδες. Η αλληλεπίδραση των μεταλλικών ιόντων με τα πολυοξέα αποτελεί μια ισόθερμη διαδικασία [56]. Οι αμινομάδες σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα ιόντα των μετάλλων, εξαιτίας του ελεύθερου ζεύγους των ηλεκτρονίων του αζώτου.

2.6.3 Πολυαιθυλενιμίνη – PEI

Η πολυαιθυλενιμίνη PEI είναι ένας τύπος υδατοδιαλυτής πολυαμίνης και είναι γνωστό ότι υφίσταται σε δυο μορφές, την ευθεία LPEI (Εικόνα 2.6α) και τη διακλαδισμένη BPEI (Εικόνα 2.6β). Η LPEI έχει μόνο δευτεροταγείς αμινομάδες στην κύρια αλυσίδα. Η εμπορική BPEI περιλαμβάνει πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμινομάδες σε αναλογία 25 %, 50 % και 25 % αντίστοιχα. Αυτές οι πολυαμίνες παρέχουν πολύ καλές χηλικές ενώσεις διαφορετικών δομών. Για παράδειγμα, η LPEI αποτελείται από χηλικές θέσεις μόνο στην κύρια ευθεία αλυσίδα, ενώ η BPEI σε αμφότερες τις κύριες και τις πλάγιες αλυσίδες. Διάφορες μελέτες έδειξαν ότι η διακλαδισμένη δομή της BPEI έχει μεγαλύτερη ικανότητα συμπλοκοποίησης από την ευθεία δομή της LPEI. Είναι επίσης γνωστό ότι η επίδραση του μοριακού βάρους στην

συμπλοκοποίηση είναι πολύ μικρή και για τις δύο δομές [57].



Εικόνα 2.6 : α) Ευθείας μορφής LPEI, β) Διακλαδισμένης μορφής BPEI

Ο μεγάλος αριθμός ατόμων αζώτου στις μακρομοριακές αλυσίδες της PEI οδηγούν σε σταθερές χηλικές αλληλεπιδράσεις. Αυτό καθιστά την PEI ένα είδος μέσου παγίδευσης για τα μεταλλικά ιόντα ακόμα και αν βρίσκεται κάτω από συνθήκες υψηλού ποσοστού μεταλλικών ιόντων αλκαλικών γαιών [58-59].

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 3: Πειραματικές Διαδικασίες Παρασκευής Υλικών

3.1 Μέθοδος Λύματος-Πηκτής (sol-gel)

Η διαδικασία sol-gel ή αλλιώς λύματος πηκτής, αποδίδεται σαν όρος σε όλες τις διεργασίες κατά τις οποίες ένα διάλυμα μετατρέπεται σε μία άκαμπτη πορώδη μάζα, δηλαδή μία γελή-πήκτωμα. Ουσιαστικά είναι μια διαδικασία κατά την οποία σχηματίζονται μεγάλα ανόργανα πολυμερή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η αντίδραση Αναπτύχθηκε κατά τον εικοστό αιώνα από ακαδημαϊκά ερευνητικά κέντρα αλλά και από τη βιομηχανία για την παραγωγή υάλων απευθείας μέσω πολυμερισμού μοριακών προδρόμων σε διαλύματα, χωρίς να χρειάζεται το στάδιο του λιώσιματος. Ειδικότερα για τα κεραμικά υλικά, η προσέγγιση sol-gel προσφέρει μια εναλλακτική διαδρομή από τη συνηθισμένη για τη σύνθεση κόνεων. Μία άλλη πρόσφατη εφαρμογή της μεθόδου για την παρασκευή υβριδικών οργανικών και ανόργανων νανοϋλικών με εφαρμογές στην οπτική χρησιμοποιείται μόλις τα τελευταία είκοσι χρόνια. Ωστόσο, η πρόοδος η οποία έχει σημειωθεί είναι αξιοσημείωτη και οι τεχνικές sol-gel σε συνδυασμό με χημικές νανοτεχνολογίες έχουν πλέον θέση στις βασικές προσεγγίσεις για την ανάπτυξη νέων υλικών, με βιομηχανικές εφαρμογές από τον κλάδο των μικροηλεκτρονικών, οπτοηλεκτρονικών, μέσω αποθήκευσης πληροφοριών στους υπολογιστές, καταλυτών, στη βιομηχανία αυτοκινήτων, στις επιστήμες υγείας και σε πολλούς ακόμα κλάδους.

Η σύνθεση sol-gel εκτελείται σε ένα υγρό μέσο. Χρησιμοποιεί την διαδικασία της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης των μοριακών προδρόμων τα οποία είναι αραιωμένα σε ένα διάλυμα (solution, sol-διάλυμα στο οποίο στερεά σωματίδια βρίσκονται μέσα σε υγρό). Οι δύο αυτές χημικές αντιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό μιας μεσοπορώδους στερεούς δομής διεσταλμένης από υγρό (gel-γελή), της οποίας το πορώδες μπορεί να ελεγχθεί σε νανοκλίμακα. Εάν ένα οργανικό

επιφανειοδραστικό (τασιενεργό) προστεθεί στο sol σαν δομικό βοηθητικό (το οποίο θα αφαιρεθεί στο calcination), είναι πιθανό να παραληφθούν υπερπλέγματα μονοδιασκορπισμένων πόρων με μεγέθη που μπορούν να προσαρμοστούν από 1.5 έως 10nm επιδεικνύοντας μονοδιάστατη και τρισδιάστατη περιοδικότητα. Αν και ολόκληρη η διαδικασία είναι ευαίσθητη για να παρασκευαστούν μαζικά ύαλοι, η ιξώδης υφή του gel είναι ότι χρειάζεται για την παρασκευή μεσοπορώδων επικαλύψεων με πάχος μερικών εκατοντάδων νανομέτρων σε υποστρώματα ποικίλων σχημάτων και ειδών (π.χ. γυαλιά, κεραμικά, πολυμερή) χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως dip coating, spin coating ή ψεκασμού. Τέτοιες επικαλύψεις συνήθως ξηρένονται σε θερμοκρασία δωματίου, το οποίο οδηγεί σε ένα διάφανο ξηρό πήγμα ή αλλιώς xerogel, του οποίου η πύκνωση σε μέσες θερμοκρασίες οδηγεί σε ύαλο με παρόμοια χαρακτηριστικά με αυτά του κοινού γυαλιού. [60]

Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος είναι μία σχετικά σύγχρονη μέθοδος παρασκευής κόνεων υψηλής καθαρότητας και συνίσταται στην παρασκευή ενός λύματος (solution), το οποίο με την πάροδο του χρόνου μετασχηματίζεται σε πήκτωμα (gel), όπως φαίνεται στο Εικόνα 3.1. Η μέθοδος βασίζεται στη διάλυση πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων ενώσεων των επιθυμητών στοιχείων σε οργανικούς διαλύτες ή νερό. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη Sol-Gel βρίσκονται συνήθως υπό τη μορφή αλκοολικών ενώσεων μετάλλων του τύπου (RO)*M (αλκοξειδία μετάλλων).

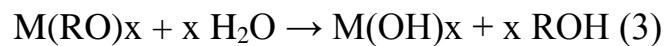
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι:

1. Η ομοιόμορφη ανάμιξη των αντιδρώντων και η ικανότητα ελέγχου της δομής σε μοριακό επίπεδο.

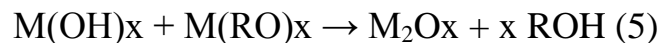
2. Η καλύτερη διασπορά των ενισχυτικών ιόντων (dopants).
3. Ο εύκολος σχηματισμός υπερκαθαρών κόνεων.
4. Ο καλύτερος έλεγχος της στοιχειομετρίας του τελικού προϊόντος λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών αντίδρασης που εφαρμόζονται.
5. Η δυνατότητα επίδρασης στην κινητική με σκοπό τη σταθεροποίηση μιας μετασταθούς φάσης. [61-62]

Ο μηχανισμός των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια παρασκευής καταλυτών με τη μέθοδο Sol-Gel, περιγράφεται από τα εξής βήματα:

1. Υδρόλυση του αλκοξειδίου του μετάλλου (όξινη, βασική ή ουδέτερη):



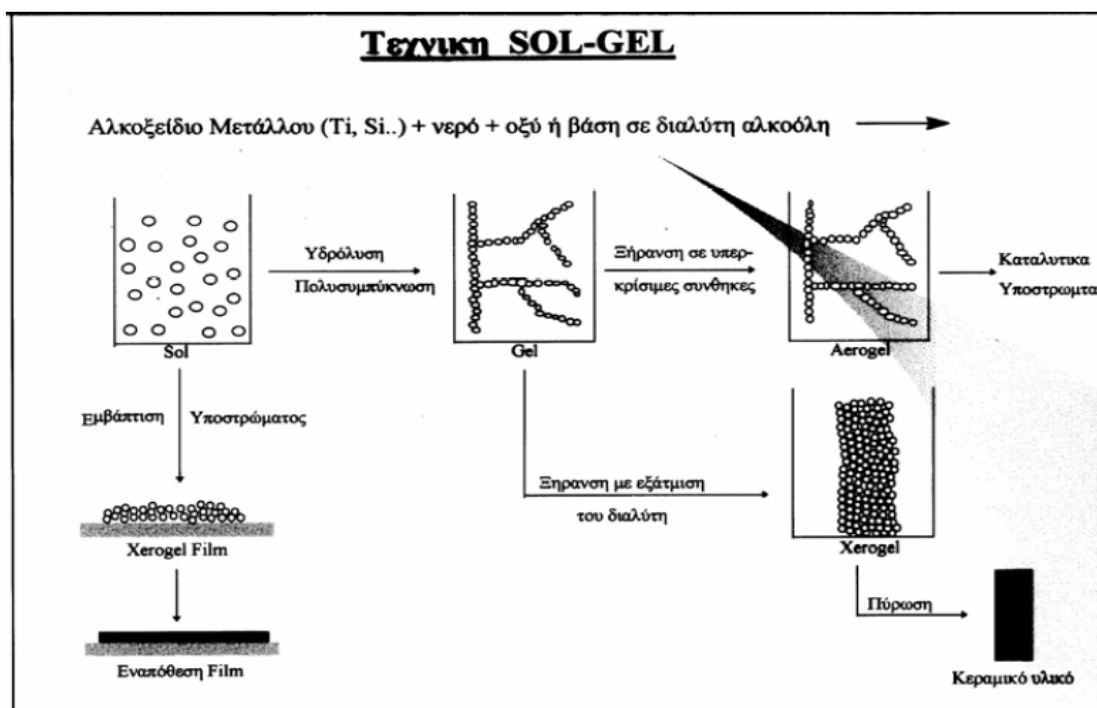
2. Συμπύκνωση:



Η ταχύτητα της υδρόλυσης είναι σχεδόν πάντα πολύ μεγάλη και εξαρτάται από το μήκος και τη δομή του αλκυλίου R. Η συμπύκνωση μπορεί να συμβεί με την απομάκρυνση ενός μικρού μορίου, όπως είναι για παράδειγμα το H₂O, το CO₂ ή η NH₃. Αρχικά, ο σχηματισμός του πηκτώματος λόγω συμπύκνωσης μερικώς υδρολυόμενων μορίων αλκοξειδίου οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου. Στη συνέχεια, μπορεί να επιτευχθεί μεταβολή των ιδιοτήτων του πηκτώματος υπό την επίδραση διαφόρων παραμέτρων, όπως είναι ο χημικός τύπος του αλκοξειδίου, η ποσότητα και το είδος του διαλύτη, η θερμοκρασία, ο χρόνος που μεσολαβεί ανάμεσα σε κάθε προσθήκη, η

ποσότητα του πηκτώματος που απαιτείται να παρασκευαστεί και η ποσότητα του οξέος ή της βάσεως που χρησιμοποιείται. Για τον έλεγχο της δομής των πόρων του τελικού προϊόντος η συχνότερα ρυθμιζόμενη πειραματική παράμετρος είναι το pH. Σε όξινο περιβάλλον η υδρόλυση γίνεται με υψηλότερο ρυθμό απ' ό τι η συμπύκνωση και το τελικό πήκτωμα είναι ελαφρά διακλαδισμένο, ενώ σε βασικό pH το προϊόν που προκύπτει είναι ισχυρά διακλαδισμένο. Λόγω της διαφοράς στο βαθμό διακλάδωσης, τα όξινα καταλυόμενα πηκτώματα αποτελούνται κυρίως από μικροπόρους, ενώ τα βασικά αποτελούνται συνήθως από μεσοπόρους. [62] Σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος παίζει επίσης το είδος της πρόδρομης ένωσης, το οποίο καθορίζει τη μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων που προκύπτουν. Όσο μεγαλύτερο είναι το αλκύλιο της πρόδρομης ένωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ελάττωση της επιφάνειας και του όγκου των πόρων και τόσο πιο “χονδροειδής” είναι η δομή του τελικού προϊόντος. Η ποσότητα του νερού και η συγκέντρωση του οξέος ή της βάσης που χρησιμοποιείται επιδρούν σημαντικά στη δομή των πόρων. Η μεταβολή τους έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του χρόνου πήκτωσης, δηλ. του χρόνου που μεσολαβεί έως ότου αρχίσει να σχηματίζεται το τρισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο. Το πήκτωμα που σχηματίζεται με την τεχνική Sol-Gel περιέχει μεγάλες ποσότητες διαλύτη, ο οποίος απομακρύνεται με ξήρανση. Οι συνθήκες ξήρανσης του πηκτώματος επηρεάζουν σημαντικά το τελικό προϊόν. Για παράδειγμα, η ξήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες θα έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη τριχοειδούς πίεσης στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου μέσα στους σχηματιζόμενους πόρους. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η κατάρρευση του δικτύου των πόρων και ο σχηματισμός του ξηροπηκτώματος (xerogel), το οποίο παρουσιάζει αρκετά μικρή επιφάνεια και όγκο πόρων. Στις περιπτώσεις που αυτό δεν

είναι επιθυμητό, εφαρμόζεται ξήρανση σε υπερκρίσιμες συνθήκες που οδηγεί στο σχηματισμό αεροπηκτωμάτων (aerogel). Τα αεροπηκτώματα παρουσιάζουν υψηλές επιφάνειες, υψηλά πορώδη και χαμηλές πυκνότητες, ιδιότητες επιθυμητές όσον αφορά στις εφαρμογές των υλικών αυτών στην κατάλυση. [62] Το πήκτωμα δεν είναι στατικό κατά τη διάρκεια της γήρανσής του, αφού οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης συνεχίζουν να πραγματοποιούνται. Κατά τα στάδια της συρρίκνωσής του πραγματοποιείται εκδίωξη του διαλύτη και ωρίμανση του πηκτώματος. Κατά την ωρίμανση αυξάνεται ο όγκος των πόρων και ελαττώνεται η επιφάνεια λόγω διάλυσης και επανακαταβύθισης των σωματιδίων που σχηματίζονται με χαμηλό ρυθμό. Τέλος, λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των φάσεων ή κρυστάλλωση του υλικού. [61-64]



Εικόνα 3.1 : Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής λύματος-πηκτώματος (Sol-Gel). [65]

3.2 Αντιδραστήρια

Για την παρασκευή των υλικών χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- Απιονισμένο νερό
- Hyperbranched dendritic poly(ethylene)imine (PEI) $M_r=25.000$
- NH_3 25% v/v
- ZrO_2

3.3 Πειραματική Διαδικασία Παρασκευής Νανο-αλούμινας

Για την παρασκευή της πρόδρομης πούδρας, αρχικά ζυγίστηκαν 30 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ τα οποία διαλύθηκαν σε 450 ml απιονισμένου H_2O (μοριακή αναλογία 0.08:25). Στο αρχικό στάδιο της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιείται η υδρόλυση του νιτρικού αλουμινίου. Στο στάδιο αυτό, το pH του διαλύματος ισούται με 3. Στη συνέχεια προστίθεται στο διάλυμα το πολυμερές (PEI) το οποίο έχει προηγουμένως διαλυθεί σε απιονισμένο H_2O με αναλογία 50% vol. Η μοριακή αναλογία νιτρικού αλουμινίου πολυμερούς $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{PEI}$ είναι 0.08:0.15. Με την προσθήκη του πολυμερούς, το pH αυξάνεται σταδιακά και πραγματοποιείται καταβύθιση η οποία είναι οπτικά ορατή. Το pH του διαλύματος αυξάνεται με προσθήκη NH_3 (25%), μέχρι την τιμή $\text{pH}=10$. Σε pH 6.5 πραγματοποιείται η συμπλοκοποίηση των ιόντων του Al με τις αμινομάδες του πολυμερούς. Στο σημείο αυτό το διάλυμα αποκτά τη μορφή gel, την οποία και διατηρεί μέχρι το pH να γίνει ακραίως βασικό. Όταν το pH του διαλύματος γίνει ίσο με 10, αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση για 24 h. Καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής αυτής διαδικασίας το διάλυμα αναδεύεται εβρισκόμενο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας των 24 h, το διάλυμα φυγοκεντρείται και

ξεπλένεται αρκετές φορές με απιονισμένο H_2O . Τέλος συλλέγεται και αφήνεται για ξήρανση στο πυριαντήριο στους $40\text{ }^\circ\text{C}$ για περίπου 2 μέρες. Στο σημείο αυτό η αρχική νανοπούδρα είναι έτοιμη για περαιτέρω κατεργασία καθώς και για φυσικοχημική μελέτη. Στην Εικόνα 3.2 που ακολουθεί περιγράφεται σχηματικά η παραπάνω πειραματική διαδικασία.



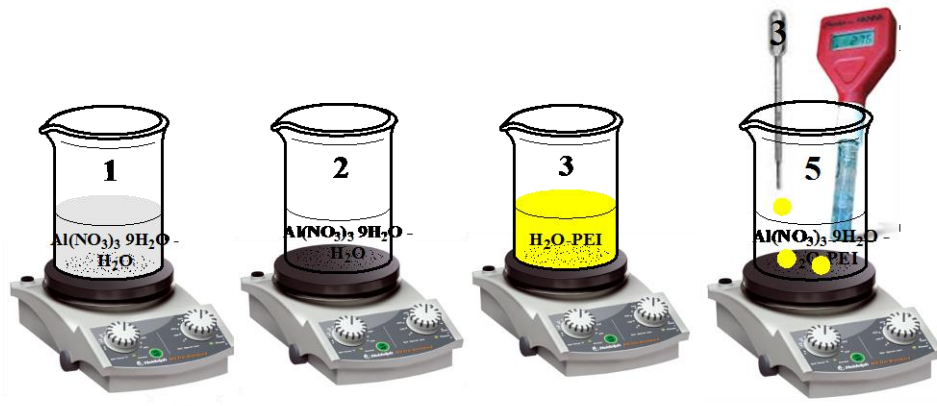
Εικόνα 3.2: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας.

3.4 Πειραματική Διαδικασία Παρασκευής Σύνθετου Κεραμικού

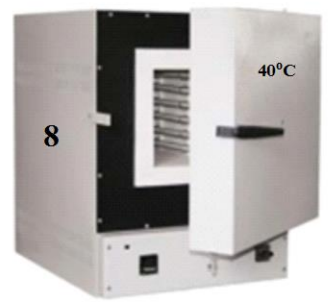
Για την παρασκευή του σύνθετου αλούμινας-ζirkονίας ακολουθήθηκαν δύο μονοπάτια σύνθεσης ώστε να επιτευχθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ομοιογένεια των δύο φάσεων.

3.4.1 Πρώτη Σύνθεση

Κατά την πειραματική διαδικασία της πρώτης σύνθεσης ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδρομή: Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα ZrO_2 ($C= 0.38M$). Στη συνέχεια προστέθηκε στο διάλυμα αυτό 10% w/v ναοαλούμινα, η οποία παρασκευάστηκε με τον τρόπο που αναγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.3 (η πούδρα που χρησιμοποιήθηκε δεν είχε υποστεί καμία θερμική επεξεργασία). Το τελικό αιώρημα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2 h. Τέλος, φυγοκεντρίθηκε και αφέθηκε για ξήρανση στο πυριαντήριο στου 40 °C για περίπου 3 μέρες. Η τελική πούδρα υπέστη μονοαξονική συμπίεση σε διάφορες πιέσεις και στη συνέχεια ψήθηκε σε διάφορες θερμοκρασίες. Πραγματοποιήθηκε φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων.

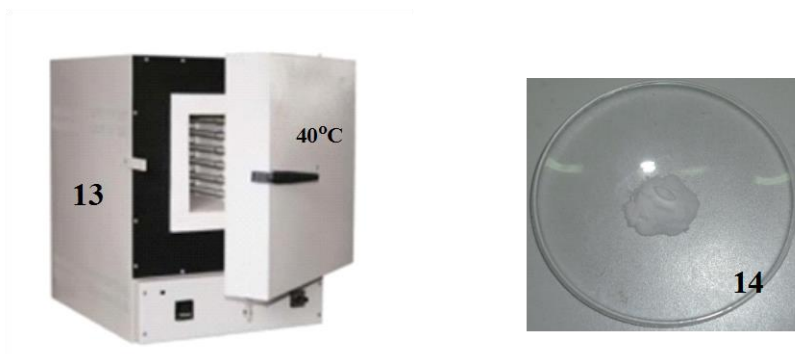


24 h under stirring



Received nano-powder

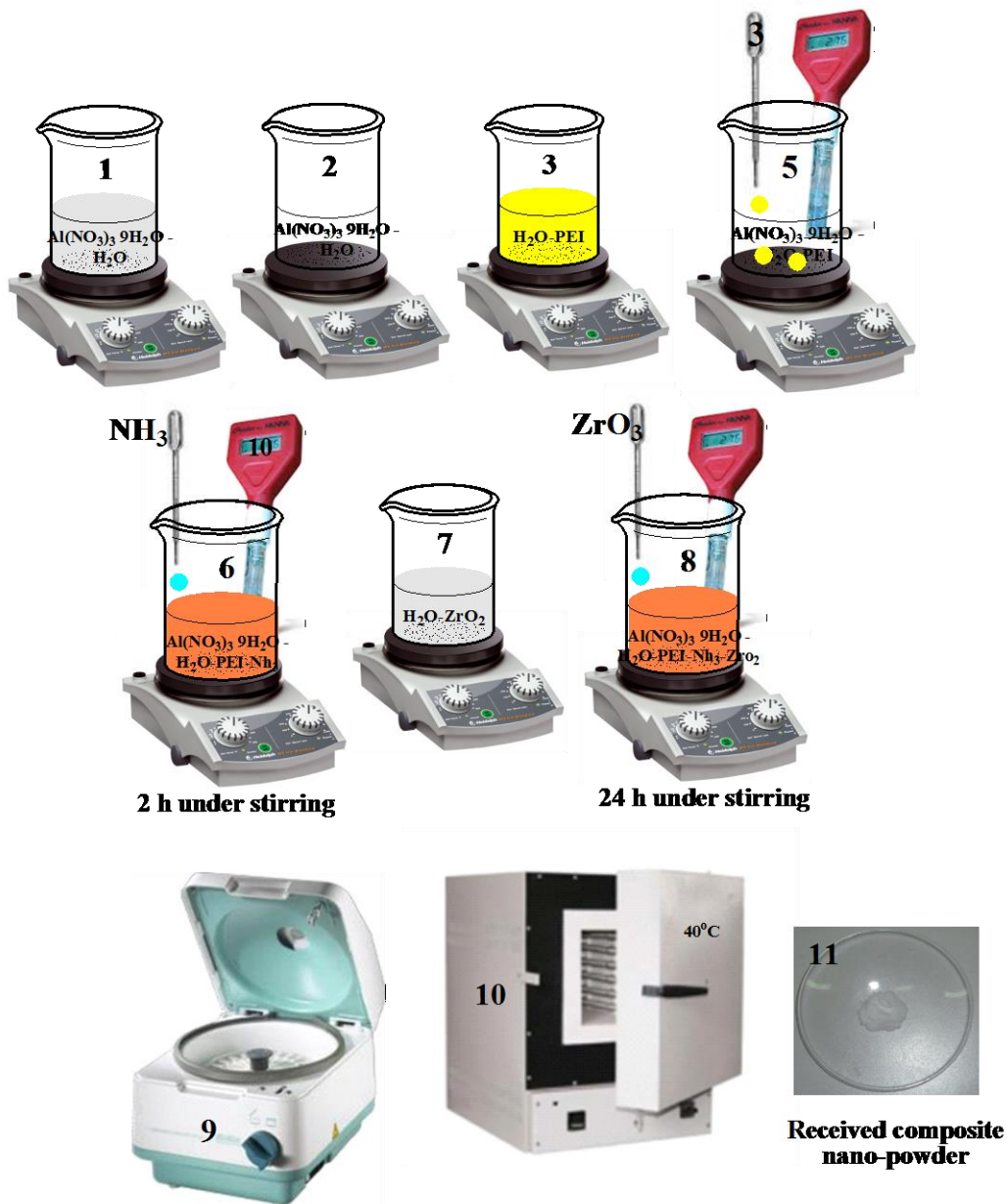




Εικόνα 3.3 : Σχηματική απεικόνιση πρώτης πειραματικής διαδικασίας συνθέτου.

3.4.2 Δεύτερη Σύνθεση

Κατά την πειραματική διαδικασία της δεύτερης σύνθεσης ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδρομή: Διάλυμα $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($C=0.18\text{M}$) με αρχικό pH 3 αφήνεται υπό ανάδευση έως ότου να ολοκληρωθεί η υδρόλυση του νιτρικού αλουμινίου. Ακολούθως ξεκινά η σταδιακή προσθήκη διαλύματος PEI 50% vol., ώστε η τελική μοριακή αναλογία νιτρικού αλουμινίου πολυμερούς $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{PEI}$ να είναι 0.08:0.15. Η αύξηση της τιμής του pH σε pH=10 συνεχίζεται με την προσθήκη NH_3 25%. Όταν το διάλυμα λάβει την τιμή pH=10 αφήνεται υπό ανάδευση για 2 h. Συγχρόνως έχει παρασκευαστεί διάλυμα ZrO_2 ($C=0.38\text{M}$) το οποίο προστίθεται στάγδην στο διάλυμα του νιτρικού αλουμινίου μετά το πέρας των 2h. Το νέο διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24h. Τέλος, πραγματοποιείται φυγοκέντριση και συλλογή του τελικού υλικού το οποίο και αφήνεται για ξήρανση στο πυριαντήριο στους 40 °C για περίπου 3 μέρες. Η τελική πούδρα υπόκειται σε μια σειρά διεργασιών και χαρακτηρίζεται φυσικοχημικά.



Εικόνα 3.4 : Σχηματική απεικόνιση δεύτερης πειραματικής διαδικασίας συνθέτου.

3.5 Μορφοποίηση μέσω μονοαξονικής συμπίεσης και έψησης

3.5.1 Σύνθεση 1^η

Μετά το πέρας της σύνθεσης της νανοσκόνης πραγματοποιήθηκαν μία σειρά μορφοποιήσεων, αρχικά η μονοαξονική συμπίεση αυτών σε διάφορες πιέσεις με σκοπό την εύρεση της καταλληλότερης τιμής. Στη συνέχεια τα δοκίμια υπέστησαν θερμική κατεργασία σε διάφορες θερμοκρασίες έψησης. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές αυτές, καθώς και όσες μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία ακτίνων Χ.

Πίνακας 3.1: Πίνακας Πιέσεων και Θερμοκρασιών έψησης

Πίεση Μpa Θερμοκρασία C	100	150	200	400
1300	SEM	SEM	SEM	SEM
1400	SEM	X	X	SEM
1500	SEM	X	X	SEM

3.5.2 Σύνθεση 2^η

Μετά από την μελέτη των πρώτων δοκιμίων αλλά και από τη βιβλιογραφία, βρέθηκε ότι η μονοαξονική συμπίεση των κόνεων σε πιέσεις πάνω από 200 MPa δεν παρατηρούνται τα επιθυμητά αποτελέσματα, οπότε θεωρήθηκε πιο σωστό να συνεχιστούν οι δοκιμές στα 100 και 200 MPa. Βάση της διεθνούς βιβλιογραφίας, έχει παρατηρηθεί ότι σε πιέσεις πάνω από 250 MPa, λόγω των δυνάμεων συγκόλλησης που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων, η ικανότητα συμπίεσης μειώνεται με κύριο χαρακτηριστικό την αποφλοιώση όταν το δοκίμιο αφαιρείται από την μήτρα συμπίεσης. [66]

3.6 Μορφοποιήσεις κόνεων

Σκοπός της μορφοποίησης των κόνεων είναι να επιτευχθεί μια ισομερής συμπύκνωση του υλικού πάνω απ' όλη τη διατομή του και ελάττωση του πορώδους του. Στην πράξη διακρίνουμε δύο ομάδες μεθόδων μορφοποίησης. Στην πρώτη ομάδα ανήκουν μέθοδοι στις οποίες η συμπύκνωση γίνεται με τη βοήθεια συμπίεσης και στη δεύτερη όταν δεν χρησιμοποιείται πίεση.

3.6.1 Μορφοποίηση κόνεων με πίεση

Η προπαρασκευή μιας κόνης για πυροσυσσωμάτωση συνήθως περιλαμβάνει ένα στάδιο συμπίεσης ή συσσωμάτωσης, στο οποίο τα σωματίδια της κόνης έρχονται σε στενή επαφή μεταξύ τους και ταυτόχρονα διακόπτονται ή σπάζουν τα διάφορα φιλμ που καλύπτουν την επιφάνεια των κόκκων. Ένα συμπιεζόμενο δοκίμιο αποκτά σταθερή μορφή, εάν η πίεση περάσει ένα ορισμένο όριο.

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται εξαρτάται από το σχήμα και την συμπιεστότητα των κόκκων, που με την σειρά τους υπαγορεύονται από τον τρόπο παρασκευής της κόνης και τις ιδιότητες του υλικού. Οι τεχνικές συμπίεσης περιλαμβάνουν ψυχρή συμπίεση σε τύπους, διέλαση με χρήση διαφόρων συνδετικών υλικών, ισοστατική συμπίεση μέσα σε ένα εύκαμπτο περίβλημα με χρήση μεγάλων πιέσεων και ρευστού περιβάλλοντος και “slip casting”, στην οποία ένα παχύρευστο αιώρημα στερεοποιείται στην επιθυμητή μορφή με χρήση ενός τύπου κατασκευασμένου από απορροφητικό υλικό. Μεταξύ των μεταβλητών που επηρεάζουν την διεργασία πυροσυσσωμάτωσης στο στάδιο της συμπίεσης πιο σημαντικές είναι η πίεση, η τριβή με τα τοιχώματα του τύπου, οι τάσεις που αναπτύσσονται κατά την εξαγωγή του αντικειμένου από τον τύπο και τα χαρακτηριστικά των κόκκων σχετικά με την

δυνατότητα τους να συσσωματωθούν και να αποκτήσουν κάποια αντοχή. Όλες αυτές οι μεταβλητές πρέπει να ληφθούν υπόψη, όπως επίσης το σχέδιο του τύπου και η εκλογή και χρήση συνδετικών υλικών που διαφέρουν σημαντικά για κάθε περίπτωση. Όλα αυτά αποτελούν μια ιδιαίτερη τέχνη.

3.6.2 Πυροσυσσωμάτωση

Η πυροσυσσωμάτωση είναι η διεργασία με την οποία επέρχεται η δομική διασύνδεση των σωματιδίων ενός ανόργανου συστήματος όταν θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την οποία ένα πορώδες και χαλαρό συσσωμάτωμα μετατρέπεται σε ισχυρό και συμπαγές σώμα. Η πυροσυσσωμάτωση είναι αποτέλεσμα της μεγάλης κινητικότητας των ατόμων στις υψηλές θερμοκρασίες, με τις διεργασίες διάχυσης να κυριαρχούν κατά τη διάρκειά της. Συνήθως για να παρασκευάσουμε ένα κεραμικό αντικείμενο, ξεκινάμε από σκόνη την οποία μορφοποιούμε με κάποια μέθοδο μορφοποίησης (π.χ, συμπίεση) σε κάποιο σχήμα. Το σώμα που προκύπτει δεν είναι ένα πραγματικό αντικείμενο, αλλά ένα συσσωμάτωμα με μεγάλο πορώδες της τάξεως 25 έως 60 %, που εξαρτάται τόσο από τη φύση και την κοκκομετρική κατανομή της σκόνης αλλά και από τη μέθοδο μορφοποίησης που χρησιμοποιήθηκε.

Για να μετατρέψουμε αυτό το συσσωμάτωμα σε κεραμικό αντικείμενο και επομένως να επιτύχουμε τις ιδιότητες που θέλουμε από αυτό, όπως π.χ., μηχανική αντοχή, θερμική αγωγιμότητα, χημική αντοχή σε διάβρωση, επιθυμητό πορώδες κ.λπ., πρέπει να επέλθει δομική διασύνδεση των κόκκων του υλικού η οποία γίνεται με την πυροσυσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα σε υψηλή θερμοκρασία. Η διασύνδεση γίνεται με μεταφορά μάζας με αποτέλεσμα τη μεταβολή στο σχήμα και στο μέγεθος και στον αριθμό των πόρων που γίνονται

λιγότεροι, μικρότεροι και σφαιρικότεροι καθώς εξελίσσεται η διεργασία.

Η πυροσυσσωμάτωση μπορεί να γίνει με όλα τα συστατικά του συστήματος στη στερεή κατάσταση (solid state sintering), όμως πολλές φορές προστίθενται στο σύστημα διάφορες πρόσθετες φάσεις που μπορούν να ενισχύσουν τις διεργασίες της διάχυσης. Αυτές οι φάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να σταθεροποιήσουν τις κρυσταλλικές φάσεις που θέλουμε να δημιουργηθούν ή συνηθέστερα μπορεί να σχηματίσουν μια υγρή φάση που θα αυξήσει το ρυθμό της πυροσυσσωμάτωσης (liquid phase sintering).

3.6.3 Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση

Η κινητήρια δύναμη για την διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης είναι η θερμοδυναμική απαίτηση για τη μείωση της συνολικής επιφάνειας του υλικού και συνεπώς της επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας του συστήματος η οποία μπορεί να επιτευχθεί με την διασύνδεση των κόκκων.

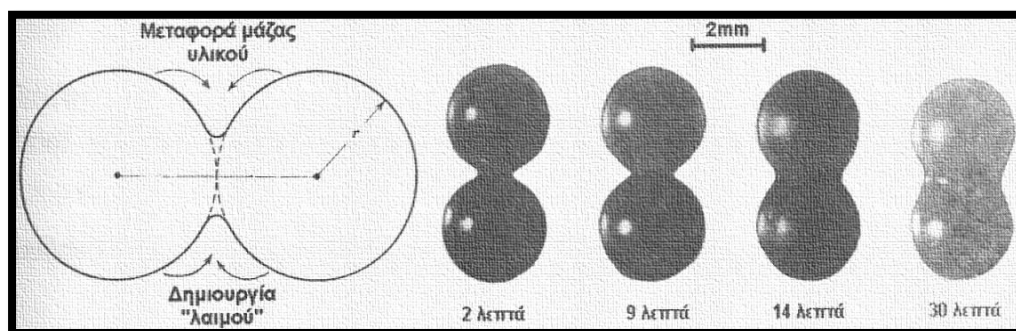
Η πρόοδος της πυροσυσσωμάτωσης μπορεί να διαιρεθεί σε τρία διακριτά στάδια:

Κατά το αρχικό στάδιο σχηματίζονται "λαιμοί" στα σημεία επαφής των σωματιδίων, και συνήθως τα κέντρα τους πλησιάζουν μεταξύ τους. Η πυκνότητα του υλικού αρχίζει να αυξάνεται και δημιουργούνται συνεχώς νέες επαφές: συνεπώς, θα υπάρχουν διακυμάνσεις στο βαθμό πυροσυσσωμάτωσης από σημείο σε σημείο στη μικροδομή εξαιτίας του καθυστερημένου σε ορισμένες περιπτώσεις σχηματισμού επαφών.

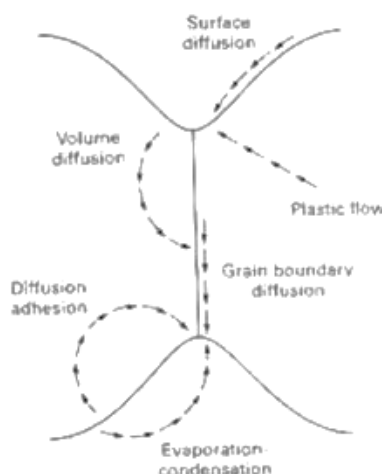
Με την πρόοδο της πυροσυσσωμάτωσης, η πορώδης δομή εξομαλύνεται οδηγώντας στο ενδιάμεσο στάδιο κατά το οποίο οι λαιμοί έχουν μεγεθυνθεί και έχουν έλθει σε επαφή μεταξύ τους αναπτύσσοντας μια δομή με διασυνδεδεμένους κυλινδρικούς πόρους και συνεχές στερεό

η πυκνότητα της οποίας μπορεί να είναι μεταξύ 70 και 92% της θεωρητικής. Στο ενδιάμεσο στάδιο ο ρυθμός πυροσυσσωμάτωσης σιγά-σιγά μειώνεται και είναι πολύ ευαίσθητος στη μορφολογία των ορίων των πόρων. Προς το τέλος αυτού του σταδίου αρχίζει και η μεγέθυνση των κόκκων του υλικού κατά την οποία οι πόροι αρχίζουν να γίνονται σφαιρικοί και να απομονώνονται. Σε αυτό το σημείο ο ρυθμός αύξησης της πυκνότητας επηρεάζεται σημαντικά από το σχετικό μέγεθος των κόκκων και τον αριθμό των πόρων στα όρια των κόκκων.

Το τελικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης αντιστοιχεί σε μια δομή αποτελούμενη από κλειστούς, σφαιρικούς πόρους που συρρικνώνονται πολύ αργά με ένα μηχανισμό διάχυσης των κενών προς τα όρια των κόκκων.



Εικόνα 3.1: Δημιουργία λαιμού



Εικόνα 3.2: Δύο κόκκοι σε επαφή και μηχανισμοί διάχυσης που αναπτύσσονται κατά την πυροσυσσωμάτωση.

Συνεπώς, κατά τη διάρκεια και των τριών σταδίων, παρατηρείται πυκνοποίηση του υλικού και μείωση του όγκου του. Είναι όμως δυνατόν κατά το τελευταίο στάδιο, κάτω από ορισμένες συνθήκες, μπορεί να γίνει κάποια διόγκωση του σώματος με μικρή μεγέθυνση των πόρων. Κατά την πυροσυσσωμάτωση μπορεί να είναι ενεργοί διάφοροι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας. Η χαρακτηριστικότερη διάκριση σε αυτούς είναι ανάμεσα σε διεργασίες που αφορούν σε επιφανειακή μεταφορά μάζας και σε διεργασίες που αφορούν σε διάχυση διαμέσου της μάζας του υλικού. Οι πρώτες συμβάλλουν στη διασύνδεση των σωματιδίων χωρίς να επιφέρουν αύξηση της πυκνότητας, ενώ οι δεύτερες είναι αυτές που προκαλούν την πυκνοποίηση. Γενικά, οι ταχύτερες μεταβολές επέρχονται στο αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης.

Οι δυνατοί τρόποι μεταφοράς μάζας παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.1-3.2 που απεικονίζει δύο σφαιρικούς κρυσταλλικούς κόκκους που έχουν σχηματίσει ‘λαιμό’ κατά το αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης. Το όριο μεταξύ τους, όπως γνωρίζουμε, είναι μία καταβόθρα σημειακών διαταραχών που ευνοεί τη διάχυση των ιόντων. Ακόμη η επιφανειακή τάση δημιουργεί δυνάμεις συμπίεσεως κάτω από κυρτές επιφάνειες και εφελκυστικές κάτω από κοίλες προκαλώντας διαφορές στην τιμή του χημικού δυναμικού των ιόντων στις δύο περιοχές που προκαλεί την κίνηση ατόμων προς την επιφάνεια του λαιμού.

Οι διάφορες διεργασίες μεταφοράς μάζας που μπορούν να λαμβάνουν χώρα κατά την πυροσυσσωμάτωση περιγράφονται συνοπτικά ως ακολούθως:

α. Ροή υλικού προς την επιφάνεια του λαιμού εξαιτίας της πλαστικής παραμόρφωσης που επικρατεί σε αυτόν ιδιαίτερα αν οι τάσεις που υπάρχουν είναι αρκετά υψηλές.

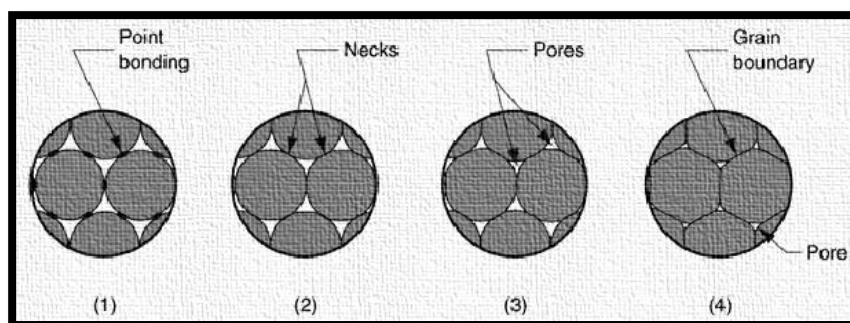
β. Εξάτμιση από τις κυρτές επιφάνειες και συμπύκνωση στις

κοίλες (λαιμός), εξαιτίας του γεγονότος ότι η τάση ατμών του υλικού στα σωματίδια είναι υψηλότερη από ότι στο λαιμό.

γ. Επιφανειακή είτε ενδοκρυσταλλική διάχυση ατόμων που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια σωματιδίων, προς το λαιμό, λόγω της αντίστοιχης διαφοράς χημικού δυναμικού.

δ. Διάχυση, ατόμων προερχόμενων από τα όρια κρυσταλλιτών προς το λαιμό. Αυτή μπορεί να γίνει είτε μέσω των ορίων ή ενδοκρυσταλλικά. Αυτό συμβαίνει επειδή υπάρχουν διαφορές τάσεως ανάμεσα στο κέντρο και τα άκρα του λαιμού που δημιουργούν μια αντίστοιχη διαφορά χημικού δυναμικού στο υλικό.

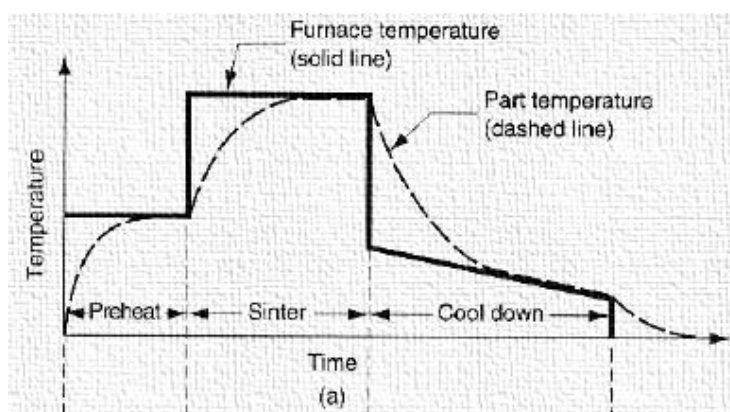
ε. Ενδοκρυσταλλική διάχυση ατόμων που βρίσκονται σε ατέλειες δομής (όπως γραμμικές αταξίες κ.λπ.) από τη μάζα του υλικού προς το λαιμό.



Εικόνα 3.3: Η πυροσυσσώματωση στην μικροσκοπική κλίμακα: (1) η σύνδεση των σωματιδίων ξεκινά από τα σημεία επαφής τους. (2) τα σημεία επαφής μετασχηματίζονται σε "λαιμοί". (3) οι πόροι μεταξύ των σωματιδίων μειώνονται σε μέγεθος. (4) τα όρια των κόκκων αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων στη θέση των λαιμών.

Η επιφανειακή διάχυση και η συμπύκνωση-εξάτμιση είναι οι κυριότερες διεργασίες που αφορούν σε επιφανειακή μεταφορά μάζας η οποία δεν συμβάλλει στην πυκνοποίηση του υλικού. Η επιφανειακή διάχυση κυριαρχεί κατά την πυροσυσσώματωση πολλών ομοιοπολικών στερεών (όπως καθαρό βόριο ή καρβίδιο του πυριτίου) Εικόνα 3.3. Ο

μηχανισμός συμπύκνωσης – εξάτμισης είναι λιγότερο σημαντικός και φαίνεται να κυριαρχεί κυρίως σε χαμηλής σταθερότητας κεραμικά όπως το χλωριούχο νάτριο. Οι κυριότεροι μηχανισμοί που αφορούν σε διάχυση διαμέσου της μάζας του υλικού οι οποίοι και προκαλεί τη συρρίκνωση είναι η πλαστική και η ιξώδης ροή, η ενδοκρυσταλλική διάχυση και η διάχυση διαμέσου των ορίων. Η πλαστική ροή δεν αποτελεί σημαντικό μηχανισμό για τα κρυσταλλικά κεραμικά συστήματα, ενώ σε αντίθεση τα άμορφα υλικά πυροσυσσωματώνονται με ιξώδη ροή η οποία επίσης απαντάται σε κρυσταλλικά συστήματα που περιέχουν άμορφες φάσεις. Αρκετά σημαντική στα κεραμικά συστήματα είναι η διάχυση διαμέσου των ορίων των κόκκων, ενώ η ενδοκρυσταλλική διάχυση είναι γενικά περιορισμένη. [74-76]



Εικόνα 3.4: Τυπικός κύκλος θερμικής επεξεργασίας κατά την πυροσυσσωμάτωση (συνεχής γραμμή θερμοκρασία φούρνου -διακεκομμένη γραμμή: θερμοκρασία δοκιμίου).

Ένα πλήθος δευτερευόντων και τελειοποιητικών διεργασιών μπορούν να πραγματοποιηθούν μετά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης. Κάποιες από αυτές είναι οι εξής:

- “Sizing”: ψυχρή συμπίεση για τη βελτίωση της ακρίβειας των διαστάσεων
- “Coining”: ψυχρή συμπίεση για την προσθήκη λεπτομερειών

στην επιφάνεια του δοκιμίου

- “Impregnation”: πλήρωση των πόρων του δοκιμίου με κατάλληλα λάδια
- “Infiltration”: πλήρωση των πόρων του δοκιμίου με τήγμα μετάλλου
- Θερμική επεξεργασία (Εικόνα 3.4), επιμετάλλωση, βαφή κ.α.

3.7 Πρωτόκολλο Καθαρισμού Σκευών

Για την αποφυγή μολύνσεων και συνεπώς λάθος μετρήσεων και αποτελεσμάτων βασικό μέλημα είναι ο εξονυχιστικός καθαρισμός των σκευών που χρησιμοποιούνται. Για τον καθορισμό ακολουθείται το παρακάτω πρωτόκολλο:

- Πλύσιμο των σκευών με σαπούνι και νερό
- Τα σκεύη ξεπλένονται πολύ καλά με νερό
- Προσθήκη αραιού οξέος 10% για 12 περίπου ώρες για την απομάκρυνση μετάλλων (αν δεν έχουν χρησιμοποιηθεί μέταλλα το βήμα αυτό παραλείπεται)
- Τα σκεύη ξεπλένονται με απιονισμένο νερό
- Προσθήκη ακετόνης για απομάκρυνση οργανικών ενώσεων
- Αποθήκευση σκευών σε ασφαλές σημείο

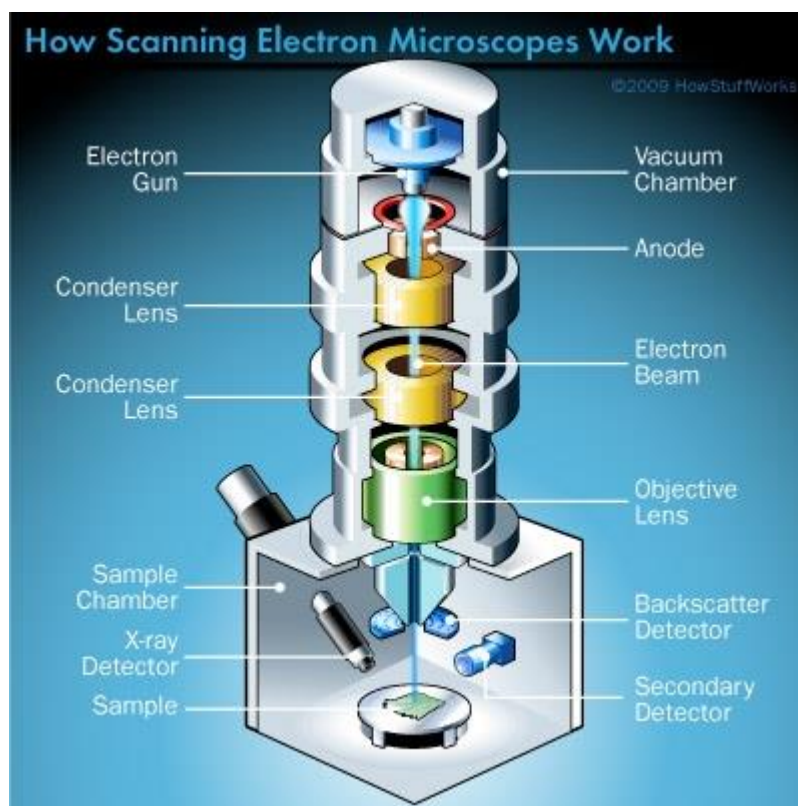
Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι Φυσικοχημικού Χαρακτηρισμού

4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope) χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για την παρατήρηση της μορφολογίας επιφανειών καθώς και την στοιχειομετρική τους ανάλυση. Οι βασικές διατάξεις από τις οποίες αποτελείται είναι:

- α. Η στήλη του μικροσκοπίου
- β. Ο θάλαμος του δοκιμίου
- γ. Το σύστημα δημιουργίας κενού
- δ. Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου
- ε. Το σύστημα εικόνας

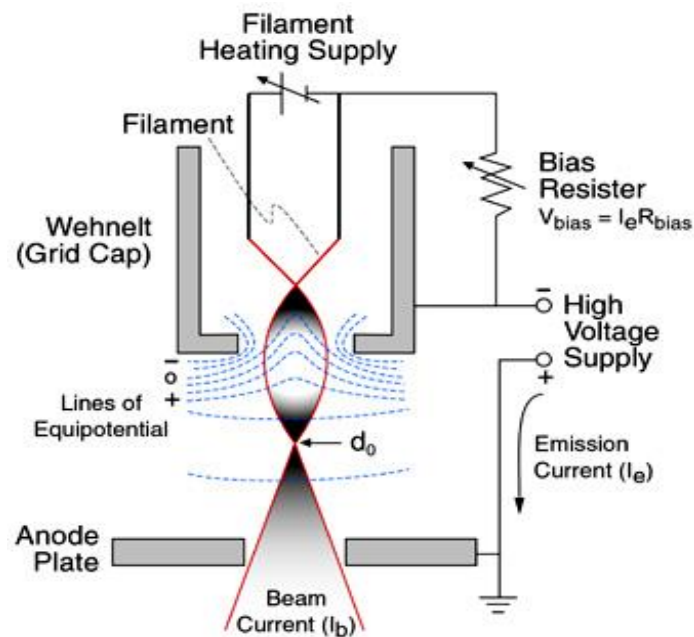
Μια τυπική διάταξη Ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης φαίνεται στην Εικόνα 4.1.



Εικόνα 4.1: Διατάξη SEM [69]

Για τη λειτουργία του μικροσκοπίου είναι απαραίτητο να υπάρχει υψηλό κενό μέσα στην κολόνα του μικροσκοπίου και μέσα στο θάλαμο δοκιμίων. Πολλοί είναι οι λόγοι που το επιβάλλουν ένας από αυτούς είναι ότι η κίνηση των ηλεκτρονίων θα εμποδιζόταν από τα μόρια του αέρα και θα αλληλεπιδρούσαν τα ηλεκτρόνια με αυτά με αποτέλεσμα σπινθηρισμό, ιοντισμό και διάχυση των ηλεκτρονίων προς διάφορες κατευθύνσεις.

Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται και διαμορφώνεται από το ηλεκτρονιοβόλο (electron gun). Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα διαμέτρου 0.25 mm (filament), όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.2, ανάλογο με αυτό που έχουν οι κοινοί λαμπτήρες πυρακτώσεως, αλλά πιο μικρό σε μήκος και με μία μόνο σπείρα που έχει καμφθεί απότομα στο κάτω μέρος. Η θερμοκρασία που αγγίζει όταν πυρακτώνεται για να έχουμε εκπομπή ηλεκτρονίων είναι 2500 °C. Η άνοδος βρίσκεται σε χαμηλότερη στάθμη της στήλης του μικροσκοπίου και είναι θετικά φορτισμένη σε σχέση με το νήμα οπότε έλκει πολύ ισχυρά τα ηλεκτρόνια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να επιταχύνονται προς την άνοδο και από εκεί να μετακινούνται ευθύγραμμα προς την επιφάνεια του δοκιμίου που βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης.



Εικόνα 4.2 : Το ηλεκτρονιοβόλο σχηματικά

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν φακοί από γυαλί για την εστίαση των ηλεκτρονίων, επειδή τα ηλεκτρόνια δε διαθλώνται σε αυτό. Η διάθλαση-η εστίαση των ηλεκτρονίων γίνεται με μαγνητικά πεδία που δημιουργούνται από κυλινδρικούς μαγνητικούς φακούς, δηλαδή σωληνωειδή πηνία. Οι φακοί αυτοί συνδυάζονται σε δύο συστήματα, το ένα σύστημα βρίσκεται στο άνω μέρος της στήλης και αποτελούν τους συγκεντρωτικούς φακούς και στο κάτω μέρος της στήλης έχουμε τον αντικειμενικό φακό που βρίσκεται ακριβώς πάνω από το δοκίμιο.

Επιφάνειες που έχουν υποστεί προσεκτική λείανση μπορούν να παρατηρηθούν ικανοποιητικά με μεγεθύνσεις από 10 έως 40000 φορές. Η καλύτερη διακριτική ικανότητα του SEM είναι 10 nm. Το κυριότερο πλεονέκτημα του είναι το μεγάλο βάθος πεδίου. Αυτό δίνει τη δυνατότητα να εξετάζονται και επιφάνειες ανώμαλες, χωρίς λείανση.

Διάφορες ακτινοβολίες εκπέμπονται από το δοκίμιο όταν προσπίπτουν στην επιφάνεια του τα ηλεκτρόνια της δέσμης :

δευτερογενή ,οπισθοσκεδαζόμενα, ηλεκτρόνια Auger και ακτίνες X, όπως μπορούμε να δούμε στην Εικόνα 4.3.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με το δοκίμιο και χαρακτηρίζονται από ενέργεια κάτω των 50 eV. Εκτινάσσονται από το δοκίμιο από την πρόσκρουση των ηλεκτρονίων της δέσμης και είναι και είναι χαλαρά συνδεδεμένα με τα άτομα του δοκιμίου. Ο ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων τα συλλαμβάνει και τα μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα για την διαμόρφωση της εικόνας.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια της δέσμης που διαχέονται είτε ελαστικά, είτε ανελαστικά κατά την πρόσκρουση τους στην επιφάνεια του δοκιμίου. Διάφοροι συνδυασμοί ανιχνευτών οδηγούν σε εικόνες που μας δίνουν πληροφορίες σχετικά με το ανάγλυφο ή την διαφορά στη χημική σύνθεση μεταξύ διαφόρων συστατικών του υλικού. Οι ακτίνες X παράγονται όταν ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα καταλάβει κενή θέση ηλεκτρονίου που έχει δημιουργηθεί σε μία από τις K και L στοιβάδες. Η ενέργεια των ακτίνων X είναι χαρακτηριστική της στοιβάδας και του ατόμου. Έτσι με την χρήση κατάλληλου ανιχνευτή, ο οποίος μετράει την ενέργεια τους σε eV, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το στοιχείο από το οποίο προήλθε. [67-72]

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε είναι το JEOL JSM-6380LV, στο οποίο ήταν προσαρμοσμένος ο ανιχνευτής ακτίνων X Oxford Instrument Inca X-sight και η αντλία κενού, είναι αντλία διαχύσεως. Τα χαρακτηριστικά της δέσμης ήταν:

- a. Accelerating voltage: 20kV
- b. Spote size: 50
- c. Working distance: 15nm

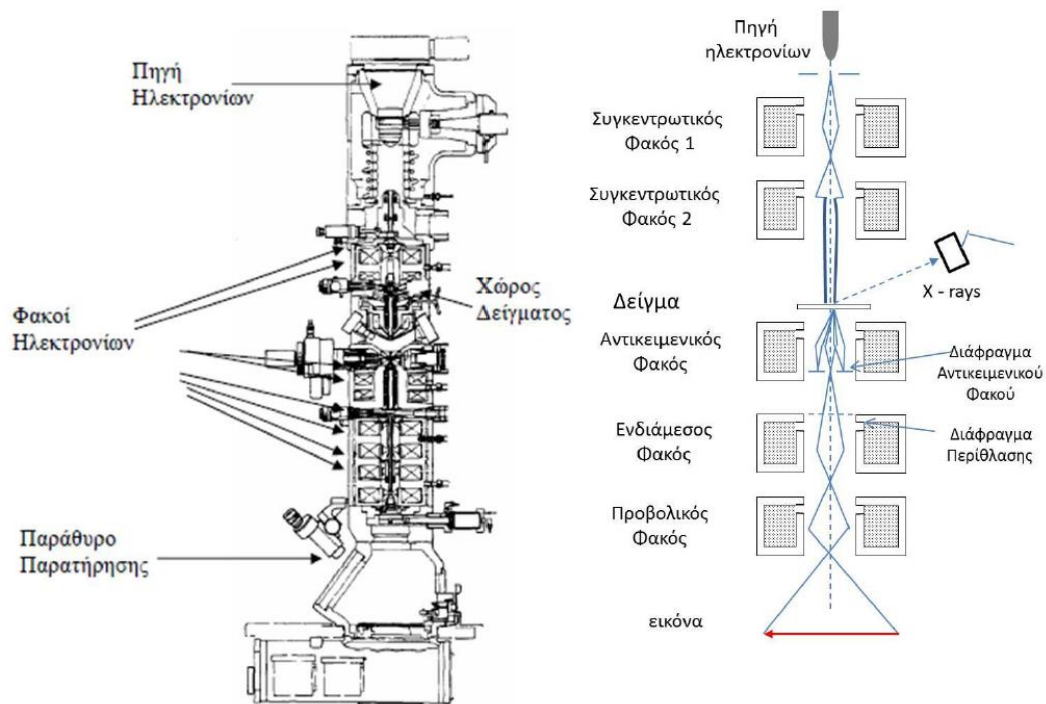


Εικόνα 4.3 : Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-δοκιμίου

4.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης – TEM

Το TEM μπορεί να σχηματίσει είδωλα δειγμάτων μόνο όταν αυτά είναι αρκετά λεπτά ($\sim 500\text{\AA}$) ώστε ένα σημαντικό ποσοστό (50-90%) της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων να διαπερνά το δείγμα. Το TEM ήταν το πρώτο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που αναπτύχθηκε και τα οπτικά του είναι βασικά ανάλογα του οπτικού μικροσκοπίου. Μπορεί να έχει μέχρι και τέσσερις μαγνητικούς φακούς και η διεισδυτική ικανότητά του περιορίζεται από την τελειότητα αυτών των φακών. Η καλύτερη $\Delta.I.$ που έχει επιτευχθεί είναι της τάξεως των 1.2\AA κάτω από ιδανικές συνθήκες δείγματος και περιβάλλοντος και σημαντική βελτίωση της $\Delta.I.$ θα είναι πάρα πολύ δύσκολη στο εγγύς μέλλον. Έχει ένα τεράστιο πλεονέκτημα έναντι άλλων λόγω του ότι μπορεί να έχει κανείς μια ολοκληρωμένη εικόνα του δείγματος πάνω στην φθορίζουσα οθόνη ή στην φωτογραφική πλάκα και έτσι οι πληροφορίες είναι άμεσες. Είναι ένα από τα βασικότερα όργανα μελέτης στην Φυσική των Υλικών και στην Βιολογία. Σε ένα συμβατικό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης

(Transmission Electron Microscope – TEM), ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος. Το δυναμικό επιτάχυνσης σε ένα τυπικό TEM είναι 80-200 kV. Μικροσκόπια υψηλότερης διακριτικής ικανότητας λειτουργούν με δυναμικά 200 – 500 kV ενώ τα μικροσκόπια υψηλής τάσης φτάνουν μέχρι τα 5MeV. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μία κάθοδο, είτε με θερμιονική εκπομπή είτε με εκπομπή τύπου Schottky. Στην συνέχεια, με την βοήθεια συγκεντρωτικών μαγνητικών φακών, ελέγχεται η περιοχή που φωτίζεται καθώς και η εστίαση της δέσμης. Μετά το δείγμα τα ηλεκτρόνια οδηγούνται με την βοήθεια συγκεντρωτικών φακών (μαγνητικού τύπου), σε μία φθορίζουσα οθόνη. Λόγω της ελαστικής και μη ελαστικής σκέδασης που υφίστανται τα ηλεκτρόνια κατά την αλληλεπίδρασή τους με το δείγμα, θα πρέπει να έχουμε πολύ λεπτό δείγμα (50-100nm για δέσμη ηλεκτρονίων έως 100kV). Στην Εικόνα 4.4 φαίνεται η μορφή ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, στο οποίο διακρίνονται τα βασικά του μέρη, η πορεία των ηλεκτρονίων και η λειτουργία των διαδοχικών μαγνητικών φακών.



Εικόνα 4.4 Σχηματική Αναπαράσταση TEM και πορεία ηλεκτρονίων.

4.3 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων –X (XRD)

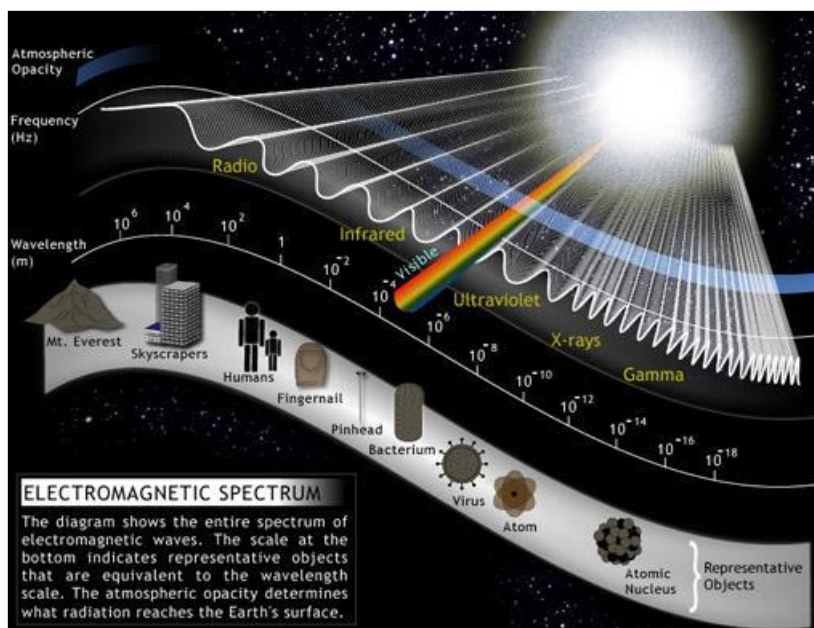
Η μέθοδος XRD είναι η βασικότερη τεχνική ανάλυση της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού υλικών καθώς επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων και την ανίχνευση κρυσταλλογραφικού ιστού. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

- n : ακέραιος αριθμός,
- λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X,
- d : η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων
- θ : η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

4.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου – FTIR

Η υπέρυθη φασματοσκοπία (Infrared, IR) είναι μια από της πιο διαδεδομένες τεχνικές λόγω του ότι δίνει σημαντικές πληροφορίες για την δομή των χημικών μορίων. Είναι μια σημαντική τεχνική επίσης λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισης με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος παρατηρούνται απορροφήσεις που συμβαίνουν λόγω των εκτάσεων ή των κάμψεων των δεσμών των μορίων για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή. Οι ενώσεις αυτές μεταβάλλονται κατά την παραμόρφωση του μορίου με αποτέλεσμα να απορροφούν σημαντικά στην περιοχή του υπέρυθρου. Το υπέρυθρο είναι το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκτείνεται πέρα από το ορατό και φτάνει μέχρι την περιοχή των μικροκυμάτων (Εικόνα 4.5).



Εικόνα 4.5 : Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που ανήκει στην περιοχή του υπέρυθρου διακρίνεται σε τρεις περιοχές. Αρχικά υπάρχει το εγγύς

υπέρυθρο από 12800 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} , στην συνέχεια το κυρίως υπέρυθρο από 4000 cm^{-1} - 200 cm^{-1} και τέλος το άπω υπέρυθρο από 200 cm^{-1} - 10 cm^{-1} . Η υπέρυθρη φασματοσκοπία στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως, η οποία προκαλεί δονητικές μεταβάσεις λόγω της αλλαγής στην διπολική ροπή των μορίων.
[73]

4.5 Μοντέλα Οργάνων

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν τα ακόλουθα:

- Πεχάμετρο- Hanna instruments 8417
- Μαγνητικός αναδευτήρας - WiseStir MSH-55D Wisd Laboratory instruments
- Ζυγός ακριβείας - Kern ALS 220-4N
- Ξηραντήρας - P Selecta Vaciotem-T
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM - JEOL JSM 6380-VL
- Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων - X XRD - Bruker D8 Focus
- Φούρνος – Thermamatt FP93 Shimaden
- Σωληνοτός Φούρνος Nabertherm B-180
- Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier - Nicolet 6700 Fourier Transformed Infrared
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (Jeol 2100 HR, 200kV, TEM)

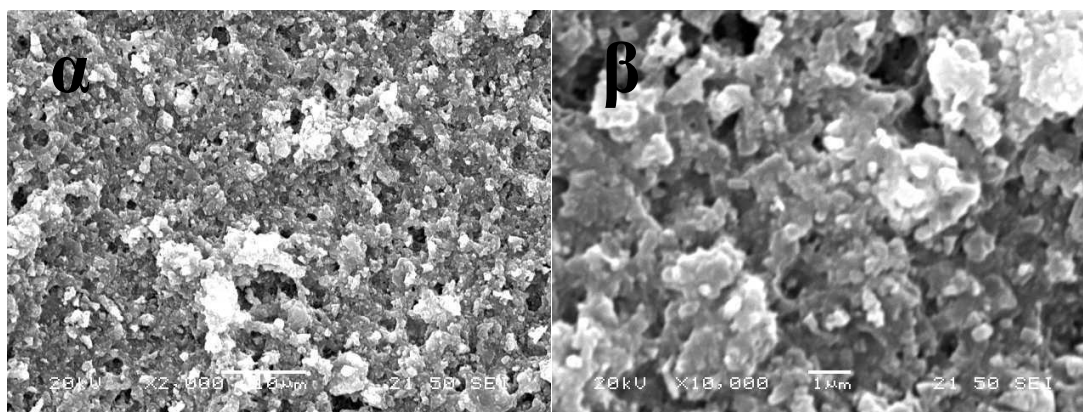
Αποτελέσματα & Συζήτηση

*Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα
Ανάπτυξης Κόνεως Νανο-
αλούμινας*

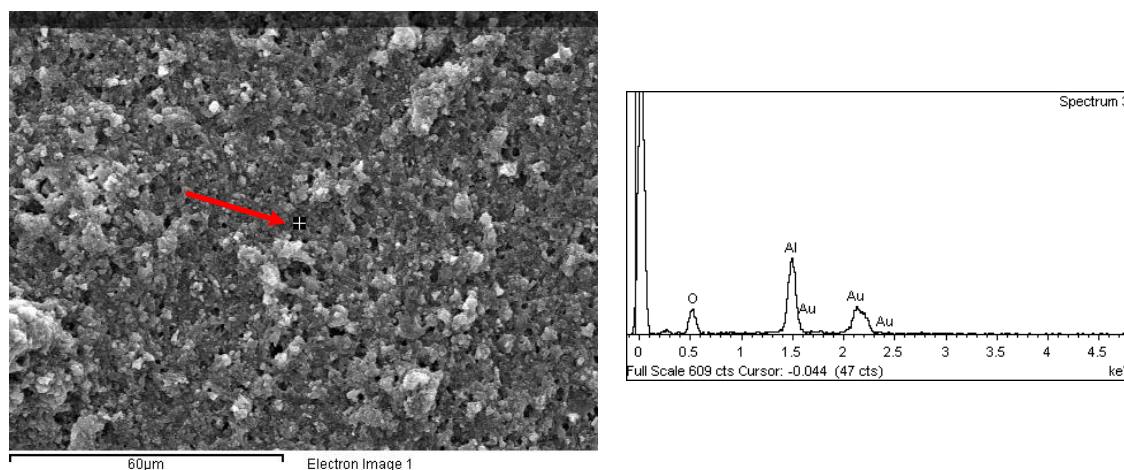
5.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM

Στην Εικόνα 5.1 παρουσιάζεται η μορφολογία της δομής της παραγόμενης νανο-σκόνης Al_2O_3 μέσω υγρής χημικής μεθόδου, χωρίς θερμική επεξεργασία. Η παρασκευή αυτή περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3.3 και η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.2 (μέχρι το βήμα 9).

Από τη μελέτη της Εικόνας 5.1α (μεγέθυνση x2000) παρατηρείται συσσωμάτωση. Το μέγεθος των συσσωματωμάτων ποικίλει ενώ η μορφολογία χαρακτηρίζεται ως γωνιώδης και φυλλοειδής. Σε υψηλότερη μεγέθυνση, Εικόνα 5.1β (μεγέθυνση x10000), εντοπίζονται ακόμα μικρότερα συσσωματώματα, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται περίπου στα 100nm. Η μέτρηση EDS (Πίνακας 5.1) σε συνδυασμό με τις αναλογίες βαρών υποδεικνύει το σχηματισμό αλούμινας.



Εικόνα 5.1: Μικροδομή νάνο-σκόνης Al_2O_3 χωρίς θερμική επεξεργασία.



Εικόνα 5.2: Στοιχειομετρική ανάλυση παρασκευασθέντος υλικού Al_2O_3 .

Πίνακας 5.1: Ποσοτική ανάλυση.

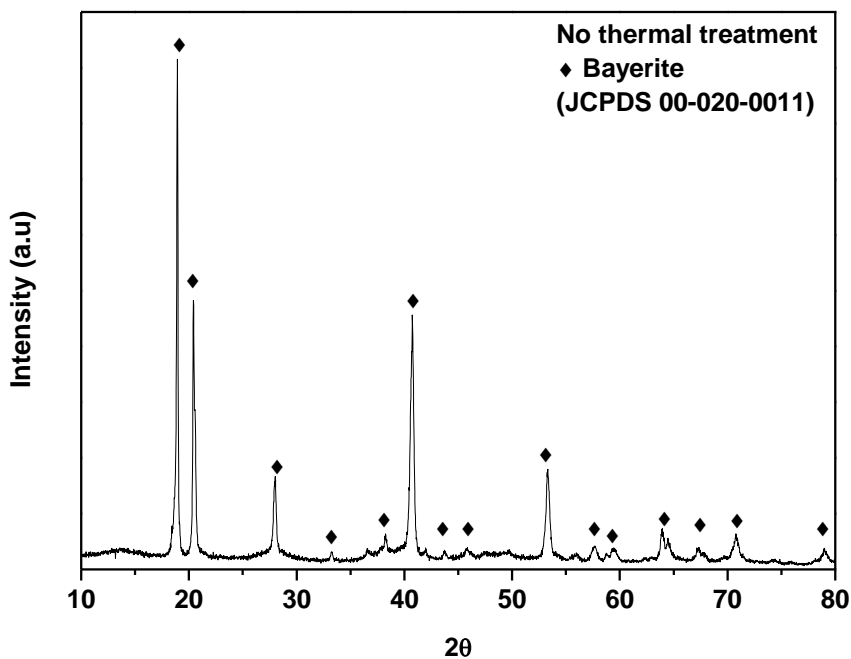
Element	Weight %
Al	27.80
Au	42.31
O	29.88
Totals	100.00

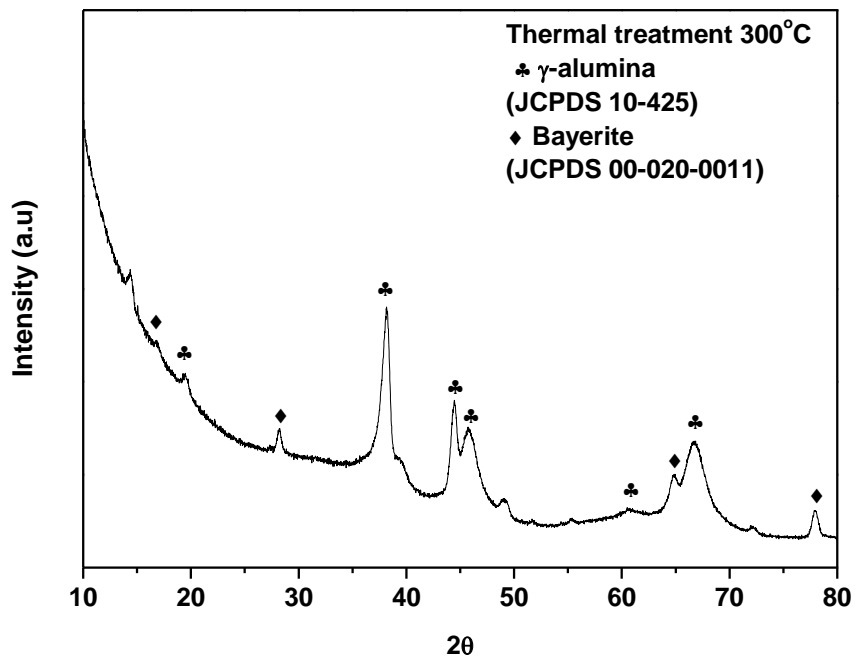
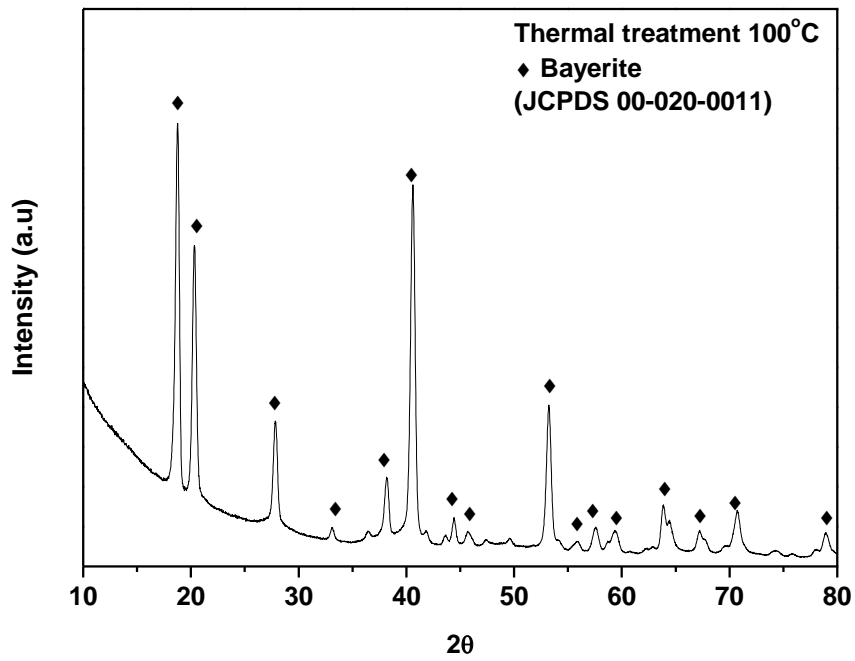
5.2 Φασματοσκοπία περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

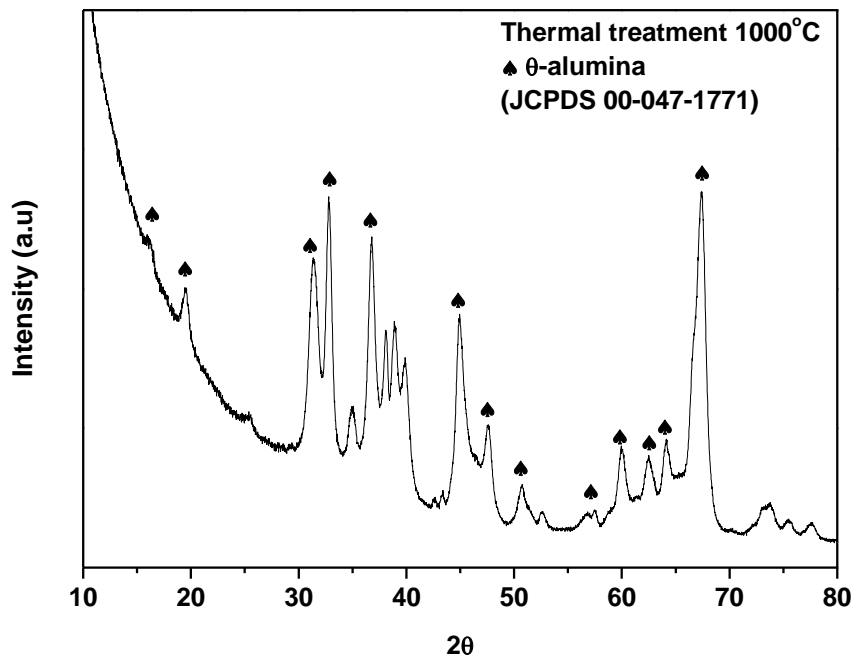
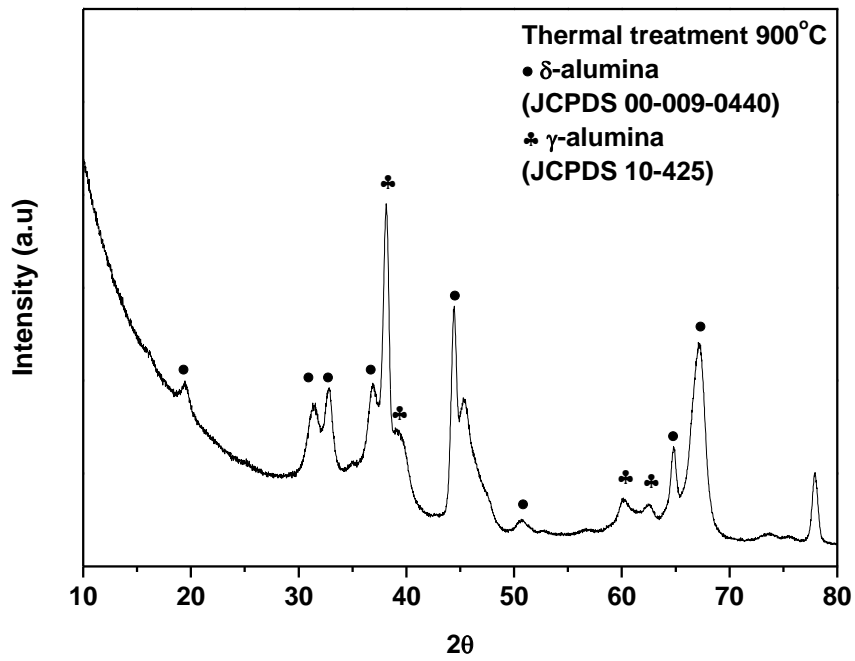
5.2.1 Αλλαγές Φάσεων νανο-αλούμινας συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης

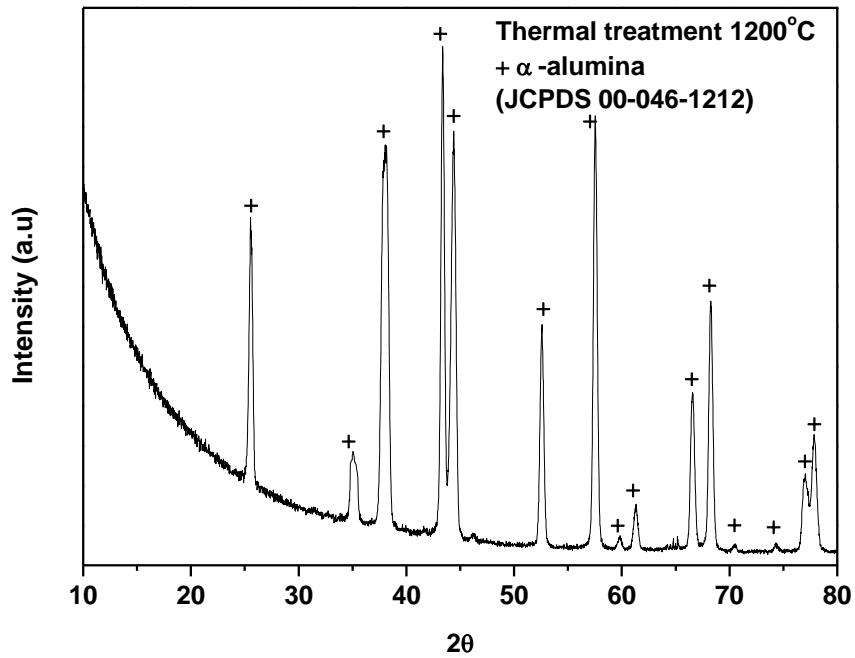
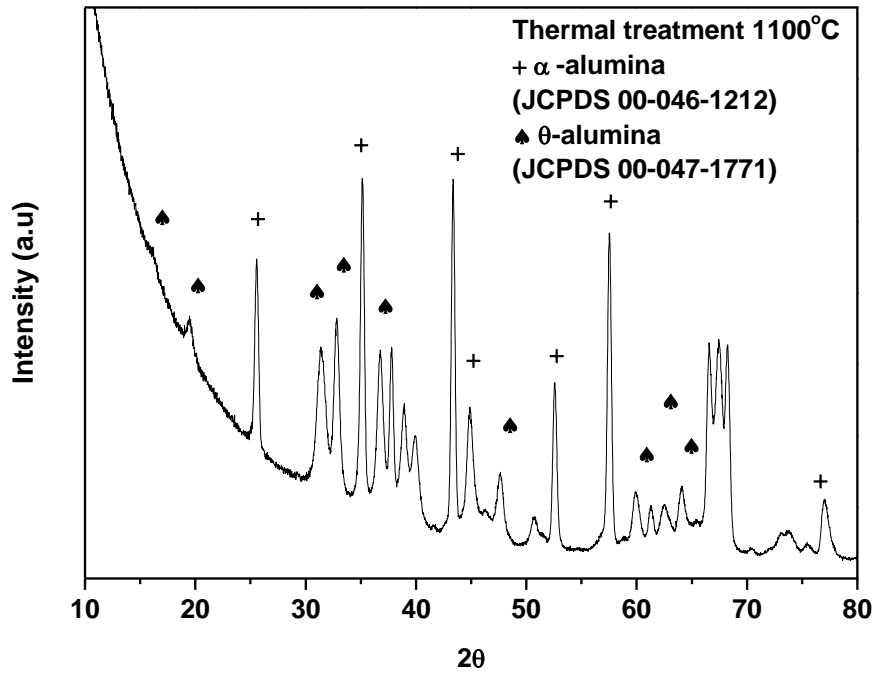
Στα παρακάτω διαγράμματα φασμάτων απορρόφησης ακτίνων X, παρουσιάζονται οι μετασχηματισμοί των φάσεων ξεκινώντας από Μπαγερίτη και καταλήγοντας μετά από έψηση στους 1200 °C στην σταθεροποιημένη φάση της α-αλούμινας (κορούνδιο). Παρατηρούνται επίσης οι μετασχηματισμοί συναρτήσει των ενδιάμεσων θερμοκρασιών έψησης. Έτσι παρατηρείται ότι, ξεκινώντας από την πούδρα η οποία δεν έχει υποστεί καμία θερμική επεξεργασία προκύπτει Μπαγερίτης, ο οποίος διατηρείται στους 100 °C ενώ στους 300 °C οι κορυφές του συνυπάρχουν μαζί με τις κορυφές της γ-αλούμινας. Η φάση της γ-αλούμινας διατηρείται επίσης μέχρι τη θερμοκρασία των 900 °C όπου και

εμφανίζονται και κορυφές της δ-αλούμινας. Η φάση της θ-αλούμινας παρουσιάζεται μετά την έψηση στους 1000 °C και συνεχίζει να εμφανίζεται και έπειτα την έψηση σε θερμοκρασία 1100 °C αλλά στην περίπτωση αυτή μαζί με κορυφές της α-αλούμινας. Τέλος, μετά την έψηση στους 1200 °C προκύπτει ο σχηματισμός του κορουνδίου.





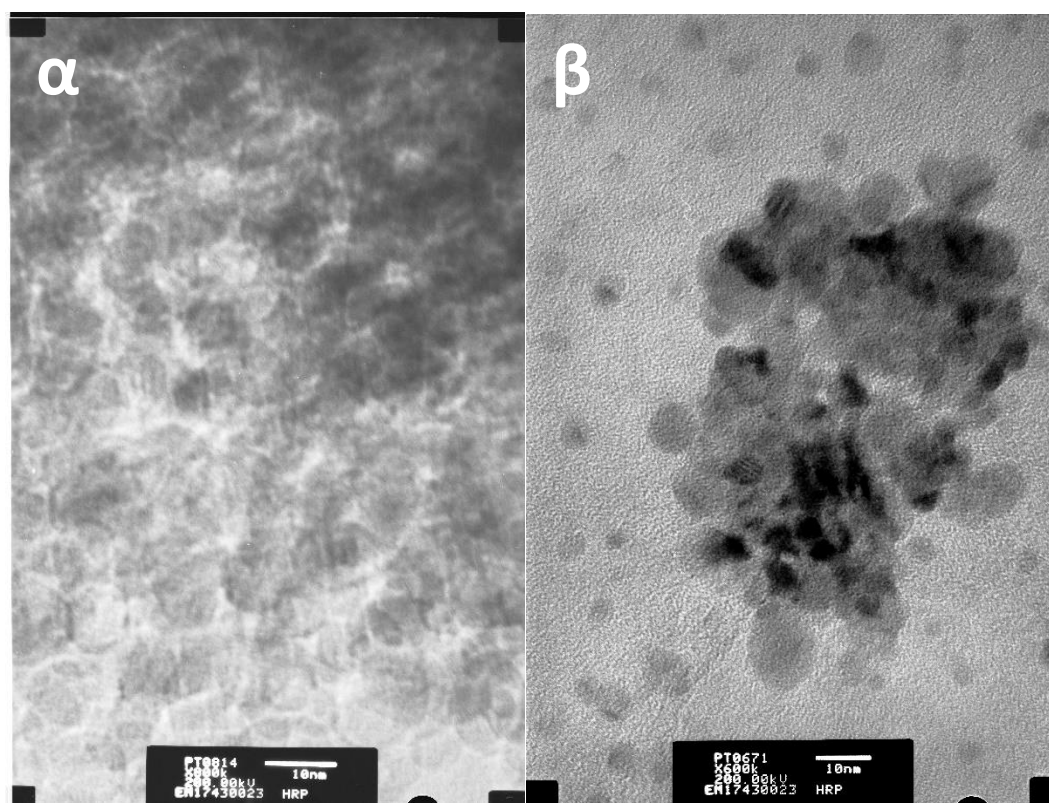




5.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης – TEM

5.3.1 Μελέτη α -νανοαλούμινας

Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης παρατηρείται ότι μετά την έψηση της αρχικής πούδρας στους 1200 °C για 2 ώρες με ρυθμό 2 βαθμούς το λεπτό, σε περιβάλλον αέρα, πραγματοποιείται ο σχηματισμός κρυστάλλων της τάξης των 10-20 nm. Εικόνα 5.3 (α-β). Συγκεκριμένα, σφαιρικοί κόκκοι με ευδιάκριτα όρια αποτελούν τη μάζα του υλικού. Παρατηρούνται επίσης συσσωματώματα Εικόνα 5.3 (β), το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται μεταξύ 15-60 nm.



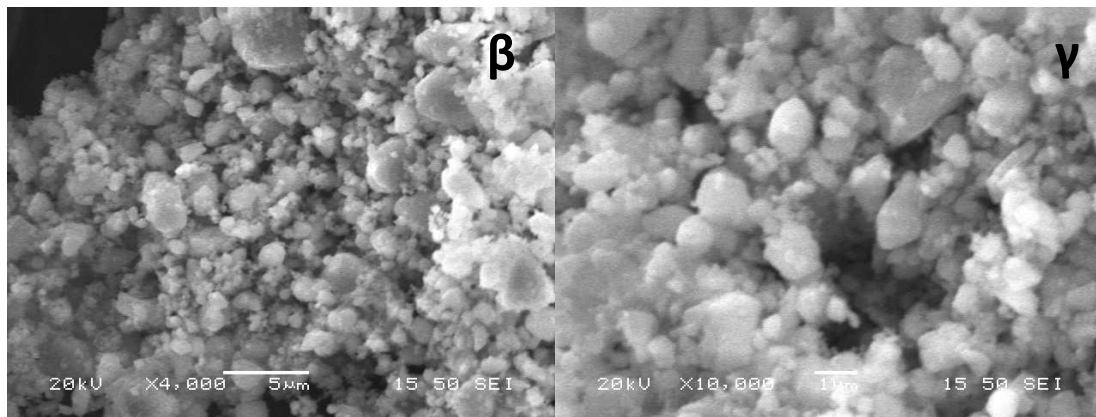
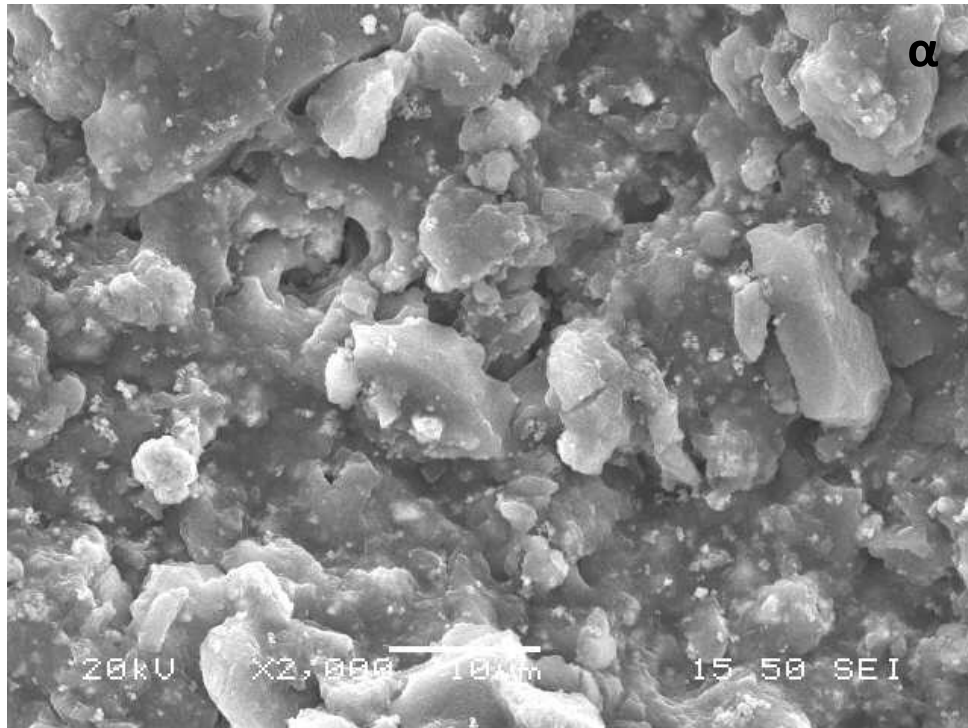
Εικόνα 5.3: Εικόνες TEM α -αλούμινας μετά από έψηση στους 1200 °C (α-β) κλίμακας 10 nm.

*Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα
Ανάπτυξης Σύνθετης Κόνεως
Αλούμινας-Ζιρκονίας*

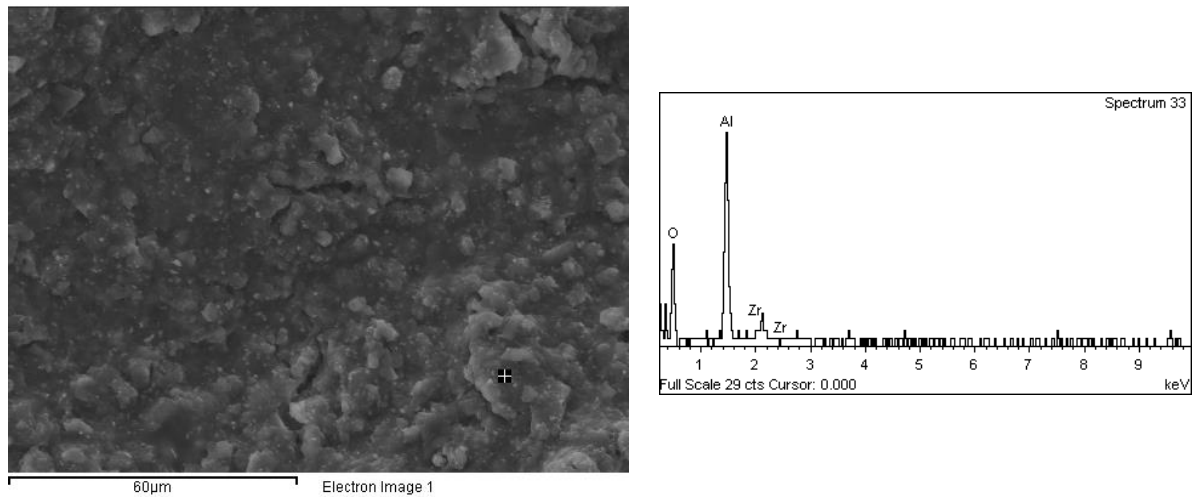
6.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM

6.1.1 Μορφολογία κόνεως παρασκευασμένης μέσω της πρώτης σύνθεσης άνευ θερμικής κατεργασία και συμπίεσης

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζεται η μικροδομή της παραγόμενης σύνθετης σκόνης $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Από τη μελέτη της Εικόνας 6.1α παρατηρείται ο σχηματισμός έντονων συσσωματωμάτων με ακανόνιστο γωνιώδες σχήμα. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (Εικόνα 6.1β-γ) εντοπίζονται και συσσωματώματα μικρότερου μεγέθους της τάξεως των 100 nm τα οποία εμφανίζουν και πιο σφαιρική μορφολογία. Από τη στοιχειομετρική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε (Πίνακας 6.1-6.2) σε διάφορα σημεία σε όλη τη μάζα του υλικού διαφαίνεται ότι το σύνθετο υλικό εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε αλουμίνιο (Al) και οξυγόνο (O), έτσι συμπεραίνεται ότι την κύρια φάση του υλικού (μήτρα) αποτελεί η αλούμινα, ενώ ακολουθεί με μικρότερο ποσοστό η ζirkονία ως έγκλεισμα με ομοιόμορφη διασπορά.



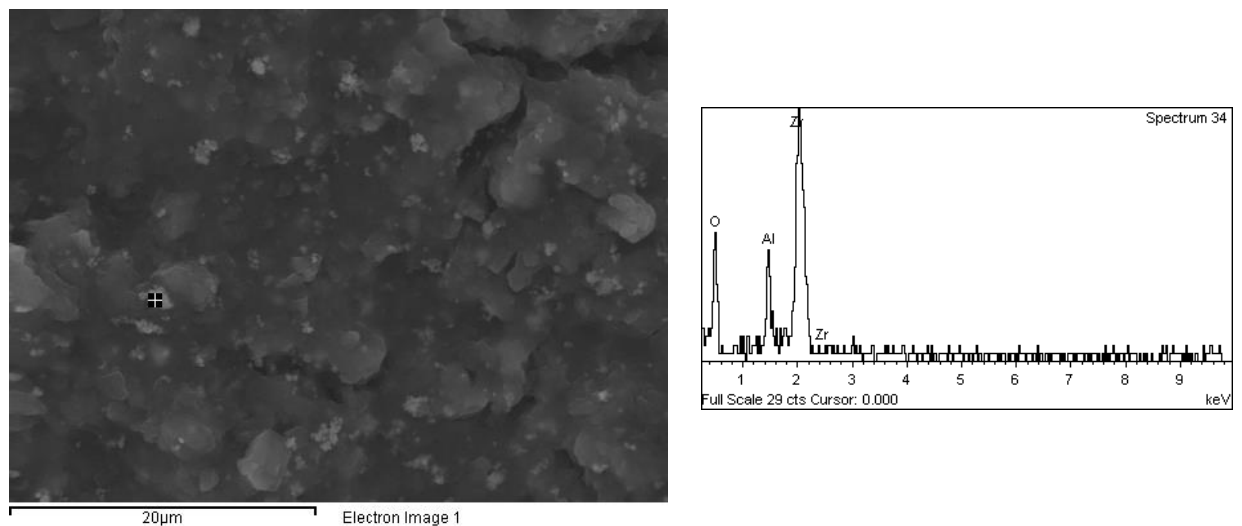
Εικόνα 6.1: Εικόνα SEM σύνθετης κόνεως (παρασκευασμένο με τον πρώτο τρόπο σύνθεσης) μετά από ξήρανση στους 40 °C για περίπου 2 μέρες.



Εικόνα 6.2: Στοιχειομετρική ανάλυση σύνθετης κόνεως.

Πίνακας 6.1: Στοιχειομετρική ανάλυση εικόνας 6.2

Element %	Weight %
O	56.82
Al	38.43
Zr	4.75
Totals	100



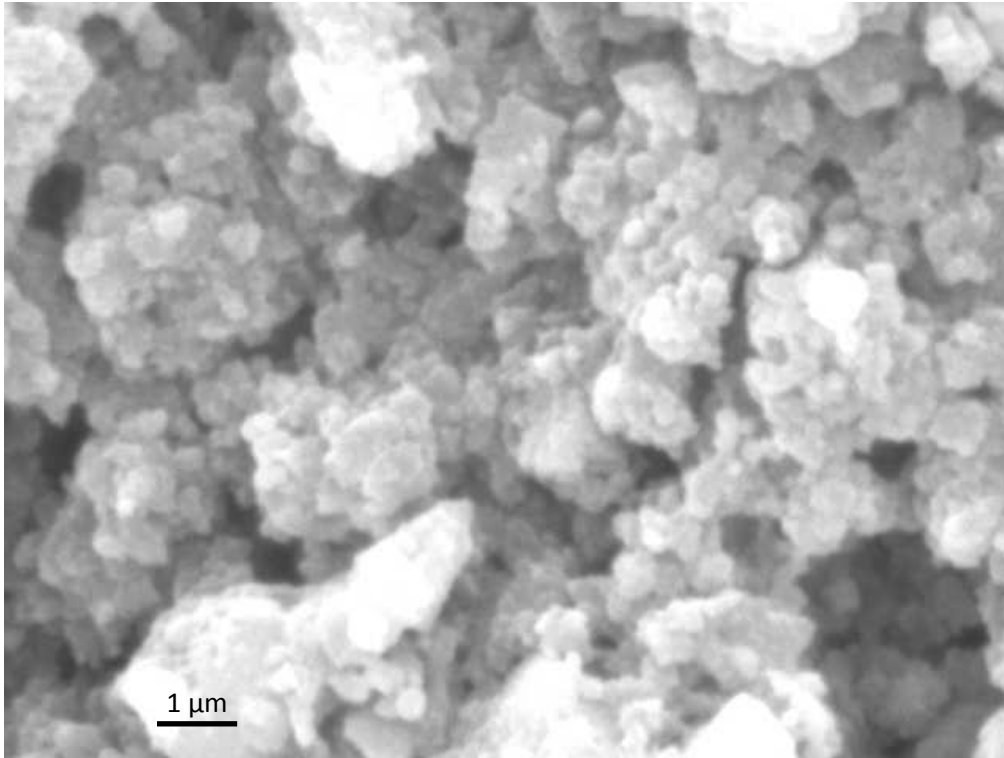
Εικόνα 6.3: Στοιχειομετρική ανάλυση σύνθετης κόνεως.

Πίνακας 6.2: Στοιχειομετρική ανάλυση εικόνας 6.3

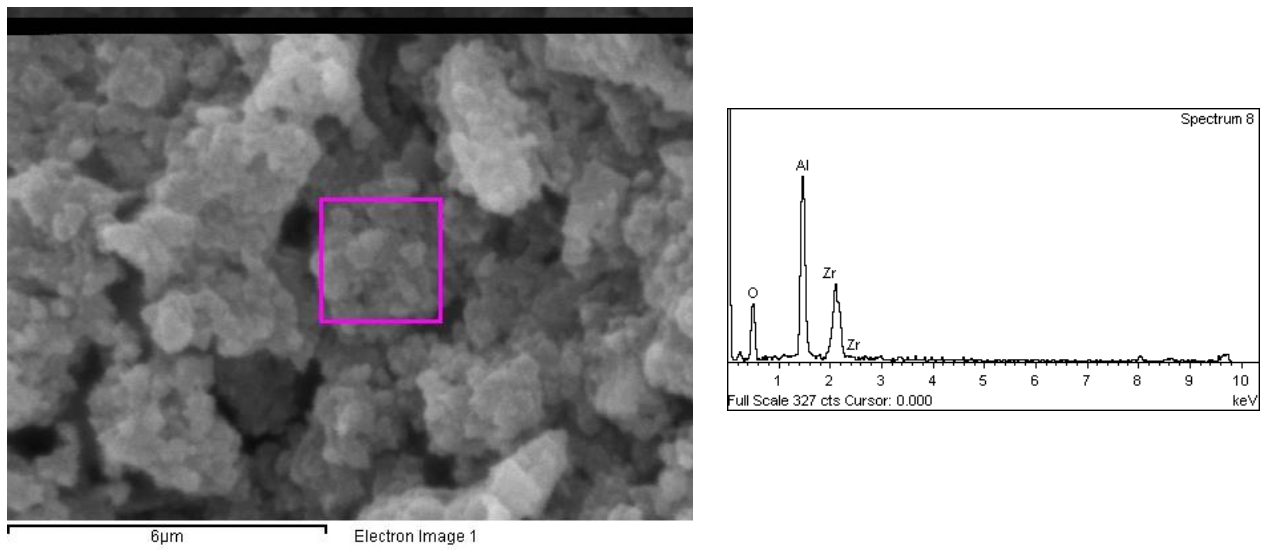
Element %	Weight %
O	54.84
Al	8.83
Zr	36.33
Totals	100

6.1.2 Μορφολογία κόνεως παρασκευασμένης μέσω της δευτέρης σύνθεσης χωρίς θερμική κατεργασία και συμπίεση.

Από την Εικόνα 6.4 φαίνεται ότι η μορφολογία που προέκυψε για το υλικό το οποίο έχει παρασκευαστεί με το δεύτερο τρόπο σύνθεσης διαφέρει. Έτσι εντοπίζονται σφαιρικά συσσωματώματα της τάξεως του 500 nm-2 μm με σχετικά καλή ομοιογένεια μεταξύ αυτών. Παρατηρείται αισθητή μείωση του ποσοστού της Ζιρκονίας σε σύγκριση με τον πρώτο τρόπο, απόρροια της διαδικασίας παρασκευής με το δεύτερο τρόπο σύνθεσης. Με βάση τις στοιχειομετρικές αναλύσεις, Πίνακες 6.3-6.4 και Εικόνες 6.5-6.6, που έλαβαν χώρα προκύπτει και πάλι ότι η φάση που λειτουργεί ως μήτρα στο σύνθετο είναι η αλούμινα ενώ η ζιρκονία εμφανίζεται ομοιόμορφα κατανεμημένη με τη μορφή εγκλεισμάτων.



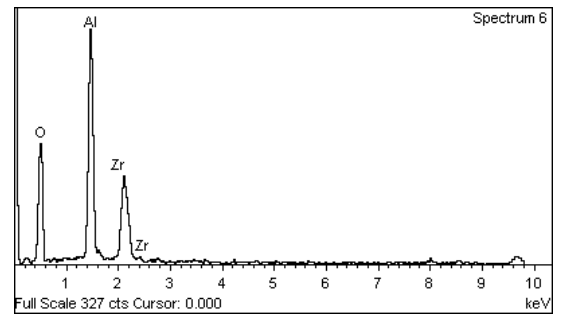
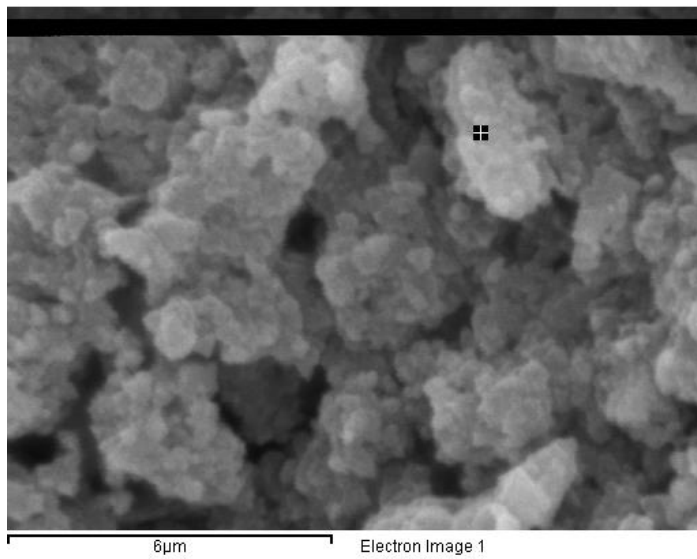
Εικόνα 6.4: Εικόνα SEM σύνθετης κόκκωσης (παρασκευασμένο με τον δεύτερο τρόπο σύνθεσης) μετά από ξήρανση στους 40 οC για περίπου 2 μέρες.



Εικόνα 6.5: Στοιχειομετρική ανάλυση σύνθετης κόκκωσης.

Πίνακας 6.3: Στοιχειομετρική ανάλυση εικόνας 6.5

Element %	Weight %
O	49.82
Al	49.38
Zr	0.8
Totals	100



Εικόνα 6.6: Στοιχειομετρική ανάλυση συνθέτου.

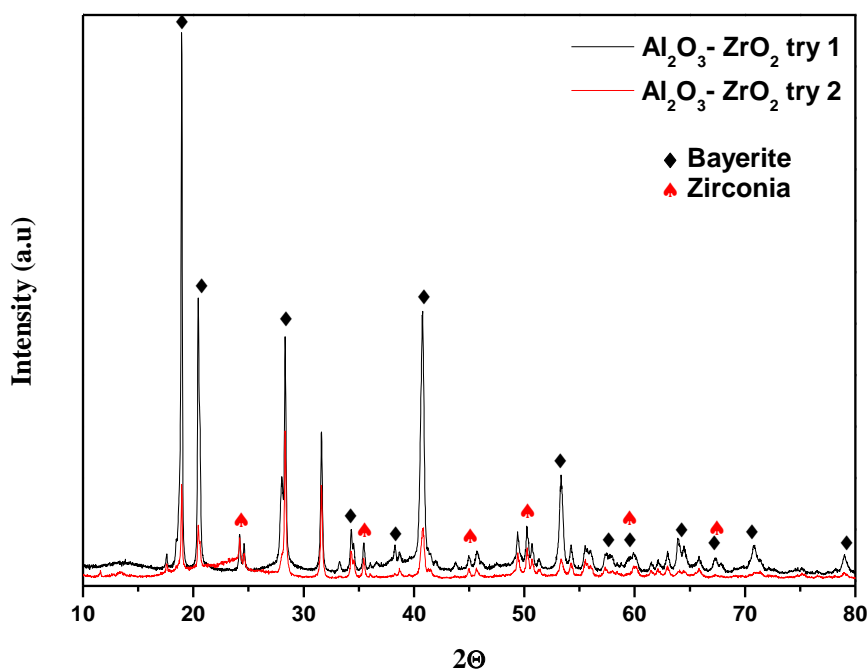
Πίνακας 6.4: Ποσοστιαία στοιχειομετρική ανάλυση.

Element %	Weight %
O	51.73
Al	44.09
Zr	4.17
Totals	100

6.2 Φασματοσκοπία περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

6.2.1 Σύγκριση των δύο συνθέσεων

Συγκρίνοντας τα φάσματα (Εικόνα 6.8) που προκύπτουν από την περίθλαση ακτίνων X, συμπεραίνεται ότι οι διαφορετικοί τρόποι σύνθεσης δεν επηρεάζουν τις κρυσταλλικές δομές που προκύπτουν στο σύνθετο υλικό. Κατ' αυτόν τον τρόπο παρατηρείται η εμφάνιση δύο κύριων δομών του Μπαγερίτη και της Ζιρκονίας όπως ήταν αναμενόμενο.

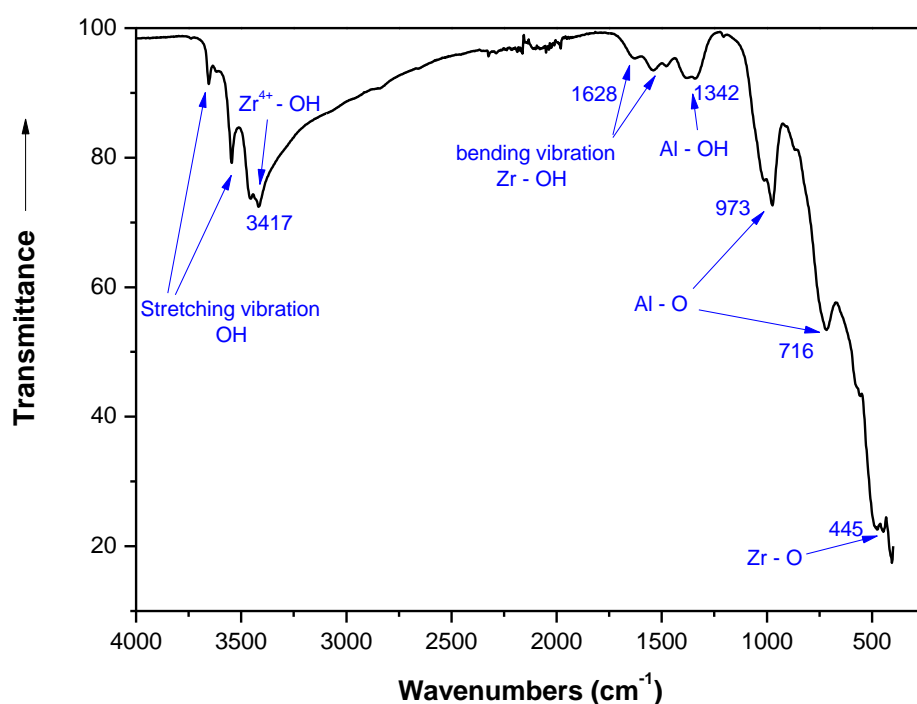


Εικόνα 6.5: Συγκριτικά φάσματα ακτίνων X των δύο διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης.

6.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου – FTIR

Με τη φασματοσκοπία υπερύθρου ανιχνεύεται η ύπαρξη των ατομικών δεσμών στο ανόργανο πλέγμα. Φάσματα IR σε διάφορες θερμοκρασίες μπορούν να μας πληροφορήσουν για τις δομικές αλλαγές που συντελούνται στο πλέγμα. Στην Εικόνα 6.6 παρουσιάζεται το φάσμα IR της σύνθετης πούδρας που προέκυψε μετά την πρώτη σύνθεση χωρίς

θερμική κατεργασία. Γενικά η ανάλυση των φασμάτων IR γίνεται με αντιστοίχιση σε βιβλιογραφία. Παρατηρούνται λοιπόν όπως φαίνεται και επάνω στην εικόνα όλοι οι αναμενόμενοι δεσμοί. Πιο συγκεκριμένα σε συχνότητες 3417, 3546, 3654 και 1628 cm^{-1} παρατηρούνται κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στο σχηματισμό μονάδων Zr-OH και υποδεικνύουν εκτατικές και καμπτικές δονήσεις του δεσμού, ενώ στα 445 cm^{-1} η κορυφή αντιστοιχεί στο σχηματισμό μονάδων Zr-O. Στην περίπτωση της αλούμινας οι κορυφές που αντιστοιχούν στο σχηματισμό Al-OH εντοπίζονται στα 1342 cm^{-1} . Οι κορυφές που βρίσκονται στα 973 και 716 cm^{-1} συνδέονται με την ύπαρξη δεσμών Al-O-Al. [78-80]



Εικόνα 6.6: Φάσμα IR συνθέτου υλικού παρασκευασμένο με τη διαδικασία της πρώτης σύνθεσης.

*Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα
Ανάπτυξης Συνθέτου Αλούμινας-
Ζιρκονίας*

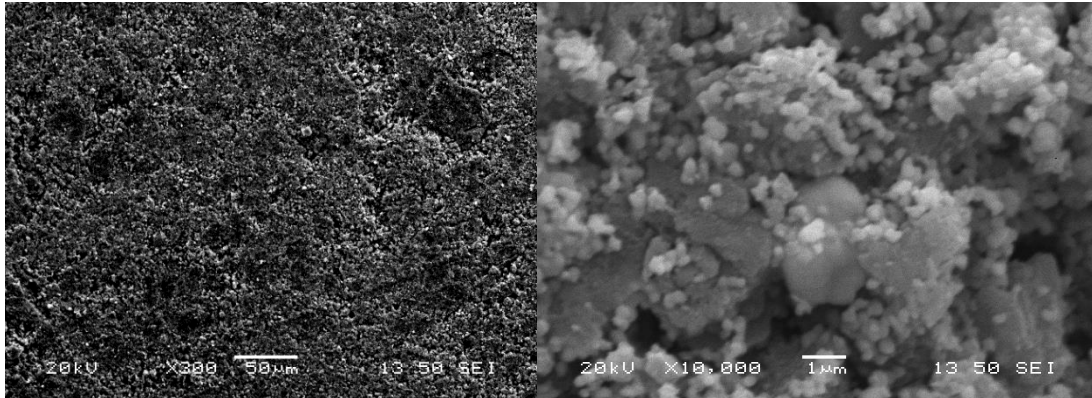
7.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM

7.1.1 Σύνθετο προερχόμενο από την πρώτη διαδικασία σύνθεσης

Παρακάτω παρατίθενται εικόνες (Εικόνα 7.1-7.7) από το σύνθετο προερχόμενο από την πρώτη διαδικασία σύνθεσης μετά τη μορφοποίηση σε δισκίο χρησιμοποιώντας διάφορες τιμές πίεσης και την πυροσυσσωμάτωση σε διάφορες θερμοκρασίες. Από τη σύγκριση των εικόνων παρατηρείται ότι η αύξηση της τιμής της πίεσης κατά την μορφοποίηση των δοκιμίων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παρουσίας ρωγμών. Ταυτόχρονα συγκρίνοντας τις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης παρατηρείται η πιο έντονη εξέλιξη του φαινομένου της πυροσυσσωμάτωσης με την άνοδο της θερμοκρασίας. Συνέπεια του γεγονότος αυτού αποτελεί η εξομάλυνση της μορφολογίας των κόκκων, οι οποίοι γίνονται πιο σφαιρικοί (Εικόνα 7.1-7.3 κόκκινο βέλος).

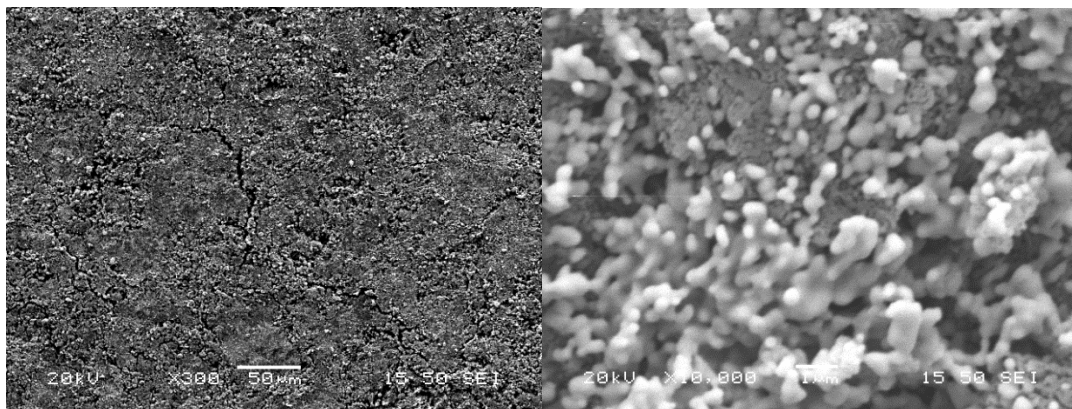
Επιπροσθέτως, η αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης οδηγεί στην αύξηση του μεγέθους των κόκκων αλουμίνας, με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται η επιθυμητή νανο-δομή. Συνεπώς, απαιτείται διεξοδική μελέτη για την εύρεση της βέλτιστης θερμοκρασίας έψησης σε συνδυασμό με το χρόνο παραμονής στη συγκεκριμένη θερμοκρασία και με το ρυθμό αύξησης αυτής κατά τη θέρμανση. Συνολικά η διασπορά χαρακτηρίζεται ως ομοιόμορφη γεγονός που αναμένεται να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Τέλος παρατηρείται ότι με τον πρώτο τρόπο σύνθεσης, το ποσοστό της ζirkονίας στην επιφάνεια του υλικού είναι πολύ υψηλό κάτι που οδήγησε στην παρασκευή υλικού με τον δεύτερο τρόπο σύνθεσης.

T=1300 °C P=100 MPa



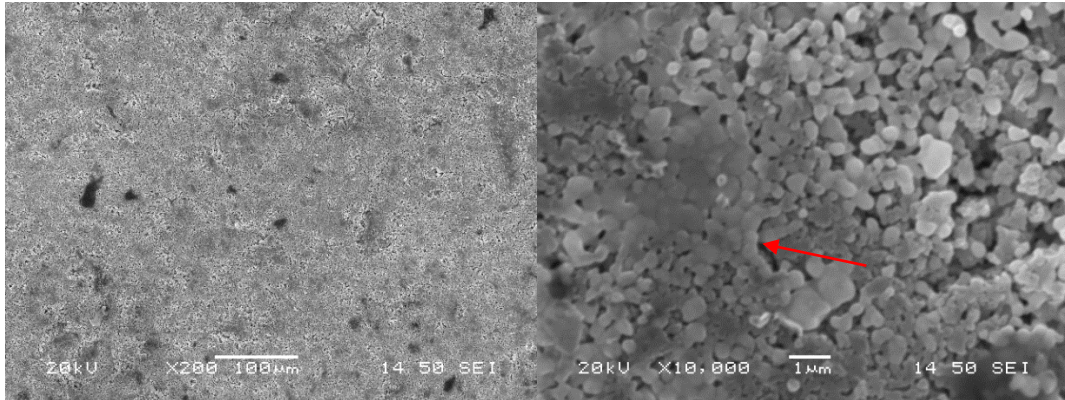
Εικόνα 7.1 : Απεικόνιση SEM δευτερογενών ηλεκτρονίων του συνθέτου σε μεγεθύνσεις x 300 και x 10000

T=1400 °C P=100 MPa



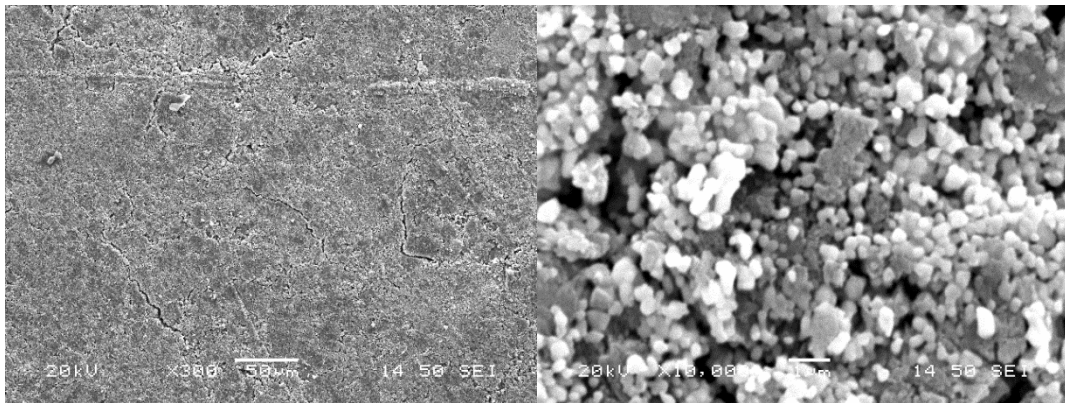
Εικόνα 7.2: Απεικόνιση SEM δευτερογενών ηλεκτρονίων του συνθέτου σε μεγεθύνσεις x 300 και x 10000

T=1500 °C P=100 MPa



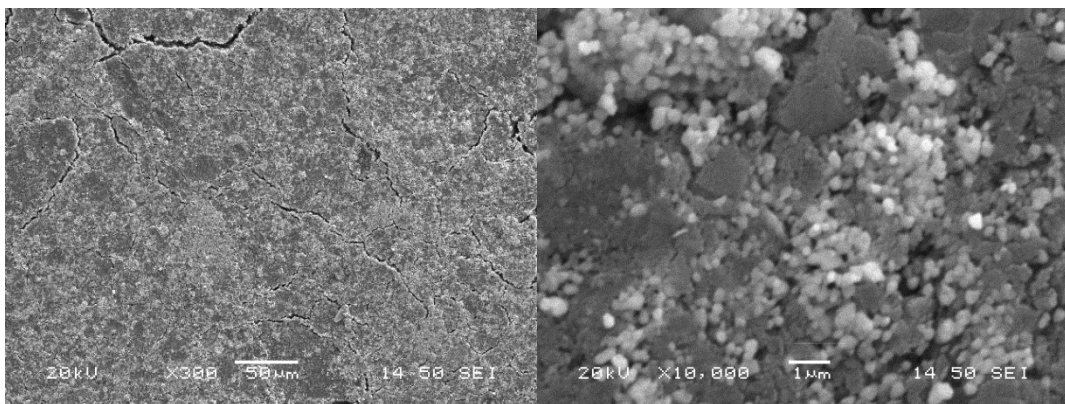
Εικόνα 7.3 Απεικόνιση SEM δευτερογενών ηλεκτρονίων του συνθέτου σε μεγεθύνσεις x 200 και x 10000

P=200 MPa T=1300 °C



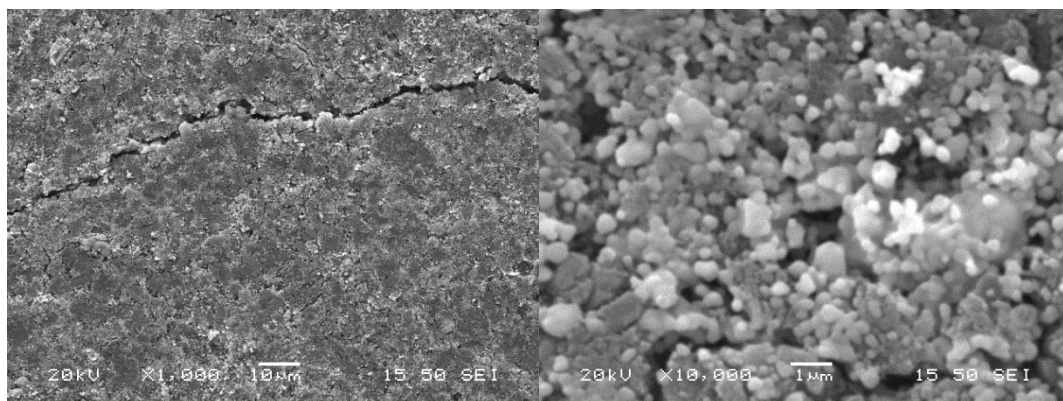
Εικόνα 7.4 Απεικόνιση SEM δευτερογενών ηλεκτρονίων του συνθέτου σε μεγεθύνσεις x 300 και x 10000

P=400 MPa T= 1300 °C



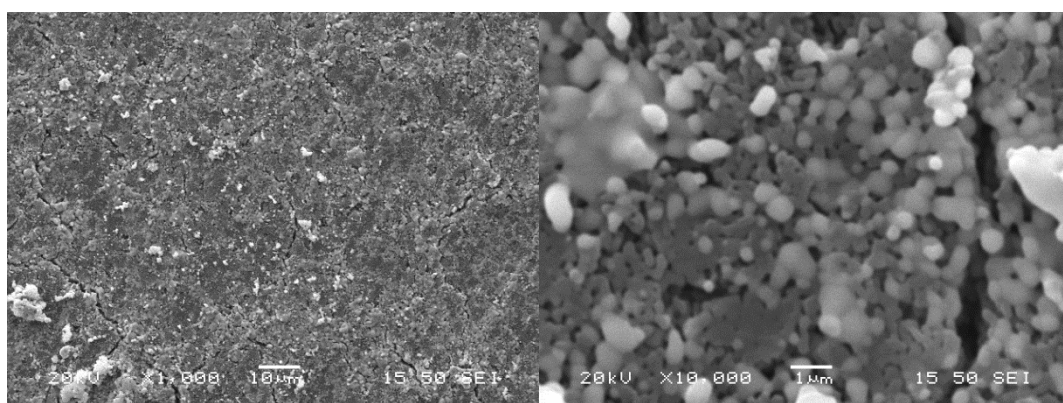
Εικόνα 7.5 Απεικόνιση SEM δευτερογενών ηλεκτρονίων του συνθέτου σε μεγεθύνσεις x 300 και x 10000

P=400 MPa T=1400 °C



Εικόνα 7.6 Απεικόνιση SEM δευτερογενών ηλεκτρονίων του συνθέτου σε μεγεθύνσεις x 1000 και x 10000

P=400 MPa T=1500 °C



Εικόνα 7.7 Απεικόνιση SEM δευτερογενών ηλεκτρονίων του συνθέτου σε μεγεθύνσεις x 1000 και x 10000

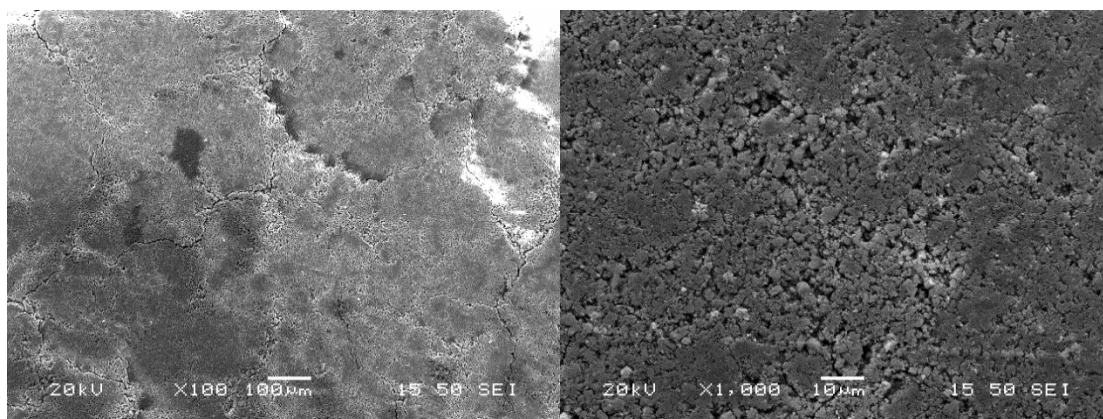
7.1.2 Σύνθετο προερχόμενο από την δεύτερη διαδικασία σύνθεσης

Μετά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων από την πρώτη διαδικασία σύνθεσης και κατεργασίας, αποφασίστηκε να υποστούν οι σκόνες κοσκίνισμα πριν τη διαδικασία συμπίεσης-μορφοποίησης για να αποκτήσουν πιο ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους κόκκων. Επίσης, για να υπάρξουν συγκρίσιμα μεγέθη, συμπίεστηκε ένας αριθμός δοκιμίων χωρίς να έχουν κοσκινιστεί. Από τη σύγκριση των Εικόνων 7.8-7.9 παρατηρείται ότι μακροσκοπικά οι σκόνες που έχουν υποστεί κοσκίνισμα εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά μορφοποίησης διότι δεν εντοπίζονται

ρωγμές στην επιφάνεια των δοκιμίων με αποτέλεσμα να εμφανίζονται πιο συνεκτικά.

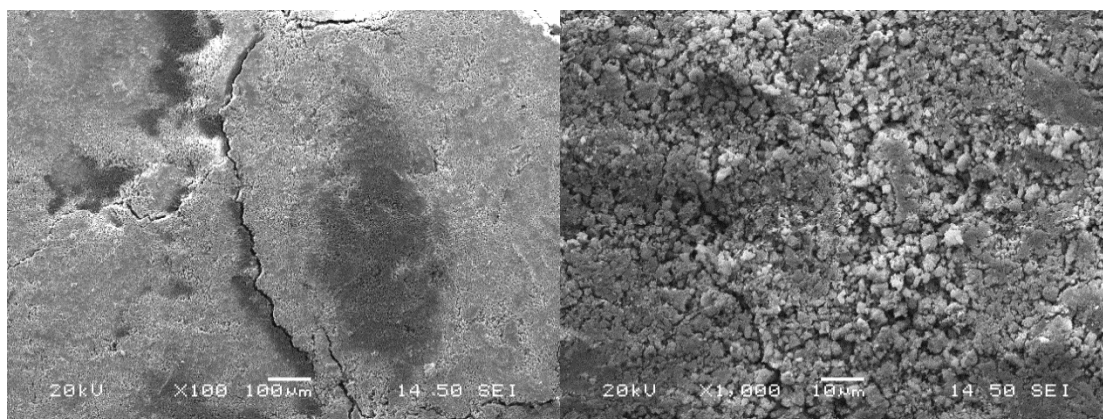
Ταυτόχρονα, σε σύγκριση με το υλικό που παράχθηκε με την πρώτη διαδικασία σύνθεσης (Εικόνα 7.3) και με τις ίδιες διαδικασίες μορφοποίησης και έψησης δεν παρατηρούνται όπως και στην περίπτωση του κοσκινισμένου δείγματος (Εικόνα 7.8) επιφανειακές ρωγμές. Αυτό οφείλεται στην χαμηλή πίεση που ασκήθηκε στα δοκίμια της τάξης των 100 MPa. Σε μικρότερη μεγέθυνση φαίνεται πιο καθαρά ότι το κοσκίνισμα έχει επιτρέψει μεγαλύτερη ομοιογένεια στην κατανομή των κόκκων του σύνθετου υλικού (Εικόνα 7.8) σε σχέση με πριν (Εικόνα 7.9). Η ζιρκονία απόρροια του δεύτερου τρόπου σύνθεσης, έχει μειωθεί αισθητά και διαφαίνεται ο ρόλος της ως έγκλεισμα και άρα ως ενισχυτική φάση. Από την μελέτη των Εικόνων 7.10α-β διακρίνεται ότι έχει εξελιχθεί το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης, όμως στην επιφάνεια παραμένει αρκετός βαθμός ανομοιογένειας. Τέλος, από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης συμπεραίνεται ότι το τελικό σύνθετο κεραμικό υλικό έχει πορώδες δίκτυο.

P=100 MPa T=1500 °C Κοσκινισμένο

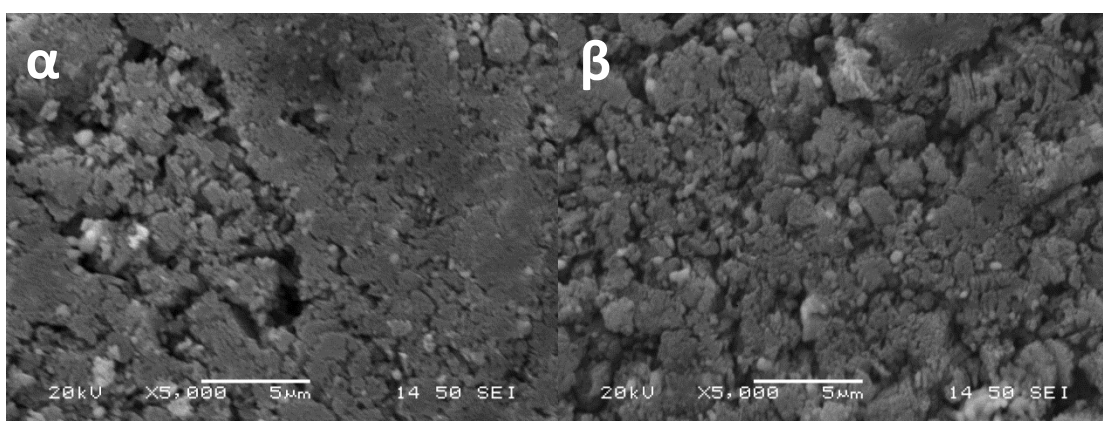


Εικόνα 7.8: Σύνθετο μετά από έψηση και συμπίεση, στους 1500 °C και 100 MPa αντίστοιχα (μεγέθυνση x100 και x5000)

P=100 MPa T=1500 °C



Εικόνα 7.9: Σύνθετο μετά από έψηση και συμπίεση, στους 1500 °C και 100 MPa αντίστοιχα (μεγέθυνση x100 και x1000), χωρίς κοσκίνισμα

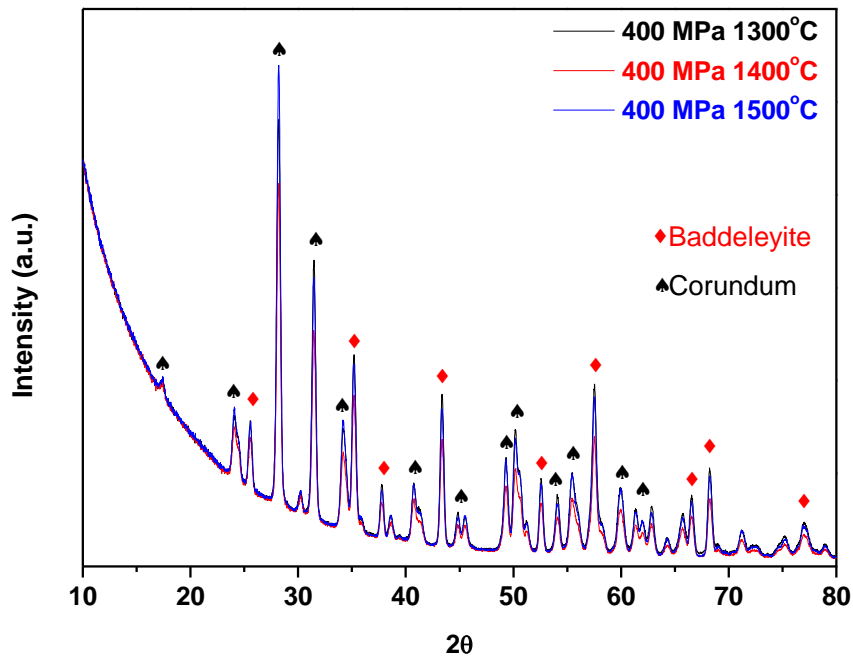


Εικόνα 7.10 : Σύνθετο μετά από έψηση στους 1500 °C και συμπιεσμένο μονοαξονικά στα 100 MPa α) κοσκινισμένη σκόνη β) ακοσκινιστή σκόνη

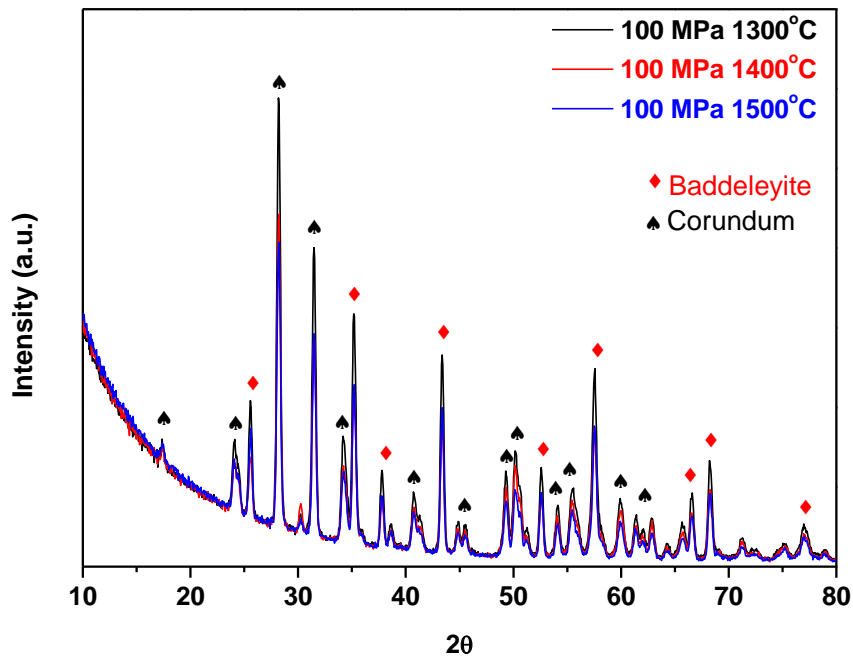
7.2 Φασματοσκοπία περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

7.2.1 Σύνθετο προερχόμενο από την πρώτη διαδικασία σύνθεσης

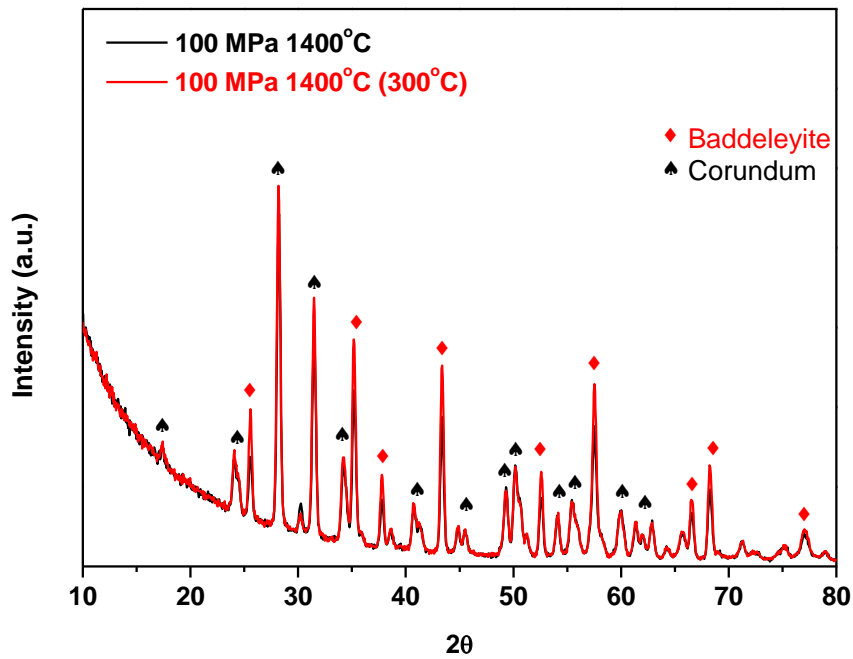
Όπως ήταν αναμενόμενο, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την φασματοσκοπία ακτίνων X (Εικόνες 7.11-7.14), έδειξαν ότι το σύνθετο κεραμικό υλικό αποτελείται από δύο κύριες κρυσταλλικές φάσεις το κορούνδιο (α -αλούμινα) JCPDS 00-046-1212 και το μπαντελεϊτή JCPDS 00-036-0420. Αρχικά παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης, άνω των 1200 °C όπου και πραγματοποιείται ο σχηματισμός της σταθερής φάσης της α -αλούμινας, δε δημιουργεί περαιτέρω μετασχηματισμούς φάσεων όπως προκύπτει και από τα φάσματα των ακτίνων X (Εικόνες 7.10-7.11). Ένας ακόμη παράγοντας που φαίνεται να μην επηρεάζει τις κρυσταλλικές φάσεις του υλικού, είναι οι τιμές μονοαξονικής συμπίεσης που ασκήθηκαν στις πούδρες όπως φαίνεται από την Εικόνα 7.13. Τέλος, όπως ήταν επίσης αναμενόμενο η ενδιάμεση θερμοκρασία έψησης στους 300 °C δεν στάθηκε ικανή να πραγματοποιήσει κάποια περαιτέρω αλλαγή στις κρυσταλλικές φάσεις του τελικού υλικού (Εικόνα 7.12). Έτσι συμπεραίνεται ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1200 °C δεν παρατηρούνται περαιτέρω μετασχηματισμοί φάσεων ενώ ταυτόχρονα η μεταβολή της πίεσης δεν επηρεάζει τις σχηματιζόμενες φάσεις.



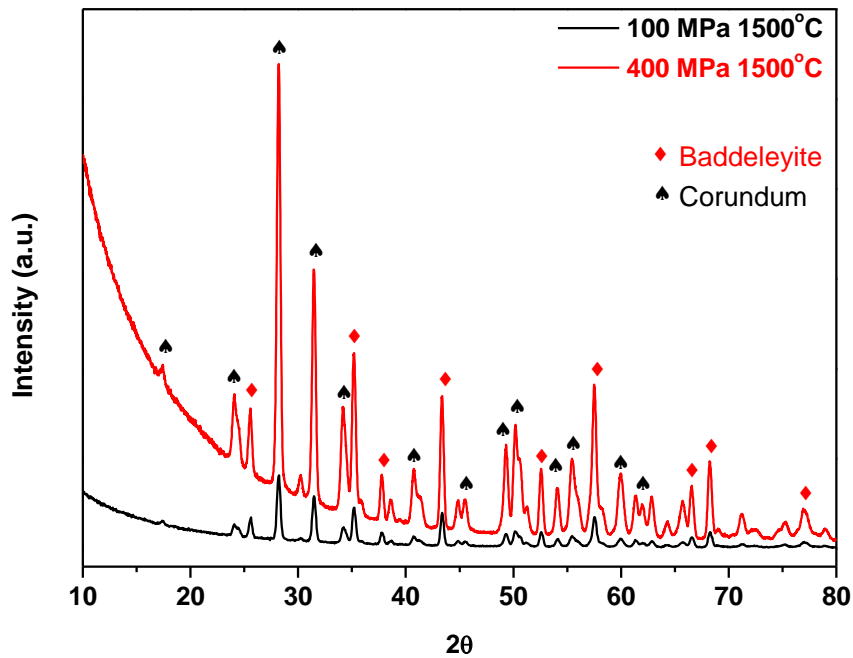
Εικόνα 7.11: Σύγκριση φασμάτων σύνθετου υλικού σε θερμοκρασίες έψησης 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C και μονοαξονικά συμπιεσμένο στα 400 MPa



Εικόνα 7.12: Σύγκριση φασμάτων σύνθετου υλικού σε θερμοκρασίες έψησης 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C και μονοαξονικά συμπιεσμένο στα 100 MPa



Εικόνα 7.13: Σύγκριση φασμάτων σύνθετου υλικού σε θερμοκρασίες έψησης 1400 °C και 1400 °C με ενδιάμεση έψηση στους 300 °C και μονοαξονικά συμπιεσμένο στα 400 MPa



Εικόνα 7.14: Σύγκριση φασμάτων σύνθετου υλικού σε θερμοκρασίες έψησης 1500 °C και μονοαξονικά συμπιεσμένο στα 100 και 400 MPa

Κεφάλαιο 8: Γενικά Συμπεράσματα Προτάσεις

Στην παρούσα εργασία επιχειρήθηκε η ανάπτυξη σύνθετων κεραμικών αλουμίνας ζirkονίας ξεκινώντας από νανοσκόνη αλουμίνας η οποία παρασκευάστηκε εργαστηριακά και εμπορική σκόνη ζirkονίας.

Η σκόνη αλουμίνας που παρασκευάστηκε αποτελείτο από σφαιρικούς νανοκόκκους κορουντίου. Αυτή η σκόνη αναμείχθηκε με εμπορική σκόνη μικροκρυσταλλικής ζirkονίας. Η ανάμειξη έγινε με δύο διαφορετικές μεθοδολογίες. Αποδείχθηκε ότι η προσθήκη της ζirkονίας στην αλούμινα η οποία βρίσκεται εν αιωρήσει σε νερό οδηγεί σε πιο ομοιογενή αποτελέσματα όσο αφορά στην κατανομή των δύο φάσεων. Τα μίγματα των κόνεων αλουμίνας-ζirkονίας μορφοποιήθηκαν με συμπίεση σε διάφορες πιέσεις και υπέστησαν στη συνέχεια πυροσυσσώματωση. Δυστυχώς η νανοσκόνη αλούμινας δεν επέτρεψε την επιτυχή μορφοποίηση σε υψηλές πιέσεις. Τα βέλτιστα αποτελέσματα ελήφθησαν για πιέσεις της τάξης των 100 MPa, ενώ η συμπίεση σε υψηλότερες πιέσεις οδηγούσε στην έντονη δημιουργία μικρορωγμών.

Πράγματι, οι σκόνες που μορφοποιήθηκαν στα 100 MPa οδήγησαν σε εμφανώς καλύτερα αποτελέσματα και ως προς την πυροσυσσώματωση. Σε αυτή την περίπτωση ελήφθησαν αρκετά ομοιογενείς δομές χωρίς μικρορωγμές. Το πορώδες όμως ήταν έντονο στις χαμηλές θερμοκρασίες πυροσυσσώματωσης (1300 °C), ενώ όσο αύξανε η θερμοκρασία (μέχρι τους 1500 °C) η πυκνότητα των δοκιμίων αύξανε, όμως αυτό συνοδευόταν από μεγέθυνση των κόκκων αλουμίνας.

Κρίθηκε επομένως επιτακτική η ανάγκη να συνεχιστεί η μελέτη της μορφοποίησης ώστε να καταστεί δυνατή η δημιουργία μορφοποιημένων άψητων δοκιμίων χωρίς ατέλειες σε υψηλότερες πιέσεις (400 MPa). Αυτό θα διευκόλυνε τη διεργασία της πυροσυσσώματωσης με τη μείωση του έντονου πορώδους μετά από έψηση σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και την αποφυγή με αυτό τον τρόπο της έντονης μεγέθυνσης των κόκκων. Πράγματι όπως έδειξε η μέχρι τώρα μελέτη, η πυροσυσσώματωση δοκιμίων που μορφοποιήθηκαν σε υψηλότερες πιέσεις (400 MPa) οδήγησε σε πιο πυκνές δομές, αλλά όπως προαναφέρθηκε σε έντονη ρωγμάτωση που οφειλόταν στην ίδια τη μορφοποίηση. Θα επιχειρηθεί για αυτό το σκοπό η ανάμειξη των κόνεων με κατάλληλους συνδέτες πριν την μορφοποίηση ώστε να βελτιωθούν οι ρεολογικές ιδιότητες και να επιτευχθεί καλύτερο αποτέλεσμα.

Εκτός της μορφοποίησης θα πρέπει να δημιουργηθεί ένας κατάλληλος τρόπος σύνθεσης σταθεροποιημένης νανο-ζirkονίας, ώστε να καταστεί δυνατό η ζirkονία να παρεμβάλλεται στα όρια των κόκκων νανο-αλούμινας. Κατ' αυτό τον τρόπο θα περιορίζεται η αύξηση του μεγέθους των κόκκων της νανο-αλούμινας κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης.

Τέλος, εκτός από τη βελτιστοποίηση της μορφοποίησης και της σύνθεσης της ζirkονίας θα μελετηθούν και άλλοι αποτελεσματικότεροι τρόποι πυροσυσσωμάτωσης (υπό θερμή συμπίεση –μονοαξονική ή ισοστατική-, πυροσυσσωμάτωση δύο σταδίων και spark plasma sintering).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Brus, L. Electronic wave-functions in semiconductor clusters. Experiment and theory. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 2555–2560
2. Pedro Henrique Cury Camargo, Kestur Gundappa Satyanarayana, Fernando Wypych *Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities*
3. Schmidt D, Shah D, Giannelis EP, Alternative perspectives on “quasi-crystallinity”: non-uniformity and nanocomposites. *Materials Letters.* 1986; 4(8-9):323-328.
4. Gleiter H, New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Solid State & Materials Science.* 2002; 6(3):205-212.
5. Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives. *Nanostructured Materials.* 1992; 1(1):1-19.
6. Gregor Schinkel a, Immo Garrnb, Benjamin Franka, Ulrich Gernertc, Helmut Schubert d, Reinhard Schomδcker a, Fabrication of alumina ceramics from powders made by sol–gel type hydrolysis in microemulsions, *Materials Chemistry and Physics* Volume 111, Issues 2–3, 15 October 2008, Pages 570–577
7. C. Crabb, C. Armesto, T. Kamiya, *Chem. Eng. (New York)* 106 (1999) 37
8. R.A. Andrievski, A.M. Glezer, *Scripta Mater.* 44 (2001) 1621
9. R.A. Andrievski, A.M. Glezer, *Phys. Met. Metallogr.* 88 (1999) 45
10. H. Gleiter, *Phys Bl* 47 (1991) 753 (in German)
11. C.C. Koch, *Nanostruct. Mater.* 2 (1993) 109.
12. M.-P. Pileni, *Adv. Colloid Interf.* 46 (1993) 139.
13. M.-P. Pileni, *Langmuir* 13 (1997) 3266.

14. A. Lopez-Trosell, R. Schomdcker, Mater. Res. Bull. 41 (2006) 333
15. W. Sager, H.-F. Eicke, W. Sun, Colloid Surf. A 79 (1993) 199.
16. M. Visca, E. Matijević, J. Colloid Interf. Sci. 68 (1979) 308.
17. Sarita Kangoa, Susheel Kaliab, Annamaria Cellib, James Njugunad, Youssef Habibie, Rajesh Kumara, Progress in Polymer Science Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review (2003)
18. Chen HM, Liu RS. Architecture of metallic nanostructures: synthesis strategy and specific applications. Journal of Physical Chemistry C 2011;115:3513–27.
19. Paul Bowen a, Claude Carry b, From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides, Powder Technology 128 (2002) 248– 255
20. http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/B1_Keramika_1.pdf
21. <http://accuratus.com/alumox.html>
22. <http://www.lrsm.upenn.edu/~frenchrh/download/9802alokk.pdf>
(Optical Properties of Aluminum Oxide: Determined from Vacuum Ultraviolet and Electron Energy-Loss Spectroscopies Roger H. French, Harald Mullejans, and David J. Jones)
23. Guido Busca The surface of transitional aluminas: A critical review Catalysis Today 226 (2014) 2–13
24. I. Levin and D. Brandon, J. Am. Ceram. Soc. 81, 1995 (1998)
25. W.H. Gitzen, Alumina as a ceramic material (The American Ceramic Society, Westerville, 1970), p. 17
26. R.-S- Zhou and R.L. Snyder, Acta. Cryst. B 47, 617 (1991)
27. Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, and N.A. Koryabkina, Catal.

- Today 47, 51 (1999)
- 28.J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perotta, and A. Navrotsky, *Science* 277, 788 (1997)
- 29.S.-D. Mo, Y.-N. Xu, and W.-Y. Ching, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 1193 (1997)
- 30.Σημειώσεις Προηγμένα Κεραμικά , Α. Τσετσέκου Αθήνα 2009
- 31.Vagkopoulou T, Koutayas SO, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. *Eur J Esthet Dent.* 2009 Summer; 4(2):130-51. Review
- 32.Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial.Review. *Biomaterials* 1999; 20:1 -25
- 33.Subbarao EC. Zirconia-an overview. In: Heuer AH, Hobbs LW, editors. *Advances in ceramics, vol. 3. Science and Technology of Zirconia.* Amsterdam: Elsevier, 1981:1-24
- 34.Garvie RC, Nicholson PS. Structure and thermodynamical properties of partially-stabilized Zirconia in the CaO-ZrO₂ system. *J Am Ceram Soc* 1972;55:152-7
- 35.L.L. Hench Bioceramics – from concept to clinic *J. Am. Ceram. Soc.*, 4 (1991), pp. 1487–1510.
- 36.O.L. Ighodaro, O.I. Okoli Fracture toughness enhancement for alumina systems: a review *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 5 (2008), pp. 313–323.
- 37.N. Claussen Fracture toughness of Al₂O₃ with an unstabilized ZrO₂ dispersed phase *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 (1976), pp. 49–51.
- 38.J. Wang, R. Stevens Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics *J. Mater. Sci.*, 24 (1989), pp. 3421–3440.
- 39.W.H. Tuan, R.Z. Chen, T.C. Wang, C.H. Cheng, P.S. Kuo Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites *J. Eur. Ceram.*

- Soc., 22 (2002), pp. 2827–2833
- 40.D. Casellas, M.M. Nagl, L. Llanes, M. Anglada Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects J. Mater. Proc. Technol., 143 (2003), pp. 148– 52.
- 41.X.W. Huang, S.W. Wang, X.X. Huang Microstructure and mechanical properties of ZTA fabricated by liquid phase sintering Int. Ceram., 29 (2003), pp. 765–769
- 42.A. Nevarez-Rascon, A. Aguilar-Elguezabal, E. Orrantia, M.H. Bocanegra-Bernal On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the Al₂O₃ and ZrO₂ content Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 27 (2009), pp. 962–970.
- 43.A. Rafferty, A.M. Alsebaie, A.G. Olabi, T. Prescott Properties of zirconia-toughened-alumina prepared via powder processing and colloidal processing routes J. Colloid Interface Sci., 329 (2009), pp. 310–315.
- 44.C. He, Y.S. Wang, J.S. Wallace, S.M. Hsu Effect of microstructure on the wear transition of zirconia-toughened alumina Wear, 162–164 (1993), pp. 314–321.
- 45.B. Kerkwijk, A.J.A. Winnubst, H. Verweij, E.J. Mulder, H.S.C. Metselaar, D.J. Schipper Tribological properties of nanoscale alumina–zirconia composites Wear, 225–229 (1999), pp. 1293–1302
- 46.J.F. Bartolome, C. Pecharroman, J.S. Moya, A. Martin, J.Y. Pastor, J. Llorca Percolative mechanism of sliding wear in alumina/zirconia composites J. Eur. Ceram. Soc., 26 (2006), pp. 2619–2625
- 47.B. Kerkwijk, L. Winnubst, E.J. Mulder, H. Verweij Processing of

- homogeneous zirconia-toughened alumina ceramics with high dry-sliding wear resistance J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999), pp. 2087–2093.
- 48.H. Kamiya, M. Sakakibara, Y. Sakuri, G. Jimbo, S. Wada Erosion wear properties of tetragonal ZrO₂–Y₂O₃-toughened Al₂O₃ composites J. Am. Ceram. Soc., 77 (1994), pp. 666–672
- 49.A.K. Dey, K. Biswas Dry sliding wear of zirconia-toughened alumina with different metal oxide additives Ceram. Int., 35 (2009), pp. 997–1002.
- 50.Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? Nature 1975;258:703-4
- 51.Garvie RC, Nicholson PS. Phase analysis in zirconia systems. J Am Ceram Soc 1972;55:303-5
- 52.Molyneux, P., “Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior”, Vol.II, CRC Press, Florida (1984).
- 53.Finch, C.A., “Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers”, Plenum Press, New York and London (1985).
- 54.Bekturov, E.A., Bakauova, Z. K., “Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution”, Huethig and Wepf (1986).
- 55.Rivas, B.L., Pereira, E., Cid, R., Geckeler K.E., “Polyelectrolyte-assisted removal of metal ions with ultrafiltration”, J. Appl. Polym. Sci. 95 1091 - 1099 (2005).
- 56.Rivas, B.L., Pereira, E., Moreno-Villoslada, I., “Water-soluble polymer-metal interactions”, Prog. Polym. Sci. 28 173 - 208 (2003).
- 57.Kobayashi, S., Hiroishi, K., Tokunoh, M., Saegusai, T., “Chelating Properties of Linear and Branched Poly(ethylenimines)”, Macromolecules, 20 1496-1500 (1987).

58. Gao, B., An, F., Liu, K., “Studies on chelating adsorption properties of novel composite material polyethyleneimine/silica gel for heavy-metal ions”, *Applied Surface Science* 253 1946–1952 (2006).
59. Geckeler K. E, Volchek K., “Removal of hazardous substances from water using ultrafiltration in conjunction with soluble polymers”, *Environ Sci Technol* 30 725–734 (1996).
60. C. Br'échignac, P. Houdy, M. Lahmani, *Nanomaterials and Nanochemistry*, 2006 Editions Belin, France, p. 551
61. Λυκουργιώτη, Α.Σ., “Παρασκευή Στηριζόμενων Καταλυτών”, Πανεπιστήμιο Πατρών (2001).
62. Hermans, L.A.M., and Geus, J.W, “Preparation of Catalysts II” (Eds: Poncelet, G., Grange, P., and Jacobs, P.A.) Elsevier, Amsterdam, 311 (1979).
63. Λυκουργιώτη, Α.Σ., “Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής”, Τόμος 1, Εκδόσεις Α. Σταμούλη (1987).
64. Geus, J.W, “Preparation of Catalysts III” (Eds: Poncelet, G., Grange, P., and Jacobs, P.A.) Elsevier, Amsterdam, 1 (1983).
65. <http://www2.ucy.ac.cy/~chpgsc/meletes/Particle%20Size%20Effect.pdf>
66. G.R. Karagedov and N.Z. Lyakhov preparation and sintering of nanosized α -Al₂O₃ powder, *NanoStructured Materials*, Vol. 11, No. 5, pp. 559–572, 1999
67. Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών, Ά Τετράμηνο ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών
68. Σημειώσεις στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία και Μικροανάλυση, Φούρλαρης
69. <http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2>

70. www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc
71. http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
72. Αγγελική Λεκάτου, Μετασχηματισμοί φάσεων στα κράματα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Μηχανικό Επιστήμης Υλικών, Ιωάννινα 2005
73. Μαρία Αντωνίου, Πτυχιακή εργασία, «UV/Vis ΚΑΙ FTIR ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΙΜΟΣΦΑΙΡΙΝΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΑΣΗΣ ΤΗΣ ΛΙΓΝΙΝΗΣ» Λεμεσός 2013.
74. <http://www.me.nchu.edu.tw/~CIM/courses/Manufacturing%20Processes/Ch16-PowderMet-Wiley.pdf>
75. Journal of Alloys and Compounds 494 (2010) 175–189
76. J. Mater. Sci. Technol., 2010, 26(4), 344-350
77. Debasish Sarkar, Deepak Mohapatra, Sambarta Ray, Santanu Bhattacharyya, Sukumar Adak, Niren Mitra, Synthesis and characterization of sol–gel derived ZrO₂ doped Al₂O₃ nanopowder, Ceramics International 33 (2007) 1275–1282
78. S. Damyanova, P. Grange, and B. Delmon, Surface Characterization of Zirconia-Coated Alumina and Silica Carriers, JOURNAL OF CATALYSIS 168, 421–430 (1997)
79. J. Chandradass, M. Balasubramanian, Sol–gel processing of alumina–zirconia minispheres, Ceramics International 31 (2005) 743–748
80. Elaheh K. Goharshadi, Mahboobeh Hadadian, Effect of calcination temperature on structural, vibrational, optical, and rheological properties of zirconia nanoparticles, Ceramics International 38 (2012) 1771–1777

