

ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (CERAMICS)

(Μέρος 1^ο)

ΓΕΝΙΚΑ

ΟΡΙΣΜΟΣ (European Ceramic Society, American Ceramic Society)

Κεραμικό υλικό είναι κάθε ανόργανο μη μεταλλικό υλικό, το οποίο έχει υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες (>1000 °C) είτε κατά το στάδιο της επεξεργασίας του είτε κατά το στάδιο της εφαρμογής του.

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (Πίν. 1).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κεραμικών υλικών

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<ul style="list-style-type: none">• Σχετικά χαμηλή πυκνότητα (πιο ελαφριά).• Υψηλό σημείο τήξης (μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών υψηλής θερμοκρασίας).• Υψηλό μέτρο ελαστικότητας (πιο στιβαρά).• Χαμηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα (μονωτές).• Καλή αντίσταση σε θλίψη (πιο ανθεκτικά).• Πολύ υψηλή σκληρότητα (πιο ανθεκτικά σε φθορά).• Ανώτερη πυρίμαχη, αντιδιαβρωτική και αντιτριβική συμπεριφορά ως συνδυασμός των ανωτέρω ιδιοτήτων.	<ul style="list-style-type: none">• Μικρή αντίσταση σε εφελκυσμό (ψαθυρή συμπεριφορά).• Ευθραυστότητα.• Εύκολη διάδοση ρωγμών.• Μικρή αντοχή σε κόπωση, λυγισμό και κρούση.• Μεγάλη επίδραση μικροδομής και πορώδους στις μηχανικές και φυσικές τους ιδιότητες.• Συνήθως υψηλό κόστος παραγωγής.

ΔΟΜΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Α. ΑΤΟΜΙΚΗ ΔΙΕΥΘΕΤΗΣΗ

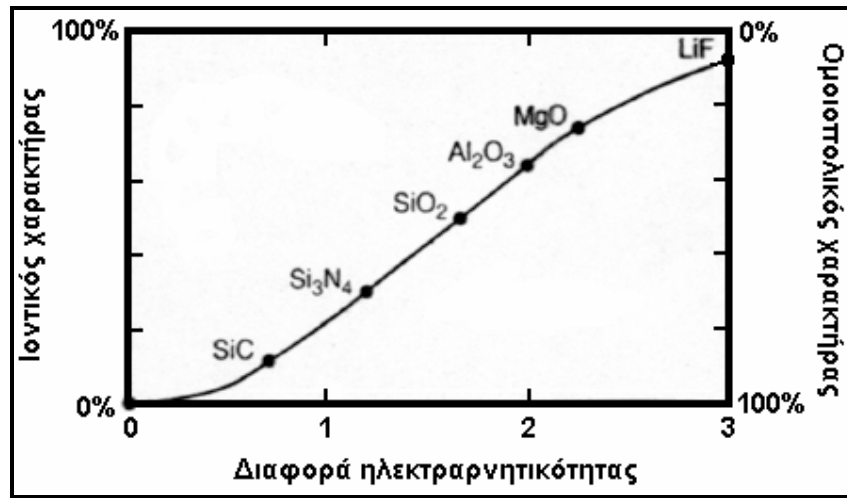
Τα κεραμικά υλικά περιλαμβάνουν δύο ή περισσότερα στοιχεία (π.χ. Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς, δηλ. ιοντικούς, ομοιοπολικούς ή συνδυασμό αυτών (μικτούς δεσμούς) και ακολουθούν είτε περιοδική διάταξη (κρυσταλλικά κεραμικά) είτε τυχαία διάταξη (άμορφα γυαλιά).

Ο χαρακτήρας που επικρατεί προσδιορίζεται από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των συνδεομένων ατόμων. Με αυτό το κριτήριο υπάρχουν οι εξής δυνατότητες:

- Μεγάλη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας: Ιοντικός χαρακτήρας.
- Μηδενική διαφορά ηλεκτραρνητικότητας: Ομοιοπολικός χαρακτήρας.
- Ενδιάμεσες τιμές διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας: Μικτός χαρακτήρας.

Στο Σχ. 1 παρέχεται ο χαρακτήρας σημαντικών κεραμικών υλικών συναρτήσει της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας των στοιχείων που τα αποτελούν.

Από το είδος δεσμού που επικρατεί επηρεάζονται η κρυσταλλική δομή και οι ιδιότητες του κεραμικού.

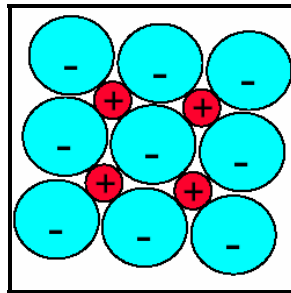


Σχήμα 1: Χαρακτήρας βασικών κεραμικών υλικών

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ (IONIC CERAMICS)

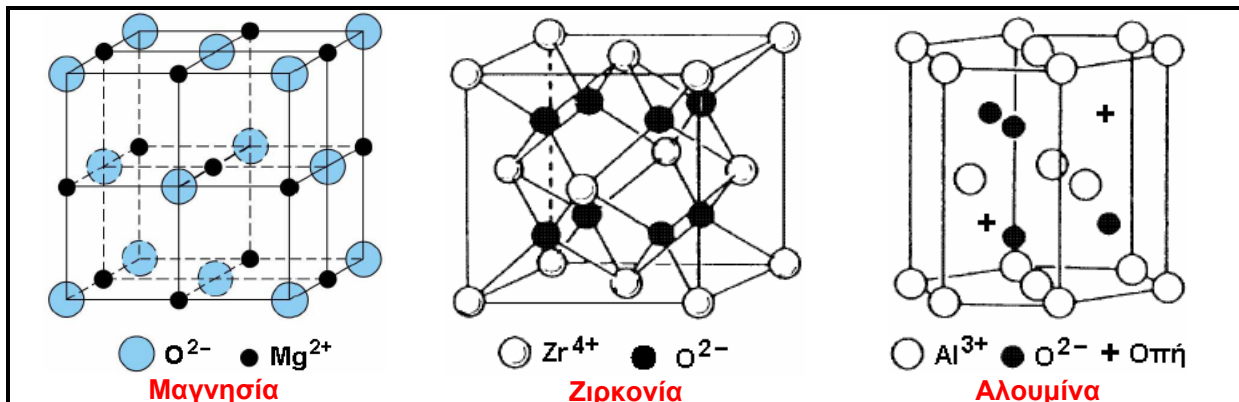
- Είναι ενώσεις μετάλλου-αμετάλλου με τη μορφή ιόντων που συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως.

Τα κατιόντα είναι μικρότερα σε μέγεθος από τα ανιόντα, κάθε κατιόν πρέπει να εφάπτεται σε όλα τα ανιόντα που το περιβάλλουν, ενώ τα ανιόντα δεν πρέπει να εφάπτονται μεταξύ τους – βλ. Σχ. 2.



Σχήμα 2: Ιοντικός δεσμός

- Τα κεραμικά με πυκνότερη διάταξη ιόντων επιδεικνύουν σταθερότερη δομή (οι ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις δημιουργούν σταθερές κρυσταλλικές δομές).
- Οι συνηθέστερες κρυσταλλικές δομές των ιοντικών κεραμικών – βλ. Σχ. 3 – είναι :
 - Η κυβική εδροκεντρωμένη (FCC), π.χ. η μαγνησία (MgO) και η κυβική ζirkονία (ZrO₂).
 - Η μέγιστης πυκνότητας εξαγωνική (HCP), π.χ. η αλουμίνα (Al₂O₃).

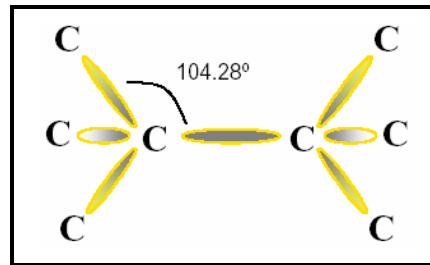


Σχήμα 3: Κρυσταλλικές δομές ιοντικών κεραμικών

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ (COVALENT CERAMICS)

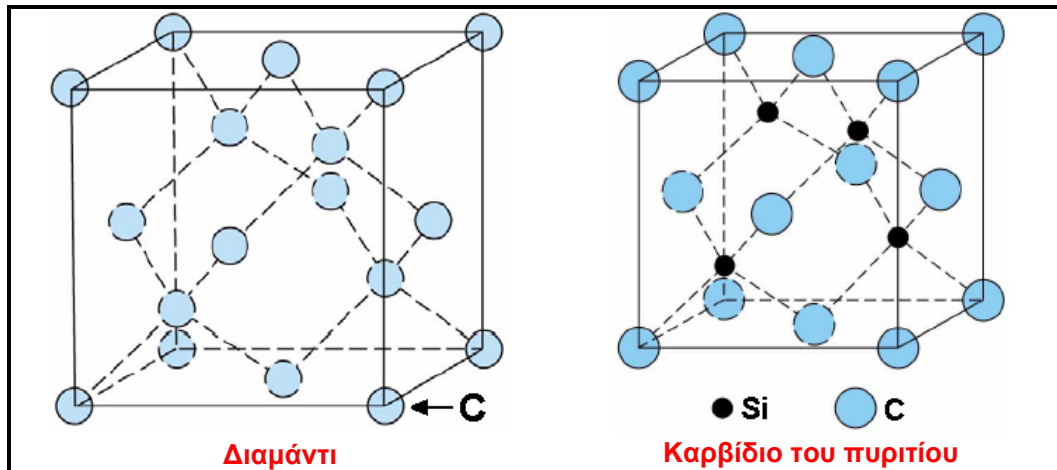
Είναι ενώσεις δύο αμετάλλων ή καθαρά στοιχεία, π.χ. η πυριτία (SiO_2), το διαμάντι (C), το πυρίτιο (Si).

Τα άτομα συνδέονται με κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων της εξωτερικής τους στιβάδας, βλ. Σχ. 4.



Σχήμα 4: Ομοιοπολικός δεσμός

Συνηθέστερη δομή είναι η κυβική – βλ. Σχ. 5 – είτε κρυσταλλική (με δημιουργία αλυσίδων, επίπεδων ή τρισδιάστατων πλεγμάτων), π.χ. το ανθρακοπυρίτιο ($\beta\text{-SiC}$), είτε άμορφη, π.χ. όλα τα εμπορικά γυαλιά, τα οποία έχουν βασική μονάδα τετράεδρα SiO_4 που ενώνονται μεταξύ τους με διάφορους τρόπους δίνοντας κεραμικά διαφορετικών μικροδομών – βλ. λεπτομέρειες στο Σχ. 6.



Σχήμα 5: Κρυσταλλικές δομές ομοιοπολικών κεραμικών

B. ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ

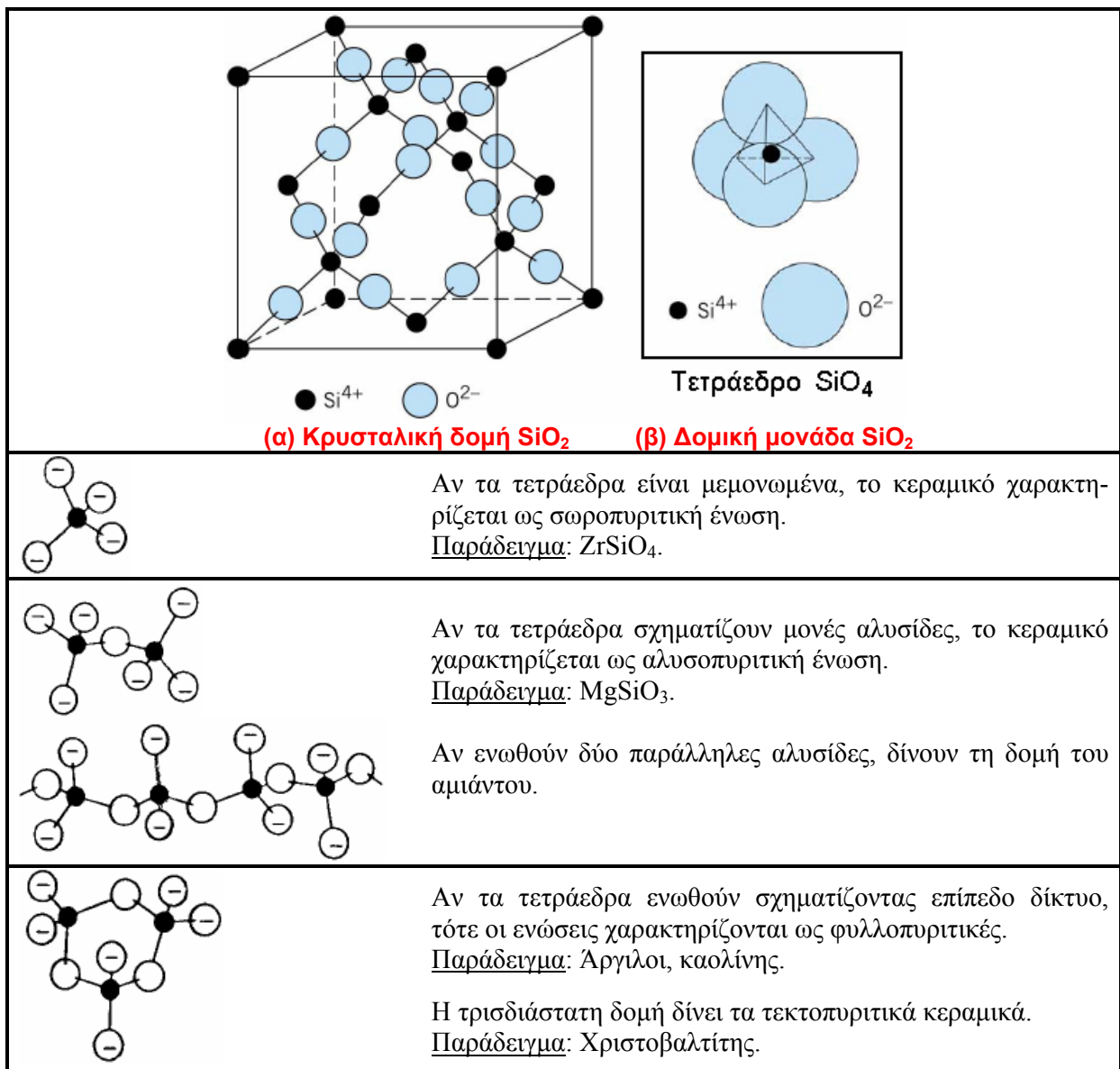
ΑΤΕΛΕΙΕΣ

Οι δομές των κεραμικών παρουσιάζουν ατέλειες σημειακές, γραμμικές (διαταραχές, όρια κόκκων) και ατέλειες τριών διαστάσεων (μικρορωγμές, πορώδες).

Τα κεραμικά είναι ισχυρά και σκληρά υλικά και ανθίστανται στην παραμόρφωση του κρυσταλλικού τους πλέγματος. Η υψηλή αντοχή και σκληρότητα οφείλονται ακριβώς στην περιορισμένη δυνατότητα κίνησης των διαταραχών μέσα στη μάζα τους.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 7, ενώ στα καθαρά μέταλλα η κίνηση των διαταραχών είναι σχετικά εύκολη, στα ομοιοπολικά κεραμικά η κίνηση της διαταραχής ανακόπτεται από τους ισχυρούς ενδοατομικούς δεσμούς, ενώ στα ιοντικά κεραμικά μειώνεται ο αριθμός των επιπέδων ολίσθησης λόγω των απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων που δρουν προς διάφορες κατευθύνσεις.

Τα κεραμικά χαρακτηρίζονται από υψηλά ποσοστά πορώδους (μέση συνήθης τιμή: ~20%), που επηρεάζει την αντοχή τους σε μηχανική καταπόνηση. Χαρακτηριστική μικρογραφία πορώδους κεραμικού παρουσιάζεται στο Σχ. 8.



Σχήμα 6: Πυριτικά κεραμικά

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ

Έχουν αρκετά χαρακτηριστικά ίδια με τα αντίστοιχα διαγράμματα των μεταλλικών υλικών, δηλ.:

- Ευθείες διαχωρισμού των φάσεων (γραμμές liquidus, solidus, κλπ.)
- Συστάσεις των φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία.
- Ισχύς του κανόνα μοχλού.

Η έννοια στερεό διάλυμα αναφέρεται σε απλή φάση (μονοφασική κατάσταση) με δύο ή περισσότερα διαφορετικά κατιόντα στο "διάλυμα", τα οποία πληρούν τα κενά του πλέγματος, η δε βασική κρυσταλλική δομή συμπίπτει με εκείνη του ενός συστατικού.

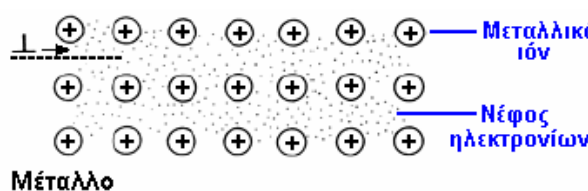
Παράδειγμα: Στερεό διάλυμα Al₂O₃-Cr₂O₃

Δομή: Ίδια με του Al₂O₃ ή του Cr₂O₃, δεδομένου ότι έχουν και τα δύο συστατικά την ίδια δομή (δομή κορονδίου).


Τα ιόντα O²⁻ ευνοούν το σχηματισμό HCP κρυσταλλικής δομής.

Τα ιόντα Al^{3+} και Cr^{3+} πληρούν τα 2/3 των οκταεδρικών κενών (τα ιόντα Al^{3+} και Cr^{3+} είναι παρόμοια σε ακτίνα και φορτίο και σχηματίζουν στερεό διάλυμα πλήρους διαλυτότητας).

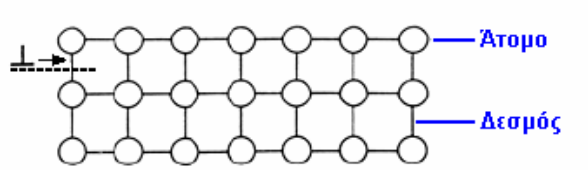
Στο Σχ. 9 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά διαγράμματα φάσεων διαφόρων κεραμικών συστημάτων, με αρκετές επεξηγήσεις πάνω στην κατασκευή τους και τις πληροφορίες που αντλούνται από αυτά.



Στα καθαρά μέταλλα η κίνηση των διαταραχών είναι σχετικά εύκολη.

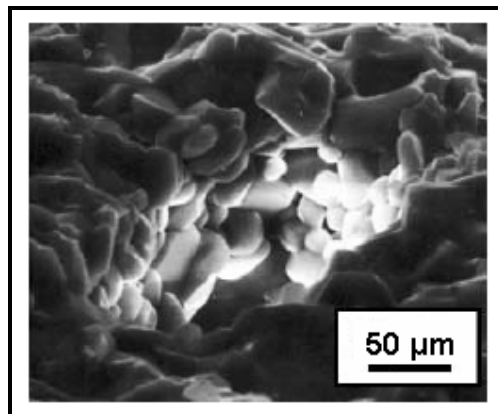


Στα ομοιοπολικά κεραμικά, η κίνηση των διαταραχών δυσχεραίνεται, δεδομένου ότι πρέπει να σπάσουν και να ανασχηματιστούν οι ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί.

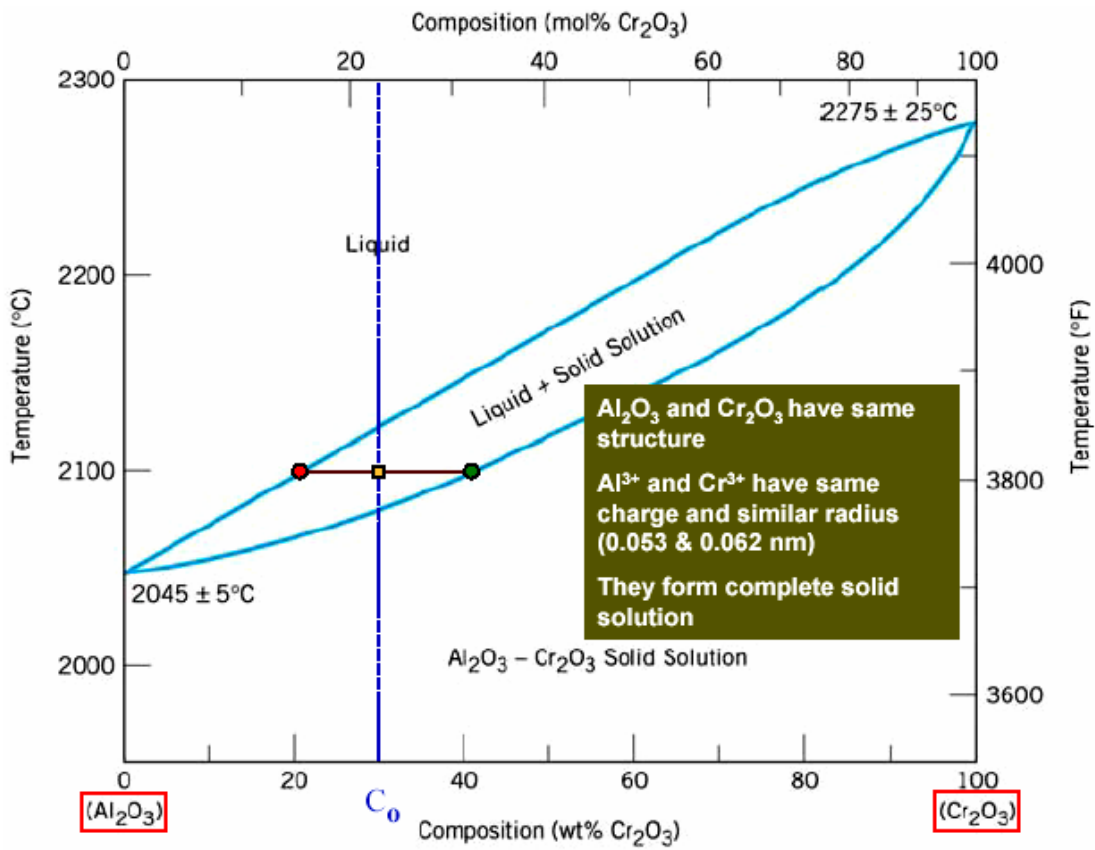


Στα ιοντικά κεραμικά, η δυσκολία στην κίνηση των διαταραχών σχετίζεται με την κατανομή των ηλεκτροστατικών φορτίων στο κρυσταλλικό πλέγμα, π.χ. ενώ η ολίσθηση είναι εύκολη κατά τη διεύθυνση 45°, δεν συμβαίνει το ίδιο κατά την οριζόντια διεύθυνση.

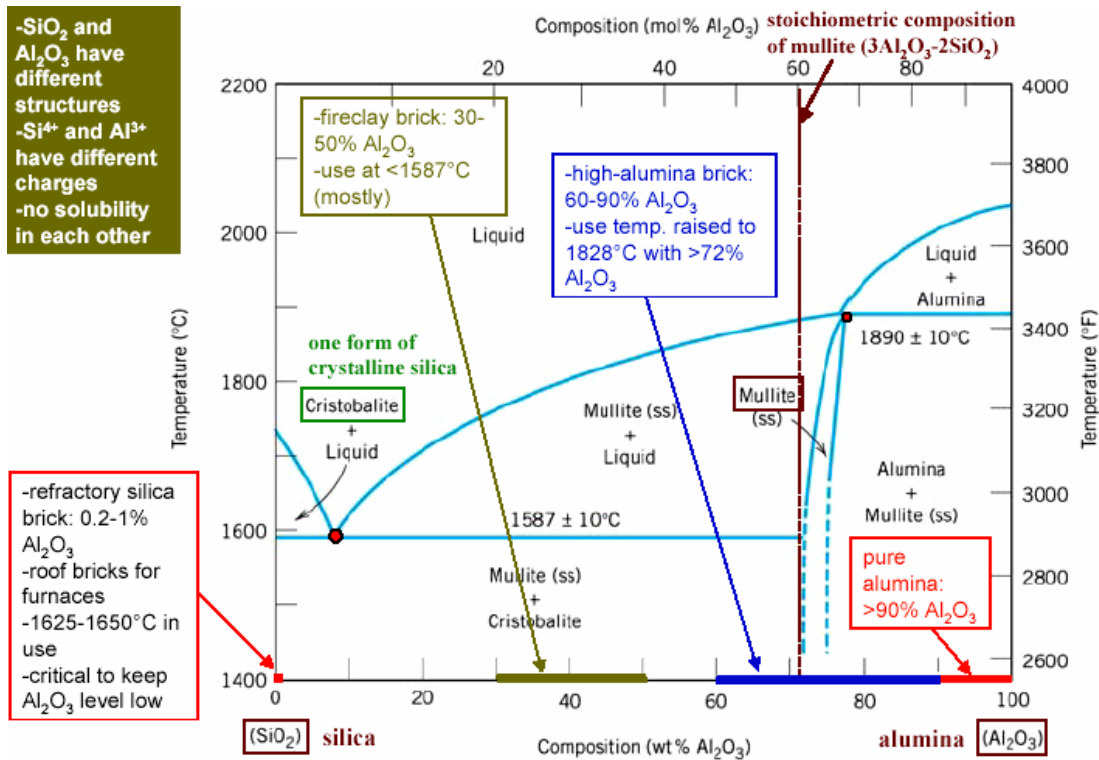
Σχήμα 7: Κίνηση των διαταραχών στα κεραμικά υλικά



Σχήμα 8: Μικρογραφία πορώδους

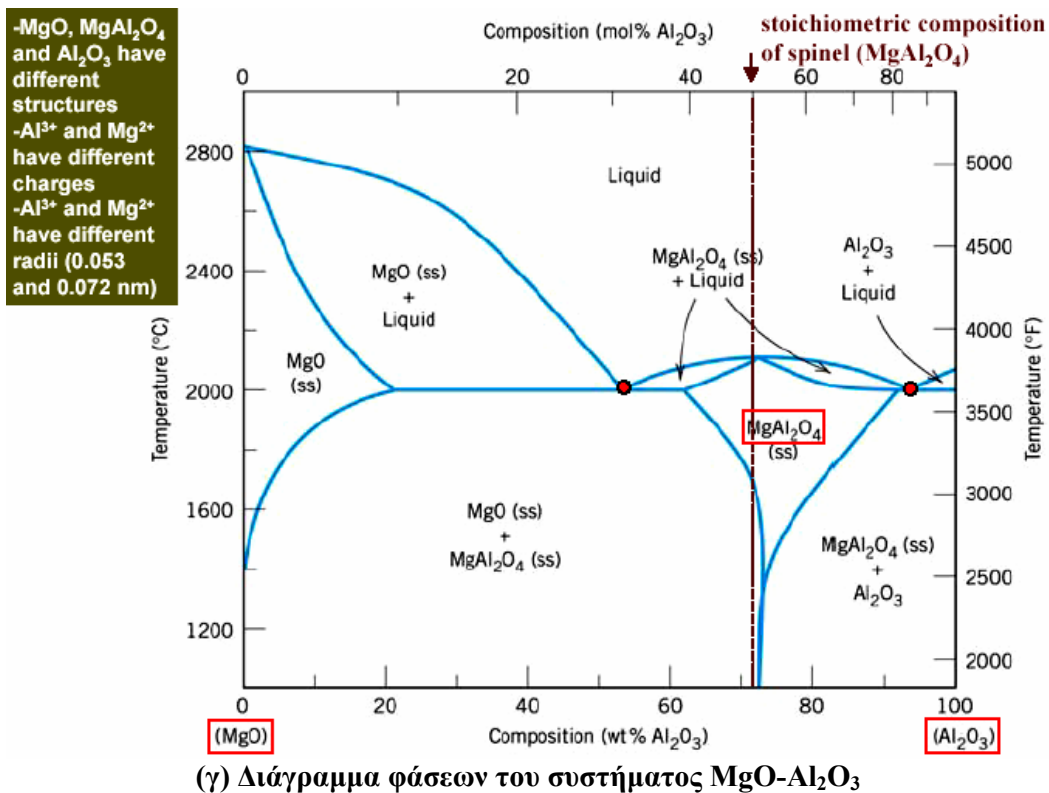


(α) Διάγραμμα φάσεων του συστήματος Al₂O₃-Cr₂O₃



(β) Διάγραμμα φάσεων του συστήματος SiO₂-Al₂O₃

Σχήμα 9
(Συνεχίζεται)



Σχήμα 9: Χαρακτηριστικά διαγράμματα φάσεων βασικών κεραμικών συστημάτων

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Υφίστανται οι ακόλουθες κατηγορίες κεραμικών υλικών:

- Παραδοσιακά κεραμικά
- Προηγμένα κεραμικά
- Γυαλιά
- Ορυκτά κεραμικά
- Τσιμέντο.

Α. ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ (TRADITIONAL CERAMICS)

Ο όρος «παραδοσιακό» δηλώνει κάτι σχετικά συμβατικό, το οποίο συναντάται σε αφθονία στη φύση, κατεργάζεται εύκολα και φθηνά και είναι ευρείας χρήσης στην καθημερινή ζωή για πολλά χρόνια.

Υπάρχουν δύο κλάδοι της βιομηχανίας παραδοσιακών κεραμικών:

- Ο πρώτος κλάδος χρησιμοποιεί αργιλικά ορυκτά χωρίς άλλες προσθήκες για την παραγωγή δομικών υλικών (τούβλα, πλακίδια, σωλήνες, κλπ.) σε μεγάλη έκταση παραγωγής.
- Ο δεύτερος κλάδος αφορά σε κεραμικά αργιλοπυριτικής βάσης, τα οποία παράγονται από πρώτες ύλες που περιέχουν 20% αργιλικά ορυκτά (china clay, ball clay, calcined flint, feldspar). Το μίγμα που προκύπτει περιέχει 50-60% άργιλο, υπόκειται σε έψηση σε υψηλή θερμοκρασία (της τάξης των 850-1200 °C) και προκύπτει υλικό μικροπορώδες φάση με μκτική δομή, όπου διακρίνεται κρυσταλλική και υαλώδης φάση. Για τον έλεγχο του πορώδους προστίθεται συνήθως ευτηκτικό υλικό (άστριοι-feldspar) μέχρι ποσοστού ~50%.

Το τελικό προϊόν είναι διάφορα είδη πορσελάνης.

Συνοψίζοντας τις διάφορες κατηγορίες εφαρμογών και ειδικές χρήσεις των παραδοσιακών κεραμικών, προκύπτει ο συνοπτικός Πίν. 2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Κατηγορίες εφαρμογών και ειδικών χρήσεων παραδοσιακών κεραμικών

Κατηγορία	Χρήσεις
Λειαντικά προϊόντα	Τροχοί λείανσης, γυαλόχαρτα, σμυριδόπανα, ακροφύσια αμμοβολής, κλπ.
Πήλινα αντικείμενα	Τούβλα, αγγεία, αγωγοί αποχέτευσης, κλπ.
Οικοδομική	Οικοδομικά τούβλα, κεραμίδια, σκυρόδεμα, πλακάκια, γύψος, κλπ.
Υαλουργία	Φιάλες, σκεύη εργαστηρίου, τζάμια, κλπ.
Πυρίμαχα προϊόντα	Πυρίμαχα τούβλα, χωνευτήρια, καλούπια, τσιμέντο, κλπ.
Πορσελάνες	Πιατικά, πλακάκια, αγωγοί ύδρευσης, επισμαλτώσεις, κλπ.

Αξίζει να σημειωθεί ότι από ενεργειακής απόψεως το κόστος των πήλινων προϊόντων είναι περίπου 4πλάσιο σε σύγκριση με αυτό των γυάλινων προϊόντων.

ΜΕΛΕΤΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΚΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ**1. Αργίλος (Clay)**

Προστίθεται στο μίγμα με τη μορφή λεπτών κόκκων, διαμέτρου ~1 μm.

Είναι ένυδρο πυριτικό αργίλιο (τριμερές σύστημα): Al_2O_3 , SiO_2 και H_2O .

Μίγμα της με νερό δίνει εύπλαστη μάζα που διαμορφώνεται εύκολα και διατηρεί το σχήμα της μετά από ξήρανση ή έψηση.

Το χρώμα του τελικού προϊόντος εξαρτάται από την περιεκτικότητα της αργίλου σε ακαθαρσίες (οξειδία).

Μορφές αργίλου: (α) Καολινίτης ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$): Έχει δομή φυλλιδίων και χρησιμοποιείται στην κατασκευή πορσελάνης, (β) Montmorillonite ($Al_5(Na, Mg)(Si_2O_5)_6(OH)_4$).

2. Πυριτική άμμος (Quartz sand / “Flint”)

Αποτελείται από μικροσκοπικούς κόκκους άνυδρου SiO_2 (flint).

Προστίθεται στην άργιλο, προκειμένου να της αυξήσει τη δυστηκτότητα και να διατηρήσει την πλαστικότητα του τελικού προϊόντος.

3. Προστιθέμενα ευτηκτικά οξειδία (Feldspar)

Είναι ενώσεις χαμηλού σημείου τήξης.

Συνήθως χρησιμοποιούνται $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ή $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$.

Στο αρχικό μίγμα (υγρή κατάσταση) διαβρέχουν τα σωματίδια αργίλου και άμμου και ελαττώνουν το πορώδες.

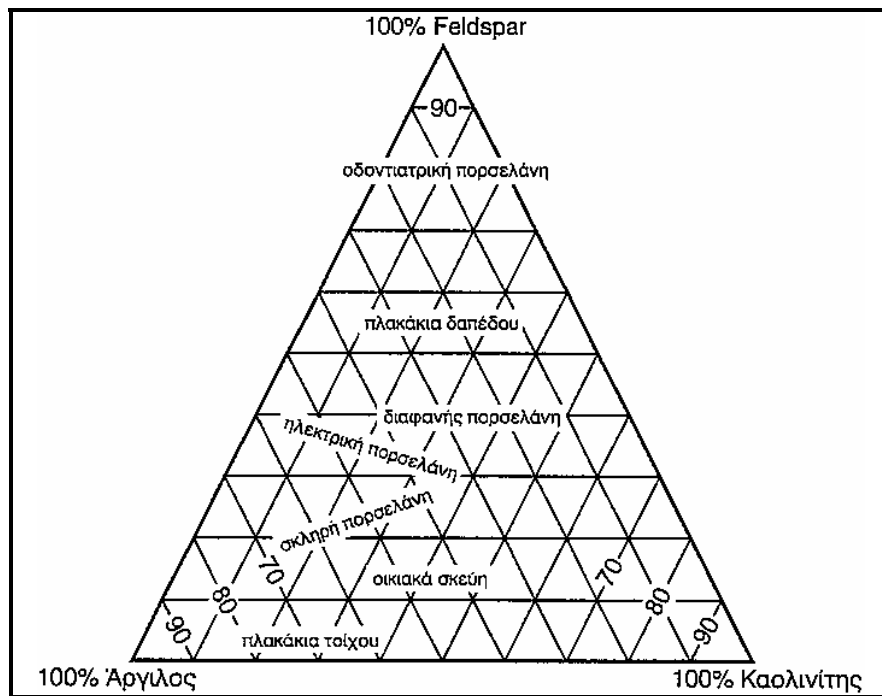
Στο τελικό προϊόν αποτελούν την υαλώδη φάση.

Στην παρασκευή πορσελάνης χρησιμοποιούνται άστριοι (βλ. και ανωτέρω), οι οποίοι είναι άνυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά που περιέχουν ιόντα K, Na ή Ca.

Ανάλογα με τα σχετικά ποσοστά καολινίτη / χαλαζία / αστρίων προκύπτουν οι διάφοροι τύποι πορσελάνης, βλ. Πίν. 3 και Σχ. 10.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Τύποι πορσελάνης

Τύπος πορσελάνης	Καολινίτης	Χαλαζίας	Feldspar
Σκληρή	35-60	20-40	15-25
Ηλεκτροτεχνικών εφαρμογών	37.5	37.5	25
Οικιακών σκευών	49	29	22
Μαλακή	25-35	20-45	30-40
Οδοντιατρική	5	15-35	60-80



Σχήμα 10: Το τριγωνικό διάγραμμα της τριαδικής πορσελάνης (triaxial porcelain)
(Διακρίνονται οι συστασιακές περιοχές για διάφορες εφαρμογές)

B. ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ (ADVANCED CERAMICS)

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

Είναι κυρίως οξειδία, καρβίδια, νιτρίδια και βορίδια που συνδυάζουν μοναδικές ιδιότητες όπως εξαιρετική μηχανική αντοχή, μεγάλη σκληρότητα, μοναδικές μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, πολύ καλές θερμομηχανικές ιδιότητες που διατηρούνται σε υψηλή θερμοκρασία, θερμομονωτικές ιδιότητες, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς, κ.λ.π.

Μολονότι δεν υπάρχει ένας συνολικός ορισμός για τα προηγμένα κεραμικά, μπορούμε να τα ταξινομήσουμε σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες:

- Προηγμένα δομικά κεραμικά.
- Ηλεκτρονικά κεραμικά
- Κεραμικές επικαλύψεις
- Σύνθετα κεραμικά υλικά.

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

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

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές και ηλεκτρομηχανικές εφαρμογές αντιπροσωπεύουν σήμερα το μεγαλύτερο τμήμα της αγοράς των προηγμένων κεραμικών,

καταλαμβάνοντας περίπου το 60% της συνολικής παραγωγής τους. Τα υλικά αυτά αποτελούν μια ευρεία κατηγορία ενώσεων (από απλά οξείδια και νιτρίδια μέχρι πιο σύνθετες ενώσεις). Στις εφαρμογές τους περιλαμβάνονται: μονωτές, υλικά υποστρωμάτων, στοιχεία για ολοκληρωμένα κυκλώματα, πιεζοηλεκτρικά κεραμικά, υπεραγωγία κεραμικά, κ.ο.κ..

Τα σύνθετα κεραμικά υλικά, που αποτελούν τον πιο πρόσφατα αναπτυγμένο τύπο κεραμικών, αποβλέπουν στην παραγωγή σύνθετων δομών κατάλληλων για υψηλής θερμοκρασίας βιομηχανικές και στρατιωτικές εφαρμογές.

Οι κεραμικές επικαλύψεις έχουν θεωρηθεί ως η λύση εκεί που τα δομικά κεραμικά αποτυγχάνουν και περιλαμβάνουν θερμικές επικαλύψεις και εναποθέσεις με χημικές ή φυσικές μεθόδους και δέσμες ιόντων.

Στον Πίν. 4 παρουσιάζεται μία γενική ταξινόμηση των εφαρμογών των προηγμένων κεραμικών.

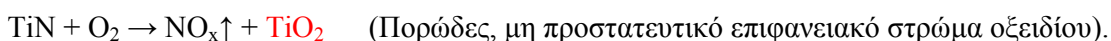
ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Κατηγορίες εφαρμογών των προηγμένων κεραμικών

ΧΡΗΣΕΙΣ	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
Θερμικές	Πυριμαχικότητα, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς, κατάλληλη θερμική αγωγιμότητα (υψηλή ή χαμηλή)	Στοιχεία υψηλών θερμοκρασιών, στόμια καυστήρων, θερμαντικά στοιχεία εναλλακτών θερμότητας, θερμομονωτές, υποδοχείς τηγμένων μετάλλων.
Μηχανικές	Μακρόχρονη αντοχή σε κόπωση, θερμικό αιφνιδιασμό, αντοχή σε τριβή υπό υψηλές θερμοκρασίες	Αντιτριβικά μέρη, κοπτικά εργαλεία, μέρη μηχανών κινητήρων και τουρμπίνων.
Χημικές / Βιολογικές	Αντοχή σε διάβρωση, βιοσυμβατότητα	Αντιδιαβρωτικά μέρη, καταλυτικοί φορείς, περιβαλλοντική προστασία, αισθητήρες, ιατρικά εμφυτεύματα.
Ηλεκτρικές / Μαγνητικές	Κατάλληλη ηλεκτρική αγωγιμότητα (υψηλή ή χαμηλή), διηλεκτρικές, πιεζοηλεκτρικές, ημιαγωγίμες ιδιότητες, κλπ.	Θερμαντικά στοιχεία, μονωτές, μαγνήτες, υποστρώματα, ηλεκτρονικά πακέτα, στερεοί ηλεκτρολύτες, υπεραγωγοί.
Οπτικές	Χαμηλή απορροφητικότητα	Λάμπες, οπτικές ίνες, οπτικά παράθυρα.

Από απόψεως χημικής σύστασης και με κριτήριο το βασικό μη μεταλλικό στοιχείο των ενώσεων τους (O, C, N, B, Si, F), τα προηγμένα κεραμικά κατατάσσονται στις ακόλουθες κύριες κατηγορίες:

- Οξείδια (Al₂O₃, ZrO₂, UO₂, πυριτικά γυαλιά).
- Καρβίδια (SiC, B₄C, WC, TiC).
- Νιτρίδια (Si₃N₄, TiN, AlN, GaN, BN).
- Βορίδια (ZrB₂, TiB₂).
- Πυριτίδια (MoSi₂, TiSi₂).
- Φθορίδια (CaF₂, LiF).

Θερμοδυναμικά, είναι ενώσεις σταθερότερες των μετάλλων, η δε σταθερότητά τους εξαρτάται από τον τύπο οξειδίου που παρέχουν κατά την οξειδωσή τους. Οι πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις οξειδωσης που ακολουθούν είναι οι εξής:



Γενικά χαρακτηριστικά

- Πολύ λεπτή και καλά ελεγχόμενη μικροδομή.
- Μεγάλη χημική καθαρότητα και μικρός αριθμός φάσεων.

- Υψηλή σκληρότητα.
- Αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Υψηλή αντοχή σε φθορά και διάβρωση.
- Καλές μηχανικές, ηλεκτρομαγνητικές και οπτικές ιδιότητες, σχετικά μικρή πυκνότητα.
- Ψαθυρή συμπεριφορά έναντι καταπόνησης και αστοχίας.

1. Αλουμίνα (Al₂O₃)

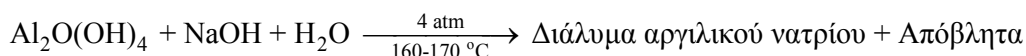
Αντιπροσωπεύει το 25% περίπου του στερεού φλοιού της γης, αλλά δεν απαντάται συνήθως με την ελεύθερη μορφή της. Συνηθέστερες πηγές απ' όπου λαμβάνεται η αλουμίνα είναι: ο υδραργιλίτης ή γυψίτης (Al(OH)₃), ο βωξίτης (Al₂O(OH)₄ ή Al₂O₃·2H₂O) και ο διάσπορος (Al₂O(OH) ή Al₂O₃·H₂O).

Μέθοδοι παρασκευής αλουμίνας

(α) ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ BAYER

Εφαρμόζεται στην παραγωγή φθηνής αλουμίνας από βωξίτη.

Περιλαμβάνει 5 στάδια: προετοιμασία πρώτης ύλης, πέψη, καθαρισμός, καταβύθιση και πύρωση. Λαμβάνει χώρα η ακόλουθη συνολική αντίδραση:



Το διάλυμα αργιλικού νατρίου αποχωρίζεται, συμπυκνώνεται μέχρι κορεσμού, υφίσταται γήρανση (σχηματισμός λεπτόκοκκου γυψίτη) και με υδρόλυση μετατρέπεται σε παχύρρευστο ίζημα Al(OH)₃. Ακολουθεί πύρωση σε θερμοκρασία 1200 °C.

Σημείωση: Στη φάση της πέψης απομακρύνονται οι κύριες προσμίξεις (Fe, Si, Ti).

(β) ΠΥΡΟΓΕΝΕΤΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

Ο βωξίτης αντιδρά με Na₂CO₃ (στους 1200 °C) και μετατρέπεται σε μία σειρά αλάτων του Na με έκλυση CO₂.

Ακολουθεί κατεργασία με νερό και απομακρύνονται το αργιλικό και το πυριτικό νάτριο, ενώ από την υδρόλυση του σιδηρικού νατρίου προκύπτει ίζημα (*ερυθρά ιλύς*), το οποίο υφίσταται κατεργασία ανάλογη της διαδικασίας Bayer για την παραγωγή αλουμίνας.

Πρόκειται για μεγάλου κόστους διεργασία.

(γ) ΜΕΘΟΔΟΣ PENIAKOFF

Κατεργασία του βωξίτη, ανάμιξη του με Na₂SO₄ και κωκ και θέρμανση στους 900-1000 °C.

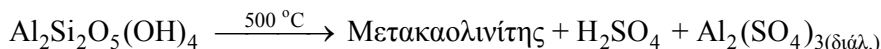
Εξώθερμη αντίδραση με έκλυση SO₂ και CO και ταυτόχρονη παραγωγή αλάτων νατρίου, που υπόκεινται σε ανάλογη διεργασία με τις προηγούμενες μεθόδους.

Παράγεται αλουμίνα μικρότερης καθαρότητας αλλά με μικρότερο κόστος.

(δ) ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΡΓΙΛΩΝ

Θέρμανση καολινίτη στους 500 °C προς μετασχηματισμό του σε μετακαολινίτη.

Ακολουθεί κατεργασία με HCl ή H₂SO₄ και λαμβάνεται αλουμίνα στο διάλυμα, που υποβάλλεται σε συμπύκνωση και κατεργασία ανάλογη των προηγούμενων μεθόδων, σύμφωνα με την αντίδραση



(ε) ΧΗΜΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

Αντίδραση καολινίτη με όξινο θειικό αμμώνιο και σχηματισμός αργίλο-αμμωνιακού άλατος.

Επανακρυστάλλωση του αργιλικού άλατος τόσες φορές μέχρις ότου επιτευχθεί η επιθυμητή καθαρότητα.

Κατεργασία αργιλικού διαλύματος με αμμωνία προς σχηματισμό γυψίτη.

Έκπλυση του Al(OH)₃ και πύρωση του προς σχηματισμό αλουμίνας.

Ανάλογα με τη θερμοκρασία πύρωσης προκύπτει και διαφορετικός τύπος αλουμίνας.

Τύποι αλουμίνας

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: Καθαρή αλουμίνα, με εξαγωνική δομή. Προκύπτει με πύρωση του γυψίτη στους 1200-1300 °C για μία ώρα.
- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$: Τριαδικό οξείδιο που προκύπτει από την επίδραση των προσμίξεων κατιόντων στη βασική εξαγωνική δομή της αλουμίνας. Παράγεται από την αντίδραση του Al_2O_3 με το Na_2CO_3 στους 1100 °C.
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Προηγείται της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ κατά την πύρωση του γυψίτη.

Ιδιότητες και χρήσεις

Η αλουμίνα έχει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, υψηλή δυστηκτότητα και μονωτικές ιδιότητες. Τυπικές τιμές βασικών ιδιοτήτων της αλουμίνας παρουσιάζονται στον Πίν. 5.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Ιδιότητες αλουμίνας

Ιδιότητα	Τιμή	Χαρακτηρισμός
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	380-400	Υψηλό
Σκληρότητα (GPa)	16-18	Υψηλή
Δυσθραυστότητα ($\text{MPam}^{1/2}$)	3.5-4.5	Χαμηλή
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	300-500	Ικανοποιητική
Μέγεθος κόκκου (μm)		
• Από θερμή συμπίεση	1-2	
• Από πυροσυσσωμάτωση	3-25	
Συντελεστής θερμικής διαστολής (K^{-1})	$9 \cdot 10^{-6}$	Υψηλός
Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	8	Χαμηλός

Χρησιμοποιείται για ηλεκτρική και θερμική μόνωση, για κοπτικά εργαλεία, για κατασκευή laser YAG, στην οδοντιατρική και προσθετική ιατρική, στην κατασκευή πυρίμαχων (σε μίγμα με άλλα οξείδια, κλπ., βλ. Σχ. 11.

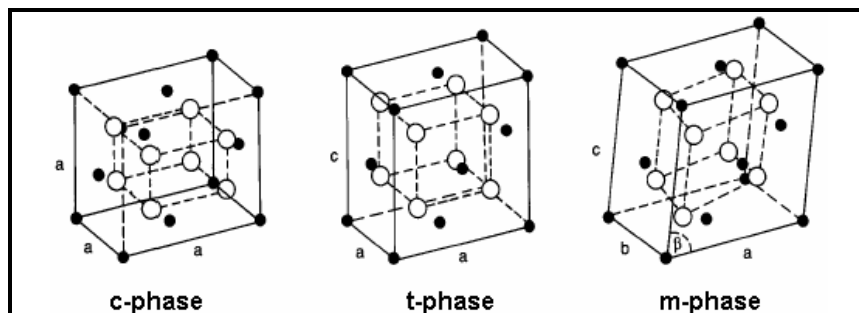


Σχήμα 11: Προϊόντα αλουμίνας

2. Ζιρκονία (ZrO₂)

Κρυσταλλώνεται σε 3 διαφορετικά κρυσταλλογραφικά συστήματα ως εξής, βλ. Σχ. 12:

- Σε θερμοκρασία $T > 2680$ °C: Κυβική δομή (c-phase).
- Σε θερμοκρασία μεταξύ 1150-2680 °C: Τετραγωνική δομή (t-phase).
- Σε θερμοκρασία $T < 1150$ °C: Δομή στο μονοκλινές σύστημα (m-phase).



Σχήμα 12: Κρυσταλλικές δομές ζιρκονίας

Σημείωση:

1. Κατά το μαρτενσιτικό μετασχηματισμό από την τετραγωνική στη μονοκλινή ζιρκονία σημειώνεται αύξηση του όγκου της (~3%) που οδηγεί σε ρωγμάτωση του υλικού.
2. Για τη σταθεροποίηση του πλέγματος και την αποτροπή ρωγμάτωσης προστίθενται τα οξειδία MgO, CaO, Y₂O₃ και CeO₂ (stabilizing oxides).

Ανάλογα με το ποσοστό του προστιθέμενου οξειδίου σταθεροποίησης, λαμβάνονται διάφορα είδη ζιρκονίας, βλ. Σχ 13. Για παράδειγμα, στην περίπτωση προσθήκης υτρίας (Y₂O₃):

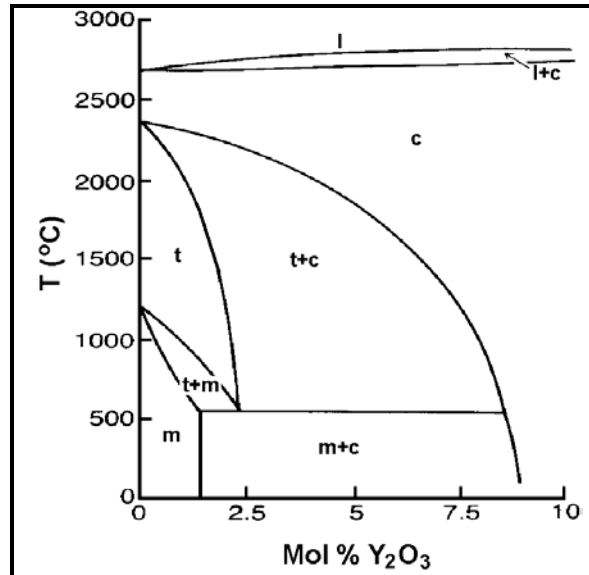
- Προσθήκη υτρίας σε ποσοστό mol μεγαλύτερο από 9% δίνει ζιρκονία κυβικής δομής, γνωστή ως *πλήρως σταθεροποιημένη ζιρκονία* (fully stabilized zirconia, FSZ). Η FSZ χρησιμοποιείται σε ηλεκτρικές εφαρμογές.
- Προσθήκη υτρίας σε ποσοστό mol μεταξύ 3-9% δίνει τη *μερικώς σταθεροποιημένη ζιρκονία* (partially stabilized zirconia, PSZ), στην οποία συνυπάρχουν και οι 3 κρυσταλλικές δομές. Η PSZ έχει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα που παραμένει σταθερή με μεταβολή της θερμοκρασίας και υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής. Χαρακτηριστικές ιδιότητες της PSZ-ζιρκονίας για διάφορα συστήματα οξειδίων σταθεροποίησης παρουσιάζονται στον Πιν. 6.
- Προσθήκη υτρίας σε ποσοστό mol μικρότερο από 3% δίνει *λεπτόκοκκη τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζιρκονία* (tetragonal zirconia polycrystals, TZP), με πολύ καλή μηχανική αντοχή. Χαρακτηριστικές ιδιότητες της TZP-ζιρκονίας για διάφορα συστήματα οξειδίων σταθεροποίησης παρουσιάζονται στον Πιν. 7.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6: Ιδιότητες της PSZ-ζιρκονίας

Ιδιότητα	Y - PSZ	Ca - PSZ	Mg - PSZ
Προσθήκη σταθεροποιητή (% κ.β.)	5-10	3-4.5	2.5-3.6
Σκληρότητα (GPa)	8-12	14-17	10-14
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	180-220	200-220	170-210
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	650-1000	400-650	440-720
Δυσθραυστότητα (MPa ^{1/2})	6-8	6-12	6-20

ΠΙΝΑΚΑΣ 7: Ιδιότητες της TZP-ζirkονίας

Ιδιότητα	Y - TZP	Ce - TZP
Προσθήκη σταθεροποιητή (% κ.β.)	2-3	12-15
Σκληρότητα (GPa)	10-12	7-10
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	140-200	200-220
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	800-1300	500-800
Δυσθραυστότητα (MPam ^{1/2})	6-15	6-30



Σχήμα 13: Είδη ζirkονίας κατά την προσθήκη υττρίας

Στο Σχ. 14 δίνονται παραδείγματα διαφόρων εξαρτημάτων κατασκευασμένων από ζirkονία.



Σχήμα 14: Παραδείγματα εφαρμογών ζirkονίας