

Ανάπτυξη νανοκεραμικών Ζιρκονίας μέσω αιωρημάτων



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ – ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Ανάπτυξη νανοκεραμικών Ζιρκονίας μέσω Αιωρημάτων

Διπλωματική εργασία

Νικόλαος Ι. Θεοδώρου

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Τσετσέκου Αθηνά

Αθήνα, Ελλάδα

Φεβρουάριος 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ – ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Ανάπτυξη νανοκεραμικών Ζιρκονίας μέσω Αιωρημάτων

Διπλωματική εργασία

Νικόλαος Ι. Θεοδώρου

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Τσετσέκου Αθηνά

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις ηη/μμ/εεεε

Τσετσέκου Α, Καθηγήτρια ΕΜΠ(υπογραφή)

Πάνιας Δ, Καθηγητής ΕΜΠ(υπογραφή)

Χαλικιά Η, Καθηγήτρια ΕΜΠ(υπογραφή)

Αθήνα, Ελλάδα

Φεβρουάριος 2022

Copyright © **Θεόδωρου Ι. Νικόλαος**, 2022

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π, κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβριος 2020 – Φεβρουάριος 2022. Πραγματεύεται την παρασκευή και την μελέτη δοκιμών σταθεροποιημένης Ζιρκονίας με Ύττρια με την μέθοδο της καταβύθισης και την σύγκριση αυτών ανάλογα με την μέθοδο μορφοποίησης και τον θερμικό κύκλο πυροσυσσωμάτωσης που επιλέχθηκε.

Ολοκληρώνοντας τις προπτυχιακές μου σπουδές δεν θα μπορούσα να μην αναφερθώ και να ευχαριστήσω όλους αυτούς που στάθηκαν δίπλα μου κατά την εκτέλεση της εργασίας αυτής. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου κα. Αθηνά Τσετσέκου για την ανάθεση της εργασίας και την βοήθεια που μου προσέφερε.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την διδάκτορα Ιωάννα Κίτσου για την εκπαίδευση και βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, για τις πολύτιμες πληροφορίες και γνώσεις που μου παρείχε για θέματα του θεωρητικού υποβάθρου που απαιτούσε η συγκεκριμένη εργασία, καθώς επίσης και για τις συμβουλές τις. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τόσο την προαναφερθείσα, όσο και την κα. Αθηνά Τσετσέκου που κατά την διάρκεια των πρωτόγνωρων συνθηκών που επέβαλε η πανδημία ήταν δίπλα μου καθ' όλη την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου που είναι πάντα στο πλάι μου, με στηρίζουν και με ωθούν να παίρνω τις καλύτερες αποφάσεις.

Περίληψη

Τα κεραμικά υλικά αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας του ανθρώπου για περισσότερα από 26.000 χρόνια, με τα πρώτα χαρακτηριστικά παραδείγματα να εμφανίζονται σε μέρη της νότιας και κεντρικής Ευρώπης και να αποτελούν τις μακροβιότερες κατασκευές στον κόσμο. Από τα πρώιμα χρόνια της εμφάνισης των κεραμικών υλικών μέχρι και πριν από μερικές δεκαετίες το σύνολο της παραγωγής τους αποτελούταν αποκλειστικά από παραδοσιακά κεραμικά όπως προϊόντα πορσελάνης, αγγειοπλαστικής, δομικά προϊόντα αργίλου αλλά και τα πυρίμαχα. Τα τελευταία χρόνια η ραγδαία αύξηση της τεχνολογίας είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία μίας καινούργιας κατηγορίας αυτής των προηγμένων κεραμικών. Ένα από τα κεραμικά που αναπτύχθηκε τα τελευταία χρόνια αποτελεί η Ζιρκονία (ZrO_2) που εντοπίζεται στη κατηγορία των οξειδίων και η οποία στην τετραγωνική της μορφή χαρακτηρίζεται από αυξημένη δυσθραυστότητα και κατά συνέπεια πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες σε συνδυασμό μεγάλη σκληρότητα και εξαιρετική βιοσυμβατότητα. Ως αποτέλεσμα αυτών, στον χώρο της βιοϊατρικής βρίσκει πολλές εφαρμογές σε εμφυτεύματα και προσθετικές κατασκευές.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάπτυξη νανοκεραμικού τετραγωνικής Ζιρκονίας σταθεροποιημένης με Υττρία. Η παραγωγική διαδικασία περιλάμβανε την σύνθεση της σύνθετης νανοκόνεως (σε μοριακή αναλογία 97% Ζιρκονία και 3% Υττρία) με την μέθοδο της συγκαταβύθισης από πρόδρομα άλατα ακολουθούμενη από υγρή ένσφαιρη λειοτρίβηση για την μείωση των συσσωματωμάτων. Η δομή και οι κρυσταλλικές φάσεις της παραχθείσας σκόνης μελετήθηκαν με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM). Έπειτα ακολούθησε μορφοποίηση της κόνεως με υγρή χύτευση (Slip Casting) από αιωρήματα που περιείχαν την σκόνη σταθεροποιημένης Ζιρκονίας σε περιεκτικότητες 25%, 35% και 45% κατά βάρος και με μονοαξονική συμπίεση (Uniaxial Compression) στα 300MPa και 450MPa. Τέλος έγινε πυροσυσσωμάτωση των δοκιμίων με δύο διαφορετικούς θερμικούς κύκλους. Η μορφολογία των δοκιμίων μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και κατά τον τρόπο αυτόν μελετήθηκαν και ορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες παραγωγής ως προς τις παραπάνω διεργασίες.

Abstract

Ceramic materials have been an integral part of everyday life for more than 26.000 years, with the first typical examples appearing in parts of southern and central Europe and being the longest-lived structures in the world. From the early years of the appearance of ceramic materials, until a few decades ago, their entire production consisted exclusively of traditional ceramics such as porcelain products, pottery, clay construction products and refractories. In recent years the rapid growth of technology has resulted in the creation of a new class, this of advanced ceramics. One of the ceramics developed in recent years is Zirconia (ZrO_2) which is an oxide and which in its tetragonal form is characterized by increased toughness and thus good mechanical properties which are combined with high hardness and excellent biocompatibility. As a result, it finds many applications in the field of biomedicine mainly in implants and prostheses.

The aim of this dissertation was the development of tetragonal Yttria stabilized Zirconia nanoceramic. The production process involved the nanopowder synthesis by coprecipitation from precursor salts followed by wet ball milling to reduce the agglomeration. The structure and the crystal phases of the as-synthesized powder were studied by X-ray diffraction (XRD) and the Transmission Electron Microscope (TEM). This was followed by slip casting using slurries with 25%, 35% and 45% by weight of Zirconia powder and Uniaxial Compression at 300MPa and 450MPa. Finally, the test pieces were sintered with two different thermal cycles. The morphology of the specimens was studied by scanning electron microscopy (SEM) and in this way the optimal production conditions for the above processes were studied and defined.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	V
Περίληψη.....	VI
Abstract	VII
Κατάλογος Διαγραμμάτων	XI
Κατάλογος Εικόνων.....	XI
Κατάλογος Πινάκων	XIII
1. Θεωρητικό Μέρος	1
1.1. Κεραμικά	1
1.1.1. Εισαγωγή.....	1
1.1.2. Ιστορική αναδρομή.....	1
1.1.3. Διάκριση Κεραμικών.....	2
1.1.4. Νανοκεραμικά	3
1.2. Ζιρκόνιο	3
1.2.1. Εισαγωγή.....	3
1.2.2. Εφαρμογές	4
1.2.3. Μικροδομή	5
1.2.4. Πηγές Ζιρκονίου.....	5
1.2.5. Παραγωγή και αποθέματα	6
1.3. Ζιρκονία ZrO_2	7
1.3.1. Εισαγωγή και εφαρμογές	7
1.3.2. Παρασκευή Ζιρκονίας.....	9
1.3.3. Μικροδομή	10
1.3.4. Σταθεροποιημένη Ζιρκονία με Υττρία (Y-TZP).....	13
1.4. Σύνθεση κεραμικών κόνεων με την μέθοδο της καταβύθισης (precipitation).....	14
1.4.1. Εισαγωγή.....	14
1.4.2. Διαδικασία μεθόδου.....	15
1.5. Μέθοδοι Μορφοποίησης Κεραμικών.....	16

1.5.1.	Εισαγωγή.....	16
1.5.2.	Ξηρές μέθοδοι μορφοποίησης.....	17
1.5.2.1.	Μονοαξονική συμπίεση	17
1.5.3.	Υγρές Μέθοδοι Μορφοποίησης.....	19
1.5.3.1.	Μέθοδος υγρής χύτευσης κεραμικών υλικών (Slip Casting)	19
1.5.4.	Μηχανισμοί σταθεροποίησης	22
1.5.4.1.	Διασπορείς (dispersants):.....	22
1.5.4.2.	Συνδέτες (binders):.....	22
1.5.4.3.	Λιπαντικά (lubricants):	22
1.5.4.4.	Πλαστικοποιητές (plasticizers):.....	22
1.6.	Πυροσυσσωμάτωση.....	23
1.6.1.	Εισαγωγή.....	23
1.6.2.	Διαδικασία Πυροσυσσωμάτωσης	24
1.6.3.	Μηχανισμοί Πυροσυσσωμάτωσης.....	25
1.7.	Τεχνικές Χαρακτηρισμού	27
1.7.1.	Περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD)	27
1.7.1.1.	Εισαγωγή	27
1.7.1.2.	Νόμος του Bragg.....	28
1.7.2.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy ή SEM)	29
1.7.2.1.	Εισαγωγή	29
1.7.2.2.	Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)	30
1.7.2.3.	Εκπεμπόμενη Ακτινοβολία	31
1.7.2.3.1.	Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.....	31
1.7.2.3.2.	Δευτερογενή ηλεκτρόνια.....	31
1.7.2.3.3.	Ακτίνες Χ	32
1.7.3.	Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (Transmission Electron Microscope ή αλλιώς TEM)	32
2.	Πειραματικό Μέρος	35
2.1.	Παραγωγή σταθεροποιημένης κόνεως Ζιρκονίας-Υττρίας	35

2.1.1.	Διαδικασία Παραγωγής σταθεροποιημένης κόνεως Ζιρκονίας-Υττρίας με καταβύθιση.....	35
2.1.2.	Μελέτη της δομής της κόνεως με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (TEM)	41
2.1.3.	Μελέτη της δομής της κόνεως με χρήση Περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD)	43
2.2.	Παραγωγή Δισκίων σταθεροποιημένης κόνεως Ζιρκονίας-Υττρίας με την μέθοδο της υγρής χύτευσης (Slip Casting).....	43
2.2.1.	Υγρή Ένσφαιρη Λειοτρίβηση (Wet Ball milling) δοκιμίων που μορφοποιήθηκαν με υγρή χύτευση	46
2.2.2.	Μέθοδος υγρής χύτευσης (slip casting)	47
2.3.	Παραγωγή Δισκίων σταθεροποιημένης κόνεως Ζιρκονίας-Υττρίας με την μέθοδο της Μονοαξονικής συμπίεσης (Uniaxial Compression)	49
2.3.1.	Υγρή Ένσφαιρη Λειοτρίβηση (Wet Ball milling) και Λυοφιλίωση δοκιμίων που μορφοποιήθηκαν με μονοαξονική συμπίεση.....	49
2.4.	Πυροσυσσωμάτωση Δισκίων σταθεροποιημένης κόνεως Ζιρκονίας-Υττρίας.....	51
2.4.1.	Πρώτος Κύκλος Πυροσυσσωμάτωσης.....	52
2.4.2.	Δεύτερος Κύκλος Πυροσυσσωμάτωσης.....	53
2.4.3.	Αποτελέσματα Πυροσυσσωμάτωσης.....	54
2.5.	Επιχρύσωση δοκιμίων.....	57
2.6.	Αποτελέσματα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)	57
2.6.1.	Πρώτος κύκλος πυροσυσσωμάτωσης (1300 °C)	57
2.6.2.	Δεύτερος κύκλος πυροσυσσωμάτωσης (1200 °C)	63
2.7.	Συμπεράσματα.....	69
3.	Βιβλιογραφία.....	71

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1—1: Η Παγκόσμια ετήσια παραγωγή Ζιρκονίου USGS έναντι BGS ανά τα χρόνια [14].	7
Διάγραμμα 1—2: Διάγραμμα φάσεων Ζιρκονίας-Υττρίου [3].	14
Διάγραμμα 2—1: Διάγραμμα θερμικού κύκλου έψησης σταθεροποιημένης κόνεως Ζιρκονίας-Υττρίου.	40
Διάγραμμα 2—2: Διάγραμμα XRD δείγματος σκόνης Ζιρκονίας.	43
Διάγραμμα 2—3: Διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου 1 ^{ου} θερμικού κύκλου πυροσυσσωμάτωσης.	52
Διάγραμμα 2—4: Διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου 2 ^{ου} θερμικού κύκλου πυροσυσσωμάτωσης.	53

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1—1: Φάσεις της Ζιρκονίας [26].	11
Εικόνα 1—2: Θερμοκρασίες μετασχηματισμού Ζιρκονίας [20].	11
Εικόνα 1—3: Μετασχηματισμός μετασταθούς τετραγωνικής φάσης σε μονοκλινή σε ρωγμάτωση στο πλέγμα της Ζιρκονίας [29].	12
Εικόνα 1—4: Τυπική πρέσα κονιομεταλλουργίας [38].	18
Εικόνα 1—5: Τυπική διαδικασία υγρής χύτευσης [32].	20
Εικόνα 1—6: Οι 4 "πυλώνες" της επιστήμης των υλικών [42].	23
Εικόνα 1—7: Θεωρητικό μοντέλο σφαιροποίησης πόρων [43].	25
Εικόνα 1—8: Μεταβολή πορώδους κατά την πυροσυσσωμάτωση [https://www.industrialheating.com/articles/94932-sintering-and-additive-manufacturing].	26
Εικόνα 1—9: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων Χ [46].	27
Εικόνα 1—10: Περίθλαση ακτίνων Χ από διαδοχικά κρυσταλλικά επίπεδα [47].	28
Εικόνα 1—11: Λειτουργία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [50].	30
Εικόνα 1—12: Απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων [50].	31
Εικόνα 1—13: Απεικόνιση δευτερογενών ηλεκτρονίων [50].	32
Εικόνα 1—14: Λειτουργία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης [55].	33
Εικόνα 2—1 (A-B): Ακριβείς μετρήσεις των πρόδρομων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν: A) $(NO_3)_3 \cdot H_2O$ B) $N_2O_7Zr \cdot xH_2O$.	36
Εικόνα 2—2: Τα Πρόδρομα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν και ο διαλύτης : A) $Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$ B) $N_2O_7Zr \cdot xH_2O$ Γ) H_2O .	37
Εικόνα 2—3: Τελικό στάδιο (pH=10) Διαδικασίας καταβύθισης.	38
Εικόνα 2—4: Η φυγόκεντρος κατά την διάρκεια της διαδικασίας.	39

Εικόνα 2—5: Διαχωρισμός νερού-αμμωνίας από το κεραμικό μετά την παραμονή του σωληνάριου στη φυγόκεντρο.....	40
Εικόνα 2—6 (A-B): Δοκίμιο Ζιρκονίας μετά την διαδικασία της ξήρανσης (Εικόνα A-αριστερά) και μετά της διαδικασία της έψησης (Εικόνα B-δεξιά).....	41
Εικόνα 2—7: Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED.....	42
Εικόνα 2—8 (A-B): Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM.....	42
Εικόνα 2—9: Κεραμικά σκεύη και σπάτουλες που χρησιμοποιήθηκαν κατά το ζύγισμα.....	46
Εικόνα 2—10: Το δοκίμιο στο σωληνάριο φυγόκεντρου τύπου Falcon μαζί με τις μπίλιες Ζιρκονίας μετά την διαδικασία του Ball Milling.....	47
Εικόνα 2—11: Το καλούπι που χρησιμοποιήθηκε μαζί με το αιώρημα της περίπτωσης 2 (35% κατά βάρος σκόνης Ζιρκονίας).....	48
Εικόνα 2—12: Η Ρητίνη (φαινόλη-φορμαλδεΐδη) που χρησιμοποιήθηκε.....	50
Εικόνα 2—13: Δοκίμια σειράς 1, 2 και 3 (από αριστερά προς τα δεξιά) μετά από έκθεση στον 1 ^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης (1300 °C).....	55
Εικόνα 2—14: Δοκίμια σειράς 1, 2 και 3 (από αριστερά προς τα δεξιά) μετά από έκθεση στον 2 ^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης (1200 °C).....	56
Εικόνα 2—15 (A-B): Δοκίμια σειράς 4, 5 (από αριστερά προς τα δεξιά) μετά από έψηση στον 2 ^ο (1200 °C) και 1 ^ο (1300 °C) κύκλο πυροσυσσωμάτωσης.....	56
Εικόνα 2—16: Τα δοκίμια που ελήφθησαν απο την μέθοδο της επιχρύσωσης.....	57
Εικόνα 2—17(A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 1, υγρής χύτευσης 25 w/v, μεγέθυνση: A) x4000 B) x10000.....	58
Εικόνα 2—18 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 2, υγρής χύτευσης 35 w/v, μεγέθυνση: A) x5000 B) x10000.....	59
Εικόνα 2—19 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 3, υγρής χύτευσης 45 w/v, μεγέθυνση: A) x3000 B) x10000.....	60
Εικόνα 2—20 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 4, μονοαξονικής συμπίεσης, 300 MPa, μεγέθυνση: A) x3000 B) x10000.....	61
Εικόνα 2—21 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 5, μονοαξονικής συμπίεσης, 450 MPa, μεγέθυνση: A) x5000 B) x10000.....	62
Εικόνα 2—22 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 1, υγρής χύτευσης 25 w/v, μεγέθυνση: A) x1500 B) x5000.....	63
Εικόνα 2—23 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 2, υγρής χύτευσης 35 w/v, μεγέθυνση: A) x3000 B) x7000.....	64
Εικόνα 2—24 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 3, υγρής χύτευσης 45 w/v, μεγέθυνση: A) x5000 B) x7000.....	65
Εικόνα 2—25 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 4, μονοαξονικής συμπίεσης, 300 MPa, μεγέθυνση: A) x5000 B) x10000.....	66

Εικόνα 2—26 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 5, μονοαξονικής συμπίεσης, 450 MPa, μεγέθυνση: A) x5000 B) x10000.	67
Εικόνα 2—27 (A-B): Αποτελέσματα ανάλυσης EDS για συγκεκριμένη περιοχή των δοκιμών 1 ^{ης} (Εικόνα A) και 3 ^{ης} Σειράς (Εικόνα B) Μετά από πυροσυσσωμάτωση με τον 1 ^ο Θερμικό κύκλο..	68

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1—1: Γενικά χαρακτηριστικά του Ζιρκονίου (Zr), [9].....	4
Πίνακας 1—2: Μηχανικές ιδιότητες εμπορικά διαθέσιμων κεραμικών Ζιρκονίας (Heimann 2010).	8
Πίνακας 2—1: Σύσταση κόνεως Ζιρκονίας.	35
Πίνακας 2—2: Σύσταση αιωρημάτων Ζιρκονίας.	44
Πίνακας 2—3: Απεικόνιση χαρακτηριστικών των δοκιμών που μορφοποιήθηκαν με την μέθοδο της υγρής χύτευσης.	49
Πίνακας 2—4: Σύνθεση κόνεων και τάσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης.	50
Πίνακας 2—5: Απεικόνιση χαρακτηριστικών των δοκιμών που μορφοποιήθηκαν με την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης.	51
Πίνακας 2—6: Πίνακας θερμοκρασίας-χρόνου 1 ^{ου} θερμικού κύκλου πυροσυσσωμάτωσης. ...	52
Πίνακας 2—7: Πίνακας θερμοκρασίας-χρόνου 2 ^{ου} θερμικού κύκλου πυροσυσσωμάτωσης. ...	53
Πίνακας 2—8: Απεικόνιση χαρακτηριστικών των δοκιμών μετά από έκθεση στον 1 ^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης (1300 °C).	54
Πίνακας 2—9: Απεικόνιση χαρακτηριστικών των δοκιμών μετά από έκθεση στον 2 ^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης (1200 °C).	54

1. Θεωρητικό Μέρος

1.1. Κεραμικά

1.1.1. Εισαγωγή

Ως κεραμικό υλικό ορίζεται οποιοδήποτε ανόργανο μη μεταλλικό υλικό που έχει κατασκευαστεί από τον άνθρωπο και έχει δηλαδή υποστεί κάποια θερμική κατεργασία. Η δομή των κεραμικών μπορεί να είναι είτε κρυσταλλική, είτε μη κρυσταλλική, ενώ συχνό είναι το φαινόμενο να παρουσιάζουν δομή στην οποία μια κρυσταλλική φάση είναι διεσπαρμένη σε μια μη κρυσταλλική. Τα κεραμικά υλικά αποτελούν ένα κλάδο που έχει υποστεί ραγδαία ανάπτυξη στο πέρασμα των τελευταίων δεκαετιών. Κύριοι λόγοι που συνέβαλαν σε αυτή την ανάπτυξη είναι τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν, με τα σημαντικότερα να αποτελούν η αντοχή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, η αντοχή στη φθορά και την διάβρωση, οι καλές μηχανικές ιδιότητες, η υψηλή σκληρότητα και η σχετικά χαμηλή πυκνότητα. Όλα τα παραπάνω έχουν καταστήσει τα κεραμικά ως τα δομικά υλικά σε ιατρικές και βιοτεχνολογικές εφαρμογές για ικρίσματα, πληρωτικά υλικά και υλικά επικάλυψης, σε χαλυβουργίες για επένδυση κλιβάνων υψηλών θερμοκρασιών, στον κλάδο των ηλεκτρονικών, στην αυτοκινητοβιομηχανία και σε πολλές πτυχές της καθημερινότητας.

1.1.2. Ιστορική αναδρομή

Τα κεραμικά υλικά δεν αποτελούν σύγχρονη ανακάλυψη καθώς οι άνθρωποι τα χρησιμοποιούν από τα αρχαία χρόνια, με τα πρώτα στοιχεία να εμφανίζονται τουλάχιστον 20.000 χιλιάδες χρόνια πριν στην νοτιοανατολική Ασία, στην περιοχή της σημερινής Μογγολίας και της ανατολικής Ρωσίας [1]. Μάλιστα πολλοί συνδέουν τον όρο της Νεολιθικής εποχής με την έλευση της κεραμικής τεχνολογίας και όχι με την εξημέρωση των φυτών και των ζώων [2]. Τα κεραμικά που χρησιμοποιούνταν κατά την αρχαιότητα αποτελούσαν προϊόντα παραδοσιακών κεραμικών, (αντικείμενα μεγάλου όγκου) όπως είναι τα πήλινα σκεύη και η διακόσμηση μερικών από τα μακροβιότερα κτίσματα του κόσμου (π.χ Παρθενώνας, Μεγάλο Σινικό τείχος, πυραμίδες τις Γκίζας κ.α.) τα οποία είχαν ως πρώτη ύλη την ψημένη Άργιλο. Από τους αρχαίους χρόνους μέχρι και την δεκαετία του '60 η παραγωγή ήταν μικρή καθώς οι εφαρμογές των παραδοσιακών κεραμικών ήταν πολύ περιορισμένες, κάτι το οποίο άλλαξε ριζικά με την εμφάνιση των προηγμένων κεραμικών, τα οποία ενέταξαν τα κεραμικά σε όλες τις πτυχές της καθημερινότητας του σύγχρονου ανθρώπου, αλλά και της βιομηχανίας και ως αποτέλεσμα

εκτίναξαν την βιομηχανία παρασκευής κεραμικών σε μία βιομηχανία αξίας 260 δισεκατομμυρίων δολαρίων (2020) [3], [4].

1.1.3. Διάκριση Κεραμικών

Η χημική σύνθεση και η μικροδομή των κεραμικών καθορίζεται από τις ιδιότητες που απαιτεί η εκάστοτε εφαρμογή τους. Κατ' αυτόν τον τρόπο τα κεραμικά υλικά ταξινομούνται στις εξής δύο κύριες ομάδες ανάλογα την εφαρμογή και την χρονική τους ανάπτυξη:

- Παραδοσιακά κεραμικά (traditional ceramics): Τα παραδοσιακά κεραμικά χαρακτηρίζονται έτσι γιατί οι μέθοδοι μορφοποίησής τους χρησιμοποιούνται εδώ και χιλιάδες χρόνια, παρ' όλα αυτά ο κλάδος των παραδοσιακών κεραμικών είναι ιδιαίτερα δυναμικός, καθώς χρησιμοποιούνται συνήθως υψηλής τεχνολογίας τεχνικές με στόχο την μεγάλη συνοχή και τεχνική απόδοση των προϊόντων σε συνδυασμό με το ελάχιστο δυνατό κόστος. Τα παραδοσιακά κεραμικά χρησιμοποιούν συνήθως ως πρώτη ύλη Άργιλο και Πυριτία (SiO_2) και χαρακτηρίζονται από πολλές κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις. Βρίσκουν εφαρμογή σε παραδοσιακούς τομείς, όπως είναι οι οικιακές χρήσεις (είδη υγιεινής, είδη εστίασεως, προϊόντα πορσελάνης και αγγειοπλαστικής) και ο κατασκευαστικός κλάδος (δομικά υλικά Αργίλου), με τον μεγαλύτερο μερίδιο παραγωγής να καταλαμβάνουν τα προϊόντα υαλουργίας ακολουθούμενα από τα προϊόντα αγγειοπλαστικής. Εκτός από τα παραπάνω, στην κατηγορία αυτή ανήκουν και τα Πυρίμαχα υλικά αν και πολλοί τα κατατάσσουν σε μία ξεχωριστή ανεξάρτητη κατηγορία μεταξύ των παραδοσιακών και των προηγμένων κεραμικών [3], [4].
- Τα προηγμένα κεραμικά (advanced ceramics): Τα προηγμένα κεραμικά ονομάζονται έτσι γιατί πρωτοεμφανίστηκαν πριν από περίπου 50 χρόνια και προορίζονται συνήθως σε εξειδικευμένες εφαρμογές που απαιτούν ειδικές προδιαγραφές και δημιουργήθηκαν με την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών. Αυτά έχουν ως αποτέλεσμα να παράγονται συνήθως σε μικρές ποσότητες και σε αρκετά υψηλές τιμές. Τα υλικά αυτά αποτελούν κυρίως Οξειδία, Βορίδια, Νιτρίδια και Καρβίδια που συνδυάζουν εξαιρετικές ιδιότητες όπως αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς, μεγάλη σκληρότητα, καλές θερμομηχανικές ιδιότητες και εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση και την οξείδωση. Τα προηγμένα κεραμικά κατατάσσονται σε τέσσερις επιμέρους κατηγορίες: τα προηγμένα δομικά κεραμικά, τα ηλεκτρονικά κεραμικά, τις κεραμικές επικαλύψεις και τα σύνθετα υλικά. Μερικές από τις πιο συνηθισμένες εφαρμογές των προηγμένων κεραμικών αποτελούν τα πιεζοηλεκτρικά κεραμικά, τα κεραμικά για laser, κεραμικά για Μνήμες Δυναμικής Τυχαίας Προσπέλασης (Dynamic Random Access Memories/ DRAMs), κεραμικά για στροβιλοκινητήρες και κινητήρες ντίζελ, για κοπτικά εργαλεία (π.χ. κεραμικά αλουμίνας-πυριτίας) αλλά και σε προσθετικά μέλη λόγω της μεγάλης Βιοσυμβατότητας με τους ανθρώπινους ιστούς (Ζιρκονία) [3], [4].

1.1.4. Νανοκεραμικά

Τα Νανοκεραμικά ή κεραμικά Νανοςωματίδια ταξινομούνται γενικά ως ανόργανα, ανθεκτικά στη θερμότητα, μη μεταλλικά στερεά τόσο μεταλλικών όσο και μη μεταλλικών ενώσεων, τα οποία συντίθενται με διαδοχική θέρμανση και ψύξη [7], [8]. Η παρασκευή Νανοκεραμικών αποτελεί μια εξαιρετικά πρόσφατη ανακάλυψη (με εξαίρεση θραύσματα κεραμικής που έχουν βρεθεί στο Keeladi της Ινδίας, που χρονολογούνται από τον 6ο αιώνα π.Χ.) καθώς τα πρώτα κεραμικά Νανοςωματίδια παρασκευάστηκαν στις αρχές της δεκαετίας του '80 με την μέθοδο λύματος-πηκτής (sol-gel), η οποία περιλαμβάνει την διάλυση πρόδρομων οργανομεταλλικών αντιδραστηρίων σε οργανικούς διαλύτες (αλκοόλη) και την υδρόλυση του παραγόμενου διαλύματος παρουσία καταλύτη (οξύ ή βάση), σε ελεγχόμενη θερμοκρασία και pH. Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης και πολυμερισμού που λαμβάνουν χώρα οδηγούν σιγά-σιγά στην δημιουργία ενός μεγαλομορίου που εκτείνεται σε όλο το χώρο του αρχικού διαλύματος [8]. Τα Νανοκεραμικά εκτός από την μέθοδο του sol-gel παρασκευάζονται επίσης με πυροσυσσωμάτωση και με πυροσυσσωμάτωση μικροκυμάτων [6]. Μέχρι και σήμερα καμία μέθοδος δεν έχει αποδειχθεί κατάλληλη για την κλιμάκωση της παραγωγής των κεραμικών Νανοςωματιδίων. Το μικρό μέγεθος των νανοκόνων ενισχύει τις ιδιότητες του (εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλες μηχανικές αντοχές κ.α.), σε αντίθεση με υλικά μεγαλύτερης κλίμακας που παρουσιάζουν ατέλειες στη δομή τους οι οποίες συνήθως τα καθιστούν εύθραυστα. Ως εκ τούτου η χρήση νανοκόνων μπορεί να πετύχει καλύτερη μικροδομή, μεγαλύτερη συνεκτικότητα και μικρότερο πορώδες βελτιστοποιώντας τις ιδιότητες του τελικού κεραμικού αντικειμένου. Τα κεραμικά Νανοςωματίδια αποτελούνται κυρίως από καρβίδια, οξειδία, φωσφορικά και ανθρακικά άλατα μετάλλων και μεταλλοειδών όπως ασβέστιο, τιτάνιο, πυρίτιο κ.τ.λ. [6]. Η δομή των Νανοκεραμικών ποικίλλει και μπορούν να εμφανιστούν ως άμορφα, πολυκρυσταλλικά, πορώδη ή μη πορώδη υλικά. Χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιοϊατρική και Ιατρική επιστήμη ως εξαιρετικοί φορείς φαρμάκων, γονιδίων, πρωτεϊνών (λόγω του μεγέθους τους) αλλά και για την αποκατάσταση των οστών. Ακόμα χρησιμοποιούνται για κατάλυση και φωτοκατάλυση, φωτοαποικοδόμηση βαφών, παροχή και αποθήκευση ενέργειας, συστήματα μεταφορών, κατασκευές κ.α. [5].

1.2. Ζιρκόνιο

1.2.1. Εισαγωγή

Το Ζιρκόνιο (Zr) αποτελεί το βασικό στοιχείο της Ζιρκονίας και είναι ένα μεταβατικό μέταλλο που ανήκει στην Ομάδα 4 του περιοδικού πίνακα. Εμφανίζει ομοιότητες στις χημικές και φυσικές ιδιότητες με άλλα δύο στοιχεία της ομάδας, το Τιτάνιο (Ti) και το Χάφνιο (Hf). Το Ζιρκόνιο χαρακτηρίζεται κυρίως από την μεγάλη σκληρότητα, την σχετικά υψηλή πυκνότητα

(6,52 g/cm³), το ασημί του χρώμα και την υψηλή ανθεκτικότητά του στη διάβρωση, με τα βασικά χαρακτηριστικά του να αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 1) [9],[10].

Property	Zr
Atomic number (Z)	40
Number of naturally occurring isotopes	5
Atomic weight	91.22
Electronic ground state configuration	[Kr] 4d ² 5s ²
Density at 298K (kg m ⁻³)	6510
Melting temperature (K)	2128
Boiling temperature (K)	4650
Enthalpy of fusion (ΔH_f) kJ mol ⁻¹	18.8
Electronegativity	1.4
Metal radius (nm)	0.160
Thermal neutron absorption cross-section (barn)	0.185

Πίνακας 1—1: Γενικά χαρακτηριστικά του Ζιρκονίου (Zr), [9].

1.2.2. Εφαρμογές

Το Ζιρκόνιο χρησιμοποιείται από τα αρχαία χρόνια με τις εφαρμογές του να λαμβάνουν χώρα στην Αίγυπτο με την μορφή πολύτιμων λίθων σε κοσμήματα. Το ενδιαφέρον όμως για το Ζιρκόνιο και τα κράματά του αυξήθηκε με γοργούς ρυθμούς από τα τέλη της δεκαετίας του 1940 και ύστερα [9],[10]. Κύριος λόγος της αύξησης του ενδιαφέροντος αποτέλεσαν οι ιδιότητες του Ζιρκονίου (πολύ χαμηλή διατομή δέσμευσης θερμικού νετρονίου, καλές μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων του, υψηλή μηχανική αντοχή, υψηλή αντοχή στη χημική διάβρωση) οι οποίες το καθιστούν ιδανικό για χρήση στην ταχύτατα αναπτυσσόμενη βιομηχανία πυρηνικής ενέργειας όπου μέχρι και σήμερα το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής Ζιρκονίου/κραμάτων Ζιρκονίου (>90%) προορίζεται για πυρηνικούς αντιδραστήρες [9],[10],[14]. Εμφανίζεται όμως επίσης και στην οδοντιατρική επιστήμη για ενδογενή εμφυτεύματα από τις αρχές της δεκαετίας του 1990, στην βιομηχανία παρασκευής πυρίμαχων υλικών και στην βιομηχανία Γυαλιού ως απορροφητής ακτινών X [10],[16].

1.2.3. Μικροδομή

Το Ζιρκόνιο εμφανίζεται σε δύο φάσεις, την φάση α και την φάση β, γνωστές και ως α-Zr και β-Zr αντίστοιχα. Η α-Zr έχει κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικού συστήματος (hcp), η οποία σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 863°C μετασχηματίζεται στην β-Zr η οποία κρυσταλλώνεται στο κυβικό χωροκεντρομένο σύστημα (bcc) [11],[12]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η α φάση του Ζιρκονίου (α-Zr) χαρακτηρίζεται από πολύ περιορισμένη διαλυτότητα (λόγω του σχετικά μεγάλου μεγέθους του ατόμου Zr) χημικών στοιχείων πλην του Τιτανίου (Ti), του Σκάνδιου (Sc), του Χάφνιου (Hf) και του Οξυγόνου (O). Αντίθετα, η β φάση του Ζιρκονίου (β-Zr) αποτελεί πολύ καλύτερο διαλύτη, αλλά καθίσταται εξαιρετικά δύσκολο να μην μετασχηματιστεί σε α-Zr σε χαμηλές θερμοκρασίες (κοντά στην θερμοκρασία δωματίου). Για να μπορέσει να διατηρηθεί η β-Zr σε χαμηλές θερμοκρασίες απαιτείται προσθήκη σταθεροποιητών, οι οποίοι φαίνεται να είναι αρκετά ικανοποιητικοί όταν χρησιμοποιούνται στα παρακάτω δυαδικά συστήματα:

- Ζιρκόνιο (Zr) – Μολυβδαίνιο (Mo)
- Ζιρκόνιο (Zr) – Χρώμιο (Cr)
- Ζιρκόνιο (Zr) – Νιόβιο (Nb)
- Ζιρκόνιο (Zr) – Ουράνιο (U)
- Ζιρκόνιο (Zr) – Βανάδιο (V)
- Ζιρκόνιο (Zr) – Ρήνιο (Re)

Μερικά από τα πιο συνηθισμένα κράματα Ζιρκονίου εμπορικής σημασίας είναι τα Ζιρκοκράματα (Zircalloys), όπως για παράδειγμα το Zircaloy 2: Zr-1.5Sn-0.1Cr-0.1Fe-0.1Ni, Cr + Fe + Ni να μην υπερβαίνει το 0,38% κ.β και το Zircaloy 4: Zr-1.5Sn-0.15Cr- 0.15Fe, Cr + Fe να μην υπερβαίνει το 0.3% κ.β. Όλα αυτά τα κράματα είναι διφασικά, έχοντας ως μητρική φάση την α-Zr [12].

1.2.4. Πηγές Ζιρκονίου

Το Ζιρκόνιο αντλείται από δύο κύριες πηγές:

1. Το ορυκτό Ζιρκόν (ZrSiO₄)
2. Το ορυκτό Μπαντελεϊτή (ZrO₂)

Τόσο το Ζιρκόν, όσο και ο Μπαντελεϊτής, περιέχουν ραδιενεργά στοιχεία όπως είναι το Ουράνιο (U) και το Θόριο (Th). Ο Μπαντελεϊτής σε αντίθεση με το Ζιρκόν εμφανίζει ραδιενέργεια έξω από τα επιτρεπτά όρια ασφαλείας και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αποφεύγεται η χρήση του για πολλές εφαρμογές, με μία από αυτές να είναι συνήθως και η Ζιρκονία, καθώς τα ίχνη από ουράνιο και θόριο τα οποία αντικαθιστούν το Ζιρκόνιο λόγω

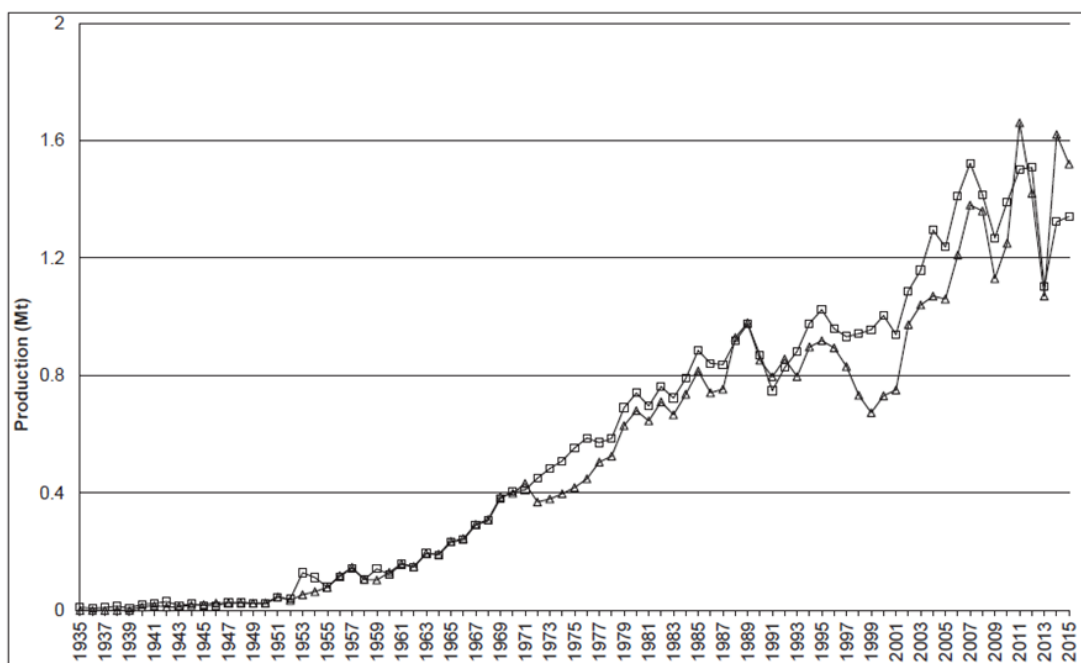
ίδιου σθένους στην κρυσταλλική κυψελίδα, είναι δυνατόν να παραμείνουν στο κατεργασμένο προϊόν καθιστώντας το ραδιενεργό. Το Ζιρκόν (zircon) αποτελεί σημαντική πηγή Ζιρκονίας (διοξείδιο του ζιρκονίου - ZrO_2), Ζιρκονίου (Zr) και Χάφνιου (Hf) [14],[4]. Το Ζιρκόν και ο Μπαντελεΐτης συναντώνται, σε λίγες περιπτώσεις, σε ορυχεία σκληρών πετρωμάτων (hard rock), όπως ο ορεινός όγκος Kondor στην βορειοδυτική Ρωσία [13]. Αντιθέτως, εμφανίζονται κυρίως σε δευτερογενείς εναποθέσεις σε θαλάσσια/παραθαλάσσια μέρη, σε αμμόλοφους (που συσσωρεύεται υλικό με την βοήθεια του ανέμου), καθώς και σε αλλουβιακές αποθέσεις. Στις περιπτώσεις των θαλάσσιων/παραθαλάσσιων συγκεντρώσεων αλλά και στους αμμόλοφους το Ζιρκόν εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις και υψηλή ποιότητα, λόγω της μείωσης της μάζας του μητρικού πλέγματος με έκπλυση και της δράσης των παράλιων κυμάτων και χερσαίων ανέμων που δρουν συνήθως ευεργετικά στη μηχανική συγκέντρωση των πολύτιμων βαρέων ορυκτών (VHM). Αντίθετα, οι αλλουβιακές αποθέσεις παρόλο που αποτελούν άλλη μία πηγή Ζιρκόν, χαρακτηρίζονται από μικρότερες και φτωχότερες συγκεντρώσεις, καθιστώντας τις μη εμπορικά βιώσιμες με εξαίρεση λίγα παραδείγματα, όπως αυτό τις Σιέρα Λεόνε [14].

1.2.5. Παραγωγή και αποθέματα

Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα Ζιρκονίου παγκοσμίως εμφανίζονται στην Αυστραλία, την Νότια Αφρική και την Ουκρανία, με την Αυστραλία να αποτελεί και τον μεγαλύτερο παραγωγό Ζιρκονίου παγκοσμίως [10]. Πιο συγκεκριμένα τα κοιτάσματα WIM150 (Αγίας Ελένης και Δούναβη - St Helens and Danube) στην νοτιοανατολική Αυστραλία έχουν αποθέματα βαρέων ορυκτών που υπολογίζονται σε περίπου 1,65 δισεκατομμύρια τόνους (Bt), που αντιπροσωπεύουν το 3,7% των εκτιμώμενων παγκόσμιων αποθεμάτων βαρέων ορυκτών, με το 20,7% να αποτελείται από Ζιρκόν [15].

Όσον αφορά την παγκόσμια παραγωγή Ζιρκονίου, η υπηρεσία γεωλογικής έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών (USGS) υπολόγισε ότι η παγκόσμια παραγωγή «συμπυκνωμένου ορυκτού Ζιρκονίου» για το 2015 ανήλθε στους 1,52 εκατομμύρια τόνους (Mt), με το 37% να προέρχεται από την Αυστραλία και το 25% από την Νότια Αφρική. Αντίστοιχα για την ίδια χρονιά η υπηρεσία Βρετανικής γεωλογικής έρευνας (BGS) εκτίμησε την παγκόσμια παραγωγή ορυκτού Ζιρκονίου στους 1,33 εκατομμύρια τόνους (Mt) (Πίνακας 2). Ο λόγος που παρουσιάζονται διαφορές μεταξύ των παραπάνω αποτελεσμάτων είναι ότι το Ζιρκόνιο συχνά εξάγεται ως υποπροϊόν ορυκτών τιτανίου και ότι παρατηρείται έλλειψη πληροφοριών σχετικά με τον εφοδιασμό από λιγότερο γνωστές πηγές (όπως το Πακιστάν, η Νιγηρία και ούτω καθεξής) [14].

Ανάπτυξη νανοκεραμικών Ζιρκονίας μέσω αιωρημάτων



Διάγραμμα 1—1: Η Παγκόσμια ετήσια παραγωγή Ζιρκονίου USGS έναντι BGS ανά τα χρόνια [14].

1.3. Ζιρκονία ZrO_2

1.3.1. Εισαγωγή και εφαρμογές

Η Ζιρκονία ή αλλιώς το οξείδιο του Ζιρκονίου (ZrO_2) είναι ένα λευκό κρυσταλλικό οξείδιο, που ανακαλύφθηκε από τον Γερμανό χημικό Martin Heinrich Klaproth το 1789 και απομονώθηκε από τον Σουηδό χημικό Jöns Jakob Berzelius το 1824 [30]. Η Ζιρκονία αποτελεί προϊόν προηγμένων κεραμικών, που είναι ο πλέον ταχύτατα αναπτυσσόμενος κλάδος των κεραμικών. Εντοπίζεται στη κατηγορία των οξειδίων, όπως και αυτά της Αλούμινας (Al_2O_3), της Τιτανίας (TiO_2), της Μαγνησίας (MgO) κ.τ.λ.[4],[17],[20]. Συναντάται σε τρεις διαφορετικές φάσεις την κυβική, την τετραγωνική και την μονοκλινή. Το οξείδιο του Ζιρκονίου ή Ζιρκονία εμφανίζεται σε πειραματικές και βιομηχανικές εφαρμογές εδώ και δεκαετίες, όπως σε γυάλινους κλιβάνους υψηλής αντίδρασης και ως συνθετικός πολύτιμος λίθος με ποιότητα ανάλογη του διαμαντιού στην κυβική δομή του. Παρ' όλα αυτά η Ζιρκονία μέχρι και τα τέλη της δεκαετίας του '60 είχε περιορισμένες χρήσεις, λόγω της καταστροφικής φύσης της στον μετασχηματισμό φάσης από τετραγωνική σε μονοκλινή φάση και αντιστρόφως [23], [27]. Με την άνθηση της επιστήμης και της τεχνολογίας έγινε εφικτή η σταθεροποίηση της Ζιρκονίας, η οποία ήταν υπεύθυνη για την ταχύτατη ανάπτυξή της. Μία από τις πρώτες βιομηχανίες που εκμεταλλεύτηκε την σταθεροποίηση του μετασχηματισμού των φάσεων της Ζιρκονίας αποτέλεσε η οδοντιατρική

επιστήμη. Κύριοι λόγοι που την έστρεψαν προς το οξείδιο του Ζιρκονίου ήταν οι υψηλές φυσικοχημικές ιδιότητες που παρουσιάζει, όπως η αντοχή σε κάμψη, η αντοχή σε θραύση και η σκληρότητα, σε συνδυασμό με τις αυξημένες μηχανικές ιδιότητες, την εξαιρετική βιοσυμβατότητα και την ικανοποιητική αισθητική μαζί με την μακροχρόνια ανάγκη της βιομηχανίας για αποκαταστάσεις χωρίς μέταλλα. Η ανάγκη για απομάκρυνση των μετάλλων δημιουργήθηκε λόγω του αυξανόμενου ενδιαφέροντος για το αισθητικό αποτέλεσμα, αλλά και τις ανησυχίες των ειδικών σχετικά με την κυτταροτοξικότητα (καθώς είναι αδιάλυτο στο νερό και μειώνει τη βακτηριακή προσκόλληση [24]) και τις αλλεργικές αντιδράσεις ορισμένων μετάλλων [21], [23].

Ιδιότητα	Τιμή
Πυκνότητα (mgm^{-1})	6.05-6.09
Περιεκτικότητα σε ZrO_2 (%)	95-97
Περιεκτικότητα σε Y_2O_3 (%)	3-5
Μέσο μέγεθος κόκκων (μm)	0.2-0.4
Σκληρότητα Vickers ($\text{HV}_{0.1}$)	1200-1300
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	150-210
Αντοχή στη συμπίεση (MPa)	>2000
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	>650
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	900-1300
Δυσθραυστότητα ($\text{MNm}^{-3/2}$)	7-9

Πίνακας 1—2: Μηχανικές ιδιότητες εμπορικά διαθέσιμων κεραμικών Ζιρκονίας (Heimann 2010).

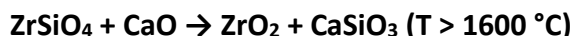
Σήμερα τα κεραμικά Ζιρκονίας εμφανίζονται σε πολλές πτυχές διάφορων βιομηχανιών, με κυριότερες εφαρμογές να αποτελούν τα προσθετικά μέλη και τα εμφυτεύματα λόγω της αντοχής στη διάβρωση, της καλής βιοσυμβατότητας, της υψηλής αντοχής και του καλού αισθητικού αποτελέσματος (π.χ. αρθροπλαστικές επεμβάσεις του ισχίου). Ακόμα η Ζιρκονία εμφανίζεται στην βιομηχανία και στις ακόλουθες περιπτώσεις: ως αισθητήρας οξυγόνου και ως ηλεκτρολύτης στα κελιά καυσίμων (λόγω της ιοντικής του αγωγιμότητας), για αντιδιαβρωτική επένδυση εξαρτημάτων των κινητήρων των αυτοκινήτων, ως θερμομονωτική επικάλυψη σε μεταλλικά εξαρτήματα (λόγω της πολύ μικρής θερμικής του αγωγιμότητας) ως πυρίμαχο υλικό (επενδύσεις καμίνων στην πετροχημική βιομηχανία και στις επενδύσεις των εμβαπτισμένων ρύγχων στο καλούπι χύτευσης των μονάδων συνεχούς χύτευσης του χάλυβα) λόγω του εξαιρετικά υψηλού σημείου τήξης και της δυνατότητας απορρόφησης τυχόν ρωγμών και τέλους

σε κεραμικά μαχαίρια και κοπτικά εργαλεία λόγω της υψηλής της δυσθραυστότητας [4],[17],[31].

1.3.2. Παρασκευή Ζιρκονίας

Η δυσκολία στην παραγωγή Ζιρκονίας ποικίλει ανάλογα με την πρώτη ύλη που θα χρησιμοποιηθεί. Στην περίπτωση που γίνει χρήση Μπαντελείτη η διαδικασία εξόρυξης και επεξεργασίας του αποτελεί μία σχετικά εύκολη διαδικασία. Αρχικά γίνεται μηχανικός διαχωρισμός που παράγει Ζιρκονία καθαρότητας περίπου 96% και έπειτα ακολουθεί μαγνητικός διαχωρισμός που αφαιρεί τον Σίδηρο και δίνει Ζιρκονία καθαρότητας περίπου 99%. Τέλος, μπορεί να ακολουθήσει χημική επεξεργασία για ακόμη μεγαλύτερη καθαρότητα. Στην περίπτωση χρήσης ορυκτού Ζιρκόν (που προτιμάται, λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητας του σε ραδιενεργά στοιχεία), η διαδικασία παρασκευής Ζιρκονίας είναι σαφώς πιο περίπλοκη και περιλαμβάνει αρχικά την αποσύνθεση του ορυκτού με μια από τις πολλές μεθόδους που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία [28], [29]. Κυριότερες μέθοδοι παρασκευής Ζιρκονίας είναι οι εξής:

1. Αποσύνθεση με υδροξείδιο του Νατρίου / ανθρακικό Νάτριο: Αποτελεί μία από τις πιο κοινές μεθόδους αποσύνθεσης του Ζιρκόν. Η αποσύνθεση με την βοήθεια του υδροξειδίου του Νατρίου γίνεται στους 600 °C ή με ανθρακικό νάτριο στους 1000 °C για σχηματισμό Ζιρκονικού νατρίου, πυριτικό Ζιρκόνιο νατρίου (sodium zirconate silicate) και πυριτικό νάτριο. Το τελευταίο διαλύεται σε νερό το οποίο επίσης υδρολύει το Ζιρκόνιο σε ένα σύμπλοκο υδροξειδίου και λαμβάνεται ένα ακάθαρτο οξείδιο με φρύξη. Περαιτέρω καθαρισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί με επεξεργασία με θειικό οξύ, για να δώσει ένα θειικό άλας από το οποίο λαμβάνεται το οξείδιο με φρύξη ή με επεξεργασία με υδροχλωρικό οξύ για να δώσει οξυχλωρίδιο [28].
2. Αποσύνθεση με οξείδιο του Ασβεστίου (CaO): Η αποσύνθεση λαμβάνει χώρα στους 1600°C αποδίδοντας Ζιρκονία και πυριτικό ασβέστιο.



Το τελευταίο απομακρύνεται με έκπλυση με υδροχλωρικό οξύ (HCl). Μπορεί επίσης να γίνει αποσύνθεση με οξείδιο του Ασβεστίου σε κλίβανο ηλεκτρικού τόξου στους περίπου 2750 °C για την παραγωγή τετηγμένης Ζιρκονίας [28].

3. Αποσύνθεση με άνθρακα (C): Θερμαίνοντας με άνθρακα σε ηλεκτρικό φούρνο τόξου το ορυκτό Ζιρκόν αποσυντίθεται σε Ζιρκονία η οποία στη συνέχεια ανάγεται στο καρβίδιο

και/ή καρβονιτρίδιο και σε Πυριτία (SiO_2) το οποίο ανάγεται στο πτητικό μονοξείδιο που επανοξειδώνεται στο στόμιο του φούρνου και συλλέγεται σε συλλέκτες σκόνης. Το καρβίδιο/καρβονιτρίδιο του Ζιρκονίου μπορεί να ψηθεί στον αέρα για να δώσει Ζιρκονία, μπορεί επίσης να διαλυθεί σε νερό, έπειτα να θερμανθεί για να καθιζάνει ένυδρη Ζιρκονία και τέλος να αφυδατωθεί με θέρμανση στους $1000\text{ }^\circ\text{C}$, ή αλλιώς μπορεί να μετατραπεί σε τετραχλωρίδιο. Εναλλακτικά, το τετραχλωριούχο Ζιρκόνιο μπορεί να παραχθεί σε ένα μόνο στάδιο με θέρμανση Ζιρκονίου με κάρβουνο στους περίπου $900\text{ }^\circ\text{C}$ σε ατμόσφαιρα χλωρίου σε φρεατώδη κάμινο ή φούρνο στροβιλώδους στρώματος. Η εξάχνωση και η υδρόλυση αποδίδουν λεπτόκοκκη Ζιρκονία υψηλής καθαρότητας. Η άμεση χλωρίωση αποτελεί επίσης την βάση της μεθόδου που χρησιμοποιούν οι παραγωγοί μετάλλου Ζιρκονίου [22].

4. Αποσύνθεση μέσω πλάσματος: Η Ζιρκονία λαμβάνεται επίσης με αποσύνθεση του ορυκτού Ζιρκόν μέσω πλάσματος, μια διαδικασία που αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1970 με τεχνολογία από τα διαστημικά προγράμματα της NASA στις ΗΠΑ. Η διαδικασία περιλαμβάνει την έγχυση κόκκων ορυκτού Ζιρκόν σε τόξο πλάσματος στους $14.000\text{ }^\circ\text{C}$ όπου τήκονται και διαχωρίζονται χημικά [28], [22].



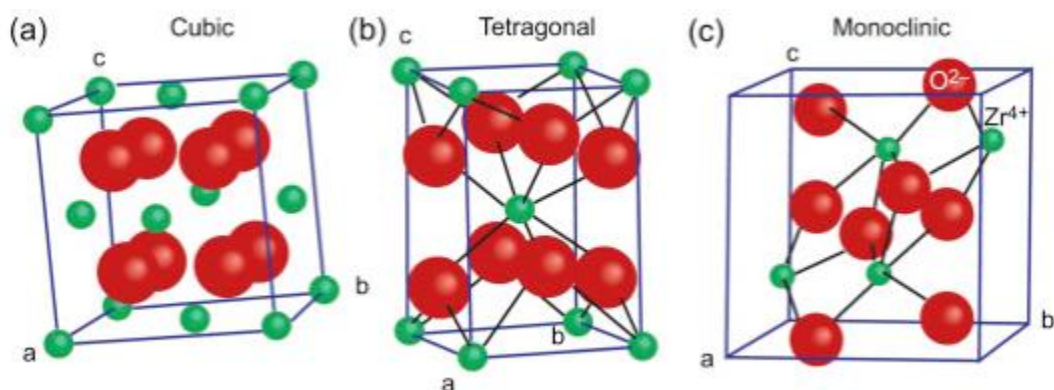
Οι κόκκοι κάνοντας ελεύθερη πτώση κρυστώνουν γρήγορα και η Ζιρκονία, λόγω του υψηλού σημείου τήξης της, είναι η πρώτη φάση που στερεοποιείται στην μορφή μικροσκοπικών δενδριτών. Η Πυριτία στερεοποιείται σε άμορφη υαλώδη κατάσταση και εκπλένεται σε καυστικό διάλυμα σόδας για να σχηματίσει ένα εμπορικά πολύτιμο προϊόν, το μεταπυριτικό νάτριο. Οι κρύσταλλοι Ζιρκονίας πλένονται και επεξεργάζονται περαιτέρω σε βαθμούς με καθαρότητα έως $99,9\%$ [4],[22],[28].

5. Διαδικασία διπλής αποσύνθεσης: Ως εναλλακτική λύση σε αυτές τις εμπορικά χρησιμοποιούμενες διαδικασίες για μαζική παραγωγή, το Ινστιτούτο Τεχνολογίας του Κιότο προσπάθησε να αναπτύξει μια απλούστερη και φθηνότερη διαδικασία με βάση τη χρήση ορυκτού Ζιργκόν και Ασβεστόλιθου. Η διαδικασία διπλής αποσύνθεσης χρησιμοποιείται μέσω της Ζιρκονίας και το πυριτικό ασβέστιο σχηματισμένο ως κλίνκερ και στη συνέχεια τα παραπάνω χωρίζονται με φυσικές είτε με χημικές μεθόδους [28].

1.3.3. Μικροδομή

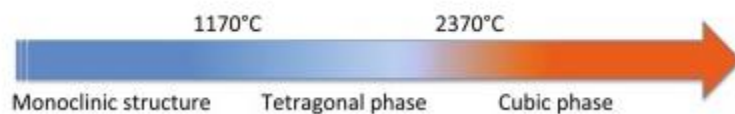
Η Ζιρκονία εμφανίζεται σε τρεις κρυσταλλικές μορφές: τη μονοκλινή (m-phase), την κυβική (c-phase) και την τετραγωνική (t-phase), οι οποίες παρουσιάζονται στην εικόνα 1 [17].

Ανάπτυξη νανοκεραμικών Ζιρκονίας μέσω αιωρημάτων



Εικόνα 1—1: Φάσεις της Ζιρκονίας [26].

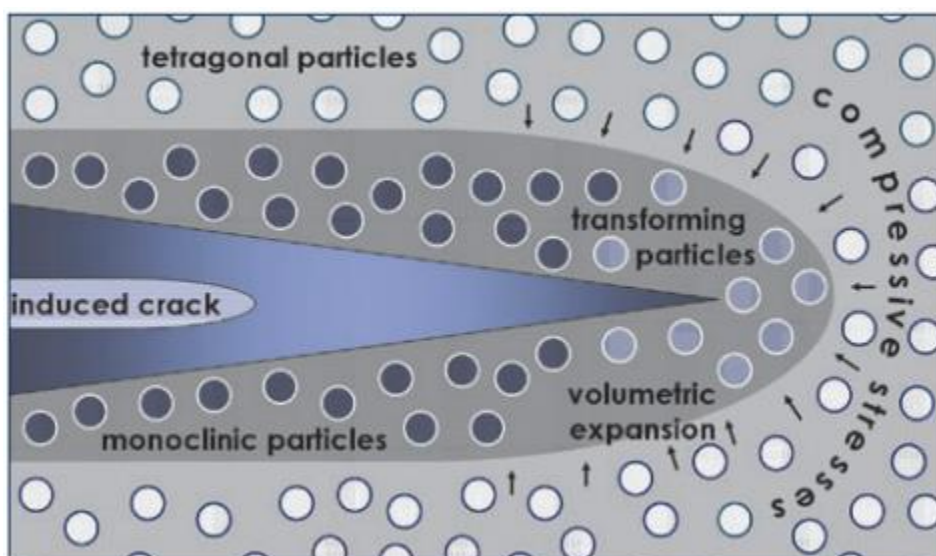
Σε θερμοκρασία δωματίου η Ζιρκονία εμφανίζεται με μονοκλινική δομή, η οποία σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 1170 °C αρχίζει να μετασχηματίζεται στην τετραγωνική δομή μέχρι και για T ίση των 2370 °C. Έπειτα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 2370 °C και μέχρι το σημείο τήξης (2670 °C) της Ζιρκονίας, μετασχηματίζεται στην κυβική δομή [19], [25].



Εικόνα 1—2: Θερμοκρασίες μετασχηματισμού Ζιρκονίας [20].

Κατά τον μετασχηματισμό των φάσεων της Ζιρκονίας επέρχονται και μεταβολές στον όγκο των φάσεων. Πιο συγκεκριμένα ο μετασχηματισμός από κυβική σε τετραγωνική δομή επιφέρει μικρή μείωση του όγκου, της τάξης του 0,18% ($6,09 \rightarrow 6,10 \text{ g/cm}^3$). Αντίθετα όμως ο μετασχηματισμός από τετραγωνική σε μονοκλινή δομή συνοδεύεται από μεγάλη αύξηση του όγκου, της τάξης του 4,4% ($6,10 \rightarrow 5,83 \text{ g/cm}^3$) [26]. Λόγω της μεγάλης μεταβολής του όγκου, η μικροδομή της Ζιρκονίας δεν μπορεί να διατηρήσει την ακεραιότητά της κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού από τετραγωνική σε μονοκλινή φάση και αντίστροφα, προκαλώντας την ανάπτυξη ρωγμών στη μάζα του υλικού και συνεπώς εμποδίζοντας την κατασκευή ανθεκτικού κεραμικού. Για τον λόγο αυτό η Ζιρκονία πωλείται συνήθως ως ένα πολυφασικό κεραμικό υλικό γνωστό ως σταθεροποιημένη ή μερικώς σταθεροποιημένη Ζιρκονία (Partially Stabilized Zirconia – PSZ). Στόχος του είναι να αποφευχθεί η επέκταση του όγκου κατά τη διάρκεια των μετασχηματισμών των φάσεων και η ελαχιστοποίηση των αρνητικών επιδράσεων που ασκούνται από τον μετασχηματισμό των φάσεων (κυρίως από μονοκλινή σε τετραγωνική που

συμβαίνει στους 1170 °C). Η μερικώς σταθεροποιημένη Ζιρκονία (PSZ) χαρακτηρίζεται από χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλό συντελεστή θερμικής γραμμικής διαστολής και καλή μηχανική αντοχή. Η τετραγωνική και κυβική φάση της καθαρής Ζιρκονίας μπορούν να σταθεροποιηθούν με προσθήκη οξειδίων, όπως αυτά του Ασβεστίου (CaO), του Μαγνησίου (MgO), του Δημητρίου (CeO₂) και του Υτρίου (Y₂O₃), σχηματίζοντας στερεά διαλύματα και συνδυάζοντας τα θετικά χαρακτηριστικά και των τριών φάσεων της Ζιρκονίας [4],[27]. Η τροποποίηση αυτή του πλέγματος αποτρέπει τη ρωγμάτωση του κεραμικού. Πιο συγκεκριμένα η κυβική φάση αποτελεί την μητρική φάση της μερικώς σταθεροποιημένης Ζιρκονίας (ανάλογα με την ποσότητα του σταθεροποιητή) σε θερμοκρασία δωματίου, με την τετραγωνική (μετασταθής) και την μονοκλινή φάση να εμφανίζονται διάσπαρτες μέσα στη κυβική μήτρα. Η μετασταθής τετραγωνική φάση βοηθά στην ενίσχυση της αντοχής της ρωγμής μέσω ενός μηχανισμού γνωστού και ως μετασχηματισμού σκλήρυνσης (transformation toughening). Όταν εφαρμόζεται τάση, αυτή μεγεθύνεται στο άκρο της ρωγμής και παρατηρείται συγκέντρωση τάσης (stress concentration). Όταν η μεγεθυμένη τάση ξεπεράσει μία συγκεκριμένη τιμή η Ζιρκονία αρχίζει να μετασχηματίζεται τοπικά από την τετραγωνική στην μονοκλινή φάση. Αυτό σχετίζεται με μια επέκταση όγκου, η οποία εφαρμόζει μια συμπίεση στο άκρο της ρωγμής. Κατά συνέπεια, η ανάπτυξη ρωγμών καθυστερεί και η αντοχή στη θραύση ενισχύεται. Η απορρόφηση μερικής ενέργειας από τη ρωγμή που προκαλείται από τον μετασχηματισμό φάσης συμβάλλει επίσης στην καθυστέρηση της ανάπτυξη της ρωγμής και στην ενίσχυση της αντοχής της. Ο μηχανισμός αυτός ενισχύει την αντοχή στη θραύση, βελτιώνει την αξιοπιστία του προϊόντος και αυξάνει τη διάρκεια ζωής του [18],[20],[26].



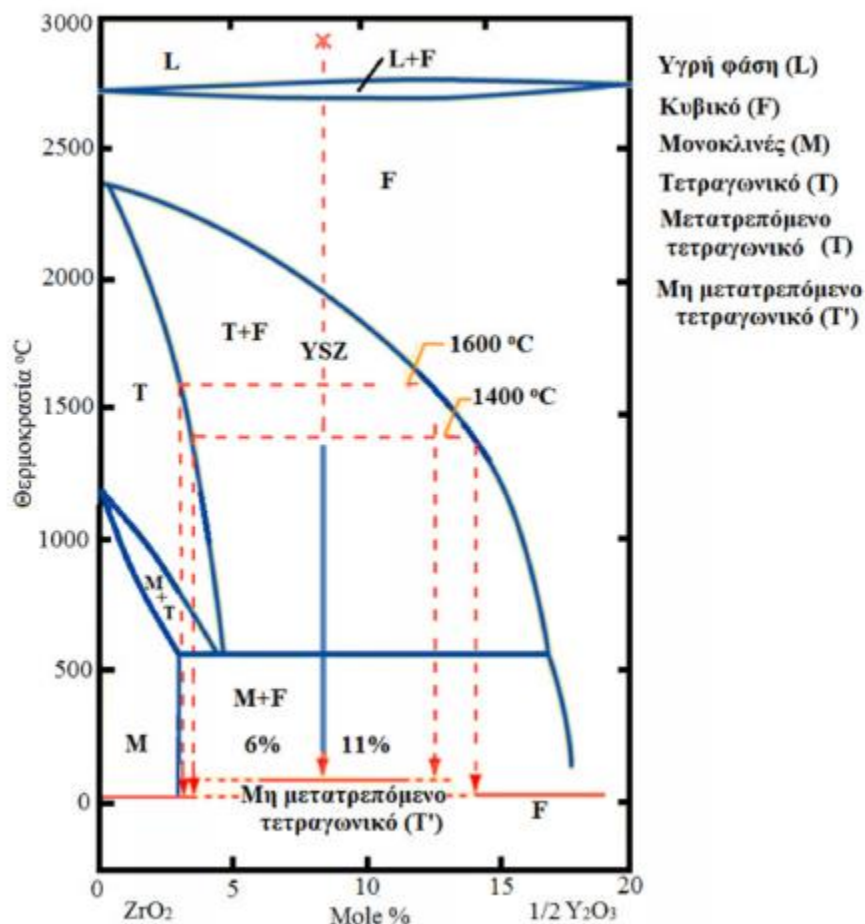
Εικόνα 1—3: Μετασχηματισμός μετασταθούς τετραγωνικής φάσης σε μονοκλινή σε ρωγμάτωση στο πλέγμα της Ζιρκονίας [29].

1.3.4. Σταθεροποιημένη Ζιρκονία με Υττρία (Y-TZP)

Η Υττρία αποτελεί τον πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενο σταθεροποιητή Ζιρκονίας, λόγω του χαμηλού πορώδους, της υψηλής πυκνότητας, της υψηλής κάμψης και της υψηλής αντοχής συμπίεσης, καθιστώντας την ιδανική για βιοϊατρικές εφαρμογές. Επίσης η ενσωμάτωση της στο πλέγμα της Ζιρκονίας οδηγεί σε ελαττωμένη θερμοκρασία μετασχηματισμού της τετραγωνικής σε μονοκλινή φάση. Προκύπτει έτσι ένα ουσιαστικό πλεονέκτημα στη χρήση Υττρίας, καθώς μεγαλύτερα σωματίδια σταθεροποιημένης Ζιρκονίας μπορούν να διατηρηθούν στη μετασταθή τετραγωνική μορφή τους, με τους τετραγωνικούς πολυκρύσταλλους Ζιρκονίας (TZP), που περιέχουν μόνο τετραγωνική φάση να μπορούν να ληφθούν με προσθήκη Υττρίας σε θερμοκρασία δωματίου [4],[17],[19]. Το τελικό αποτέλεσμα εξαρτάται από την ποσότητα Υττρίας που θα χρησιμοποιηθεί, η οποία είναι ικανή να δώσει τρεις διαφορετικές εκδοχές σταθεροποιημένης Ζιρκονίας, οι οποίες αναπτύσσονται παρακάτω.

- Προσθήκη Υττρίας σε ποσοστό μεγαλύτερο των 8% mol δίνει, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πλήρως σταθεροποιημένη Ζιρκονία (fully stabilized zirconia, FSZ), με τον όρο να χρησιμοποιείται για σχεδόν πλήρως σταθεροποιημένη Ζιρκονία, καθώς τόσο η μονοκλινή όσο και η κυβική φάση εξακολουθούν να εμφανίζονται μέσα στην τετραγωνική μητρική φάση. Εμφανίζεται στην βιομηχανία κυρίως σε ηλεκτρονικές εφαρμογές λόγω της ιοντικής της αγωγιμότητας.
- Προσθήκη Υττρίας σε ποσοστό 3-8% mol δίνει μερικώς σταθεροποιημένη Ζιρκονία (PSZ). Η μικροδομή της χαρακτηρίζεται από τη συνύπαρξη και των τριών κρυσταλλικών δομών (Κυβική, Τετραγωνική και Μονοκλινή). Η κυβική δομή παρεμποδίζει τον πλήρη μαρτενσιτικό μετασχηματισμό της τετραγωνικής σε μονοκλινή Ζιρκονία, με την υφιστάμενη ελαστική παραμόρφωση να αντισταθμίζει την αύξηση όγκου λόγω του μετασχηματισμού των φάσεων (Μονοκλινής ↔ Τετραγωνική).
- Χαμηλή προσθήκη Υττρίας (<3% mol) δίνει Τετραγωνική πολυκρυσταλλική Ζιρκονία (TZP) με λεπτόκοκκη μικροδομή (<1 μm) [4], [19].

Αξίζει να σημειωθεί, ότι τα τελευταία χρόνια χάρη στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των νανοκόνεων, έχει επιτευχθεί τετραγωνική Ζιρκονία σταθεροποιημένη με Υττρία (Y-TZP) με ποσοστά 5% και 3% mol Y_2O_3 , λόγω της βελτιωμένης ομοιογένειας των κόνεων, του μικρότερου μεγέθους σωματιδίων της Ζιρκονίας και του προσθέτου Y_2O_3 [26].



Διάγραμμα 1—2: Διάγραμμα φάσεων Ζιρκονίας-Υττρίας [3].

1.4. Σύνθεση κεραμικών κόνεων με την μέθοδο της καταβύθισης (precipitation)

1.4.1. Εισαγωγή

Η καταβύθιση αποτελεί έναν από τους συνηθέστερους τρόπους εργαστηριακής παρασκευής κεραμικών κόνεων, με κύριους λόγους που συνέβαλαν στην ευρεία χρήση της, μεταξύ των μεθόδων σύνθεσης στερεών οξειδίων να αποτελούν η απλότητα της μεθόδου σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος και τις ήπιες συνθήκες που επικρατούν [33]. Η καταβύθιση ανήκει στην κατηγορία των υγρών χημικών μεθόδων παραγωγής νανο-υλικών και κατά την τεχνική αυτή, ένα ή περισσότερα υδατοδιαλυτά άλατα μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους προς σχηματισμό τουλάχιστον ενός υδατο-αδιάλυτου άλατος το οποίο και καταβυθίζεται [32].

1.4.2. Διαδικασία μεθόδου

Η βασική αρχή των υγρών χημικών μεθόδων είναι η χρήση υγρών αντιδραστηρίων σαν πρόδρομα υλικά που περιέχουν τα στοιχεία (μέταλλα και αμέταλλα) από τα οποία αποτελείται η προς σύνθεση σκόνη. Για να μπορέσει μία στερεή φάση (ίζημα) να διαχωριστεί από ένα ομογενές διάλυμα πρέπει αυτό να γίνει υπέρκορο (καλείται ένα διάλυμα όταν περιέχει ποσότητα διαλυμένης ουσίας μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται για να προκύψει ένα κορεσμένο διάλυμα). Η διεργασία σχηματισμού ενός ιζήματος ονομάζεται καταβύθιση [34]. Για την επίτευξη υπέρκορου διαλύματος αρκεί να μεταβληθεί κάποια από τις εξής παραμέτρους:

- Η ποσότητα διαλύτη,
- Το pH,
- Η θερμοκρασία,
- Η χρήση χημικών ουσιών που σχηματίζουν σύμπλοκα.

Επίσης το ίζημα μπορεί να σχηματιστεί με τις εξής μεθόδους:

1. Με μία χημική αντίδραση μεταξύ των διάφορων σωμάτων ενός διαλύματος,
2. Με ψύξη ενός κορεσμένου διαλύματος,
3. Με εξάτμιση του διαλύτη ενός διαλύματος (συμπύκνωση),
4. Με μεταβολή της σύστασης του διαλύτη ή με βαθμιαία αντίδραση του διαλύτη με τη διαλυμένη ουσία (υδρόλυση).

Από τις παραπάνω μεθόδους μπορούν να παρασκευαστούν διάφορα είδη ιζημάτων με τα πιο συνηθισμένα να αποτελούν το Κρυσταλλικό, το Μικροκρυσταλλικό, το Κοκκώδες ή Τυρώδες και το Ζελατινώδες [34]. Στη πλειοψηφία των περιπτώσεων ως διαλύτης χρησιμοποιείται το νερό (H_2O), ενώ τα διαλυτά άλατα είναι συνήθως νιτρικά και σπανιότερα θειικά ή χλωριούχα καθώς και άλατα οργανικών οξέων. Ως μέσα εξουδετέρωσης χρησιμοποιούνται βάσεις, συμπλοκοποιητές και ανιόντα αδιάλυτου άλατος όπως οξαλικά, ανθρακικά, κιτρικά άλατα κ.ά. Όταν η συγκέντρωση του προϊόντος ξεπεράσει την τιμή της διαλυτότητάς του ξεκινά ο σχηματισμός των σωματιδίων. Ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων αποτελείται από έναν συνδυασμό τριών ξεχωριστών σταδίων [32].

- α. Πυρήνωση (nucleation)
- β. Ανάπτυξη (growth)
- γ. Συσσωμάτωση (agglomeration)

Το πρώτο στάδιο αποτελεί η Πυρήνωση, κατά την οποία λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις στην υγρή φάση και παράγονται στερεά σωματίδια (κρυστάλλωση), με την αντίδραση να σχετίζεται άμεσα με την ενέργεια ενεργοποίησης (ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ταχύτερος όταν η

ενέργεια ενεργοποίησης είναι χαμηλή). Όταν το μέγεθος αυτών περάσει μία κρίσιμη ακτίνα (του πυρήνα) ξεκινάει ο σχηματισμός των στερεών σωματιδίων. Κατά το στάδιο της Ανάπτυξης, τα «έμβρυα» διαχέονται στην επιφάνεια των πυρήνων από τον κύριο όγκο, με τον ρυθμό ανάπτυξης να εξαρτάται είτε από το ρυθμό της αντίδρασης είτε από τη διάχυση των μορίων από τον κύριο όγκο στην επιφάνεια των πυρήνων (συνήθως είναι αργός). Το τρίτο και τελευταίο στάδιο αποτελεί η Συσσωμάτωση, κατά το οποίο μικρά σωματίδια μετατρέπονται σε μεγαλύτερα ως αποτέλεσμα της μεθόδου ωρίμανσης κατά Oswald, με μείωση της ειδικής διεπιφάνειας στερεού-υγρού προς μείωση της ολικής ενέργειας του συστήματος [32].

1.5. Μέθοδοι Μορφοποίησης Κεραμικών

1.5.1. Εισαγωγή

Η μορφοποίηση των κεραμικών μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους, με την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου να γίνεται ανάλογα με την χρήση για την οποία προορίζεται το κεραμικό, καθώς και από το σχήμα, την χημική του σύσταση, την ρεολογία της σκόνης και τη χημεία της επιφάνειας.

Κύρια παράμετρος κατά την μορφοποίηση αποτελεί συνήθως η «πυκνότητα πακεταρίσματος» (packing density), η οποία επιτυγχάνεται στο ωμό αντικείμενο και καθορίζει το ποσοστό συρρίκνωσης κατά την έψηση. Έτσι τυχών μεγάλες τιμές πυκνότητας πακεταρίσματος θα προκαλέσουν έντονες διαστολές/συστολές κατά την έψηση και έτσι πρωταρχικός στόχος κατά την μορφοποίηση του κεραμικού είναι η επίτευξη «ενιαίας πυκνότητας πακεταρίσματος» των σωματιδίων της κεραμικής σκόνης. Εκτός από την «πυκνότητα πακεταρίσματος» η μορφοποίηση του κεραμικού εξαρτάται συνήθως σε μεγάλο βαθμό και από την πλαστικότητα της σκόνης (δηλαδή αν με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας υγρού μπορεί να παραμορφωθεί υπό την επίδραση πίεσης και να πάρει το επιθυμητό σχήμα χωρίς να σπάσει, ενώ όταν πάψει η πίεση, η μάζα πρέπει να διατηρήσει το νέο της σχήμα). Η πλαστικότητα των κόνεων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η σύσταση, το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των κόκκων. Μεγάλη πλαστικότητα εμφανίζουν κυρίως τα παραδοσιακά κεραμικά, λόγω της εμφάνισης Αργίλου. Όταν κατόπιν η μάζα ξηρανθεί η ικανότητά της για παραμόρφωση χάνεται και το αντικείμενο γίνεται σκληρό και εύθραυστο [4],[35]. Έτσι αν έχουμε μια σκόνη με την κατάλληλη σύσταση και κατανομή μεγέθους σωματιδίων, η ευπλαστότητά της εξαρτάται από το ποσοστό υγρού που προσθέτουμε και ανάλογα με αυτό το ποσοστό, οι μέθοδοι μορφοποίησης χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- τις Ξηρές,
- τις Υγρές
- και της Ημι-υγρές/Πλαστικές μεθόδους

1.5.2. Ξηρές μέθοδοι μορφοποίησης

Η παρασκευή των κόνεων μπορεί να γίνει με πολλές μεθόδους μορφοποίησης, όπως είναι οι ξηρές, οι υγρές και οι πλαστικές, με τις πλέον συνήθεις να είναι οι ξηρές μέθοδοι μορφοποίησης στις οποίες θα ακολουθήσει και εκτενής ανάλυση. Στις ξηρές μεθόδους μορφοποίησης κύρια φάση αποτελεί η σκόνη. Η σκόνη που χρησιμοποιείται σε αυτές τις μεθόδους πρέπει να έχει συγκεκριμένες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες ώστε τελικά και το προϊόν που παράγεται να έχει αντίστοιχα τις βέλτιστες ιδιότητες [4]. Στις ξηρές μεθόδους μορφοποίησης οι κεραμικές σκόνες συμπυκνώνονται και παίρνουν το επιδιωκόμενο τελικό σχήμα με την χρήση καλουπιού και τη βοήθεια μιας εφαρμοζόμενης πίεσης. Συνήθως η δύναμη ασκείται σε έναν άξονα και τότε η τεχνική καλείται μονοαξονική συμπίεση (ψυχρή ή θερμή), μπορεί όμως να εφαρμοστεί και ισοστατικά από όλες τις διευθύνσεις οπότε η μέθοδος αναφέρεται ως ισοστατική συμπίεση (ψυχρή ή θερμή). Γενικά με τη μέθοδο της ξηρής συμπίεσης μπορούν να παραχθούν αντικείμενα διαφόρων απλών και πολύπλοκων σχημάτων [36]. Στις παραπάνω μεθόδους απαιτείται η σκόνη να έχει κάποιες συγκεκριμένες ιδιότητες όπως καλή ρεολογία και καλές μηχανικές ιδιότητες. Για τον λόγο αυτό συνήθως γίνεται χρήση προσθετικών όπως είναι οι συνθέτες, τα λιπαντικά, οι διασπορείς με στόχο να βελτιωθούν οι ρεολογικές ιδιότητες της σκόνης [4].

1.5.2.1. Μονοαξονική συμπίεση

Η μονοαξονική συμπίεση αποτελεί μέθοδο ξηρής συμπίεσης και αποτελεί μάλιστα τον απλούστερο τρόπο συμπίεσης σκόνης. Πιο συγκεκριμένα, στην παραπάνω μέθοδο ασκείται πίεση κατά την μία διεύθυνση στη σκόνη, η οποία βρίσκεται μέσα σε καλούπι [38]. Κατ' αυτόν τον τρόπο η σκόνη φορτίζεται υπό την επίδραση δυο δυνάμεων, ίσου μέτρου, ίδιας διευθύνσεως, αντίθετης όμως φοράς, τέτοιας ώστε να προκαλείται η συμπίεση του υλικού [37]. Η συμπίεση πραγματοποιείται στις τρεις ακόλουθες κύριες φάσεις:

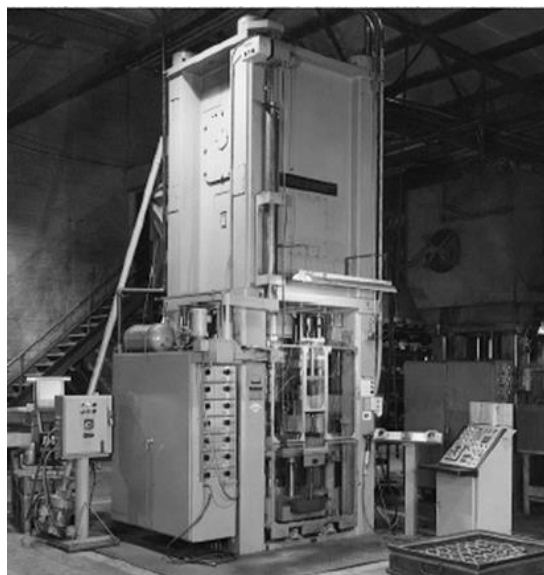
- Την μεταβατική φάση (Transitional restacking), κατά την οποία πραγματοποιείται μετακίνηση, ανακατάταξη και συμπίεση των κόκκων των κόνεων.
- Την πλαστική παραμόρφωση των κόκκων (plastic deformation).
- Την ψυχρή κατεργασία με ή χωρίς μοριακή θραύση των κόκκων (cold working with/out particle fragmentation).

Στη πρώτη φάση, η συνένωση των κόκκων αποτελεί αποτέλεσμα της σχετικής κίνησης και της ανακατάταξής τους, με την κίνηση των κόκκων να ελέγχεται από φαινόμενα εσωτερικής τριβής των μεταξύ τους μορίων. Η μεταβατική φάση φτάνει στο τέλος της όταν η ασκούμενη εξωτερική πίεση (φορτίο πρέσας) αποκτήσει μια τιμή, τέτοια ώστε οι τάσεις που αναπτύσσονται από το σχηματισμό στερεών δεσμών μεταξύ των μορίων και η εσωτερική τριβή να επιβραδύνουν τη σχετική κίνηση των κόκκων και να προκαλέσουν την γεωμετρική τους συμπίεση. Έπειτα

ακολουθεί η πλαστική παραμόρφωση των κόκκων, που αποτελεί μια φάση συμπίεσης, κατά την οποία οι κόκκοι παραμορφώνονται πλαστικά, συμφύονται και ως αποτέλεσμα αυξάνεται η επιφάνεια επαφής και το πορώδες μεταξύ των κόκκων ελαττώνεται. Το τρίτο και τελικό στάδιο της συμπίεσης συνήθως αποδίδεται σε ψυχρή κατεργασία των κόκκων σε συνδυασμό με μοριακή φθορά [38].

Για την επίτευξη μικρού πορώδους δεν απαιτείται μόνο το σωστό επιβαλλόμενο φορτίο, αλλά και η ίση κατανομή των διατμητικών τάσεων μέσα σε όλο το συμπέσμα. Κύριο μειονέκτημα της μονοαξονικής συμπίεσης είναι η μεγάλη ανομοιομορφία στην πυκνότητα του συμπιέσματος, λόγω της ανομοιόμορφης κατανομής της πίεσης που οδηγεί σε ανομοιογένεια των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος [4],[38].

Τα προϊόντα που προκύπτουν από την παραπάνω μέθοδο χαρακτηρίζονται συνήθως από πυκνότητα που φτάνει μέχρι και το 90% της πυκνότητας του στερεού υλικού. Ο ρυθμός παραγωγής με την συγκεκριμένη μέθοδο ποικίλει ανάλογα με την περιπλοκότητα και το μέγεθος του προϊόντος. Συνήθως ο ρυθμός παραγωγής για μεγάλα και περίπλοκα κομμάτια κεραμικών μπορεί να φτάσει τα 1-2 ανά λεπτό, ενώ στην περίπτωση των μικρών και απλών σχημάτων μπορεί να φτάσει τις μερικές εκατοντάδες κομμάτια ανά λεπτό. Η ασκούμενη, από το έμβολο της πρέσας πίεση κυμαίνεται από 20 MPa για αργιλούχα υλικά έως 300 MPa για τεχνικά κεραμικά. Για την συμπίεση χρησιμοποιούνται γενικά μηχανικές πρέσες με ονομαστική ικανότητα 200-300 τόνων, παρ'όλο που στις περισσότερες περιπτώσεις η πίεση των 100 τόνων είναι υπεραρκετή. Παρακάτω ακολουθεί μια τυπική μηχανική πρέσα που χρησιμοποιείται για παραγωγή προϊόντων κonioμεταλλουργίας.



Εικόνα 1—4: Τυπική πρέσα κonioμεταλλουργίας [38].

1.5.3. Υγρές Μέθοδοι Μορφοποίησης

Οι υγρές μέθοδοι μορφοποίησης χαρακτηρίζονται από σκόνη η οποία είναι διεσπαρμένη σε μία υγρή φάση (συνήθως νερό) δημιουργώντας κεραμικό αιώρημα (πολφό). Για να μπορέσει να γίνει χρήση των κόνεων πρέπει να πληρούν συγκεκριμένες ιδιότητες, καθώς απαιτείται ο πολφός να έχει κατάλληλες ρεολογικές και φυσικοχημικές ιδιότητες. Κλασικότερες υγρές μεθόδους αποτελούν η Υγρή Χύτευση (Slip Casting) σε συνδυασμό με τις παραλλαγές της (χύτευση σε ταινίες, χύτευση υπό πίεση) και η χύτευση σε λεπτά φύλλα (tape casting). Κύρια χαρακτηριστικά της σύνθεσης στην υγρή φάση αποτελούν η αυξημένη ομοιογένεια και η δυνατότητα χημικής αντίδρασης των συστατικών μεταξύ τους. Κανένας τρόπος “συμβατικής” ανάμιξης στερεών σωματιδίων δεν μπορεί να πετύχει την ομοιογένεια που επιτυγχάνεται στο υγρό διάλυμα [4],[35].

1.5.3.1. Μέθοδος υγρής χύτευσης κεραμικών υλικών (Slip Casting)

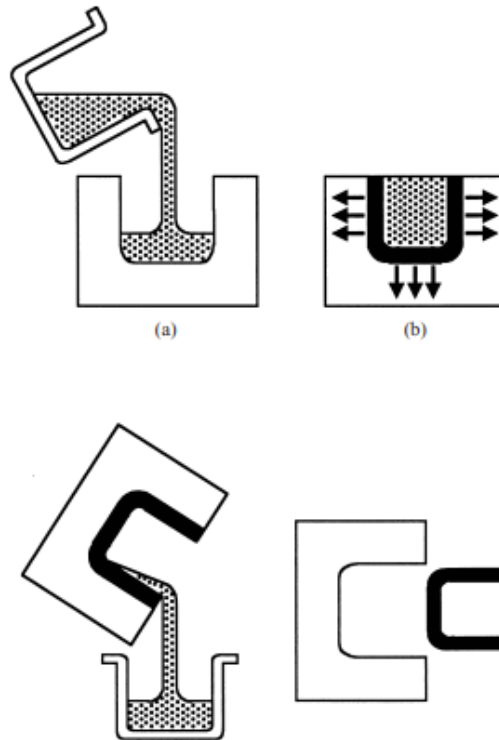
Ιστορική αναδρομή

Η υγρή χύτευση δεν αποτελεί πρόσφατη ανακάλυψη καθώς χρησιμοποιείται τουλάχιστον 2 χιλιετίες, με σημαντικότερο παράδειγμα να αποτελούν οι 8000 περίπου στρατιώτες του στρατού από Τερακότα στην επαρχία Shaanxi της Κίνας που χρονολογούνται κοντά στο 200 π.χ. Την σήμερον ημέρα πολλά έχουν αλλάξει από το παρελθόν με την σημερινή παραγωγή να γίνεται σε τεράστιες και σχεδόν πλήρως αυτοματοποιημένες μονάδες που παράγουν εκατομμύρια προϊόντα κάθε χρόνο [39].

Η μέθοδος

Πιο συγκεκριμένα η υγρή χύτευση εντάσσεται στη κατηγορία των υγρών μεθόδων μορφοποίησης στις οποίες μία λεπτόκοκκη κεραμική σκόνη της τάξης των μερικών μικρών είναι διεσπαρμένη σε μία υγρή φάση, δημιουργώντας ένα κεραμικό αιώρημα (πολφός), το οποίο φέρει ημίρρευση μορφή. Ο πολφός συνήθως περιέχει στο μεγαλύτερο ποσοστό στην κατά βάρος σύσταση του κεραμική σκόνη, σε ποσοστό περίπου 20 % κ.β διαλύτη που συνήθως είναι απιονισμένο νερό και σπανιότερα κάποια αλκοόλη και σε ποσοστό κοντά στο 1-1,5 % κάποιο διασπορέα όπως είναι η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη για να διατηρηθεί η σκόνη σε αιώρηση, με τα συστατικά του πολφού να αναμινύονται με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα [32],[40]. Στη συνέχεια ο πολφός τοποθετείται σε καλούπι κατασκευασμένο από μικρό-πορώδες υλικό όπως είναι η γύψος. Το καλούπι στη μέση έχει κοιλότητα της οποίας το ανάγλυφο φέρει την μορφή του προς κατασκευή αντικειμένου. Όταν ξεκινάει η διαδικασία απομάκρυνσης της υγρασίας από το καλούπι, παρατηρείται επικόλληση του στρώματος κεραμικής ύλης που βρισκόταν σε αιώρηση. Η διαδικασία συνεχίζεται μέχρις ότου η διατομή του αντικειμένου να αποκτήσει το επιθυμητό πάχος. Τέλος, ο πολφός που παραμένει στο εσωτερικό του καλουπιού

απομακρύνεται μετά από χρονικό διάστημα ανάλογο των πρώτων υλών που έχουν χρησιμοποιηθεί. Η απομάκρυνση του από το καλούπι είναι απαραίτητη για να αποφευχθεί η ρωγμάτωση, εξαιτίας της ταχείας απορρόφησης νερού από το υλικό του καλουπιού. Στην συνέχεια ακολουθεί η ξήρανση του κεραμικού αντικειμένου και η έψηση του [32], [40].



Εικόνα 1—5: Τυπική διαδικασία υγρής χύτευσης [32].

Παράμετροι Slip Casting

Πληθώρα παραγόντων εξετάζεται κατά το σχεδιασμό μιας διεργασίας Slip Casting. Μια αλλαγή που ενισχύει τον ρυθμό χύτευσης μπορεί να οδηγήσει σε πολφό που δεν είναι σταθερός με το χρόνο ή σε αύξηση του ιξώδους με αποτέλεσμα ο πολφός να μην μπορεί να χυθεί. Τελικά, ορισμένοι συμβιβασμοί είναι απαραίτητοι [40].

Ο επιτυχής σχεδιασμός μιας διαδικασίας Slip Casting βασίζεται στη σωστή διαμόρφωση του κεραμικού πολφού. Ο ρυθμός χύτευσης, η συρρίκνωση κατά τη ξήρανση, το green strength και η πυροσυσσωματότητα (cinderability) βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στη σύνθεση του πολφού. Δυστυχώς, η βελτιστοποίηση ορισμένων από αυτές τις παραμέτρους σημαίνει ότι κάποιες άλλες επηρεάζονται αρνητικά. Το Slip Casting ξεκινά με την κατάλληλη διαμόρφωση και ανάμιξη ενός

πολφού υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά. Οι ιξώδεις πολφοί κεραμικών σωματιδίων είναι δύσκολο να αναμιχθούν και να ομογενοποιηθούν. Χρησιμοποιούνται συχνά δονούμενοι σφαιρόμυλοι. Πρόσθετα που μπορεί να οδηγήσουν σε αφρισμό ή αποικοδόμηση κατά την πρώτη διαδικασία ανάμιξης συχνά ενσωματώνονται στον μικτό πολτό σε μια δεύτερη, λιγότερο εντατική διαδικασία. Εάν σχηματιστούν φυσαλίδες αέρα στη διαδικασία άλεσης, αφαιρούνται από τον πολφό πριν από τη διαδικασία χύτευσης [40].

Ένα επίσης σημαντικό ζήτημα είναι η σωστή επιλογή του ιξώδους του πολφού, το οποίο πρέπει να επιλεγεί έτσι ώστε ο πολφός να χύνεται εύκολα στο καλούπι και να γεμίζει τα λεπτομερή τμήματα του. Τα τυπικά ιξώδη πολφού κυμαίνονται από 100 έως 1000 mPa·s. Οι πολφοί με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά περιέχουν λιγότερο νερό που πρέπει να αφαιρεθεί από το καλούπι, αλλά είναι επίσης πολύ ιξώδη και πιθανώς δύσκολο να τα χειριστεί κανείς. Επομένως, οι περισσότεροι πολφοί περιέχουν 40-50% κ.β σωματίδια. Οι συνδέτες (binders) (<1% κ.β) όπως η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη ή το low Tg latex μπορεί να χρειαστούν για να δώσουν στο χυτό αρκετή αντοχή ώστε να μπορεί να αφαιρεθεί από το καλούπι και να επεξεργαστεί όταν στεγνώσει εντελώς. Το μειονέκτημα είναι ότι πολλοί συνδέτες αυξάνουν το ιξώδες του πολφού και μειώνουν την ταχύτητα του ρυθμού ροής νερού στο καλούπι [40].

Ο σχεδιασμός της μεθόδου κατανομής μεγέθους σωματιδίων αποτελεί επίσης μια πρόκληση που επηρεάζει τόσο την αφυδάτωση του πολφού όσο και τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης. Μικρότερα σωματίδια μπορούν να τραβηχτούν στους πόρους του καλουπιού, φράζοντας τον γύψο. Οι πόροι μεταξύ των μικρών σωματιδίων είναι ελικοειδείς και συσφικτικοί, οδηγώντας σε χαμηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης της υγρασίας. Μεγαλύτερα σωματίδια, ωστόσο, μπορεί να καθιζάνουν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας χύτευσης και ως αποτέλεσμα το κεραμικό που θα προκύψει να μην πυροσυσσωματωθεί αποτελεσματικά. Ένας τυπικός πολφός περιέχει σωματίδια σκόνης που κυμαίνονται από 1 έως 5 μm σε μέγεθος, μπορούν παρ'όλα αυτά να χρησιμοποιηθούν είτε μικρότερα είτε μεγαλύτερα σωματίδια κάνοντας παραχωρήσεις στο σχεδιασμό της διαδικασίας [40].

Εφαρμογές-πλεονεκτήματα/μειονεκτήματα

Η μέθοδος της υγρής χύτευσης βρίσκει εφαρμογή στην παραγωγή βιοϊατρικών εξαρτημάτων και εξαρτημάτων αυτοκινήτων, επιτραπέζιων σκευών, δομικών σωληνώσεων κ.α. [41]. Βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι το υψηλό επίπεδο λεπτομέρειας που μπορεί να δοθεί στο κεραμικό υλικό, το χαμηλό κόστος της διαδικασίας και το γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύνδεση κεραμικών μερών. Μειονεκτήματα της διαδικασίας αποτελούν οι μεγάλοι χρόνοι που απαιτούνται για την παραγωγή ενός μόνο μέρους ενός κεραμικού εξαρτήματος, αλλά και οι περιορισμοί κατά την ξήρανση σε συνδυασμό με το μεγάλο ποσοστό συρρίκνωσης του υλικού κατά την στερεοποίηση [40].

1.5.4. Μηχανισμοί σταθεροποίησης

Για να μπορέσει να επιτευχθεί με επιτυχία η μορφοποίηση του κεραμικού συχνά εκτός από την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου απαιτείται η χρήση προσθετικών τα οποία αποσκοπούν στην υποβοήθηση της μορφοποίησης. Τα προσθετικά χωρίζονται σε:

1.5.4.1. Διασπορείς (dispersants): Οι διασπορείς ή αλλιώς αποκροκιδωποιητές προστίθενται (συνήθως σε μικρά ποσοστά στη μάζα του πολφού) με στόχο να αποτρέψουν την δημιουργία συσσωματωμάτων εντός του πολφού στις υγρές και στις πλαστικές μεθόδους μορφοποίησης (φαινόμενο το οποίο εμφανίζεται λόγω της επιφανειακής προσρόφησης υγρασίας και των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των σωματιδίων). Οι διασπορείς επιτυγχάνουν τον στόχο τους με την διαβροχή των οξειδωμένων επιφανειών, έτσι ώστε οι ελκτικές δυνάμεις να υπερνικηθούν και να μεταβληθούν οι επιφανειακές ιδιότητες, έχοντας ως αποτέλεσμα οι απωστικές δυνάμεις να διατηρούνται μεγαλύτερες από τις ελκτικές και τα σωματίδια να μην συσσωματώνονται. Ο μηχανισμός δράσης τους μπορεί να είναι είτε ηλεκτροστατικός, είτε στερεοχημικός, είτε μικτός [1], [2].

1.5.4.2. Συνδέτες (binders): Η προσθήκη των συνδετών αποσκοπεί στη βελτιστοποίηση της σταθερότητας και της αντοχής των κεραμικών αιωρημάτων, διευκολύνοντας κατά αυτό τον τρόπο τον χειρισμό και την αποθήκευση του αιωρήματος. Επίσης προσδίδουν στο κεραμικό αιώρημα τις απαιτούμενες ελαστικές ιδιότητες ώστε να υποβοηθηθεί η σχηματοποίηση. Οι τύποι συνδετών που εμφανίζονται στα κεραμικά συστήματα είναι διάφοροι και μπορούν να χωριστούν σε φυσικούς και συνθετικούς, αποτελώντας συνήθως πολυμερή μόρια τα οποία διαχέονται μεταξύ των σωματιδίων της σκόνης δημιουργώντας ένα πλέγμα το οποίο τα συγκρατεί χωρίς να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους.

1.5.4.3. Λιπαντικά (lubricants): Σε διεργασίες που προκύπτουν υψηλές διατμητικές τάσεις, λόγω τριβής του μεταλλικού καλουπιού με το κεραμικό υλικό, όπως συμβαίνει κατά την συμπίεση, την εξώθηση και την έγχυση, γίνεται χρήση λιπαντικών με στόχο την ελαχιστοποίηση της εκτριβής με τα τοιχώματα του καλουπιού, καθώς και μεταξύ των σωματιδίων. Τα κύρια λιπαντικά που χρησιμοποιούνται είναι οι παραφίνες (wax), τα στεατικά άλατα (νατρίου, αργιλίου, μαγνησίου κ.τ.λ.), το ολεϊκό οξύ και ο γραφίτης.

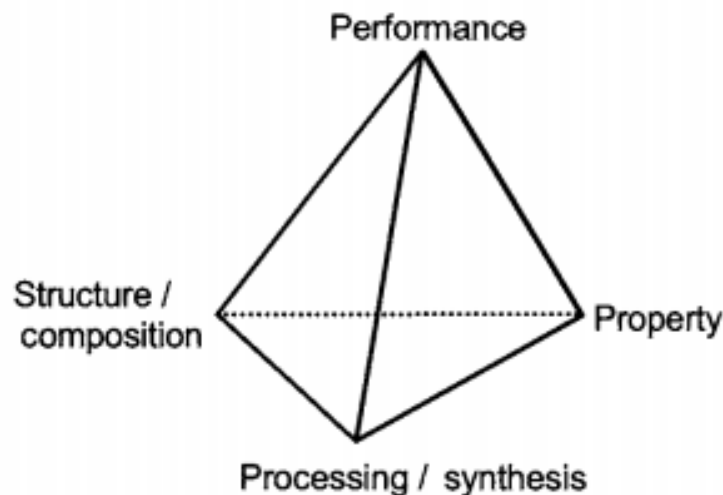
1.5.4.4. Πλαστικοποιητές (plasticizers): Η χρήση των πλαστικοποιητών αποσκοπεί στην τροποποίηση «μαλάκυνση» (softening) του συνδέτη στη ξηρή μορφή. Αυτό επιτυγχάνεται με τα μόρια του πλαστικοποιητή που παρεμβάλλονται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων του συνδέτη, διαταράσσοντας έτσι την διάταξή τους και συνεπώς ελαττώνοντας τις δυνάμεις Van Der Waals μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων. Η κατάλληλη επιλογή του πλαστικοποιητή ακολουθεί αυτή του συνδέτη (όταν προστίθεται συνδέτης σε μορφή διαλύματος τότε ο πλαστικοποιητής πρέπει να

είναι επίσης διαλυτός στον διαλύτη που είναι ο συνδέτης, όταν προστίθεται στερεάς μορφής συνδέτης απαιτείται και στερεάς μορφής πλαστικοποιητής), διαφοροποιούμενοι στο γεγονός ότι συνήθως οι πλαστικοποιητές αποτελούν οργανικές ουσίες χαμηλότερου μοριακού βάρους [36].

1.6. Πυροσυσσωμάτωση

1.6.1. Εισαγωγή

Η πυροσυσσωμάτωση αποτελεί τεχνική επεξεργασίας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αντικειμένων ελεγχόμενης πυκνότητας από μεταλλικές ή κεραμικές σκόνες με την χρήση υψηλών θερμοκρασιών για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Αποτελεί επίσης ένα από τα τελικά και πιο κρίσιμα στάδια στην παραγωγή των κεραμικών υλικών. Πιο συγκεκριμένα, κατά την θέρμανση ενός ανόργανου συστήματος επέρχεται δομική διασύνδεση των σωματιδίων και ως αποτέλεσμα ένα χαλαρό πορώδες συσσωμάτωμα μετατρέπεται σε ένα ισχυρό συμπαγές σώμα με τις ιδιότητες που απαιτούνται για την εκάστοτε εφαρμογή (π.χ. μηχανική αντοχή, αντοχή σε διάβρωση, επιθυμητό πορώδες, θερμική αγωγιμότητα κ.α.). Επομένως, η πυροσυσσωμάτωση ανήκει στο κομμάτι της σύνθεσης/επεξεργασίας μεταξύ των πυλώνων της επιστήμης υλικών όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 6), καθώς η σύνθεση και η επεξεργασία τους γίνεται όλο και πιο σημαντική για την ανάπτυξη νέων υλικών, με αποτέλεσμα η σημασία της πυροσυσσωμάτωσης ως τεχνική επεξεργασίας να αυξάνεται [42], [4].



Εικόνα 1—6: Οι 4 "πυλώνες" της επιστήμης των υλικών [42].

Η πυροσυσσωμάτωση είναι μια από τις παλαιότερες ανθρώπινες τεχνολογίες επεξεργασίας, η οποία χρησιμοποιείται κατά την προϊστορία για την έψηση κεραμικών σκευών. Παρ' όλα αυτά, μόλις την δεκαετία του 1940 μελετήθηκαν εις βάθος οι μηχανισμοί της πυροσυσσωμάτωσης και από τότε έχουν λάβει χώρα αξιοσημείωτες εξελίξεις στον τρόπο που εφαρμόζεται η πυροσυσσωμάτωση. Στη σημερινή εποχή, χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή κεραμικών προϊόντων και διαφόρων εξαρτημάτων [42].

Σκοπός της πυροσυσσωμάτωσης είναι η παραγωγή προϊόντων με αναπαραγωγίσιμη και εάν είναι δυνατόν ελεγχόμενη μικροδομή μέσω της ρύθμισης των διαφόρων παραμέτρων της διαδικασίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις στοχεύουμε στην παραγωγή προϊόντων με πλήρη πυκνότητα (με εξαίρεση εφαρμογές που απαιτούν πορώδες) και λεπτόκοκκη μικροδομή [42].

1.6.2. Διαδικασία Πυροσυσσωμάτωσης

Η πυροσυσσωμάτωση αποτελεί ένα περίπλοκο φαινόμενο το οποίο καταλήγει σε δομικές μεταβολές μάζας κόνεως με σκοπό την αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων. Η μείωση του πορώδους συνδέεται άμεσα με την διαδικασία. Συνήθως η θερμοκρασία κατά την οποία γίνεται η πυροσυσσωμάτωση είναι 0,5 - 0,8 της χαμηλότερης θερμοκρασίας τήξης των συστατικών του μίγματος των κόνεων. Η διάρκεια της έψησης κυμαίνεται συνήθως από 20 λεπτά έως μερικές ώρες.

Κατά την πυροσυσσωμάτωση έχουμε εξάλειψη των εξωτερικών επιφανειών των κόκκων και το όλο σύστημα οδηγείται σε μείωση της ελεύθερης ενέργειας του. Επικρατεί το φαινόμενο της διάχυσης με μείωση του αριθμού και του μεγέθους των πόρων. Ξεκινώντας από σκόνες με διάμετρο 1μm στο τέλος το προϊόν είναι δυνατόν να φθάσει τα 10-100μm.

Γενικότερα, οι ακόλουθες μεταβολές γίνονται σ' ένα συμπιεστό αντικείμενο από κόνεις όταν αυτό τοποθετηθεί προς συσσωμάτωση:

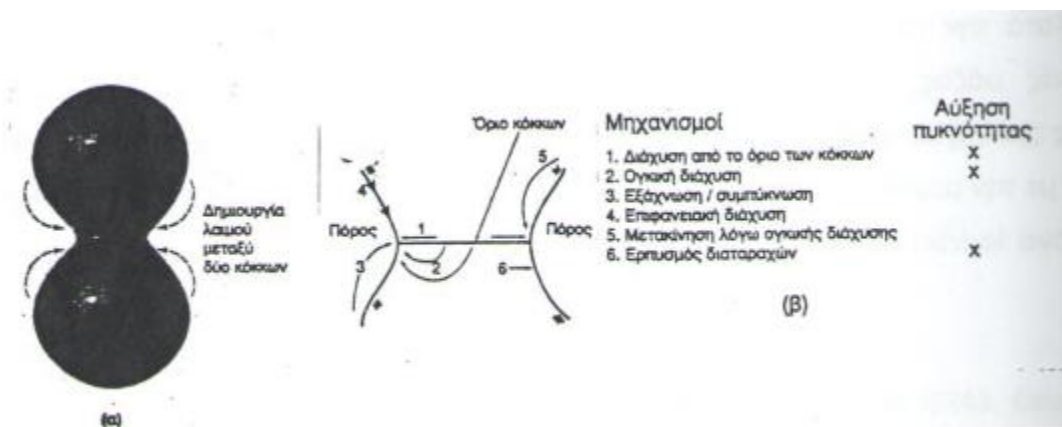
- Τα σωματίδια αρχίζουν να ενώνονται αυξάνοντας την αντοχή του αντικειμένου σε θλίψη καθώς και την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητά τους.
- Όσο αυξάνεται ο χρόνος, αυξάνεται και η αντοχή (το ίδιο γίνεται και με την αύξηση της θερμοκρασίας).
- Η αύξηση της αντοχής σε θλίψη ακολουθείται και από μείωση του ποσοστού του πορώδους.
- Είναι δυνατόν να γίνει αύξηση του μεγέθους των κόκκων και να καταλήξει σε κόκκους μεγαλύτερους από τους αρχικούς.
- Όσο προχωράει το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης οι πόροι γίνονται πιο σφαιρικοί.
- Η πυροσυσσωμάτωση γίνεται σε ατμόσφαιρα N_2 ή H_2 , όταν προβλέπεται και αναγωγή επιφανειακών οξειδίων.

1.6.3. Μηχανισμοί Πυροσυσσωμάτωσης

Οι μηχανισμοί που επικρατούν κατά την πυροσυσσωμάτωση είναι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας, δηλαδή γίνεται επέκταση της επιφάνειας επαφής λόγω ατομικής διάχυσης (ολική ή επιφανειακή). Κατά την έψηση δημιουργούνται μεταξύ των κόκκων γέφυρες με την μορφή “λαιμών” που συνδέουν τους κόκκους μεταξύ τους.

Η διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης αποτελείται από έξι στάδια:

- 1. Εσωτερική δομική διασύνδεση:** η μεταφορά ατόμων στο σημείο επαφής των σωματιδίων οδηγεί σε φυσικό δεσμό και δημιουργία ορίων κόκκων.
- 2. Ανάπτυξη λαιμού:** η συνεχής μεταφορά μάζας δημιουργεί τον “λαιμό” μεταξύ των σωματιδίων, χωρίς όμως αυτό το στάδιο να οδηγεί σε πύκνωση.
- 3. Μείωση των πόρων:** με την ανάπτυξη των λαιμών δημιουργούνται κανάλια ανάμεσα στους κόκκους τα οποία στη συνέχεια τείνουν να κλείσουν. Το στάδιο αυτό όσον αφορά τα αντικείμενα πρέπει να ελέγχεται.
- 4. Σφαιροποίηση πόρων:** κατά το στάδιο αυτό γίνεται μεταφορά μάζας γενικότερα από την επιφάνεια του σωματιδίου προς την περιοχή του λαιμού, ομαλοποιώντας τα όρια των πόρων (αναγωγή επιφανείας), και αυξάνοντας την. Στην εικόνα που ακολουθεί (εικόνα 7) δίνεται ένα τέτοιο θεωρητικό μοντέλο.



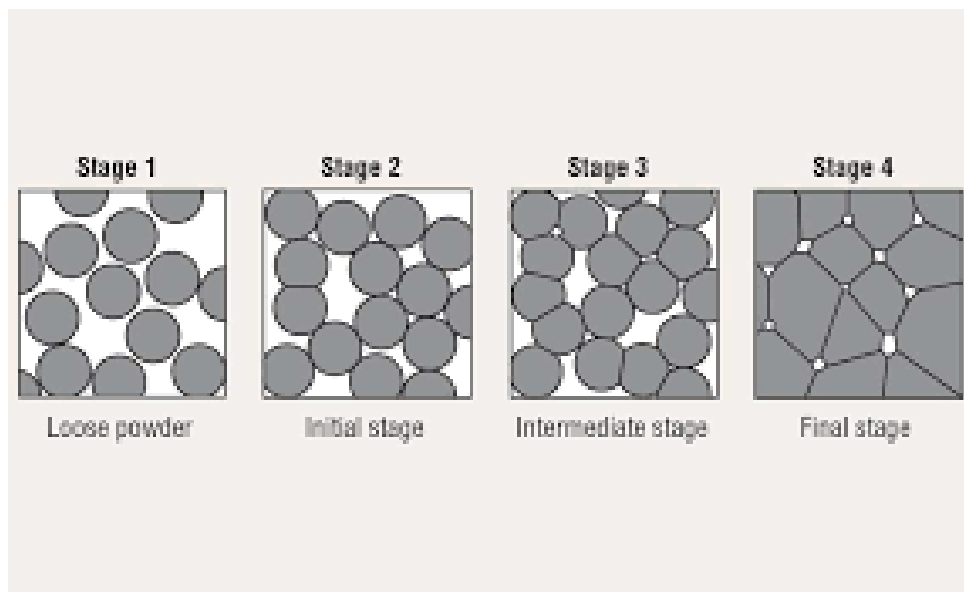
Εικόνα 1—7: Θεωρητικό μοντέλο σφαιροποίησης πόρων [43].

- 5. Τελική ρήξη και πύκνωση των πόρων:** όσο συνεχίζεται η διεργασία οι πόροι αρχίζουν να διαρρηγνύονται, να αλλάζουν σχήμα και να μειώνονται σε μέγεθος, καταλήγοντας σε πύκνωση. Αυτό το στάδιο περιλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό διάχυσης. Θα πρέπει

ωστόσο να σημειωθεί ότι μετά από πολλές ώρες πυροσυσσωμάτωσης ένα ποσοστό πόρων παραμένει, ιδιαίτερα στο εσωτερικό των κόκκων.

- 6. Διαμόρφωση πόρων:** δεν θεωρείται σημαντικό στάδιο αλλά όταν υφίσταται μεγαλώνει το μέγεθος των πόρων χωρίς όμως να μεταβάλλεται ο συνολικός όγκος τους παρά μόνο να αυξάνεται η μέση απόσταση τους.

Οι δομικές μεταβολές που συμβαίνουν κατά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης είναι εμφανές ότι οφείλονται σε μεταφορά μάζας από διάφορες περιοχές των σωματιδίων. Ωστόσο είναι σημαντικό η τιμή της ελεύθερης ενέργειας να είναι η μικρότερη δυνατή, έτσι ώστε να υπάρχει ισορροπία στη δομή. Αυτή η μείωση είναι συνδεδεμένη με τη μείωση της ολικής επιφάνειας [44],[4].



*Εικόνα 1—8: Μεταβολή πορώδους κατά την πυροσυσσωμάτωση
[<https://www.industrialheating.com/articles/94932-sintering-and-additive-manufacturing>].*

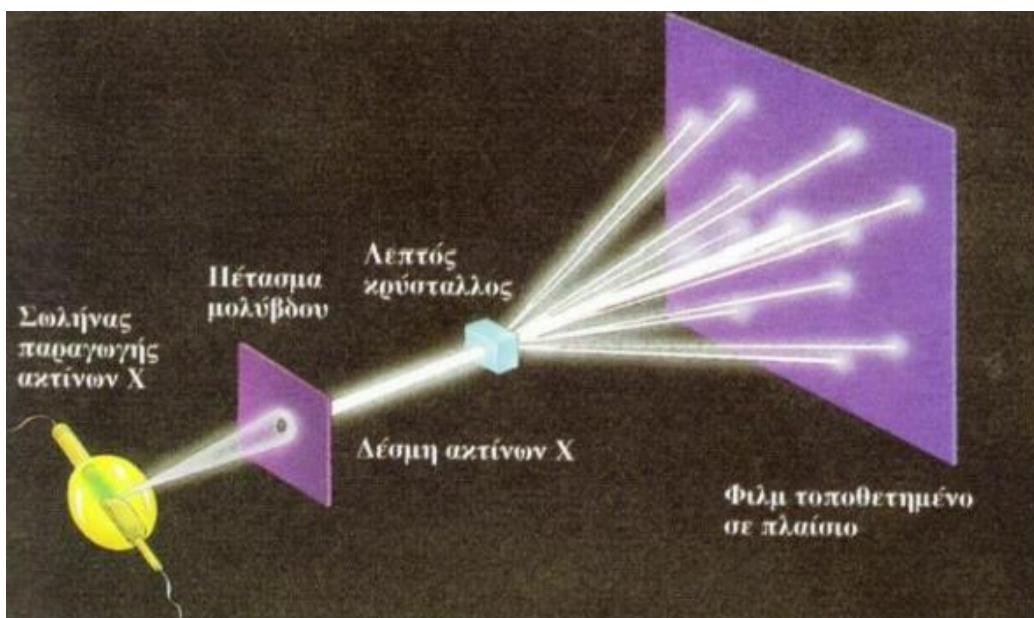
1.7. Τεχνικές Χαρακτηρισμού

1.7.1. Περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

1.7.1.1. Εισαγωγή

Η περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD) αποτελεί μία πολύπλευρη, μη καταστρεπτική μέθοδο τεχνικής, ποιοτικής και χημικής ανάλυσης δειγμάτων, η οποία αποσκοπεί στην ανάλυση και τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής και των ορυκτών φάσεων του δείγματος, συνεπώς τον προσδιορισμό των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας και την ταυτοποίηση λεπτόκοκκων ορυκτών που δεν μπορούν να προσδιοριστούν οπτικά [48]. Για την επίτευξη της παραπάνω τεχνικής απαιτείται η χρήση ενός σύνθετου οργάνου ποιοτικής χημικής ανάλυσης, όπως του φασματογράφου ακτίνων Χ, καθώς και ενός δείγματος με επίπεδη επιφάνεια και σχετικά μικρό πάχος, καθώς δεν δύναται αλλιώς η διείδυση των ακτίνων Χ σε αυτό [46].

Σημαντικότερο ρόλο στον προσδιορισμό των χημικών στοιχείων που περιλαμβάνονται μέσα στο δοκίμιο παίζει το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ. Πιο συγκεκριμένα, κατά το παραπάνω φαινόμενο μία δέσμη ακτίνων Χ «κάμπτεται», καθώς διέρχεται διαμέσου μίας μικρής σχισμής ή ενός λεπτού εμποδίου, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 9).

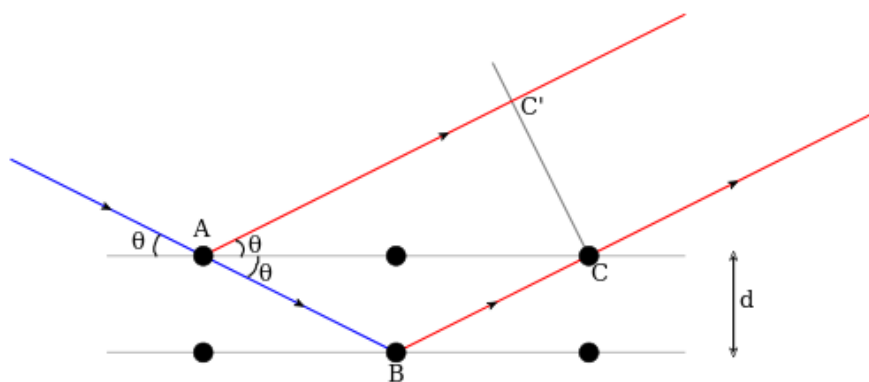


Εικόνα 1—9: Απεικόνιση περίθλασης ακτίνων Χ [46].

Η πλειοψηφία των ακτίνων Χ που διέρχονται διαμέσου της σχισμής ή του εμποδίου δεν σκεδάζονται, όμως ένας μικρός αριθμός ακτίνων Χ σκεδάζεται σχηματίζοντας ένα διαμόρφωμα συμβολής και ως αποτέλεσμα το φιλμ εκτίθεται σε ένα διαμόρφωμα που σχετίζεται με τη διάταξη των σχετικών θέσεων των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο, το οποίο και αποτυπώνει. Πιο συγκεκριμένα, η περίθλαση ακτίνων Χ βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ακτίνων με τις πλεγματικές αποστάσεις των διατεταγμένων ατόμων ενός κρυστάλλου, οι οποίες είναι της τάξης των angstrom (είναι ίση με 10^{-10}m) που ισοδυναμούν σε μέγεθος με το μήκος κύματος των ακτίνων Χ. Με τον βομβαρδισμό του δείγματος με ακτινοβολία μέσω της δέσμης ηλεκτρονίων, τα άτομα απορροφούν την ενέργεια μέσω της διέγερσης των ηλεκτρονίων τους και έπειτα την επανεκπέμπουν σε μία συγκεκριμένη γωνία σκέδασης. Ανάλογα με την μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος στην επιφάνεια του δοκιμίου εμφανίζονται κορυφές διαφορετικής έντασης και διαφορετικών γωνιών περίθλασης. Έπειτα οι κορυφές που προέκυψαν συγκρίνονται με ήδη γνωστές κορυφές που είναι αποθηκευμένες σε μία βάση δεδομένων, με την ένταση των κορυφών των ενώσεων να είναι ανάλογη της συγκέντρωσή τους στο δείγμα [46],[47].

1.7.1.2. Νόμος του Bragg

Πιο συγκεκριμένα το φαινόμενο αποτυπώνεται από την διατύπωση του Bragg, που έλαβε χώρα το 1913. Η παραπάνω διατύπωση στηρίζεται στον βομβαρδισμό μίας φωτογραφικής πλάκας με ακτίνες γνωστών πλεγματικών αποστάσεων d , υπό ορισμένες γωνίες (μεταξύ επιφάνειας δείγματος και ακτινοβολίας), δημιουργώντας έντονα φαινόμενα συμβολής. Με την παρατήρηση του συγκεκριμένου φαινομένου και σε συνδυασμό ότι τα κρυσταλλικά επίπεδα συμπεριφέρονται σαν ημιδιάφανα κάτοπτρα ακτινοβολίας (εικόνα 10), ο Bragg συμπεράνει τα εξής:



Εικόνα 1—10: Περίθλαση ακτίνων Χ από διαδοχικά κρυσταλλικά επίπεδα [47].

Η ενισχυτική συμβολή επιτυγχάνεται όταν δύο ή περισσότερες ακτίνες σκεδάζονται υπό την ίδια γωνία ανάμεσα σε δύο ή περισσότερα παράλληλα επίπεδα. Η διαφορά φάσης μεταξύ των δύο αυτών ακτίνων πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας [45].

Νόμος του Bragg:

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

- **d:** Η απόσταση μεταξύ δύο κρυσταλλικών επιπέδων (π.χ d,h,k,l) h,k,l: Δείκτες Miller.
- **θ:** Η γωνία περίθλασης Bragg.
- **n:** Η τάξη ανάκλασης n=1,2,3..., κανονικά n=1.
- **λ:** Το μήκος κύματος.

Κατά τη διάρκεια της μεθόδου του Bragg το δείγμα περιστρέφεται με την χρήση γωνιόμετρου και όταν η γωνία πρόσπτωσης είναι κατάλληλη και ως αποτέλεσμα ικανοποιείται ο νόμος του Bragg, τότε συμβαίνει το φαινόμενο της συμβολής και το σήμα των εκπεμπόμενων ακτίνων X καταγράφεται με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή ο οποίος περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα 2θ/s. Έτσι, στρέφοντας το δείγμα κατά γωνία θ μπορούν να βρεθούν διαφορετικές περιοχές που είναι κάθετες με την προσπίπτουσα ακτίνα και να δώσουν φαινόμενα περίθλασης τα οποία καταγράφονται ως peaks (κορυφές) μέσω του ανιχνευτή. Οι δεδομένες γωνίες αντιστοιχούν σε δεδομένα d (από νόμο του Bragg) και μέσω αυτών γίνεται η ταυτοποίηση των φάσεων [46].

1.7.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy ή SEM)

1.7.2.1. Εισαγωγή

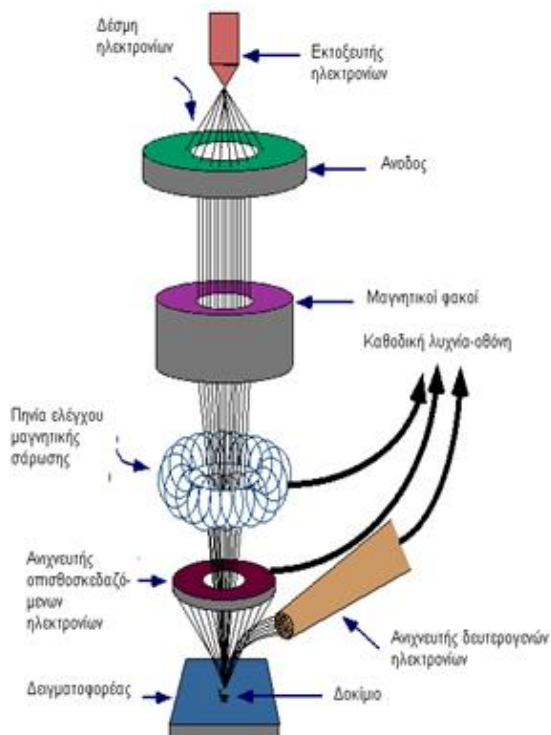
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy ή SEM), αποτελεί τον διάδοχο του TEM και μία από τις πλέον σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης χαρακτηρίζεται από τις πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις (μεγαλύτερες των 10.000 X), δίνοντας την δυνατότητα διεξόδου των δοκιμών στην τάξη των μερικών νανομέτρων, κάτι το οποίο δεν ήταν δυνατό με την χρήση των συμβατικών οπτικών μικροσκοπιών (μεγεθύνσεις έως 1000 X) [49].

Ο λόγος για τον οποίο το SEM μεγεθύνει σε τόσο μεγάλο βαθμό αποτελεί η χρήση ηλεκτρονίων και όχι φωτονίων τα οποία και περιορίζονται σε μεγεθύνσεις έως 1000 X και σε διακριτική ικανότητα έως 0,2 μm. Ακόμα λόγω της εντυπωσιακής διακριτικής ικανότητας και μεγέθυνσης του SEM σε ένα ευρύ φάσμα, έχει καθιερωθεί σε πολλούς κλάδους και για μεγάλη ποικιλία δειγμάτων (βιολογικά υλικά, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, μεταλλικές επιφάνειες, τσιμέντα κ.α.), ως ένα απαραίτητο όργανο έρευνας [49], [50].

1.7.2.2. Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

Μια τυπική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης περιλαμβάνει το ηλεκτρονιοβόλο (electron gun), τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και το σύστημα σάρωσης. Αρχικά τα ηλεκτρόνια παράγονται από το ηλεκτρονιοβόλο που μέσα εμπεριέχει συνήθως νήμα βολφραμίου (ή εξαβοριδίου του λανθανίου), μέσα από το οποίο περνάει ρεύμα (filament current). Με την αύξηση του ρεύματος εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο, όπου εφαρμόζεται δυναμικό της τάξης 1-30 KV [51]. Η άνοδος δημιουργεί μεγάλες ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια και ως αποτέλεσμα τα επιταχύνει και τα κατευθύνει μέσα σε έναν ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη, με την ισχύ του φακού να καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Έπειτα ακολουθούν άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί οι οποίοι ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται κυρίως από την ταχύτητα και την ενέργεια των ηλεκτρονίων, το είδος του δείγματος, αλλά και από την διάμετρο και την πυκνότητα της δέσμης [50].

Καθ' όλη την διαδικασία, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό, ώστε να μπορεί να παραχθεί και να διατηρηθεί η σταθερή ακτίνα ηλεκτρονίων, διαφορετικά τα ηλεκτρόνια έρχονται σε σύγκρουση με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται, αλλά και για την προστασία της πηγής (να μην οξειδωθεί η κάθοδος) [53].



Εικόνα 1—11: Λειτουργία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [50].

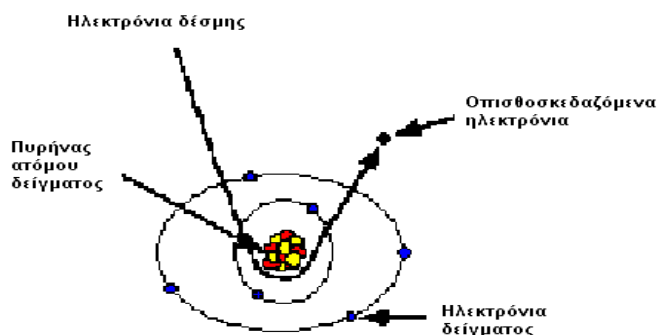
1.7.2.3. Εκπεμπόμενη Ακτινοβολία

Κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με το δείγμα, εκπέμπονται ακτινοβολίες. Το είδος της ακτινοβολίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα του δείγματος.

Τα κύρια είδη εκπεμπόμενης ακτινοβολίας περιλαμβάνουν τα εξής:

1.7.2.3.1. Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια

Τα ηλεκτρόνια της δέσμης όταν φτάσουν στην επιφάνεια του δείγματος ταξιδεύουν με τυχαίες κατευθύνσεις μέσα σε αυτό και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα άτομα εκείνα που συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου και σκεδάζονται πίσω υπό γωνία 180° από την αρχική τους γωνία χαρακτηρίζονται ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered electrons, BSE). Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που σκεδάζεται πίσω εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του δείγματος και μπορεί να ποικίλει από $\approx 5\%$ για ελαφρά στοιχεία έως και $\approx 50\%$ για βαρύτερα. Επίσης χαρακτηρίζονται για την μεγάλη ενέργεια (5-50 keV) και ως αποτέλεσμα από μεγάλη διείσδυση στο δείγμα. Για την ανίχνευση των οπισθοσκεδαζόμενων γίνεται χρήση ημιαγωγού στερεάς κατάστασης (solid state semiconductor), ο οποίος είναι προσαρμοσμένος στην έξοδο της κολώνας. Ο ημιαγωγός μετράει τους χτύπους των ηλεκτρονίων και τους μετατρέπει σε ένταση των ψηφίδων, όπου στην συνέχεια εμφανίζονται στην εικόνα του υπολογιστή [50].



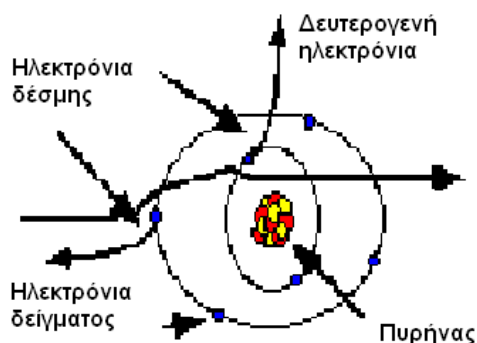
Εικόνα 1—12: Απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων [50].

1.7.2.3.2. Δευτερογενή ηλεκτρόνια

Τα ηλεκτρόνια της δέσμης όταν φτάσουν στην επιφάνεια του δείγματος και συγκρουστούν με τα άτομα του δείγματος ανελαστικά, μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια (των εξωτερικών στοιβάδων) απομακρύνονται από το άτομο (Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράξει αρκετά δευτερογενή). Τα ηλεκτρόνια που απομακρύνονται από το άτομο ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons, SE) και χαρακτηρίζονται από

χαμηλή ενέργεια (χαμηλότερη των 50eV). Η χαμηλή τους ενέργεια συματοδοτεί ότι εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος (σε μικρό βάθος) και ως αποτέλεσμα είναι ιδανικά για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος [52].

Η ανίχνευση των δευτερογενών ηλεκτρονίων γίνεται με την βοήθεια ενός πλέγματος με θετικό δυναμικό (+100V), το οποίο έλκει τα αρνητικά ηλεκτρόνια τα οποία μετρώνται από τους κτύπους που παράγουν στον ανιχνευτή, με την ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων να επηρεάζεται άμεσα από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας του δείγματος. Έτσι η διακύμανση της έντασης των ηλεκτρονίων επηρεάζει την φωτεινότητα του καθοδικού σωλήνα και με αυτόν τον τρόπο παράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα [50], [53].



Εικόνα 1—13: Απεικόνιση δευτερογενών ηλεκτρονίων [50].

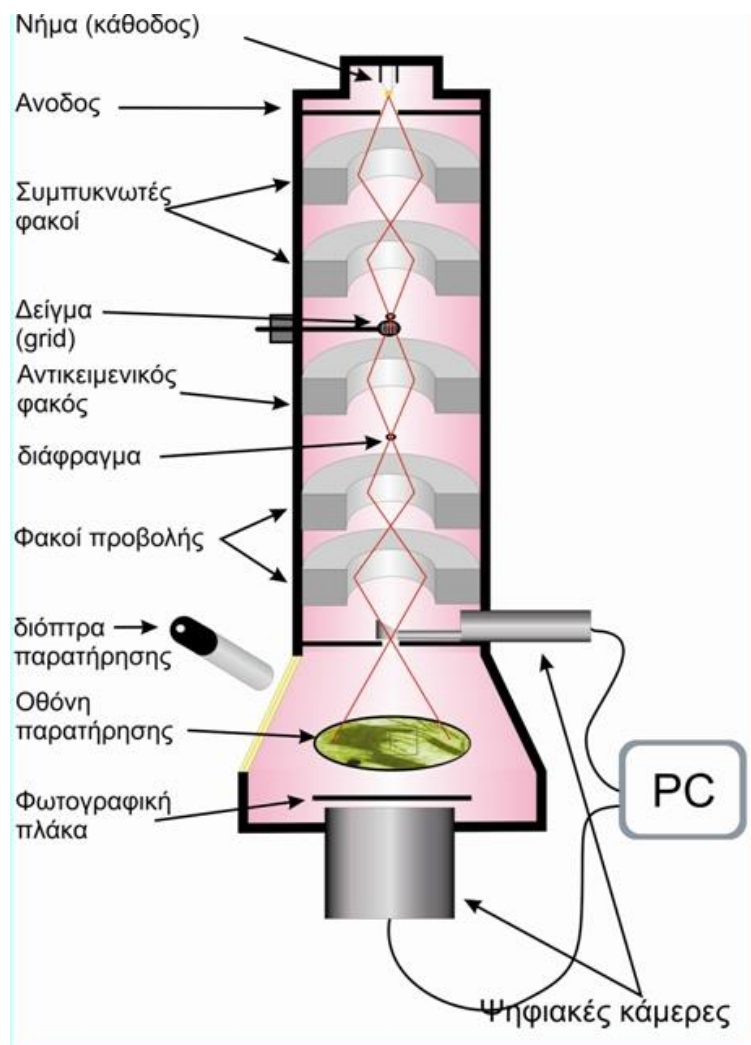
1.7.2.3.3. Ακτίνες Χ

Εκτός από τα παραπάνω, όταν η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων σκεδαστεί μη ελαστικά σε αλληλεπίδραση με τον πυρήνα ενός ατόμου, τότε επιβραδύνεται και μέρος ή το σύνολο της ενέργειας του αποδίδεται με την μορφή ακτίνων Χ που ονομάζονται Bremsstrahlung. Η ενέργεια των παραπάνω ακτίνων Χ δεν είναι σταθερή, καθώς είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου. Η ανίχνευση αυτών των ακτινών γίνεται με έναν κρύσταλλο πυριτίου, του οποίου η αντίσταση μεταβάλλεται ανάλογα με την απορρόφηση των ακτίνων Χ και καταγράφεται σε eV μέσου αναλυτή (Multi-Channel Analyzer). Έπειτα ο αναλυτής χρησιμοποιεί έναν πίνακα, για να καθορίσει της προέλευση [50].

1.7.3. Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (Transmission Electron Microscope ή αλλιώς TEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (ΗΜΔ) ή αλλιώς Transmission Electron Microscope (TEM) αποτελεί τον προκάτοχο του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). Το TEM αποτελείται από την πηγή ηλεκτρονίων, η οποία εμπεριέχει νήμα βολφραμίου (ή ακίδα εξαβοριδίου του λανθανίου LaB₆), το οποίο όταν πυρακτωθεί και περάσει από αυτό ηλεκτρικό ρεύμα εκπέμπει ηλεκτρόνια. Μεταξύ του νήματος, που αποτελεί την κάθοδο και της ανόδου εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού (συνήθως της τάξης των 60-100 kV) η οποία επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Η πορεία των ηλεκτρονίων ρυθμίζεται με την βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών

μεταβάλλοντας την ένταση του μαγνητικού πεδίου (δηλαδή την εστιακή τους απόσταση) με αυξομείωση της έντασης του ρεύματος [54], [56].



Εικόνα 1—14: Λειτουργία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης [55].

Έπειτα το TEM ανιχνεύοντας μεταδιδόμενα ηλεκτρόνια σχηματίζει μια εικόνα πάνω σε μια οθόνη επικαλυμμένη με φωσφορίζουσα ουσία, η οποία διεγείρεται από τα ηλεκτρόνια που πέφτουν επάνω της. Ανάλογα με την διαπερατότητα των ηλεκτρονίων πάνω στο παρασκεύασμα δίνονται φωτεινές (για διαπερατά σημεία) και σκοτεινές (για μη διαπερατά σημεία) περιοχές. Αυτή η διαφοροποίηση επιτυγχάνεται με την εκλεκτική «χρώση» του παρασκευάσματος [54].

Το TEM όπως και το SEM αποτελούν παρόμοιες τεχνικές που χρησιμοποιούν παρεμφερή μέσα που αποσκοπούν στην καλύτερη κατανόηση και ανάλυση δειγμάτων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (απόλυτο κενό, συγκεκριμένες διαστάσεις δοκιμίων). Η βασική διαφορά μεταξύ του SEM και του TEM είναι ότι το SEM δημιουργεί μια εικόνα ανιχνεύοντας

ανακλώμενα ηλεκτρόνια, ενώ το TEM δημιουργεί μια εικόνα ανιχνεύοντας μεταδιδόμενα ηλεκτρόνια. Το SEM αναλύει την επιφάνεια ενός δείγματος, ενώ το TEM αναλύει την εσωτερική δομή. Ακόμα, διαφέρουν στην μεταξύ τους ανάλυση, καθώς η ανάλυση της τεχνικής SEM φτάνει περίπου τα 0,4 Νανόμετρα ($4 \cdot 10^{-10}$) ενώ η ανάλυση της τεχνικής TEM δίνει περίπου 0,5 Angstroms ($5 \cdot 10^{-11}$) [55], [56].

2. Πειραματικό Μέρος

2.1. Παραγωγή σταθεροποιημένης κόνεως Ζιρκονίας-Υττρίας

Η παρασκευή Ζιρκονίας έγινε με τη μέθοδο της καταβύθισης. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν οι εξής χημικές ενώσεις για την παρασκευή της Ζιρκονίας. Παρακάτω ακολουθεί η διαδικασία παραγωγής της σκόνης Ζιρκονίας.

2.1.1. Διαδικασία Παραγωγής σταθεροποιημένης κόνεως Ζιρκονίας-Υττρίας με καταβύθιση

Στη μέθοδο της καταβύθισης έγινε χρήση πρόδρομου αντιδραστηρίου Ζιρκονίου (ένυδρο οξινιτρικό Ζιρκόνιο $N_2O_7 \cdot Zr \cdot xH_2O$ καθαρότητας 99,5%) και πρόδρομου αντιδραστηρίου Υττρίου (εξαϋδρικό νιτρικό άλας $Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$ καθαρότητας 99,9%) σε γραμμομοριακά ποσοστά 97% Ζιρκόνιο και 3% Υττριο.

Σκόνη Ζιρκονίας	
Ζιρκονία [$N_2O_7 \cdot Zr \cdot xH_2O$] (mole %)	Υττρία [$Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$] (mole %)
97%	3%

Πίνακας 2—1: Σύσταση κόνεως Ζιρκονίας.

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του πρόδρομου Ζιρκονίου και Υττρίου που θα χρησιμοποιήσουμε έγιναν οι ακόλουθες πράξεις:

Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων πρόδρομου Ζιρκονίου:

$$n = m/Mr \leftrightarrow 97 * Mr = m \leftrightarrow 97 * 231,23 = 22.429,31 \text{ gr (1)}$$

Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων πρόδρομου Υττρίου:

$$n = m/Mr \leftrightarrow 3 * Mr = m \leftrightarrow 3 * 383,01 = 1.149,03 \text{ gr (2)}$$

Τα αποτελέσματα **(1),(2)** διαιρέθηκαν (/2000), έτσι ώστε να ληφθούν οι ακριβείς ποσότητες που θα χρησιμοποιηθούν για την καταβύθιση.

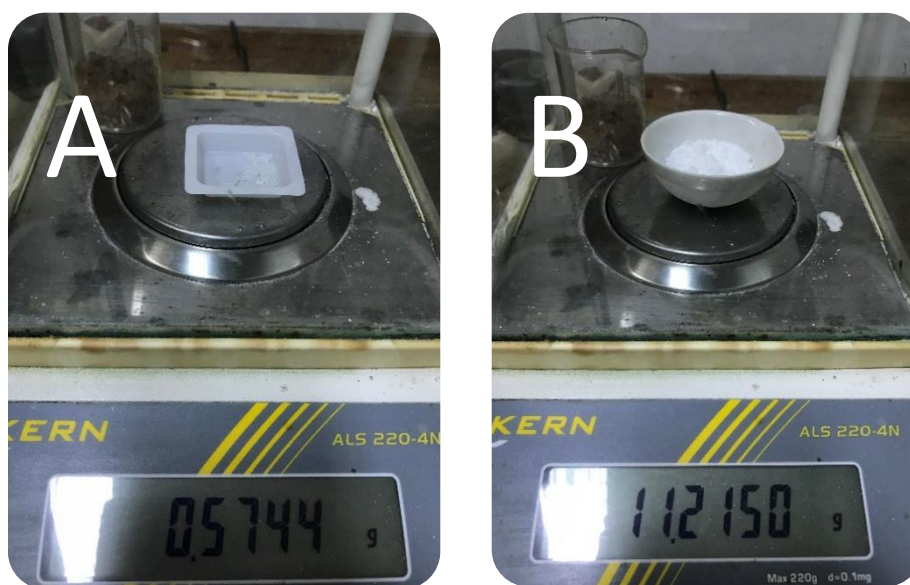
$$\text{Από (1)} \rightarrow 22.429,31\text{gr}/2000 = 11,21 \text{ gr (1')}$$

$$\text{Από (2)} \rightarrow 1.149,03\text{gr}/2000 = 0,57 \text{ gr (2')}$$

Άρα για την παρασκευή Ζιρκονίας με γραμμομοριακή αναλογία Ζιρκονίας-Υττρίου 97/3 θα χρειαστούμε 11,21 gr (1') από το ένυδρο οξυνιτρικό Ζιρκόνιο και 0,57 gr (2') από το εξαϋδρικό νιτρικό άλας όπως προαναφέρθηκε.

Έπειτα με τη βοήθεια σπάτουλας έγινε η τοποθέτηση και ζύγιση ακριβώς 11,21 γραμμαρίων οξυνιτρικού Ζιρκονίου σε κατάλληλο κεραμικό δισκίο αφού πρώτα μηδενίστηκε το βάρος του κεραμικού δισκίου στη ζυγαριά.

Μετά έγινε επανάληψη της διαδικασίας για άλας Υττρίου με την μόνη διαφορά ότι έγινε χρήση μικρού χάρτινου δισκίου (διότι η ποσότητα ήταν πολύ μικρή) αφού πάλι μηδενίστηκε το βάρος του στη ζυγαριά.



Εικόνα 2—1 (A-B): Ακριβείς μετρήσεις των πρόδρομων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν: **A)** $(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **B)** $\text{N}_2\text{O}_7\text{Zr} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Έπειτα, για να μπορέσουν να διαλυθούν οι κρύσταλλοι των δύο αλάτων έγινε χρήση διαλύτη (H_2O).

Τόσο το πρόδρομο Ζιρκονίου όσο και το πρόδρομο Υττρίου τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστούς ογκομετρικούς σωλήνες στους οποίους στη συνέχεια έγινε προσθήκη του διαλύτη (H_2O) 100ml και 50ml αντίστοιχα (οι τιμές του διαλύτη είναι ενδεικτικές, δεν επηρεάζει το αποτέλεσμα η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας διαλύτη, καθώς θα απομακρυνθεί στο στάδιο της ξήρανσης).



*Εικόνα 2—2: Τα Πρόδρομα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν και ο διαλύτης : **A)** $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **B)** $\text{N}_2\text{O}_7\text{Zr} \cdot \text{xH}_2\text{O}$ **Γ)** H_2O*

Έπειτα τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε διαφορετικά ποτήρια ζέσεως και με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα αφέθηκαν υπό ανάδευση στις 600 στροφές ανά λεπτό (και θέρμανση στους 50 °C στη περίπτωση του άλατος Ζιρκονίου) με σκοπό την πλήρη διάλυση των αντιδραστηρίων. Μόλις διαλύθηκαν όλοι οι κρύσταλλοι των αλάτων ακολούθησε η ανάμειξη των επιμέρους διαλυμάτων σε ένα ποτήρι ζέσεως και σταδιακά πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της καταβύθισης. Μόλις έγινε η ανάμειξη τους σε ένα ποτήρι ζέσεως έγινε σταδιακή προσθήκη αμμωνίας (NH_3) με χρήση σιφωνίου και πλαστικής σφαίρας αναρρόφησης με στόχο να αντιδράσουν τα υδροξείδια της αμμωνίας με τα υδρογονοκατιόντα του διαλύματος και να ανέβει το pH. Όλη η διαδικασία έλαβε χώρα σε θερμοκρασία δωματίου και με συνεχή ανάδευση

(στις 600 grm) με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα για να επιτευχθεί ομοιόμορφη κατανομή της αμμωνίας και έτσι ομοιόμορφο pH σε όλο τον όγκο του διαλύματος, το οποίο ήταν υπό συνεχή επιτήρηση με την χρήση πεχάμετρου. Με την προσθήκη της NH_3 και την σταδιακή αύξηση του pH, πραγματοποιήθηκε μια σειρά αντιδράσεων, ενώ συγχρόνως παρατηρήθηκε στο αιώρημα ο σχηματισμός γέλης (σχηματισμός νανοσωματιδίων). Πιο συγκεκριμένα, σε τιμή pH = 5 πραγματοποιήθηκε το πλήρες «τζελάρισμα» του αιωρήματος. Με περαιτέρω αύξηση της τιμής σε pH = 10 (Εικόνα 4), το οποίο είναι και το τελικό pH όπου λαμβάνει η διαδικασία της καταβύθισης, η πύκνωση της γέλης φτάνει στο τελικό της στάδιο όπου και παραμένει για 24 ώρες με σκοπό να σταθεροποιηθεί.



Εικόνα 2—3: Τελικό στάδιο (pH=10) Διαδικασίας καταβύθισης.

Μετά το πέρας των 24 ωρών τοποθετήθηκε μέρος του πολφού σε δύο σωληνάρια (ίδια ποσότητα στο καθένα, περίπου 45ml), τα οποία τοποθετήθηκαν αντιδιαμετρικά στη φυγόκεντρο (έτσι ώστε να λειτουργήσει το μηχάνημα, διαφορετικά λόγω της κεντρομόλου δύναμης η διαφορά μάζας σε τόσο μεγάλες στροφές θα ήταν τεράστια και θα υπήρχε αστοχία του μηχανήματος). Έπειτα τα σωληνάρια υποβλήθηκαν σε περιστροφή 11.000 στροφών ανά λεπτό για συνολική διάρκεια 10 λεπτών.



Εικόνα 2—4: Η φυγόκεντρος κατά την διάρκεια της διαδικασίας.

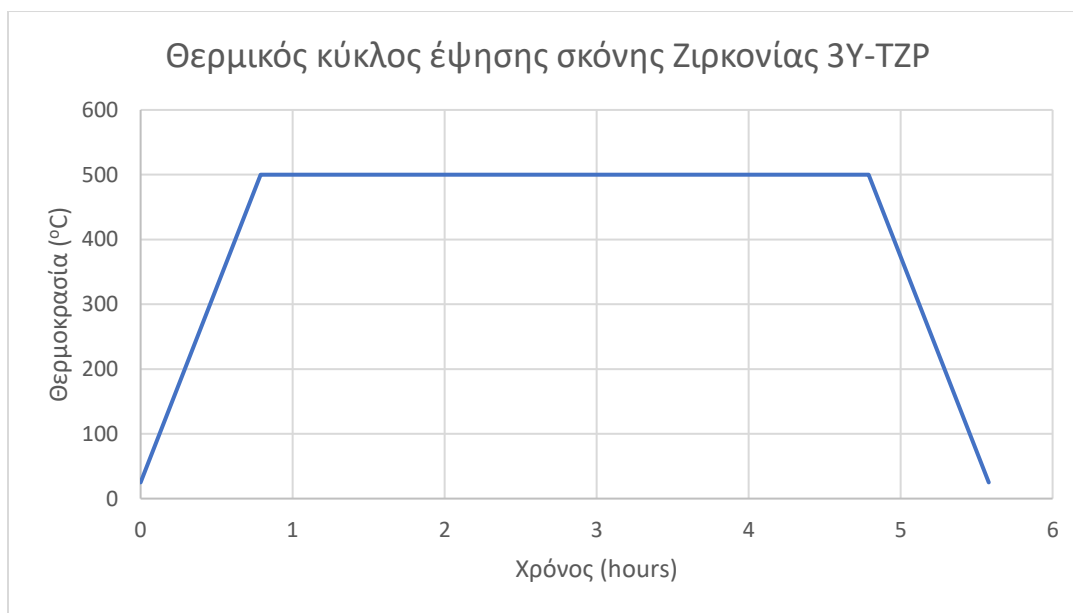
Μετά το πέρας των 10 λεπτών η φυγόκεντρος ανοίχθηκε και τα σωληνάρια αφαιρέθηκαν. Με αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός της σκόνης από τους διαλύτες, οι οποίοι και αφαιρούνται. Η διαδικασία επαναλήφθηκε μέχρι εξάντλησης του πολφού που βρισκόταν στο ποτήρι ζέσεως, με τον πολφό να προστίθενται πάντα στα ίδια σωληνάρια. Τέλος, η διαδικασία επαναλήφθηκε άλλες τρεις φορές (11.000 στροφές ανά λεπτό για 10 λεπτά) προσθέτοντας κάθε φορά H_2O (μέχρι τα 40 ml περίπου) σε συνδυασμό με καλή ανάδευση για να απομακρυνθούν ουσίες που δεν είχαν αντιδράσει.

Ανάπτυξη νανοκεραμικών Ζιρκονίας μέσω αιωρημάτων

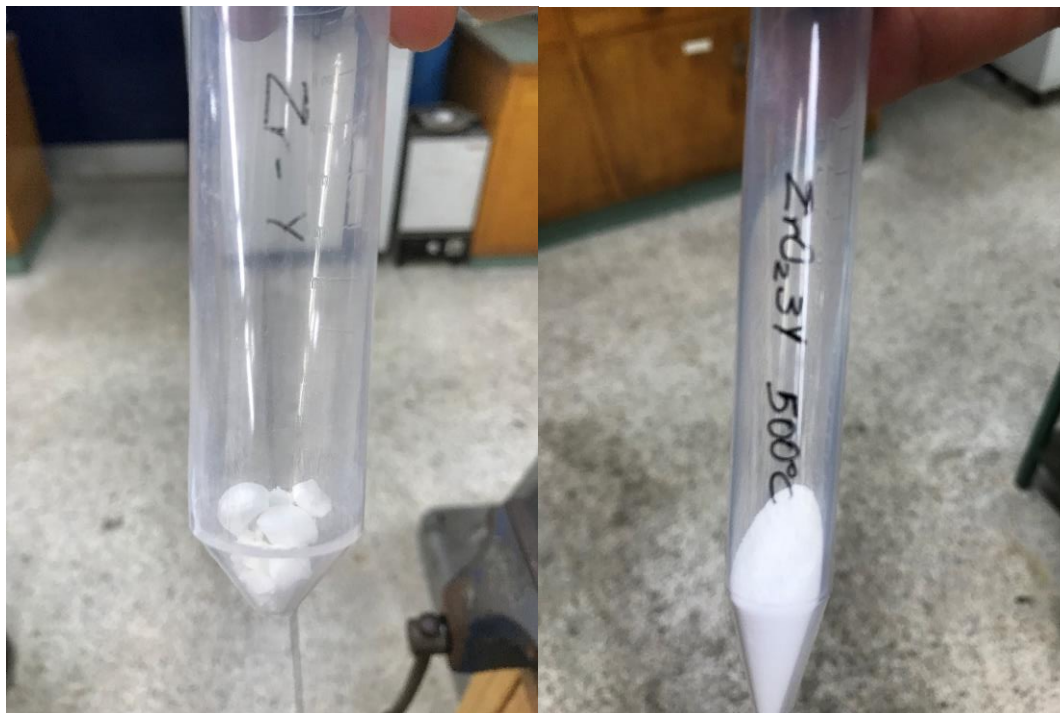


Εικόνα 2—5: Διαχωρισμός νερού-σκόνης από το κεραμικό μετά την παραμονή του σωληνάριου στη φυγόκεντρο.

Για να μπορέσει για γίνει χρήση της σκόνης της Ζιρκονίας έπρεπε πρώτα να πραγματοποιηθεί ξήρανση του δοκιμίου σε πυριαντήριο σε χαμηλή θερμοκρασία (80 °C) για χρονικό διάστημα 12 ωρών ώστε η ξήρανση να είναι ήπια και να αποφευχθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων. Μετά την ξήρανση ακολούθησε έψηση των δοκιμίων για 4 ώρες στους 500 °C με ρυθμό ανόδου 10 °C / λεπτό.



Διάγραμμα 2—1: Διάγραμμα θερμικού κύκλου έψησης σταθεροποιημένης κόνεως Ζιρκονίας-Υττρίας.

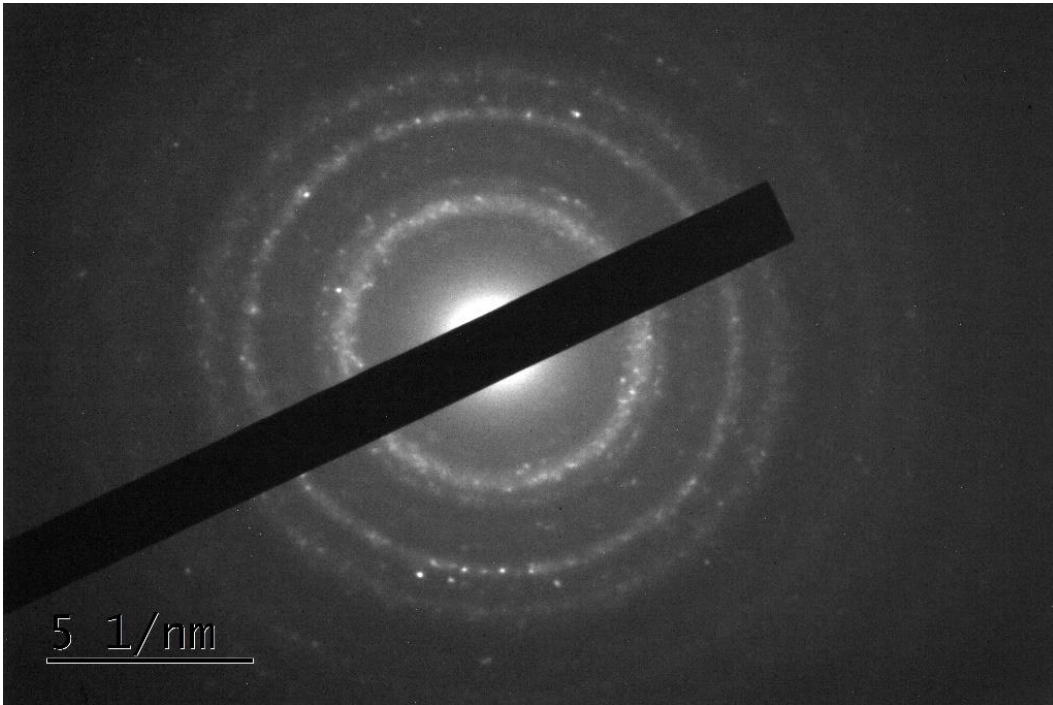


Εικόνα 2—6 (A-B): Δοκίμιο Ζιρκονίας μετά την διαδικασία της ξήρανης (Εικόνα A-αριστερά) και μετά της διαδικασία της έψησης (Εικόνα B-δεξιά).

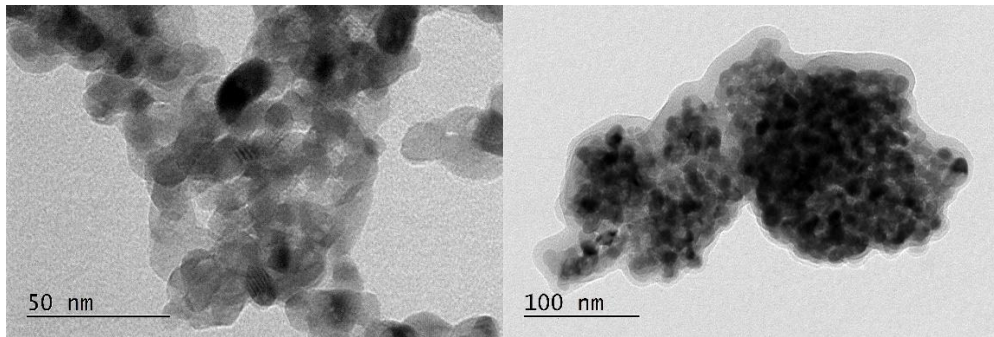
2.1.2. Μελέτη της δομής της κόνεως με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (TEM)

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας η νανοδομή της προκύπτουσας σκόνης ελέγχθηκε μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου **Jeol 2100 HR**, επιταχυνόμενης τάσης 200 kV.

Στις εικόνες που ελήφθησαν μέσω του TEM (Εικόνα 2-8 (A-B)) απεικονίζεται μεγεθυμένη η δομή των πρωτογενών κόκκων της σκόνης Ζιρκονίας και φαίνεται ότι αποτελείται από σχεδόν σφαιρικούς κόκκους της τάξης των 10 με 20 περίπου νανομέτρων. Ακόμα, παρατηρείται η δημιουργία συσσωματωμάτων της τάξης των 300 με 400 περίπου νανομέτρων που δημιουργούνται κυρίως κατά την έψηση της σκόνης. Οι κύκλοι που διακρίνονται στην εικόνα 9 αποτελούν περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED και απεικονίζουν τις πλεγματικές αποστάσεις και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του XRD που αναγράφονται παρακάτω υποδηλώνουν ότι το υλικό είναι κρυσταλλικό.



Εικόνα 2—7: Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED.

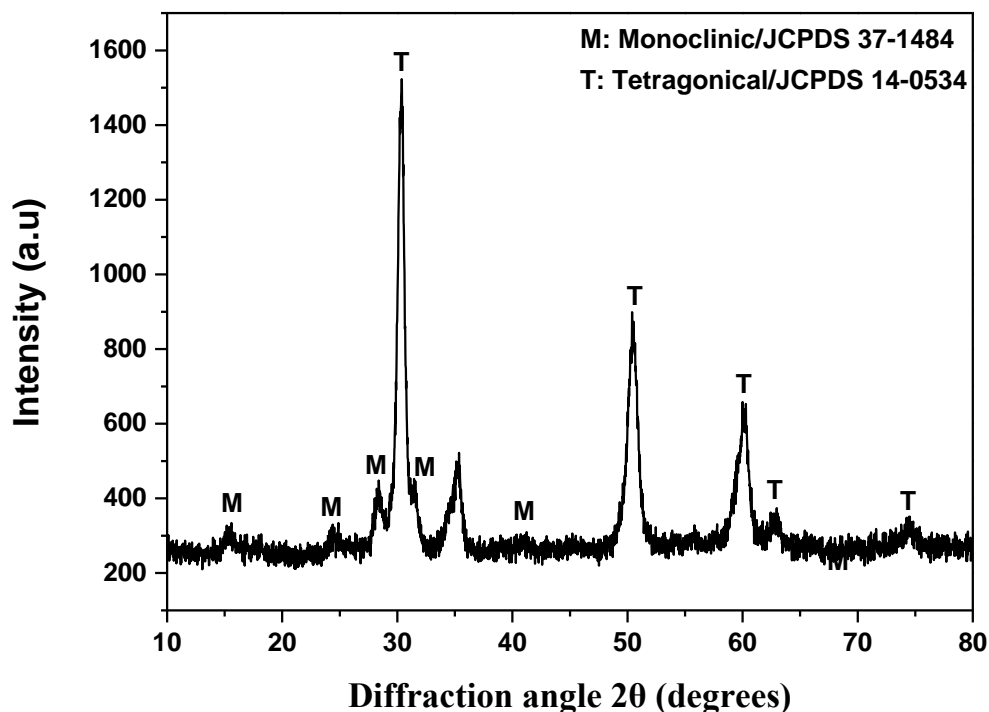


Εικόνα 2—8 (A-B): Εικόνες φωτεινού πεδίου TEM.

2.1.3. Μελέτη της δομής της κόνεως με χρήση Περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD)

Η Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) πραγματοποιήθηκε με σκοπό την ταυτοποίηση φάσεων των ζωνών κάθε δοκιμίου. Η σάρωση πραγματοποιήθηκε με γωνία 2θ από 10° έως 80° και βήμα $0,02^\circ/3\text{sec}$. Το μήκος κύματος ήταν $\lambda=1,5406$ Angstrom, η εφαρμοζόμενη τάση 40kV και η ένταση 40mA. Η διάταξη XRD της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών όπου και χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Bruker D8 Focus με λάμπα χαλκού και φίλτρο νικελίου (Cu-K α).

Από τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι στο δοκίμιο Ζιρκονίας εμφανίστηκε κυρίως η τετραγωνική (T-phase) φάση που ήταν η επιδιωκόμενη αλλά και η μονοκλινής (M-phase) η κορυφές της οποίας είναι πολύ χαμηλές.



Διάγραμμα 2—2: Διάγραμμα XRD δείγματος σκόνης Ζιρκονίας.

2.2. Παραγωγή Δισκίων σταθεροποιημένης κόνεως Ζιρκονίας-Υττρίας με την μέθοδο της υγρής χύτευσης (Slip Casting)

Μετά την ξήρανση και την έψηση της σκόνης Ζιρκονίας ακολούθησε η παρασκευή αιωρημάτων με χρήση διαλύτη, διασπορέα -Dolarix PC67- (η χρήση διασπορέα αποσκοπεί στην δημιουργία ομογενούς και σταθερού αιωρήματος), συνδέτη -N-N' Methylenebis- (με σκοπό να

είναι συνεκτικό το υλικό) και μονομερούς -Acrylamide- (το οποίο πολυμερίζεται κατά την έψηση σε θερμοκρασίες άνω των 120 °C στην περίπτωση του ακρυλαμίδιου).

Η ποσότητα κόνεως Ζιρκονίας, διασπορέα, συνδέτη, μονομερούς και διαλύτη (H₂O) καθορίζεται από τους τύπους που εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Σειρές Δοκιμών Ζιρκονίας (Slip Casting)					
Σειρά 1	25% ZrO ₂ 3Y	40 ml Διαλύτη (H ₂ O)	0,3 % w/w διασπορέα (Dolarix PC67)	0,03% w/w Ακρυλαμίδιο (C ₃ H ₅ NO)	0,03% w/w συνδέτη (C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂)
Σειρά 2	35% ZrO ₂ 3Y	40 ml Διαλύτη (H ₂ O)	0,3 % w/w διασπορέα (Dolarix PC67)	0,03 % w/w Ακρυλαμίδιο (C ₃ H ₅ NO)	0,03% w/w συνδέτη (C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂)
Σειρά 3	45% ZrO ₂ 3Y	40 ml Διαλύτη (H ₂ O)	0,3% διασπορέα (Dolarix PC67)	0,03 % Ακρυλαμίδιο (C ₃ H ₅ NO)	0,03% συνδέτη (C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂)

Πίνακας 2—2: Σύσταση αιωρημάτων Ζιρκονίας.

Στην συγκεκριμένη εργασία επιλέχθηκε να γίνει μορφοποίηση τριών σειρών παραγωγής υγρής χύτευσης με διαφορετική κατά βάρος αναλογία (25%, 35% και 45%) στερεής σκόνης στο διάλυμα, με στόχο την ανάλυση και αξιολόγηση που θα επιφέρουν αυτές οι αλλαγές στα παραπάνω δοκίμια κατά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης.

Παρακάτω απεικονίζονται οι πράξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των μαζών των υλικών που απαιτήθηκαν για τις προαναφερθείσες ενώσεις:

- Για την πρώτη περίπτωση **(1)** οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων Ζιρκονίας: $100x = 30 \cdot 25 + 25x \Leftrightarrow 75x = 750$
 $\Leftrightarrow x = 10 \text{ gr}$

Υπολογισμός απαιτούμενου Διαλύτη (H₂O) = 30 ml

Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων Διασπορέα (Dolarix PC67): 0,3% (του διαλύτη)
 $= 10 \cdot 0,003 = 0,03 \text{ gr}$

Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων Ακρυλαμίδιου (C₃H₅NO): 0,03 % (του διαλύτη)
 $= 10 \cdot 0,0003 = 0,003 \text{ gr}$

Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων Συνδέτη (C₇H₁₀N₂O₂): 0,03% (του διαλύτη) =
 $10 \cdot 0,0003 = 0,003 \text{ gr}$

- Για την δεύτερη περίπτωση **(2)** οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων Ζιρκονίας: $100x = 30 \cdot 35 + 35x \leftrightarrow 65x = 1050$
 $\leftrightarrow x = 16,15 \text{ gr}$

Υπολογισμός απαιτούμενου Διαλύτη (H₂O) = 30ml

Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων Διασπορέα (Dolarix PC67): 0,3% (του διαλύτη)
 $= 16,15 \cdot 0,003 = 0,0485 \text{ gr}$

Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων Ακρυλαμιδίου (C₃H₅NO): 0,03% (του διαλύτη)
 $= 16,15 \cdot 0,0003 = 0,0048 \text{ gr}$

Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων Συνδέτη (C₇H₁₀N₂O₂): 0,03% (του διαλύτη) =
 $16,15 \cdot 0,0003 = 0,0048 \text{ gr}$

- Για την τρίτη περίπτωση **(3)** οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

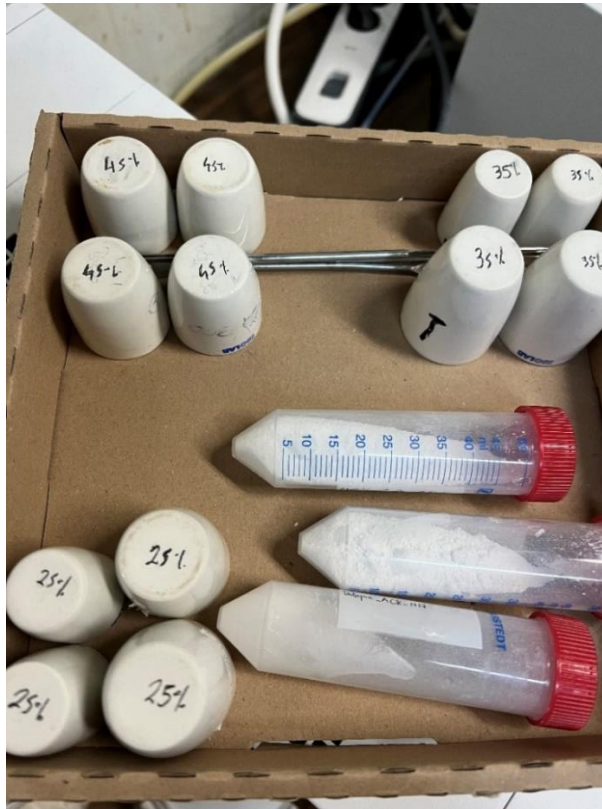
Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων Ζιρκονίας: $100x = 30 \cdot 45 + 45x \leftrightarrow 55x = 1350$
 $\leftrightarrow x = 24,54 \text{ gr}$

Υπολογισμός απαιτούμενου Διαλύτη (H₂O) = 30ml

Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων Διασπορέα (Dolarix PC67): 0,3% (του διαλύτη)
 $= 24,54 \cdot 0,003 = 0,0736 \text{ gr}$

Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων Ακρυλαμιδίου (C₃H₅NO): 0,03% (του διαλύτη)
 $= 24,54 \cdot 0,0003 = 0,0074 \text{ gr}$

Υπολογισμός απαιτούμενων γραμμαρίων Συνδέτη (C₇H₁₀N₂O₂): 0,03% (του διαλύτη) =
 $16,15 \cdot 0,0003 = 0,0074 \text{ gr}$



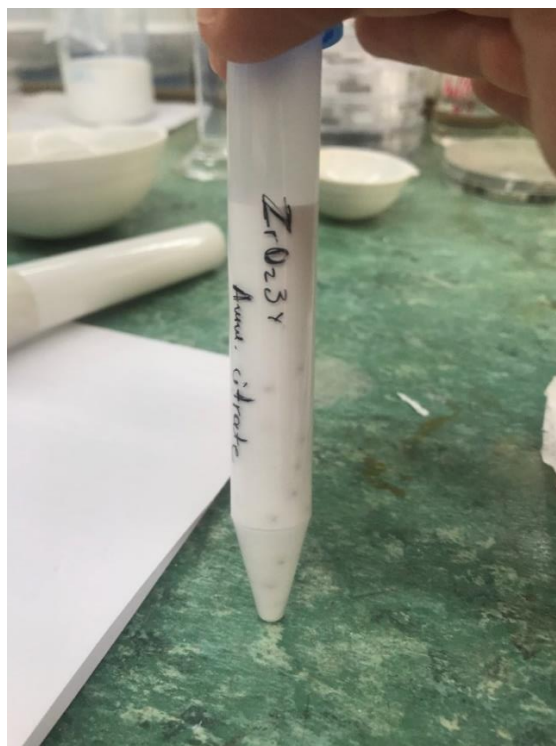
Εικόνα 2—9: Κεραμικά σκεύη και σπάτουλες που χρησιμοποιήθηκαν κατά το ζύγισμα.

2.2.1. Υγρή Ένσφαιρη Λειοτρίβηση (Wet Ball milling) δοκιμών που μορφοποιήθηκαν με υγρή χύτευση

Μετά το πέρας της ζύγισης των πρώτων υλών ακολούθησε η μέθοδος της υγρής ένσφαιρης λειοτρίβησης. Η συγκεκριμένη διαδικασία αποτελεί αναγκαία μηχανική κατεργασία καθώς η σκόνη Ζιρκονίας που προκύπτει από την μέθοδο της καταβύθισης είναι της τάξης των μερικών νανομέτρων και κατά συνέπεια λόγω της υψηλής ενέργειας, που είναι αποτέλεσμα της μεγάλης ειδικής επιφάνειας εμφανίζεται έντονη συσσωμάτωση μεταξύ των κόκκων του υλικού. Η υγρή ένσφαιρη λειοτρίβηση αποσκοπεί στην παρασκευή νανοκεραμικού με υψηλή πυκνότητα, μειώνοντας τον βαθμό συσσωμάτωσης και ταυτόχρονα βελτιώνοντας τις ρεολογικές του ιδιότητες.

Αναλυτικότερα έγινε χρήση φιαλιδίων στα οποία προστέθηκαν η νανοσκόνη Ζιρκονίας και το απιονισμένο νερό σε τρεις διαφορετικές αναλογίες όπως αναγράφεται παρακάτω.

- 25 % w/v (π.χ 2,5 gr στερεών αναμιγνύονται με 7,5 ml H₂O)
- 35 % w/v
- 45 % w/v



Εικόνα 2—10: Το δοκίμιο στο σωληνάριο φυγόκεντρου τύπου Falcon μαζί με τις μπίλιες Ζιρκονίας μετά την διαδικασία του Ball Milling.

Πιο συγκεκριμένα, έγινε προσθήκη της νανοσκόνης σε αναλογία 25%, 35% και 45% κατά βάρος (για κάθε περίπτωση), του διαλύτη, του διασπορέα, του συνδέτη και του μονομερούς σε ποτήρι ζέσεως και με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα αναδεύτηκε έως ότου διαλύθηκαν όλοι οι κρύσταλλοι των προαναφερθέντων.

Μόλις ολοκληρώθηκε η ανάδευση και διαλύθηκαν όλοι οι κρύσταλλοι το διάλυμα τοποθετήθηκε μαζί με μπίλιες Ζιρκονίας διαμέτρου 5 mm σε ειδικό σωληνάριο φυγόκεντρου τύπου Falcon με βιδωτό πώμα.

Το σωληνάριο έπειτα τοποθετήθηκε σε μηχανήμα Ball Mill (σφαιρόμυλος), όπου και αναδεύτηκε σε χαμηλές στροφές για 24 ώρες έτσι ώστε οι μπίλιες Ζιρκονίας να αναδεύσουν και να διασπάσουν όποιο συσσωμάτωμα είχε δημιουργηθεί στο διάλυμα.

2.2.2. Μέθοδος υγρής χύτευσης (slip casting)

Για να αφαιρεθούν οι μπίλιες Ζιρκονίας το αιώρημα σουρώθηκε και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως. Έπειτα το αιώρημα προστέθηκε σε καλούπι (κατασκευασμένο από γύψο, με σκοπό την απορρόφηση της υγρασίας) με την βοήθεια πιπέτας και πουάρ.

Με την προσθήκη του αιωρήματος η γύψος άρχισε να απορροφάει την υγρασία του αιωρήματος και το δοκίμιο άρχισε να στερεοποιείται ξεκινώντας από τα τοιχώματα του καλούπιού με κατεύθυνση προς το κέντρο. Απαιτείται προσθήκη αιωρήματος καθ' όλη την διάρκεια της μεθόδου της υγρής χύτευσης αντίστοιχη με την απορρόφηση του αιωρήματος από την γύψο. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε και για τις τρεις περιπτώσεις δειγμάτων (25%, 35% και 45% κατά βάρος σκόνης Ζιρκονίας).



Εικόνα 2—11: Το καλούπι που χρησιμοποιήθηκε μαζί με το αιώρημα της περίπτωσης 2 (35% κατά βάρος σκόνης Ζιρκονίας).

Μετά το πέρας της διαδικασίας της υγρής χύτευσης ακολούθησε προσεκτική αφαίρεση των δειγμάτων από τα γύψινα καλούπια. Έπειτα ακολούθησε ξήρανση των δοκιμίων στο πυριαντήριο σε χαμηλή θερμοκρασία (80 °C) για να γίνει ήπια ξήρανση για 24 ώρες και να αποφευχθεί ο πολυμερισμός του μονομερούς.

Τα δοκίμια που λήφθηκαν μέσω της μεθόδου της υγρής χύτευσης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Αποτελέσματα υγρής χύτευσης (Slip Casting)			
Σειρές	Δοκίμια	Πάχος	Διάμετρος
1 ^η (25% w/v)	1 ^ο	7 mm	10 mm
	2 ^ο	7 mm	10 mm
2 ^η (35% w/v)	3 ^ο	8 mm	10 mm
	4 ^ο	9 mm	10 mm
3 ^η (45% w/v)	5 ^ο	8 mm	10 mm
	6 ^ο	8 mm	10 mm

Πίνακας 2—3: Απεικόνιση χαρακτηριστικών των δοκιμών που μορφοποιήθηκαν με την μέθοδο της υγρής χύτευσης.

2.3. Παραγωγή Δισκίων σταθεροποιημένης κόνεως Ζιρκονίας-Υττρίας με την μέθοδο της Μονοαξονικής συμπίεσης (Uniaxial Compression)

Η μονοαξονική συμπίεση αποτελεί μέθοδο ξηρής συμπίεσης και εργαστηριακά χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή κεραμικών δισκίων. Η κεραμική σκόνη ή το μείγμα σκόνης τοποθετείται σε μήτρα κυλινδρικού σχήματος και στη συνέχεια με την βοήθεια του άνω εμβόλου εφαρμόζεται η επιθυμητή τιμή πίεσης. Αποτελεί μάλιστα τον απλούστερο τρόπο συμπίεσης σκόνης (MPa) και επιτακτική ανάγκη για να μπορέσει το δοκίμιο να αποκτήσει την απαραίτητη συνοχή και σταθερότητα που απαιτεί το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης.

2.3.1. Υγρή Ένσφαιρη Λειοτρίβηση (Wet Ball milling) και Λυοφιλίωση δοκιμών που μορφοποιήθηκαν με μονοαξονική συμπίεση

Η σκόνη που χρησιμοποιήθηκε για την μονοαξονική συμπίεση υπέστη την ίδια διαδικασία υγρής λειοτρίβησης που περιγράφηκε παραπάνω. Μετά το πέρας των 24 ωρών της υγρής ένσφαιρης λειοτρίβησης η νανοσκόνη συλλέχθηκε με φυγοκέντριση και ξηράνθηκε με τη μέθοδο της λυοφιλίωσης (ψύξη στους -55 °C και πίεση 0,35 mbar για 3 ώρες, 24 ώρες freeze drying). Έπειτα πραγματοποιήθηκε η προσθήκη μικρής ποσότητας συνδέτη. Οι συνδέτες (binders) χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες και λειτουργούν ως «συγκολλητικές φάσεις» μεταξύ των κόκκων. Ο συνδέτης που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη εργασία είναι η ρητίνη φαινόλη-φορμαλδεΐδη, όπου ανήκει στην ομάδα των θερμοσκληρυνόμενων συγκολλητικών ουσιών.



Εικόνα 2—12: Η Ρητίνη (φαινόλη-φορμαλδεΐδη) που χρησιμοποιήθηκε.

Στην συγκεκριμένη εργασία έγινε προσθήκη συνδέτη στην νανοσκόνη σε αναλογία 2% κατά βάρος. Ακολούθησε κοσκίνισμα της σκόνης με στόχο την διάσπαση των συσσωματωμάτων που δημιουργήθηκαν κατά την προσθήκη του συνδέτη. Έπειτα παρέμεινε στο πυριαντήριο για 24 ώρες στους 80 °C για να γίνει ήπια ξήρανση. Στη συνέχεια η σύνθετη σκόνη Ζιρκονίας υπόκειται σε μορφοποίηση μονοαξονικής συμπίεσης στα 300 MPa και 450 MPa αντίστοιχα. Τέλος η συμπιεσμένη σκόνη τοποθετήθηκε ξανά στο πυριαντήριο όπου αυτή την φορά παρέμεινε στους 180 °C για 12 ώρες με σκοπό τον πλήρη πολυμερισμό του συνδέτη (καθώς ενισχύει σημαντικά το ωμό δοκίμιο το οποίο είναι απαραίτητο για να επέλθει η πυροσυσσωμάτωση) και την ταυτόχρονη απομάκρυνση της δεσμευμένης υγρασίας.

Παρακάτω ακολουθεί ο τύπος της σύνθετης σκόνης που χρησιμοποιήθηκε και οι πιέσεις στις οποίες έγιναν τα πατήματα:

Σειρές δοκιμών Ζιρκονίας (Μονοαξονική συμπίεση)			
Σειρά 4	Τάση 300 MPa	ZrO ₂ 3Y	2% w/v [C ₆ H ₃ (OH) CH ₂] n
Σειρά 5	Τάση 450 MPa	ZrO ₂ 3Y	2% w/v [C ₆ H ₃ (OH) CH ₂] n

Πίνακας 2—4: Σύνθεση κόνεων και τάσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης.

Η μορφοποίηση των δισκίων που πραγματοποιήθηκε με μονοαξονική συμπίεση έγινε ως εξής:

Στην διάταξη της μήτρας τοποθετήθηκαν 0,5 g σκόνης (ανάλογα με το πλήθος των δοκιμίων που θελήσαμε να μορφοποιήσουμε και με την διαθέσιμη νανοσκόνη). Μεγάλη σημασία δόθηκε στην τοποθέτηση της σκόνης στην μήτρα ώστε να γίνει με αργό ρυθμό πλήρωσης και με μικρές έντονες κινήσεις στην διάταξη με στόχο να μην υπάρχουν ατέλειες και κενά αέρος εντός του δοκιμίου, καθώς αυτά τα δύο θα ήταν επιζήμια στην ομοιογένεια του τελικού αντικειμένου. Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν ασκούμενες πιέσεις των 300 και 450 MPa. Ως τελικό προϊόν παράχθηκαν δοκίμια με διάμετρο ≈ 13 mm και πάχος 2 mm για όλα τα δοκίμια πλην του δοκιμίου 9, καθώς αποτέλεσε το μοναδικό δοκίμιο που δεν είχε αποκόλληση της μάζας του κατά την αφαίρεση του από την μήτρα. Τα χαρακτηριστικά στοιχεία των δοκιμίων που μορφοποιήθηκαν με την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης αναγράφονται και παρακάτω στον πίνακα 5:

Αποτελέσματα Μονοαξονικής συμπίεσης				
Σειρές Δοκιμίων	Ασκούμενη Τάση	Δοκίμια	Πάχος	Διάμετρος
Σειρά 4	300 MPa	7°	2 mm	13 mm
		8°	2 mm	13 mm
Σειρά 5	450 MPa	9°	3 mm	13 mm
		10°	2mm	13 mm

Πίνακας 2—5: Απεικόνιση χαρακτηριστικών των δοκιμίων που μορφοποιήθηκαν με την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης.

2.4. Πυροσυσσωμάτωση Δισκίων σταθεροποιημένης κόνεως Ζιρκονίας-Υττρίας

Η πυροσυσσωμάτωση αποτελεί μια διαδικασία στην οποία γίνεται έψηση των δοκιμίων σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Πρωταρχικός της στόχος είναι η μείωση του πορώδους και ως αποτέλεσμα η βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος.

Στην συγκεκριμένη εργασία εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικοί θερμικοί κύκλοι πυροσυσσωμάτωσης με σκοπό την ανάλυση και την σύγκρισή τους. Οι κύκλοι που εφαρμόστηκαν είναι οι εξής:

2.4.1. Πρώτος Κύκλος Πυροσυσσωμάτωσης

Στην πρώτη περίπτωση επιλέχθηκε μέθοδος πυροσυσσωμάτωσης δύο σταδίων (Two Step Sintering). Στην εν λόγω μέθοδο περιλαμβάνεται αρχικά θέρμανση σε μία υψηλή τιμή $T_1 = 1300$ °C (peak temperature) και παραμονή για πολύ μικρό χρονικό διάστημα (1 λεπτό) ώστε να επιτευχθεί υψηλή πυκνότητα (>75%). Έπειτα ακολούθησε παραμονή για μεγάλο χρονικό διάστημα (30 ώρες) σε μικρότερη τιμή $T_2 = 1150$ °C (dwell temperature) με στόχο να προκαλέσει την πυκνοποίηση με περιορισμένη και ελεγχόμενη ανάπτυξη των κόκκων (που αποτελεί βασικό πρόβλημα στην πλειοψηφία των περιπτώσεων χρήσης της μεθόδου της πυροσυσσωμάτωσης). Τέλος, το δοκίμιο ψύχθηκε με ρυθμό 10 °C / min μέχρι την $T = 25$ °C.

Επιπλέον και στις δύο περιπτώσεις πυροσυσσωμάτωσης τα δοκίμια θερμάνθηκαν με αργό ρυθμό ώστε να μην δημιουργηθούν περιοχές με διαφορετικό βαθμό πυροσυσσωμάτωσης και ως αποτέλεσμα ανομοιογένεια στην τελική δομή αλλά και για να αποφευχθεί η καύση του συνδέτη από το ωμό μείγμα που μπορεί να προκαλέσει κενά, ρωγμές ή ατέλειες εάν γίνει απότομα.



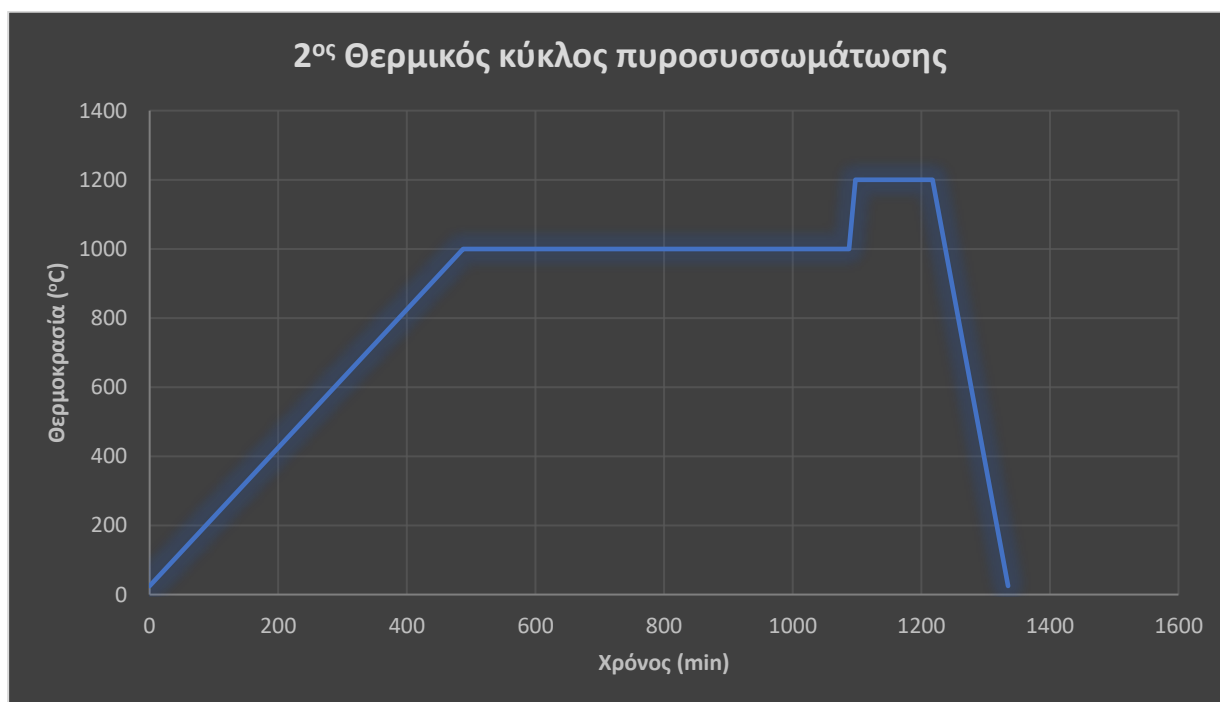
Διάγραμμα 2—3: Διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου 1^{ου} θερμικού κύκλου πυροσυσσωμάτωσης.

1 ^η Μέθοδος πυροσυσσωμάτωσης								
Θερμοκρασία (°C)	25	600	600	1300	1300	1150	1150	25
Χρόνος (min)	0	230	290	430	431	438.5	2238.5	2351

Πίνακας 2—6: Πίνακας θερμοκρασίας-χρόνου 1^{ου} θερμικού κύκλου πυροσυσσωμάτωσης.

2.4.2. Δεύτερος Κύκλος Πυροσυσσωμάτωσης

Στην δεύτερη περίπτωση επιλέχθηκε πάλι μέθοδος πυροσυσσωμάτωσης δύο σταδίων (TCC). Σε αντίθεση όμως με την πρώτη περίπτωση τα δοκίμια ψήθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και η χρονική ακολουθία της υψηλής τιμής T1 (peak temperature) με την μικρότερη τιμή T2 (dwell temperature) αντιστράφηκε. Πιο συγκεκριμένα, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε αργή αύξηση της θερμοκρασίας ($2^{\circ}\text{C} / \text{min}$) και έπειτα σε παραμονή για μεγάλο χρονικό διάστημα (10 hours) σε θερμοκρασία T2. Κατά τον τρόπο αυτόν επιτυγχάνεται καθυστέρηση του σταδίου της πύκνωσης στα χαμηλά επίπεδα θερμοκρασίας λόγω της απομάκρυνσης των λεπτόκοκκων σωματιδίων, μειώνοντας έτσι τις διακυμάνσεις στην πυκνότητα εντός του δοκιμίου και σχηματίζοντας πιο ομοιογενή τελική μικροδομή με την αύξηση της θερμοκρασίας (T1) που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας και την εξάλειψη της πλειοψηφίας των πόρων.



Διάγραμμα 2—4: Διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου 2^{ου} θερμικού κύκλου πυροσυσσωμάτωσης.

2 ^η Μέθοδος πυροσυσσωμάτωσης						
Θερμοκρασία (°C)	25	1000	1000	1200	1200	25
Χρόνος (min)	0	487.5	1087.5	1097.5	1217.5	1335

Πίνακας 2—7: Πίνακας θερμοκρασίας-χρόνου 2^{ου} θερμικού κύκλου πυροσυσσωμάτωσης.

2.4.3. Αποτελέσματα Πυροσυσσωμάτωσης

Τόσο στην περίπτωση της μονοαξονικής συμπίεσης όσο και στην περίπτωση της υγρής χύτευσης λαμβάνονται δοκίμια με μειωμένες διαστάσεις λόγω πύκνωσης όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα.

Αποτελέσματα 1^{ου} Κύκλου Πυροσυσσωμάτωσης (1300 °C)			
	Σειρές	Πάχος (% συρρίκνωση)	Διάμετρος (% συρρίκνωση)
Υγρή Χύτευση	1 ^η	5,5 mm (21,4 %)	5 mm (50%)
	2 ^η	-	-
	3 ^η	5,5 mm (31,2%)	7 mm (30%)
Μονοαξονική Συμπίεση	4 ^η	1 mm (50%)	9,5 mm (26,9%)
	5 ^η	2 mm (33,3%)	11 mm (15,4%)

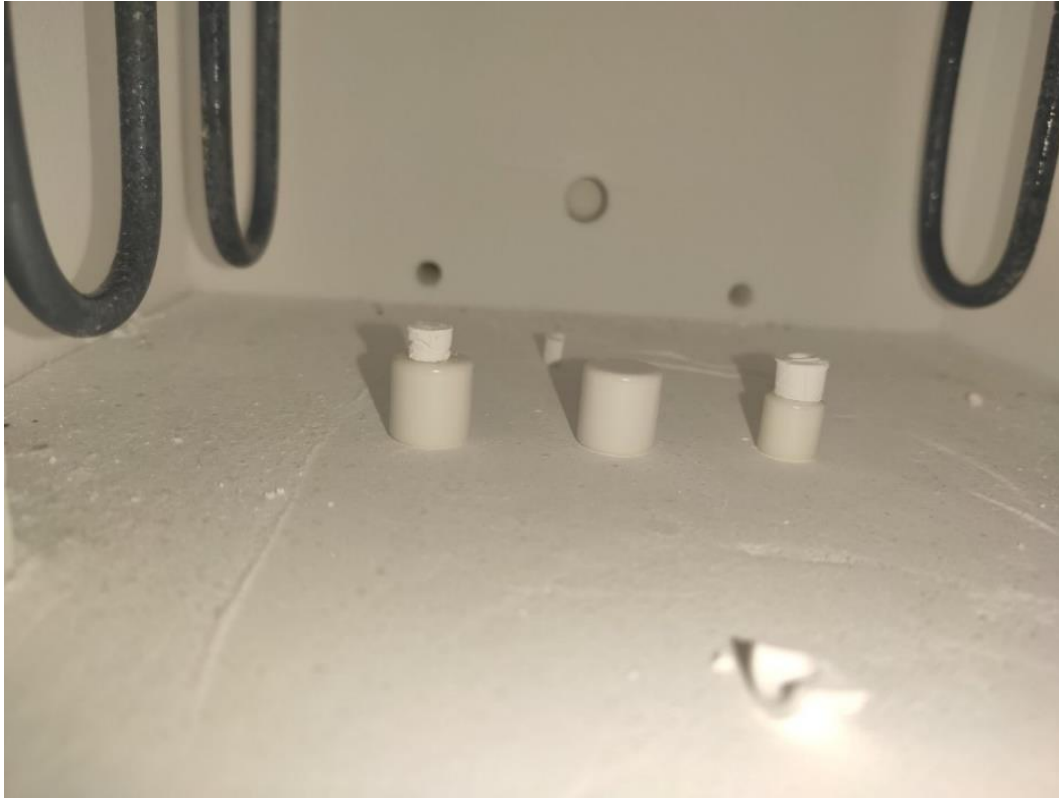
Πίνακας 2—8: Απεικόνιση χαρακτηριστικών των δοκιμών μετά από έκθεση στον 1^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης (1300 °C).

Αποτελέσματα 2^{ου} Κύκλου Πυροσυσσωμάτωσης (1200 °C)			
	Σειρές	Πάχος (% συρρίκνωση)	Διάμετρος (% συρρίκνωση)
Υγρή Χύτευση	1 ^η	6 mm (14,3%)	7 mm (30%)
	2 ^η	8 mm (11,1%)	9,5 mm (5%)
	3 ^η	-	-
Μονοαξονική Συμπίεση	4 ^η	0,5 mm (75%)	10,5 mm (19,2%)
	5 ^η	1 mm (50%)	11 mm (15,4%)

Πίνακας 2—9: Απεικόνιση χαρακτηριστικών των δοκιμών μετά από έκθεση στον 2^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης (1200 °C).

Ανάπτυξη νανοκεραμικών Ζιρκονίας μέσω αιωρημάτων

Παρατηρήθηκε ότι το δοκίμιο της 2^η σειράς που πυροσυσσωματώθηκε με τον πρώτο θερμικό κύκλο ($T_1 = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$), αλλά και το δοκίμιο της 3^{ης} σειράς που πυροσυσσωματώθηκε με τον δεύτερο θερμικό κύκλο ($T_1 = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) αστόχησαν. Κύριος λόγος αστοχίας τους πιθανότατα να αποτέλεσε η προϋπαρξη μικρορωγμών από το στάδιο της υγρής χύτευσης και της ξήρανσης, οι οποίες αμβλύθηκαν κατά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης με αποτέλεσμα την θραύση του υλικού.



Εικόνα 2—13: Δοκίμια σειράς 1, 2 και 3 (από αριστερά προς τα δεξιά) μετά από έκθεση στον 1^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$).

Ανάπτυξη νανοκεραμικών Ζιρκονίας μέσω αιωρημάτων



Εικόνα 2—14: Δοκίμια σειράς 1, 2 και 3 (από αριστερά προς τα δεξιά) μετά από έκθεση στον 2^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης (1200 °C).



Εικόνα 2—15 (A-B): Δοκίμια σειράς 4, 5 (από αριστερά προς τα δεξιά) μετά από έψηση στον 2^ο (1200 °C) και 1^ο (1300 °C) κύκλο πυροσυσσωμάτωσης.

Μετά το πέρας της πυροσυσσωμάτωσης, τα δοκίμια χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μικροδομή τους με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

2.5. Επιχρύσωση δοκιμίων

Η διαδικασία της επιχρύσωσης αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση καθώς τα κεραμικά υλικά δεν είναι αγώγιμα. Για τις ανάγκες της συγκεκριμένης εργασίας χρησιμοποιήθηκε όργανο Automatic Sputter Coater κάτω από πίεση $\approx 0,05$ mbar και ένταση μέχρι 37 mA.



Εικόνα 2—16: Τα δοκίμια που ελήφθησαν από την μέθοδο της επιχρύσωσης.

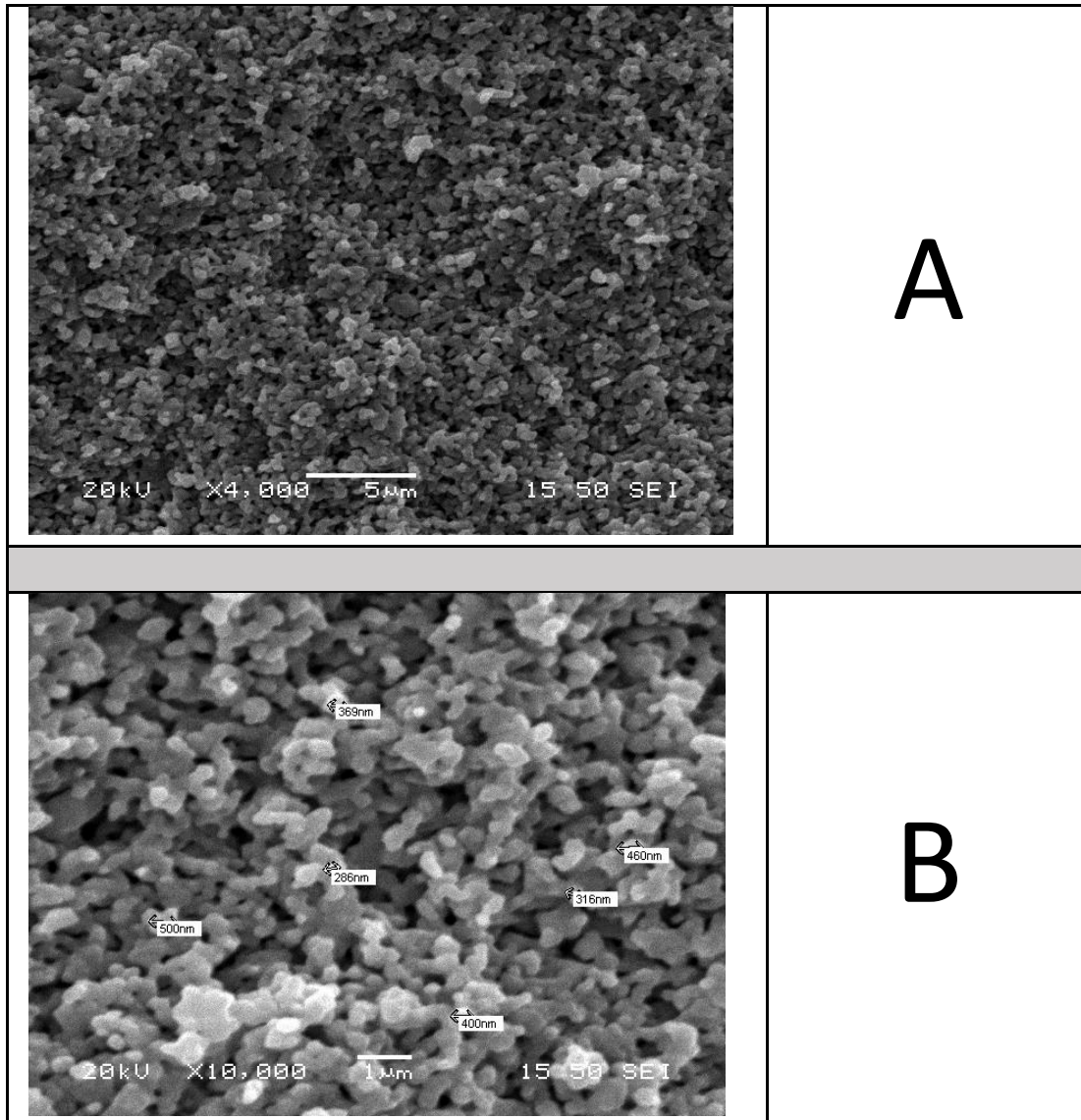
2.6. Αποτελέσματα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

Στην συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται οι σειρές παραγωγής των δοκιμίων που προέκυψαν από την μορφοποίηση τους με υγρή χύτευση και μονοαξονική συμπίεση σε συνδυασμό με τους δύο κύκλους πυροσυσσωμάτωσης που επιλέχθηκαν. Παρακάτω ακολουθεί η παρουσίαση και μελέτη των φωτογραφιών που ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

2.6.1. Πρώτος κύκλος πυροσυσσωμάτωσης (1300 °C)

Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες που προέκυψαν μετά την έψηση των σειρών παραγωγής με τον πρώτο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης.

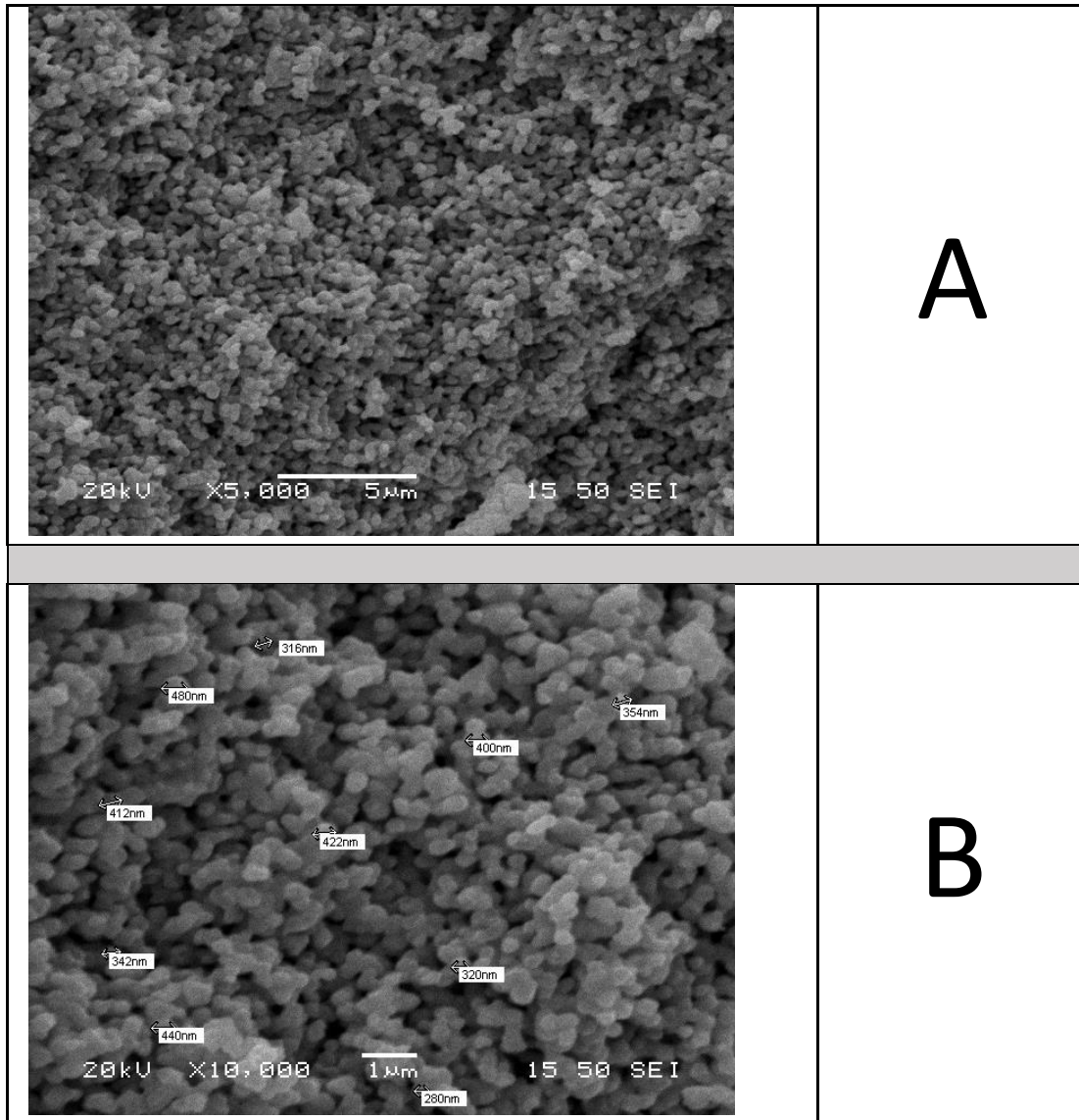
Σειρά 1^η_25% w/v (1300 °C)



Εικόνα 2—17(A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 1, υγρή χύτευση 25 w/v, μεγέθυνση: Α) x4000 Β) x10000.

Στην περίπτωση της 1^{ης} σειράς στην οποία έχει χρησιμοποιηθεί αιώρημα Ζιρκονίας με περιεκτικότητα στερεών 25% κατά βάρος και έχει μορφοποιηθεί με την μέθοδο της υγρής χύτευσης παρατηρήθηκαν με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τα εξής: Από την εικόνα Α (x4000) παρατηρείται μια ομοιομορφία στο δείγμα το οποίο χαρακτηρίζεται από πορώδες και μικρή εμφάνιση συσσωματωμάτων. Σε ακόμα μεγαλύτερη μεγέθυνση Εικόνα Β (x10000) φαίνεται ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται από κόκκους Ζιρκονίας σχήματος οβάλ της τάξης των 300-550 nm.

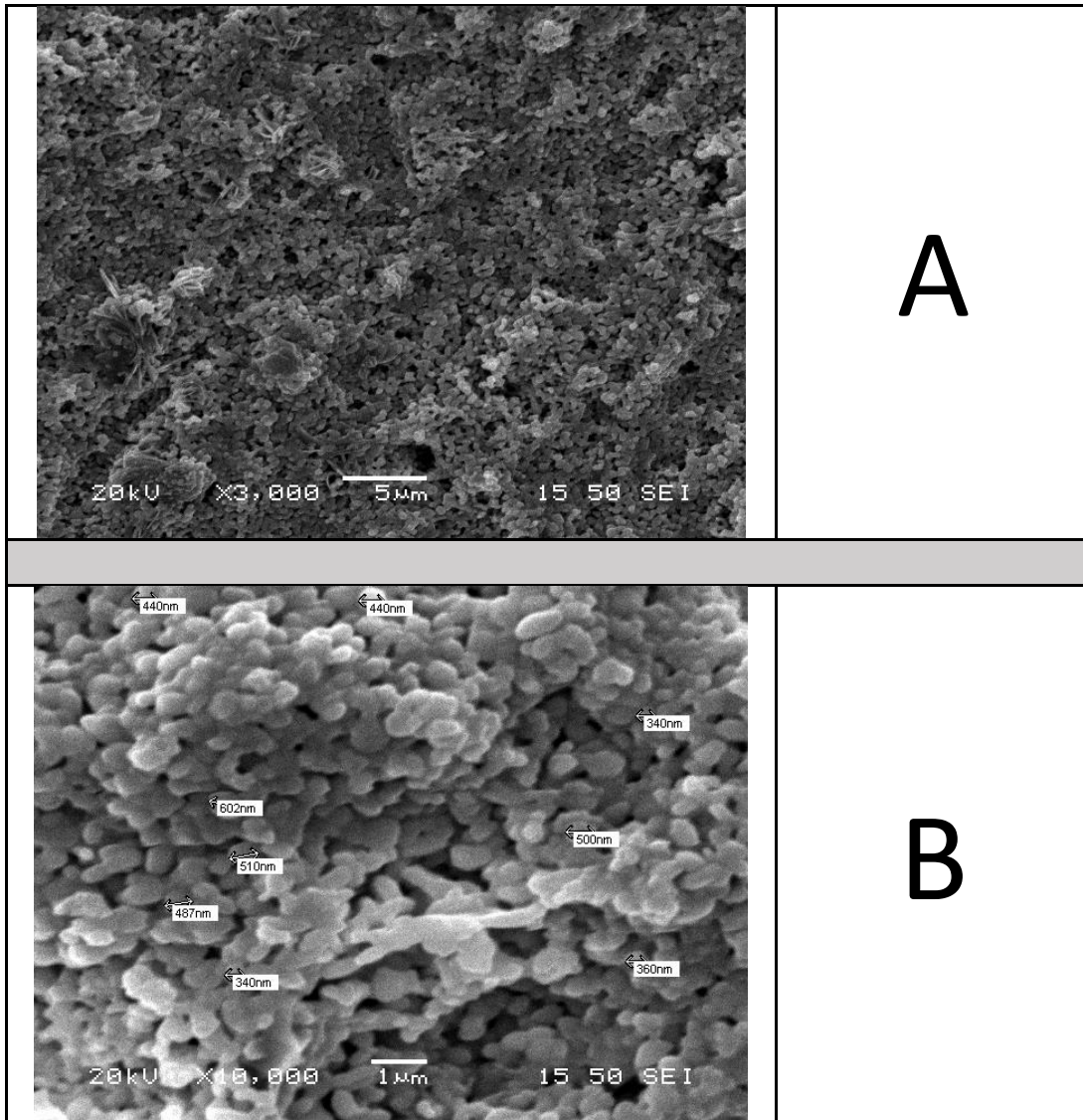
Σειρά 2^η_35% w/v (1300 °C)



Εικόνα 2—18 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 2, υγρής χύτευσης 35 w/v, μεγέθυνση: A) x5000 B) x10000.

Στην περίπτωση της 2^{ης} σειράς στην οποία έχει χρησιμοποιηθεί αιώρημα Ζιρκονίας με περιεκτικότητα στερεών 35% κατά βάρος και έχει επίσης μορφοποιηθεί με την μέθοδο της υγρής χύτευσης παρατηρήθηκαν με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τα εξής: Από την εικόνα A (x5000) παρατηρείται ομοιομορφία στο δείγμα το οποίο χαρακτηρίζεται από μικρό πορώδες και εμφάνιση συσσωματωμάτων. Σε ακόμα μεγαλύτερη μεγέθυνση Εικόνα B (x10000) φαίνεται ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται από κόκκους Ζιρκονίας σχήματος οβάλ της τάξης των 300-500 nm.

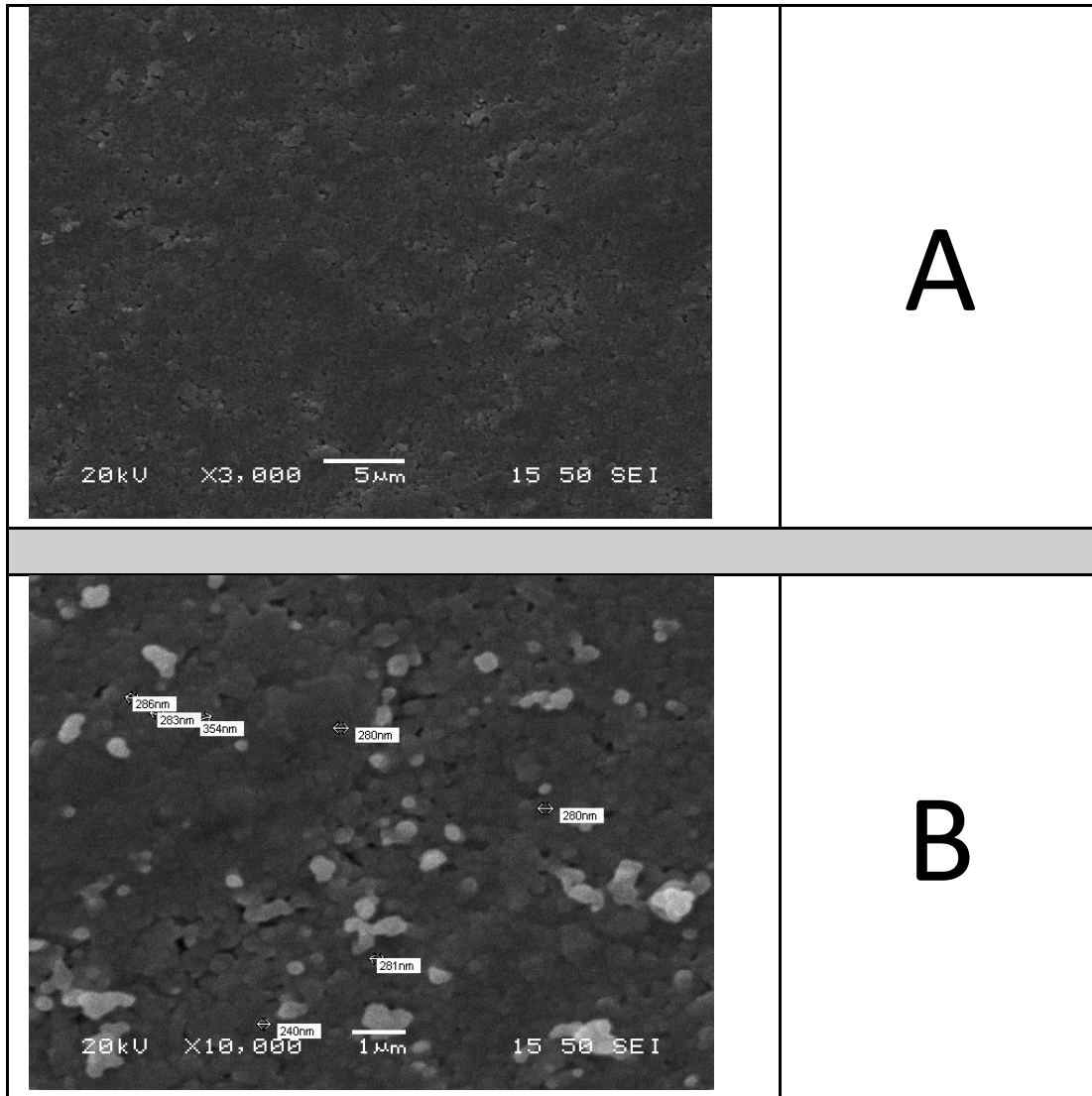
Σειρά 3^η 45% w/v (1300 °C)



Εικόνα 2—19 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 3, υγρής χύτευσης 45 w/v, μεγέθυνση: A) x3000 B) x10000.

Στην περίπτωση της 3^{ης} σειράς στην οποία έχει αιώρημα Ζιρκονίας με περιεκτικότητα στερεών 45% κατά βάρος και έχει επίσης μορφοποιηθεί με την μέθοδο της υγρής χύτευσης παρατηρήθηκαν με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τα εξής: Από την εικόνα A (x3000) παρατηρείται μικρή ομοιομορφία στο δείγμα καθώς εμφανίζονται περιοχές με μεγάλο πορώδες αλλά και περιοχές με μεγάλη συνοχή και έντονη συσσωμάτωση των κόκκων. Σε ακόμα μεγαλύτερη μεγέθυνση Εικόνα B (x10000) φαίνεται ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται από κόκκους Ζιρκονίας της τάξης των 340-600 nm σχήματος οβάλ.

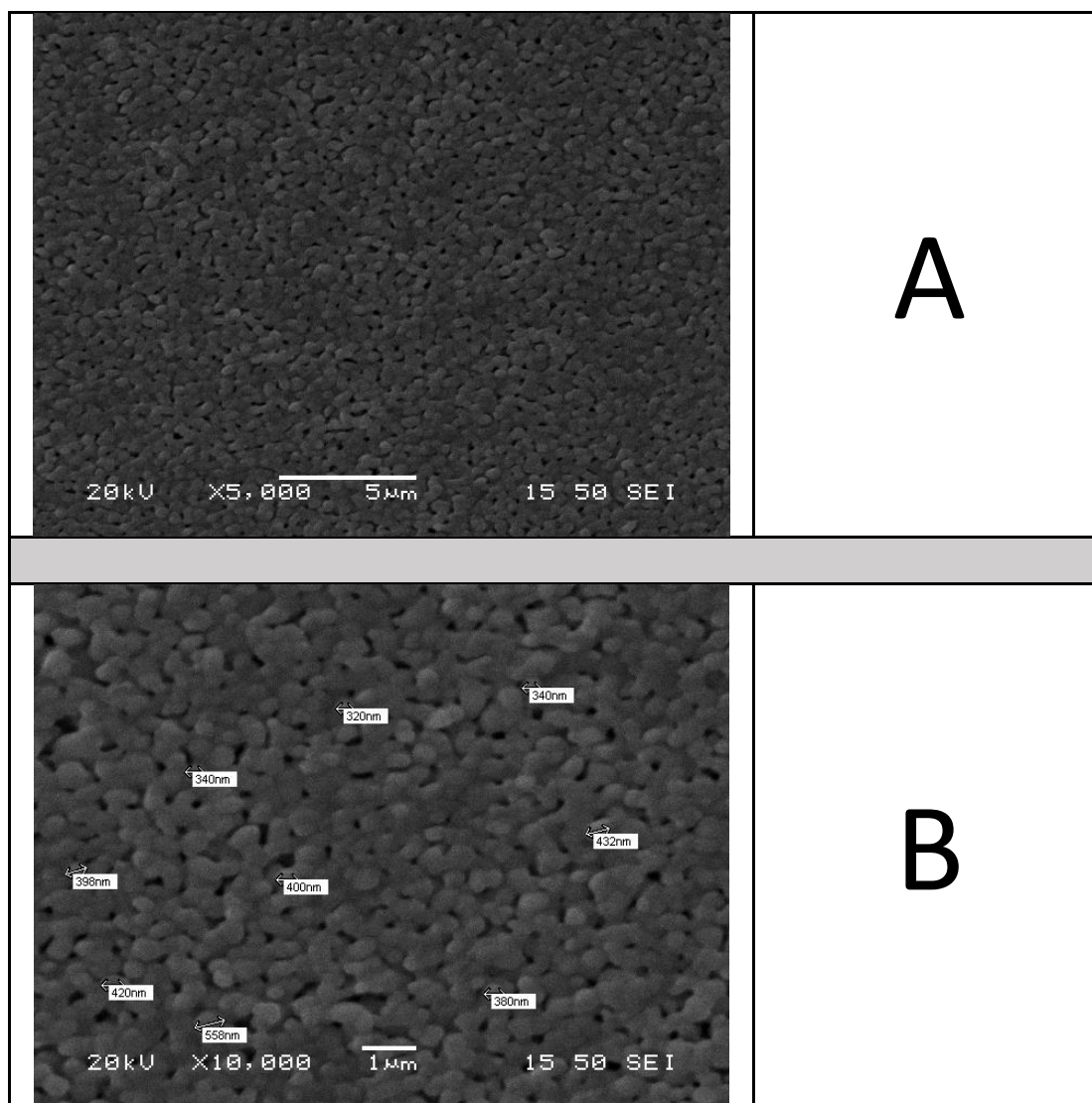
Σειρά 4^η _ 300 MPa (1300 °C)



Εικόνα 2—20 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 4, μονοαξονικής συμπίεσης, 300 MPa, μεγέθυνση: A) x3000 B) x10000.

Στην περίπτωση της 4^{ης} σειράς στην οποία σκόνη Ζιρκονίας μορφοποιήθηκε με την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης παρατηρήθηκαν με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τα εξής: Από την εικόνα A (x3000) παρατηρείται ομοιομορφία σχεδόν σε όλη την έκταση του δείγματος που χαρακτηρίζεται από μεγάλη συνοχή και πολύ μικρή εμφάνιση πορώδους. Σε ακόμα μεγαλύτερη μεγέθυνση Εικόνα B (x10000) φαίνεται ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται από μεγάλη συσσωμάτωση, χωρίς να διακρίνονται στην πλειοψηφία τα όρια των κόκκων. Οι κόκκοι στους οποίους είναι εμφανή τα όρια είναι της τάξης των 240-350 nm σφαιρικού σχήματος.

Σειρά 5^η _ 450 MPa (1300 °C)



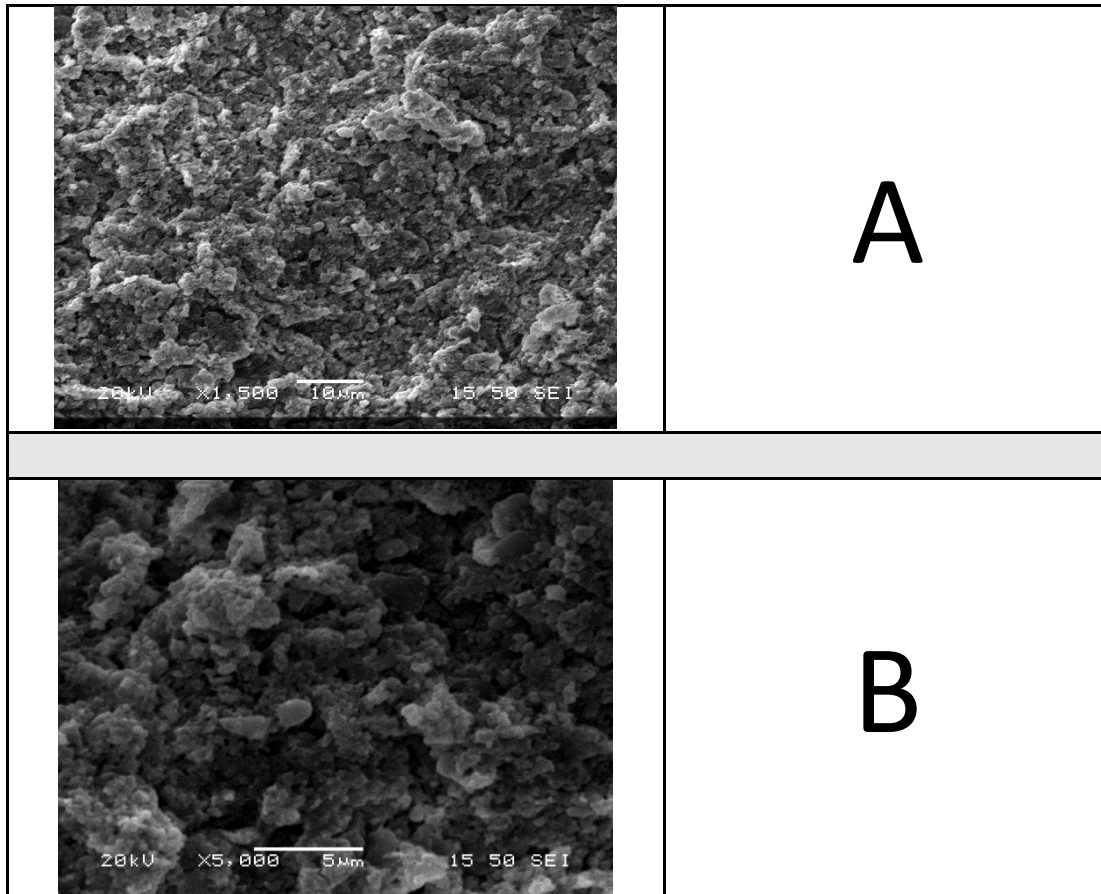
Εικόνα 2—21 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 5, μονοαξονικής συμπίεσης, 450 MPa, μεγέθυνση: A) x5000 B) x10000.

Στην περίπτωση της 5^{ης} σειράς στην οποία σκόνη Ζιρκονίας μορφοποιήθηκε με την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης παρατηρήθηκαν με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τα εξής. Από την εικόνα A (x5000) παρατηρείται ομοιομορφία σχεδόν σε όλη την έκταση του δείγματος που χαρακτηρίζεται από παρόμοιους κόκκους με μικρό βαθμό συσσωμάτωσης και μικρή εμφάνιση πορώδους. Σε ακόμα μεγαλύτερη μεγέθυνση Εικόνα B (x10000) φαίνεται ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται από μικρή συσσωμάτωση, με εμφανή όρια κόκκων και πολύ μικρά ποσοστά πορώδους στα όρια των κόκκων. Οι κόκκοι στο δείγμα είναι σφαιρικού ή οβάλ σχήματος της τάξης των 300-550 nm.

2.6.2. Δεύτερος κύκλος πυροσυσσωμάτωσης (1200 °C)

Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες που προέκυψαν μετά την έψηση των σειρών παραγωγής με τον δεύτερο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης.

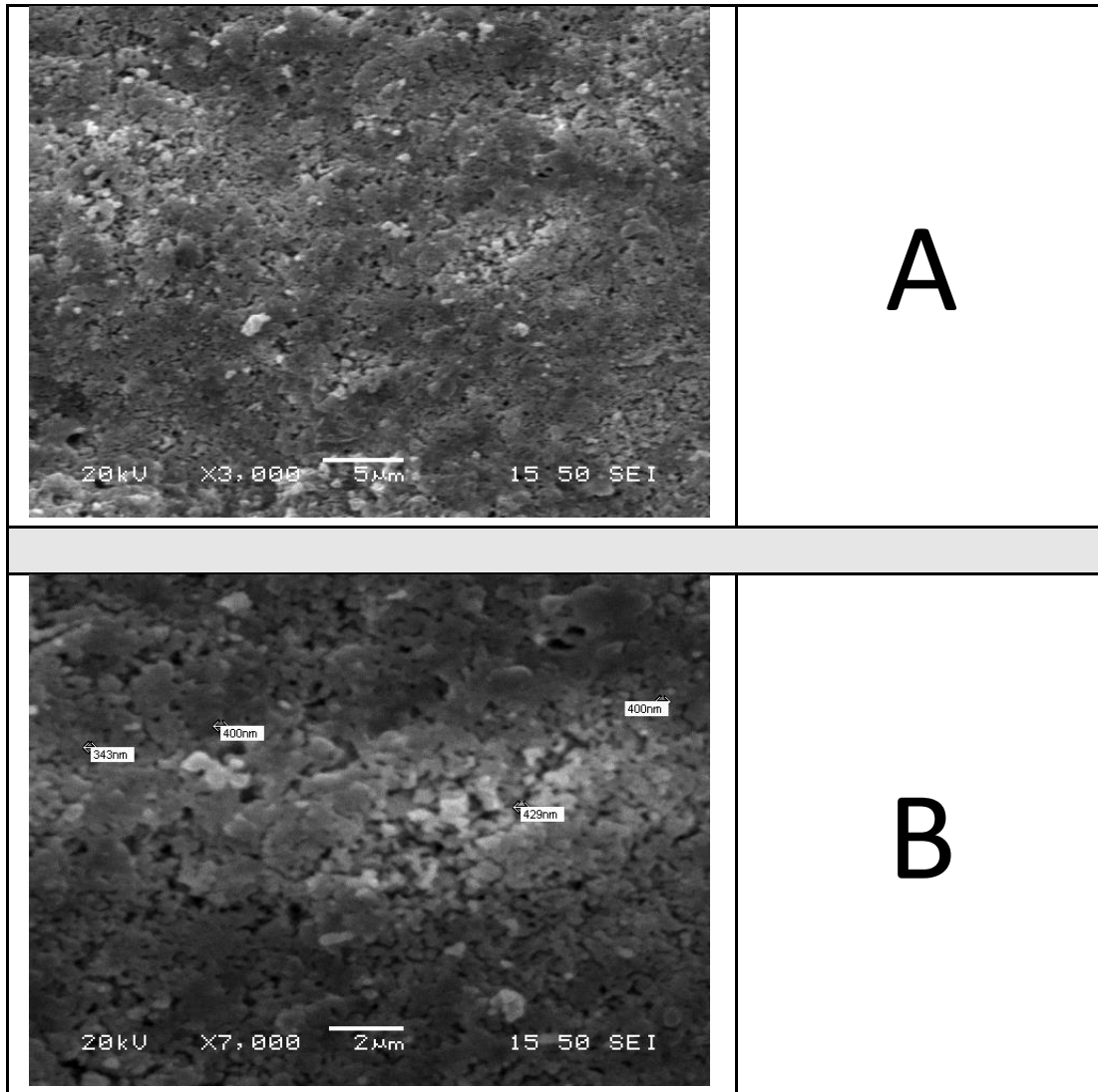
Σειρά 1^η 25% w/v (1200 °C)



Εικόνα 2—22 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 1, υγρής χύτευσης 25 w/v, μεγέθυνση: A) x1500 B) x5000.

Στην περίπτωση της 1^{ης} σειράς στην οποία έχει χρησιμοποιηθεί αιώρημα Ζιρκονίας με περιεκτικότητα στερεών 25% κατά βάρος και έχει επίσης μορφοποιηθεί με την μέθοδο της υγρής χύτευσης παρατηρήθηκαν με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τα εξής: Από την εικόνα A (x1500) παρατηρείται ανομοιομορφία στο δείγμα, καθώς εμφανίζονται διάσπαρτα στην μάζα του στερεού συσσωματώματα και περιοχές με διαφορετικό χρώμα (διαφορετικό ύψος μεταξύ των κόκκων), αλλά και μικρό πορώδες. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση Εικόνα B (x5000) φαίνεται ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται κυρίως από συσσωματωμένους κόκκους Ζιρκονίας, της τάξης περίπου των 500 nm σχήματος οβάλ και μεγάλα ποσοστά πορώδους.

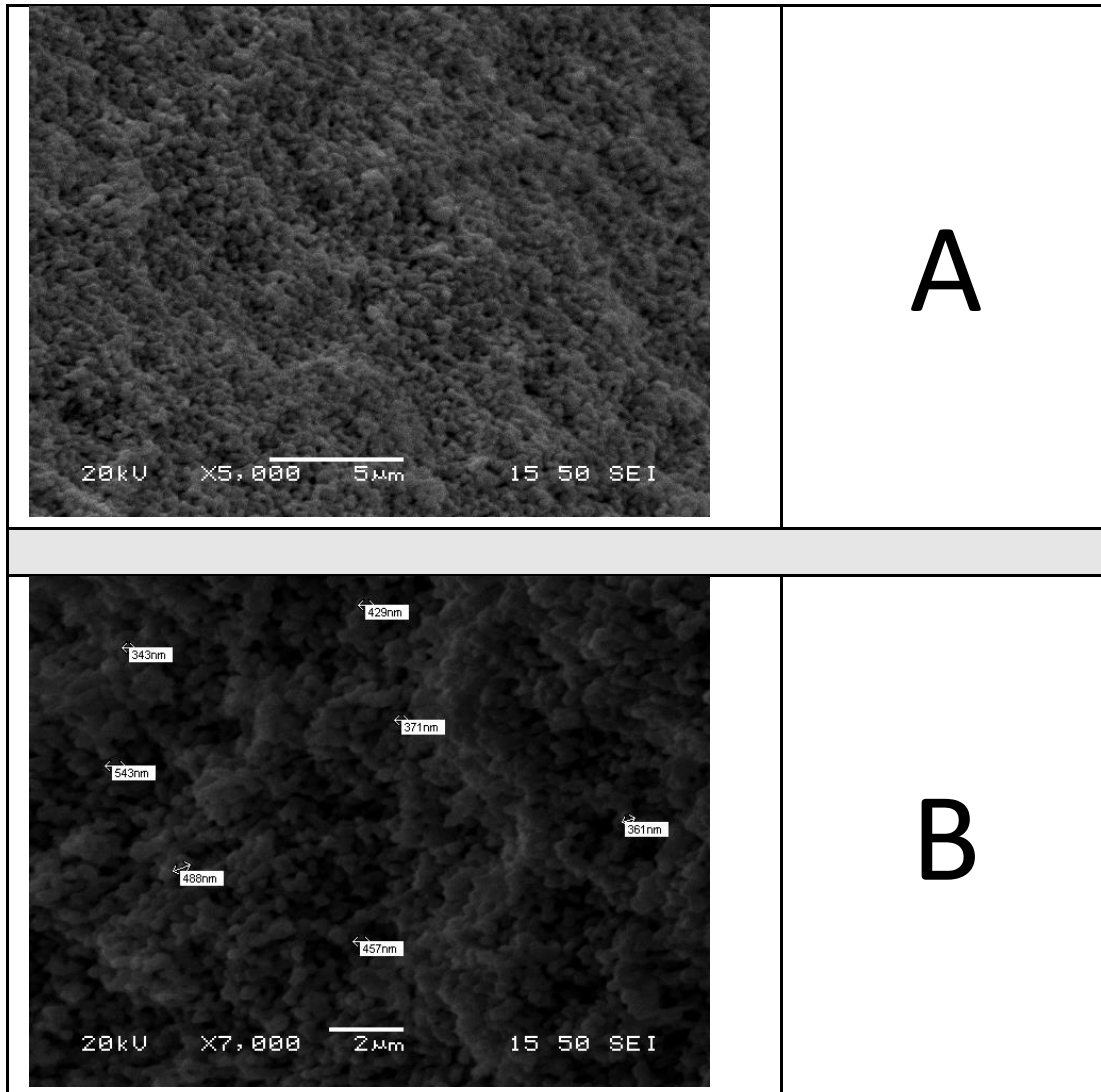
Σειρά 2^η 35% w/v (1200 °C)



Εικόνα 2—23 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 2, υγρής χύτευσης 35 w/v, μεγέθυνση: A) x3000 B) x7000.

Στην περίπτωση της 2^{ης} σειράς στην οποία έχει χρησιμοποιηθεί αιώρημα Ζιρκονίας με περιεκτικότητα στερεών 35% κατά βάρος και έχει επίσης μορφοποιηθεί με την μέθοδο της υγρής χύτευσης παρατηρήθηκαν με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τα εξής: Από την εικόνα A (x3000) παρατηρείται ανομοιομορφία στο δείγμα, με έντονη αλλά διάσπαρτη συσσωμάτωση και πολύ μικρό πορώδες. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση Εικόνα B (x7000) φαίνεται ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται κυρίως από συσσωματωμένους κόκκους Ζιρκονίας, στους οποίους δεν είναι κατά κύριο λόγο εμφανή τα όρια των κόκκων και είναι της τάξης περίπου των 340-450 nm.

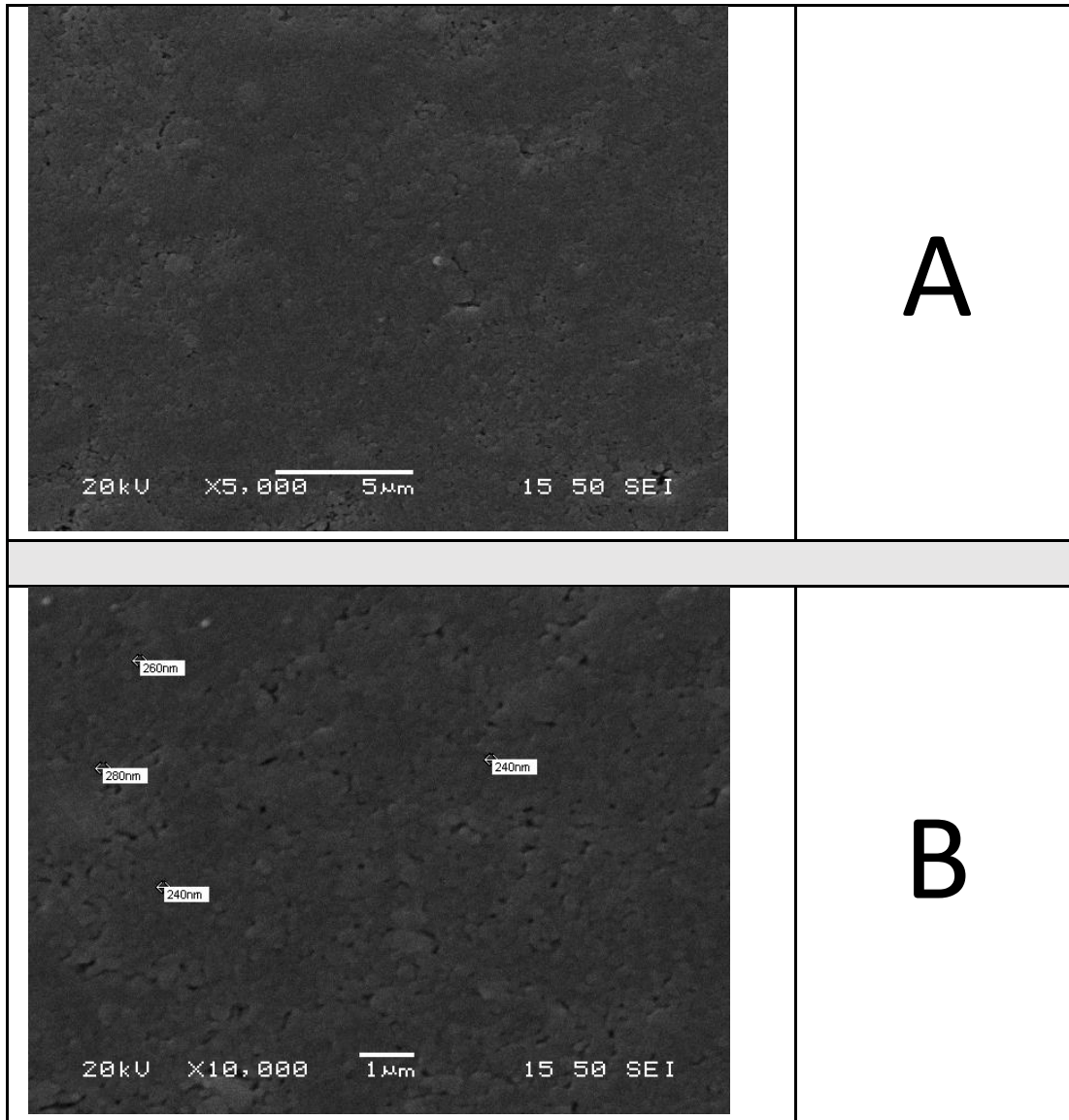
Σειρά 3^η 45% w/v (1200 °C)



Εικόνα 2—24 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 3, υγρής χύτευσης 45 w/v, μεγέθυνση: A) x5000 B) x7000.

Στην περίπτωση της 3^{ης} σειράς στην οποία έχει χρησιμοποιηθεί αιώρημα Ζιρκονίας με περιεκτικότητα στερεών 45% κατά βάρος και έχει επίσης μορφοποιηθεί με την μέθοδο της υγρής χύτευσης παρατηρήθηκαν με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τα εξής: Από την εικόνα A (x5000) παρατηρείται μεγάλη ομοιομορφία και συνοχή στο δείγμα, με λίγες περιπτώσεις συσσωματωμάτων και πολύ μικρό πορώδες στα όρια των κόκκων. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση Εικόνα B (x7000) φαίνεται ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται από σφαιρικούς κόκκους Ζιρκονίας της τάξης των 300 - 550 nm και κάποια συσσωματώματα στα οποία είναι κατά κύριο λόγο εμφανή τα όρια των κόκκων.

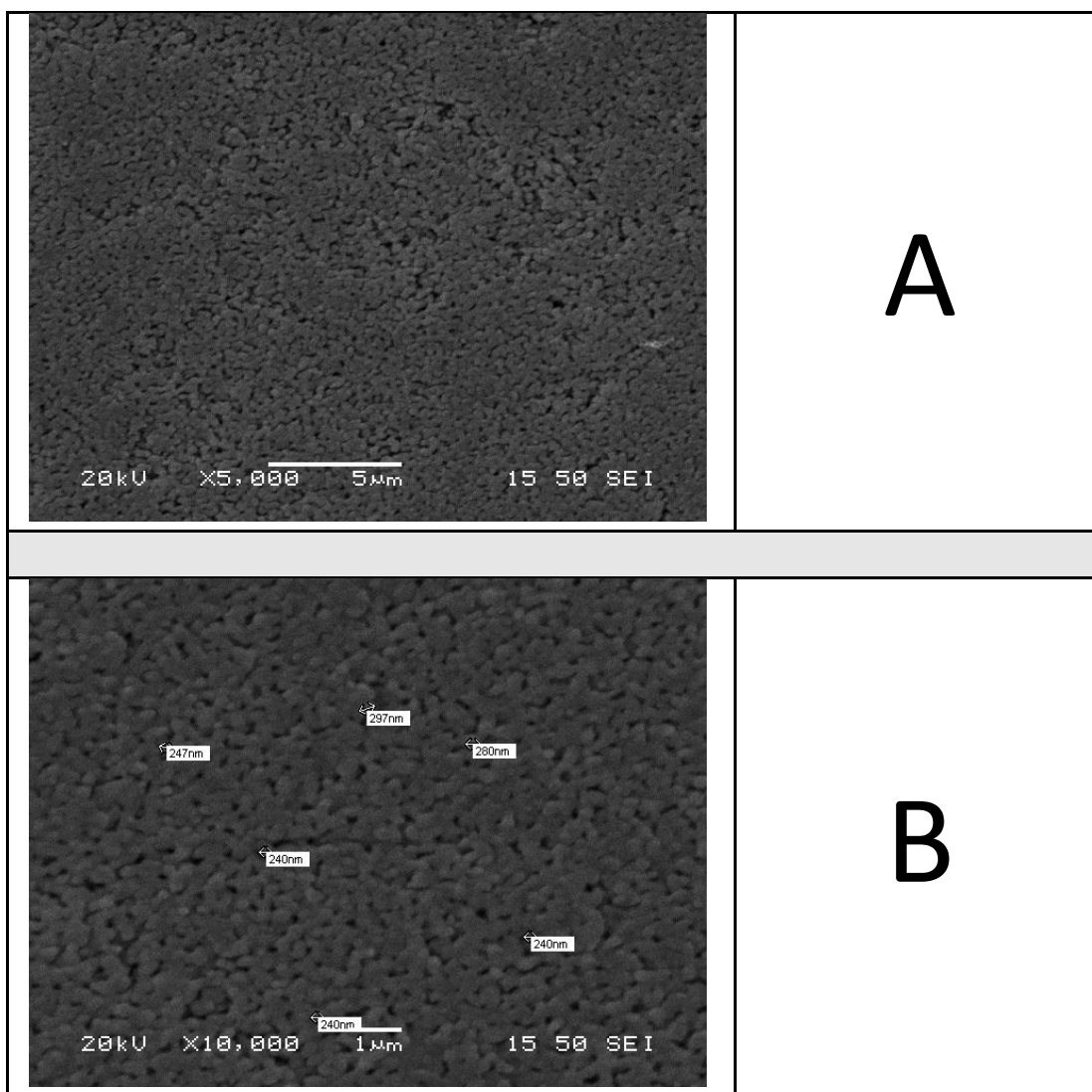
Σειρά 4^η _ 300 MPa (1200 °C)



Εικόνα 2—25 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 4, μονοαξονικής συμπίεσης, 300 MPa, μεγέθυνση: A) x5000 B) x10000.

Στην περίπτωση της 4^{ης} σειράς στην οποία σκόνη Ζιρκονίας μορφοποιήθηκε με την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης παρατηρήθηκαν με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τα εξής: Από την εικόνα A (x5000) παρατηρείται πολύ μεγάλη ομοιομορφία και συνοχή σε όλη την έκταση του δείγματος με ελάχιστο πορώδες. Σε ακόμα μεγαλύτερη μεγέθυνση Εικόνα B (x10000) φαίνεται ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται από μεγάλη συσσωμάτωση, χωρίς να διακρίνονται στην πλειοψηφία τα όρια των κόκκων. Οι κόκκοι στους οποίους είναι εμφανή τα όρια είναι της τάξης των 240 - 280 nm σφαιρικού σχήματος.

Σειρά 5^η _ 450 MPa (1200 °C)



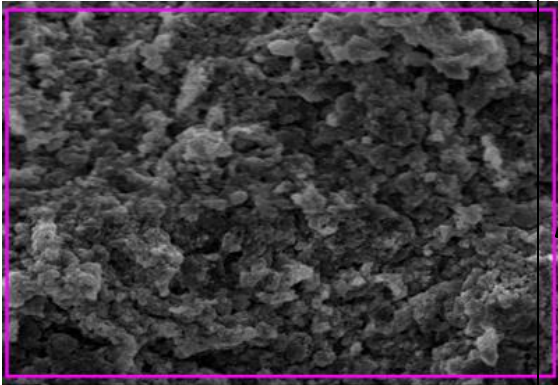
Εικόνα 2—26 (A-B): Εικόνες SEM - Δοκίμιο σειράς 5, μονοαξονικής συμπίεσης, 450 MPa, μεγέθυνση: A) x5000 B) x10000.

Στην περίπτωση της 5^{ης} σειράς στην οποία σκόνη Ζιρκονίας μορφοποιήθηκε με την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης παρατηρήθηκαν με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τα εξής. Από την εικόνα A (x5000) παρατηρείται ομοιομορφία σχεδόν σε όλη την έκταση του δείγματος που χαρακτηρίζεται από παρόμοιους κόκκους με μικρό βαθμό συσσωμάτωσης και μικρή εμφάνιση πορώδους. Σε ακόμα μεγαλύτερη μεγέθυνση Εικόνα B (x10000) φαίνεται ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται από μικρή συσσωμάτωση με εμφανή όρια κόκκων και πολύ μικρά ποσοστά πορώδους στα όρια των κόκκων. Οι κόκκοι στο δείγμα είναι σφαιρικού ή οβάλ σχήματος της τάξης των 240 - 300 nm.

Αποτελέσματα Ανάλυσης EDS

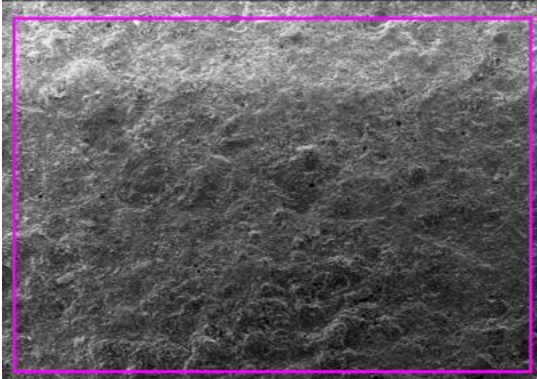
Επίσης με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης έγινε ανάλυση EDS η οποία ανίχνευσε μόνο τα άτομα Ζιρκονίου και όχι του Υτρίου, καθώς η διακριτική ανάλυση του οργάνου δεν μπορεί να το ανιχνεύσει λόγω της πολύ μικρής ποσότητάς του στο δείγμα . Ακόμα σχεδόν σε όλα τα δοκίμια ανιχνεύτηκε σημαντική ποσότητα αλουμινίου η οποία έχει παραμείνει στην τράπεζα από προηγούμενες δοκιμές και δεν αποτελεί στοιχείο των δοκιμών της παρούσας εργαστηριακής άσκησης.

Element	Weight%	Atomic%
O K	36.38	65.56
Al K	19.06	20.37
Zr L	44.55	14.08
Totals	100.00	



A

Element	Weight%	Atomic%
O K	18.95	47.39
Al K	16.34	24.23
Zr L	64.70	28.38
Totals	100.00	



B

Εικόνα 2—27 (A-B): Αποτελέσματα ανάλυσης EDS για συγκεκριμένη περιοχή των δοκιμών 1^{ης} (Εικόνα A) και 3^{ης} Σειράς (Εικόνα B) Μετά από πυροσυσσωμάτωση με τον 1^ο Θερμικό κύκλο.

2.7. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία έγινε μελέτη παρασκευής δοκιμών Ζιρκονίας – Υττρίας σε γραμμομοριακή αναλογία 97/3 με χρήση νανοκόνεως, της οποίας η σύνθεση έγινε με καταβύθιση. Σε δεύτερο χρόνο η σκόνη υπέστη μηχανική κατεργασία υγρής ένσφαιρης λειοτρίβησης με στόχο την ελάττωση του βαθμού συσσωμάτωσης, το οποίο επιβεβαιώθηκε και από το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM), όπου παρατηρήθηκαν συσσωματώματα μικρού μεγέθους (της τάξης των 300 – 400 nm). Έπειτα έγινε μορφοποίηση των δοκιμών σε 5 διαφορετικές σειρές με δύο ξεχωριστές μεθόδους μορφοποίησης, την υγρή χύτευση (Slip Casting) και την μονοαξονική συμπίεση (Uniaxial Compression).

- 1^η Σειρά 25% w/v σκόνη Ζιρκονίας
 - 2^η Σειρά 35% w/v σκόνη Ζιρκονίας
 - 3^η Σειρά 45% w/v σκόνη Ζιρκονίας
 - 4^η Σειρά 300 MPa
 - 5^η Σειρά 450 MPa
- } Μέθοδος υγρής χύτευσης
- } Μέθοδος μονοαξονικής συμπίεσης

Τις μεθόδους μορφοποίησης ακολούθησαν δύο διαφορετικοί κύκλοι πυροσυσσωμάτωσης (1^{ος} και 2^{ος}) με T1 (Peak Temperature) ίση με 1300 °C και 1200 °C στον 1^ο και 2^ο κύκλο αντίστοιχα. Σκοπός της χρήσης δύο διαφορετικών κύκλων πυροσυσσωμάτωσης αποτέλεσε η εύρεση του βέλτιστου κύκλου για τα παραπάνω δοκίμια. Για να γίνει σωστή αξιολόγηση των δοκιμών ως προς την μικροδομή τους μετά την διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης τα δοκίμια επιχρυσώθηκαν και έπειτα τοποθετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Από τις εικόνες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθίσταται κατευθείαν σαφές ότι η μικροδομή των δοκιμών που μορφοποιήθηκαν με την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης είναι σαφώς καλύτερη. Πιο συγκεκριμένα τα δοκίμια που πατήθηκαν στα 300 MPa (Εικόνες 2-20, 2-25) έχουν εμφανώς καλύτερη μικροδομή με μεγαλύτερη συνοχή και ομοιομορφία, εμφανίζουν σχεδόν μηδενικό πορώδες μεταξύ των ορίων των κόκκων. Ακόμα οι κόκκοι δεν έχουν αμβλυνθεί σε βαθμό τέτοιο ώστε να δράσουν αρνητικά στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού ($\approx 240-350$ nm). Αντίθετα στην περίπτωση των 450 MPa ενώ υπάρχει ομοιομορφία και συνοχή στο δείγμα εμφανίζονται πόροι στα όρια των κόκκων και τα δοκίμια δεν έχουν την συνεκτικότητα με αυτή των 300 MPa. Η διαφορά μεταξύ των δοκιμών που πυροσυσσωματώθηκαν με διαφορετικούς θερμικούς κύκλους φάνηκε να είναι ασήμαντη στην περίπτωση της μονοαξονικής συμπίεσης, καθώς δεν παρατηρήθηκαν εμφανείς διαφορές μεταξύ των δοκιμών (Εικόνες 2-20,2-25 και εικόνες 2-21,2-26). Στις εικόνες που λήφθηκαν από το SEM για τα δοκίμια που μορφοποιήθηκαν με την μέθοδο της υγρής χύτευσης παρατηρήθηκε ότι τα δοκίμια με την πιο έντονη ανομοιομορφία και τα μεγαλύτερα ποσοστά πορώδους αποτέλεσαν εκείνα της 1^{ης} σειράς (25% w/v) το οποίο προκύπτει λόγω της μεγαλύτερης συρρίκνωσης που επέρχεται στα συγκεκριμένα δοκίμια (ταχύτερο κλείσιμο των πόρων στα όρια των κόκκων). Έκπληξη αποτέλεσαν τα δοκίμια της 2^{ης} σειράς που εμφάνισαν μεγαλύτερη

ομοιομορφία, ελάχιστο πορώδες στα όρια των κόκκων και λίγες περιπτώσεις συσσωμάτωσης σε αντίθεση με εκείνα της 3^{ης} σειράς. Κύριος λόγος που συνέβη το παραπάνω είναι η καλύτερη διασπορά των κόκκων στην περίπτωση της 2^{ης} σειράς. Τέλος παρατηρήθηκε ελαφρώς μικρότερο πορώδες στην περίπτωση του 2^{ου} Θερμικού κύκλου T2 (Peak Temperature) ίση με 1200 °C, το οποίο πιθανότατα ευθύνεται στον αργότερο ρυθμό θέρμανσης των δοκιμίων το οποίο είχε ως αποτέλεσμα στο καλύτερο «κλείσιμο» των πόρων κατά την άμβλυση των κόκκων Ζιρκονίας.

3. Βιβλιογραφία

1. Miriam T. Stark, International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences (Second Edition), Pages 63-69, 2015 <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097086-8.13020-X>
2. William Honeychurch, Joshua Wright, Encyclopedia of Archaeology, ASIA, CENTRAL AND NORTH, STEPPES, DESERTS, AND FORESTS, Pages 517-532, 2008 <https://doi.org/10.1016/B978-012373962-9.00394-0>
3. Κεραμικά βιοϋλικά 2015
4. Αθηνά Τσετσέκου Κεραμικά υλικά 2006
5. B. Ben-Nissan, Nanoceramics in Biomedical Applications, pages 28-34, 2004, doi:[10.1557/mrs2004.13](https://doi.org/10.1557/mrs2004.13)
6. Shindu C. Thomas, Harshita, Pawan Kumar Mishra, Sushama Talegaonkar, "Ceramic Nanoparticles: Fabrication Methods and Applications in Drug Delivery", *Current Pharmaceutical Design*, pages 6165-88, 2015, doi:[10.2174/1381612821666151027153246](https://doi.org/10.2174/1381612821666151027153246)
7. Abdelrazek Khalil, "Advanced Sintering of Nano-Ceramic Materials". *Ceramic Materials - Progress in Modern Ceramics*, 2012 doi:[10.5772/38287](https://doi.org/10.5772/38287)
8. A.P.Tiwari, S.S.Rohiwal, Hybrid Nanostructures for Cancer Theranostics, Chapter 2 - Synthesis and Bioconjugation of Hybrid Nanostructures for Biomedical Applications, Pages 17-41, 2019 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813906-6.00002-0>
9. Rudy J.M. Konings and Roger E. Stoller, *Comprehensive Nuclear Materials*, Second Edition, 2020 <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780081028667/comprehensive-nuclear-materials>
10. Periodic Table site, Zirconium, <https://www.rsc.org/periodic-table/element/40/zirconium>
11. G. Robert Odette and Steven J. Zinkle, *Structural Alloys for Nuclear Energy Applications*, 2019 <https://doi.org/10.1016/C2011-0-07772-4>
12. Simon J.L. Billinge, Takeshi Egami, Pergamon Materials Series, 2007 [https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(13\)60001-2](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(13)60001-2)
13. G.Yu. Ivanyuk, A.O. Kalashnikov, Ya.A. Pakhomovsky, J.A. Mikhailova, V.N. Yakovenchuk, N.G. Konopleva, V.A. Sokharev, A.V. Bazai, P.M. Goryainov: Economic minerals of the Kovdor baddeleyite-apatite-magnetite deposit, Russia: mineralogy, spatial distribution and ore processing optimization, 2015. DOI:[10.1016/j.oregeorev.2016.02.008](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.02.008)
14. Cameron Perks, Gavin Mudd: *Ore Geology Reviews* (Titanium, zirconium resources and production: A state of the art literature review), 2019 <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.02.025>

15. D. Klingner, C. A. Standing: WIM150 mineral sand deposit, Murray Basin, Australia: geology and mineral resources, 2016 <https://doi.org/10.1080/03717453.2016.1199505>
16. Preetha Balakrishnan, Sreekala M.S and Sabu Thomas, Fundamental Biomaterials: Metals, 2018 <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102205-4.00010-6>
17. Αθηνά Τσετσέκου, Πυρίμαχα, 2006
18. Αναστασοπούλου, Ιωάννα, Δρίτσα, Βασιλική, Θεοφανίδης, Θεόφιλος, Υφαντής, Δημήτριος, Υφαντής, Κωνσταντίνος, Κεραμικά Βιοϋλικά-Κεφάλαιο 6, 2015, <http://hdl.handle.net/11419/3641>
19. K. Shanmugam, R. Sahadevan, Fundamental Biomaterials: Ceramics, 1- Bioceramics—An introductory overview, pages 1-43, 2018 <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102203-0.00001-9>
20. Maria Cristina Tanzi, Silvia Farè and Gabriele Candiani, Foundations of Biomaterials Engineering, Chapter 4 - Biomaterials and Applications), pages 199-287, 2019 <https://doi.org/10.1016/C2015-0-05967-6>
21. Zohaib Khurshid, Shariq Najeeb, Muhammad Sohail Zafar, Farshid Sefat, Advanced Dental Biomaterials, 14 - Zirconium in dentistry, pages 317-345 2019, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102476-8.00014-1>
22. J. Drennan, B.C.H. Steele, Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials, Zirconia and Hafnia, pages 525-528, 1991 <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-034720-2.50146-5>
23. William R. Wagner, Shelly E. Sakiyama-Elbert, Guigen Zhang, Michael J. Yaszemski, Biomaterials Science (Fourth Edition), 1.3.4B - Structural Ceramic Oxides, pages 319-326, 2020 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816137-1.00024-6>
24. Masoud Mozafari, Nanoengineered Biomaterials for Advanced Drug Delivery, 22 - Nanoparticulate systems for dental drug delivery, pages 525-559, 2020 <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102985-5.00022-X>
25. Abdul Samad Khan Aqif Anwar Chaudhry, Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites, 3 - Bioceramics: types and clinical applications, pages 53-83, 2020, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102834-6.00003-3>
26. Saad B.H. Farid, in Bioceramics: For Materials Science and Engineering, 2 - Structure, microstructure, and properties of bioceramics, pages 39-76, 2019, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102233-7.00002-1>
27. Elie E. Daou, The Zirconia Ceramic: Strengths and Weaknesses, 2014, <https://opendentistryjournal.com/VOLUME/8/PAGE/33/>
28. Mitchell Market, ZIRCONIA, 3rd Edition, Volume 1, pages 1-23, 1993, <https://doi.org/10.1016/C2013-0-06788-6>
29. T. Vagkopoulou, Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic ET AL, 2009, https://www.researchgate.net/publication/26717854_Zirconia_in_dentistry_Part_1_Discovering_the_nature_of_an_upcoming_bioceramic

30. Seyed Asharaf Ali, Suma Karthigeyan, Mangala Deivanai, Ranjana MaZIRCONIA: PROPERTIES AND APPLICATION — A REVIEW, 2014
[https://applications.emro.who.int/imemrf/Pak Oral Dent J/Pak Oral Dent J 2014 34 1 178 183.pdf](https://applications.emro.who.int/imemrf/Pak%20Oral%20Dent%20J/Pak%20Oral%20Dent%20J%202014%2034%201%20178%20183.pdf)
31. Mohamed M. Abdul-Monem, Zirconia overview, 2017
<https://www.slideshare.net/MohamedMahmoud443/zirconia-overview>
32. Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ, Μάθημα κεραμικών, σημειώσεις MyCourses
33. S.A.Hassanzadeh-Tabrizi, E.Taheri-Nassaj, Materials Letters Volume 63, Issue 27, Pages 2274-2276, 2009 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.07.035>
34. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΙΙ, ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΠΟΙΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2016,
<https://student.cc.uoc.gr/uploadFiles/184-%CE%A7%CE%97%CE%9C111/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3%20%CE%A0%CE%9F%CE%99%CE%9F%CE%A4%CE%99%CE%9A%CE%97%CE%A3%20%CE%91%CE%9D%CE%91%CE%9B%CE%A5%CE%A3%CE%97%CE%A3%202017.pdf>
35. Τεχνικά κεραμικά μηχανολογικών εφαρμογών Δρ. Π. Ψυλλάκη – Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Α.Ε.Ι Πειραιά Τ.Τ <http://triblab.teipir.gr/edu/files/Ceramica.pdf>
36. Handbook Αθηνά Τσετσέκου
37. Κωνσταντίνος Ι.Γιαννακόπουλος, Τμήμα Μηχανολογίας, Σημειώσεις Πειραματικής Αντοχής Υλικών: Ενότητα 2. Μονοαξονική Θλίψη, Αθήνα 2011
<https://docplayer.gr/29608542-Simeioseis-peiramatikis-antohis-ylikon.html>
38. Ν.Μ. Βαξεβανίδης εισαγωγή στη Μηχανουργική Μεταλλουργία, κεφάλαιο 7: Κονιομεταλλουργία, Αθήνα 2015 <https://docplayer.gr/31335511-7-koniometalloyrgia-7-1-eisagogika-stoiheia.html>
39. Erik Tempelman: Manufacturing and Design Understanding the principles of how things are made, Chapter 13 - None of the Above, pages 227-250, 2014
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00025-8>
40. Lorraine F.Francis , Christine C.Roberts , Materials Processing: A Unified Approach to Processing of Metals , Ceramics and Polymers , chapter 6 – Dispersion and Solution , pages 415-512 , 2016
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385132-1.00006-9>
41. C.H. Schilling: in Encyclopedia of Materials: Science and Technology, (Second Edition), Colloid Casting, pages 1314-1319, 2001
<https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00248-5>

42. Suk-Joong L.Kang, SINTERING PROCESSES, 2005, Densification, pages: 3-8
<https://doi.org/10.1016/B978-075066385-4/50001-7>
43. Φυλλάδιο εργαστηριακής άσκησης 7: πυροσσωμάτωση κόνεων μετάλλων, Διαδικασίες Υψηλών Θερμοκρασιών, Σχολή Χημικών Μηχανικών,
<https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/CHEMENG116/Lab/Lab%207.pdf>
44. D.J. Green, O. Guillon, J. Rodel, Constrained sintering: A delicate balance of scales, 2008
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.012>
45. ΚΟΥΒΑΡΙΤΑΚΗ ΜΑΡΙΝΑ, ΑΝΑΡΤΥΞΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΙΘΑΛΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΥΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ (SCS), ΑΘΗΝΑ, 2014.
<https://core.ac.uk/download/pdf/38465692.pdf>
46. Δρ. Χρήστος Κανελλόπουλος, Περιθλασιομετρία ακτίνων Χ – Οδηγός εκτέλεσης και αποτίμησης ακτινοδιαγραμμάτων με χρήση του λογισμικού EVA της Bruker, Αθήνα 2017
https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/GEO317/18_5_9_X-Ray%20and%20XRD%20Theory%20-%20XRD%20evaluation%20-%20NKUA%202017.pdf
47. ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΠΑΤΕΡΑΣ, Μελέτη τοπικών πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων λεπτών φιλμ $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ με περίθλαση ακτίνων Χ, ΑΘΗΝΑ, 2012.
https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/6287/paterasa_xray.pdf?sequence=3
48. Ναταλία Α. Κοτούλα, ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΧΡΙΣΤΟΒΑΛΙΤΗ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΚΟΝΗΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ, Αθήνα 2020
https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/51070/METAPTIXIAKI_KOTOULA.pdf?sequence=1&isAllowed=y
49. Stokes, Debbie J. (2008). Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM). Chichester: John Wiley & Sons. ISBN: 978-0-470-75874-8.
50. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ SCANNING ELECTRON MICROSCOPE WITH ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROMETER (SEM-EDAX), Μ. Κούη Αναπλ.Καθ. Ε.Μ.Π, Θ. Λυμπεροπούλου Δρ. Χημικός – Ε.Ε.ΔΙ.Π
51. C. E. Lyman et al., Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy. Boston, MA: Springer US, 1990.
<http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4613-0635-1>
52. Goldstein, G. I. Newbury, D. E. Echlin, P. Joy, D. C. Fiori, C. Lifshin, E. (1981). Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. New York: Plenum Press. ISBN 978-0-306-40768-0.
53. G. F. vander Voort, Ed., Metallography and Microstructures. ASM International, 2004.
<https://doi.org/10.31399/asm.hb.v09.9781627081771>

54. ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ, Κωνσταντίνος Φασσέας, Καθηγητής Γ.Π.Α,
<https://www.aua.gr/fasseas/electron%20microscopes.htm>
55. Βασίλης Μπίνας, Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης, Transition Electron Microscopy TEM, Πανεπιστήμιο Κρήτης, <https://el.strephonsays.com/sem-and-tem-479>
56. Σημειώσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, Τομέας Φυσικής Ε.Μ.Π
http://www.physics.ntua.gr/~micronano/ERG%20TEXNIKES/Simeioseis_TEM.pdf