

ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

CERAMICS MATERIALS

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Παραδοσιακά κεραμικά (Traditional ceramics)

- ✓ Προϊόντα πηλών (κυρίως άργιλο-πυριτικοί πηλοί)
Δομικά κεραμικά(πχ. Τούβλα) , Σκεύη, Πορσελάνες κλπ
- ✓ Πυρίμαχα κεραμικά (άργιλο πυριτικά)
- ✓ Γυαλιά _ Κεραμικά γυαλιά
- ✓ Τσιμέντα
- ✓ Πετρώματα
- ✓ Άλλα φυσικά υλικά

Προηγμένα Κεραμικά (Advanced ceramics)

- Οξειδία ($Al_2O_3, SiO_2, V_2O_5, TiO_2, ZrO_2$)
- Καρβίδια (WC, SiC, VC, B_4C)
- Νιτρίδια (Si_3N_4, BN, AlN)
- Σύνθετα υλικά με ενίσχυση(πχ $WC/Co, Al_2O_3/Co$)
- Διαμάντι
- Κεραμικά εκτριβής (Λειαντικά)

ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

- Χαμηλή μηχανική αντοχή
- Χαμηλή αντοχή σε θλίψη
- Χαμηλή δυσθραυστότητα
- Χαμηλό Μέτρο Ελαστικότητας
- Μέτρια θερμοκρασία χρήσης $<1100^{\circ}\text{C}$
- Μέτρια αντοχή σε διάβρωση και μηχανική φθορά
- Χαμηλό κόστος

Δομή των παραδοσιακών Κεραμικών

- ❖ Κρυσταλλική
- ❖ Κρυσταλλική- Άμορφη (Ετερογενής)

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

- Το βασικό συστατικό των πηλών είναι σωματίδια ένυδρου πυριτικού αλουμινίου
- Οι κοινοί πηλοί βασίζονται στον ορυκτό καολινίτη *kaolinite*, ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)
- Όταν αναμειγνύονται με νερό μετατρέπονται σε πλαστική ή ουσία μορφοποιήσιμη και χυτεύσιμη.
- Όταν θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία ο πηλός μετατρέπεται σε μια πυκνή και σκληρή μάζα.

A: Παραδοσιακά κεραμικά

Πηλός (Άργιλοι+άστριοι) + χαλαζιακή άμμος +
συλλιπάσματα + πυρίμαχες ουσίες

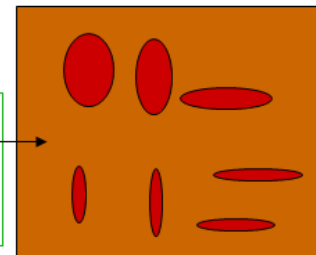
+H₂O

Ανάμειξη → Ομογενοποίηση → Μορφοποίηση

Ξήρανση → Όπτηση → ΠΡΟΙΟΝ

Δομή ετερογενής: Κρύσταλλοι + Υαλώδης μάζα

Βασικό κρυσταλλικό συστατικό: Καολίνης $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$



- Αυτόματα με εξώθηση ή συμπίεση
- Με το χέρι ή τροχό

- Ξήρανση στους 110 °C για ~24-48 ώρες
- Όπτηση 800-1300°C

Αγορά παραδοσιακών Κεραμικών

Υλικό	Εκτίμηση κόστους παραγωγής σε Ε/tn	Εκτίμηση παγκόσμιες παραγωγής σε tn*10 ⁶	Εφαρμογές
Πηλοί (τούβλα, πλακίδια κλπ)	30-100	>300	Δομικές, πυρίμαχα, έργα τέχνης, πήλινα
Γυαλιά	1000-1600	>50	Παράθυρα, μπουκάλια, οικιακά είδη κλπ
Πορσελάνες	300-1500	>20	Μονωτές, οικιακά είδη, έργα τέχνης, πλακίδια
Τσιμέντα	70-80	>1000	Δομικές, καλούπια, μπετόν κλπ

Βασικές ιδιότητες προηγμένων κεραμικών

- Υψηλή μηχανική αντοχή και αντοχή σε θλίψη
- Χαμηλή-μέτρια δυσθραυστότητα
- Υψηλό Μέτρο Ελαστικότητας
- Υψηλή θερμοκρασία χρήσης $>3000^{\circ}\text{C}$
- Υψηλή αντοχή σε διάβρωση και μηχανική φθορά
- Μέτριο έως υψηλό κόστος

Που αποδίδεται η υψηλή μηχανική αντοχή και τα άλλα μηχανικά χαρακτηριστικά των προηγμένων κεραμικών;

Ατομικοί δεσμοί στα κεραμικά

Atomic Bonding in Ceramics

- Οι δεσμοί μπορεί να είναι ιοντικοί ή /και ομοιοπολικοί
- Ο % ιοντικός χαρακτήρας του δεσμού καθορίζεται από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων
- Ο ιοντικός χαρακτήρας μπορεί να είναι μεγάλος ή μικρός

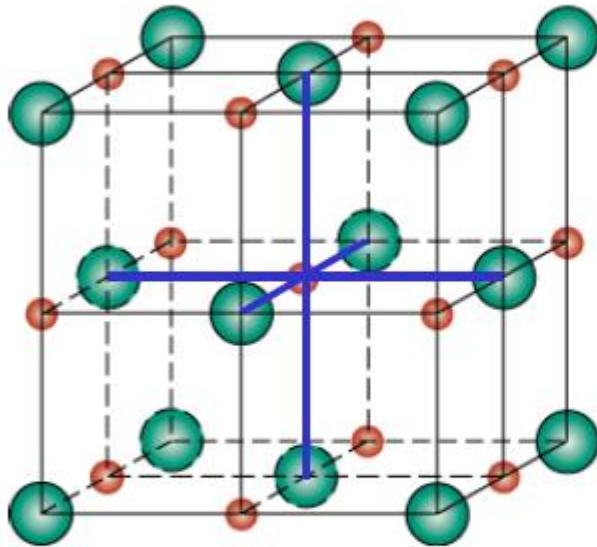
IA	IIA		III A										IV A	V A	VI A	VII A	0				
H 2.1	Li 1.0	Be 1.5	Na 0.9	Mg 1.2	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	He -
K 0.8	Ca 1.0	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Ne -	Ar -		
Rb 0.8	Sr 1.0	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe -				
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1-1.2	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn -				
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-No 1.1-1.7																			

CaF₂: large
SiC: small

Adapted from Fig. 2.7, Callister & Rethwisch 8e. (Fig. 2.7 is adapted from Linus Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edition, Copyright 1939 and 1940, 3rd edition. Copyright 1960 by Cornell University.)

Δομές κεραμικών

✓ Δομή κυψελίδας ορυκτού άλατος NaCl



Adapted from Fig. 12.2,
Callister & Rethwisch 8e.

● Na⁺ $r_{\text{Na}} = 0.102 \text{ nm}$

● Cl⁻ $r_{\text{Cl}} = 0.181 \text{ nm}$

$$r_{\text{Na}}/r_{\text{Cl}} = 0.564$$

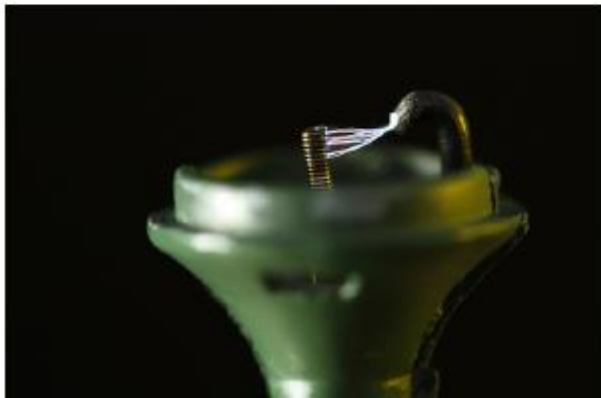
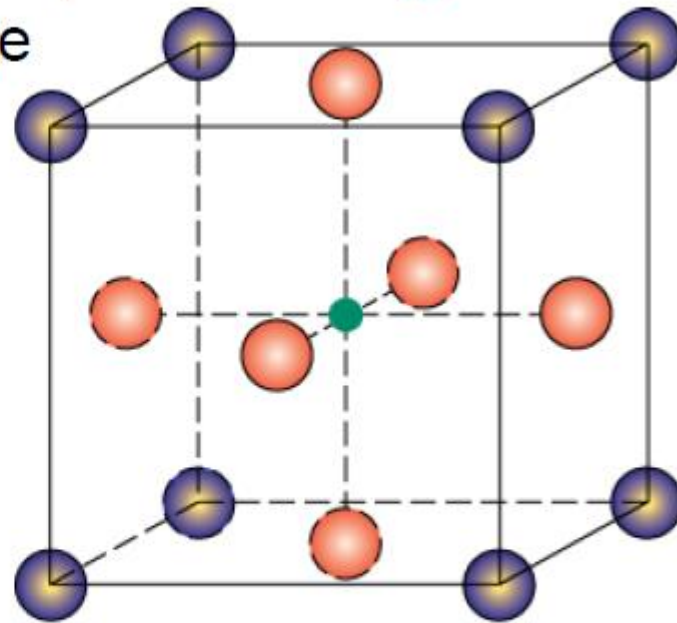
∴ cations (Na⁺) prefer octahedral sites



Κρυσταλλική δομή ABX_3

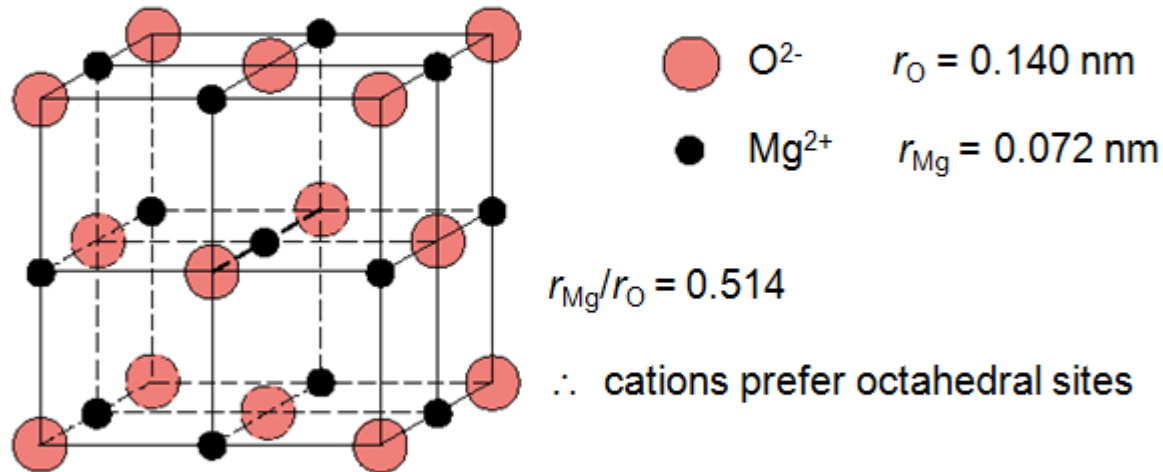
- Perovskite structure
Δομή Περοβσκίτη

Ex: complex oxide
 $BaTiO_3$



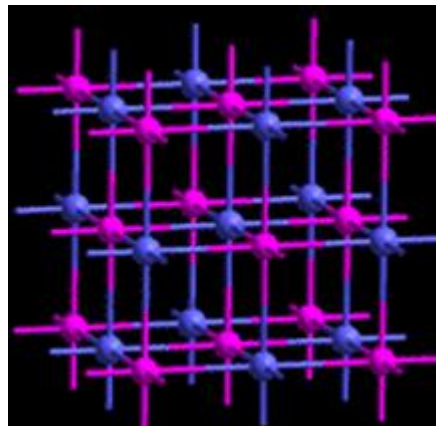
Δομή MgO and FeO

MgO and FeO also have the NaCl structure



Adapted from Fig. 12.2,
Callister & Rethwisch 8e.

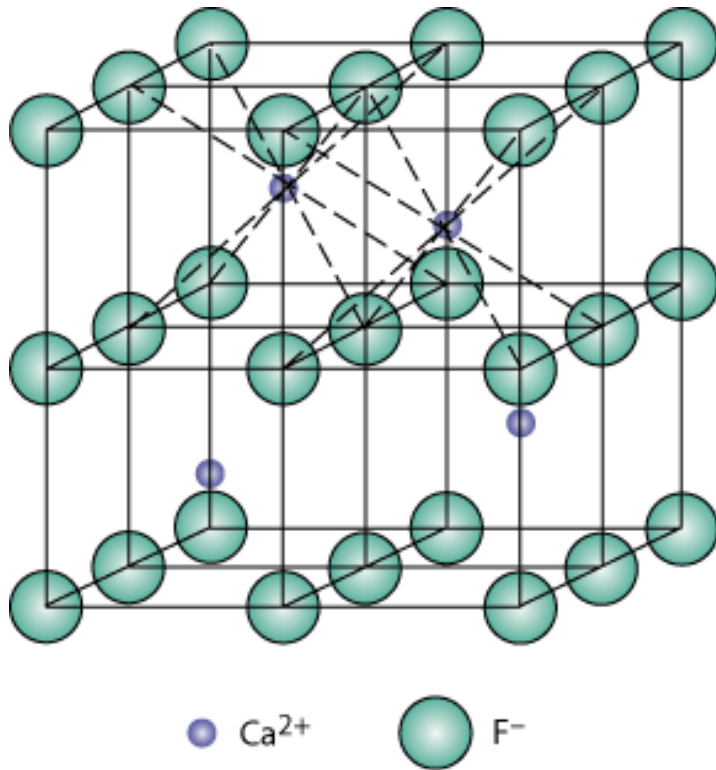
So each Mg^{2+} (or Fe^{2+}) has 6 neighbor oxygen atoms



Κυβική δομή TiO_2

Κρυσταλλική δομή AX_2

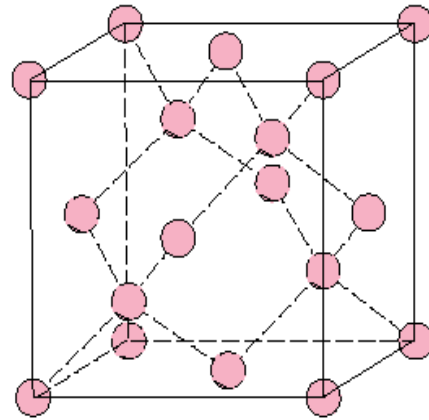
Fluorite structure



- Calcium Fluorite (CaF_2)
- Cations in cubic sites
- UO_2 , ThO_2 , ZrO_2 , CeO_2
- Antifluorite structure – positions of cations and anions reversed

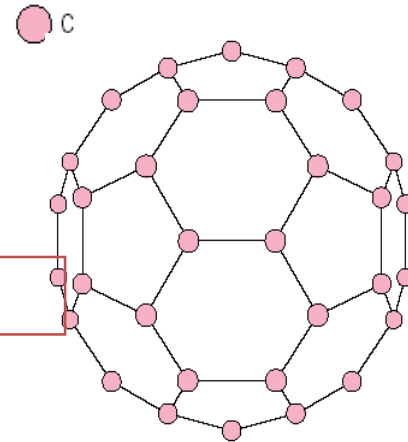
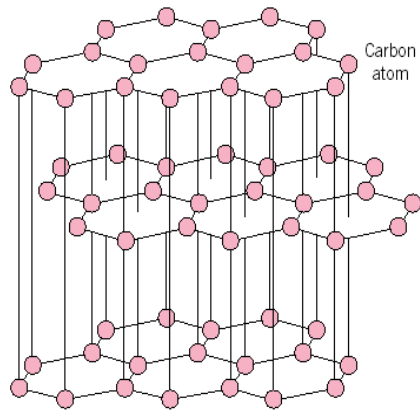
Adapted from Fig. 12.5,
Callister & Rethwisch 8e.

Πολυμορφικές μορφές άνθρακα



Διαμάντι

Γραφίτης



C60

Πολυμορφικές μορφές C

Διαμάντι

Ομοιοπολικοί δεσμοί σε τετραεδρική διάταξη

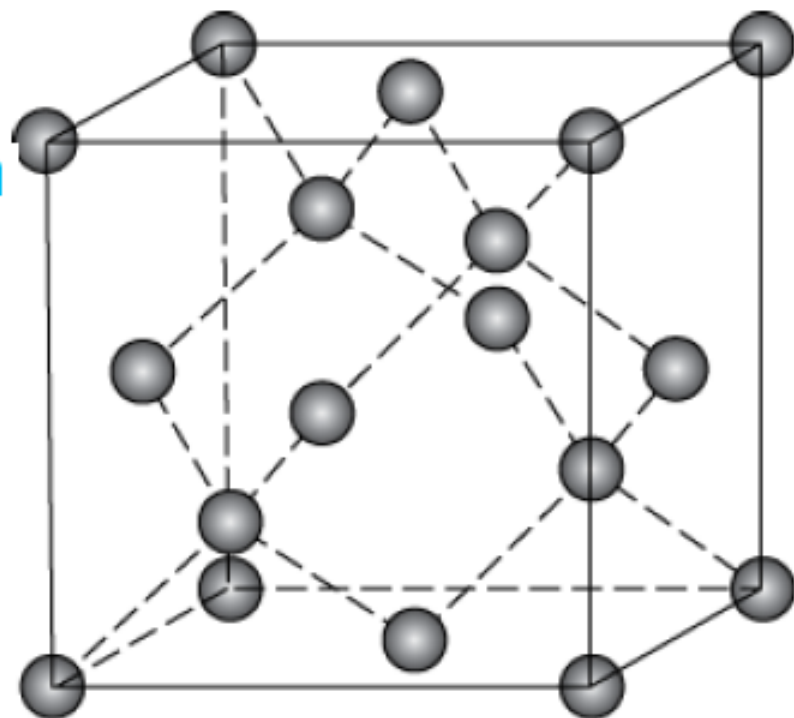
Το σκληρότερο γνωστό υλικό
Πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα

Μεγάλοι ενιαίοι κρύσταλλοι-
πολύτιμοι λίθοι

Μικροί κρύσταλλοι για
κοπή λείανση

Φιλμ από διαμάντι

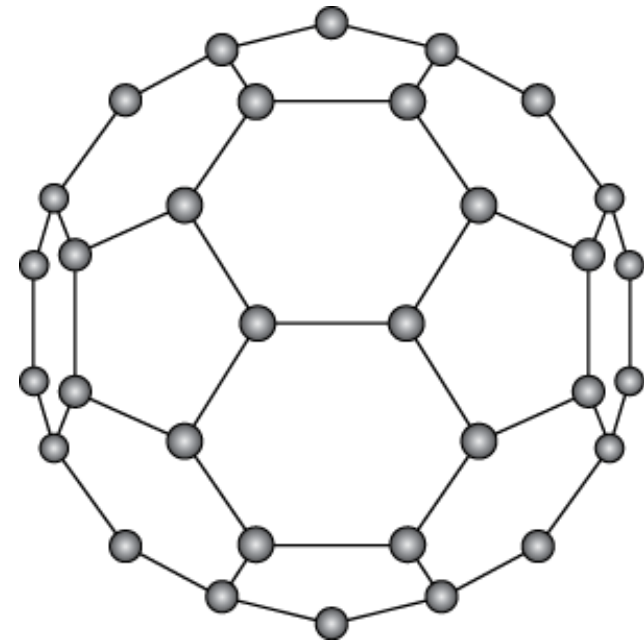
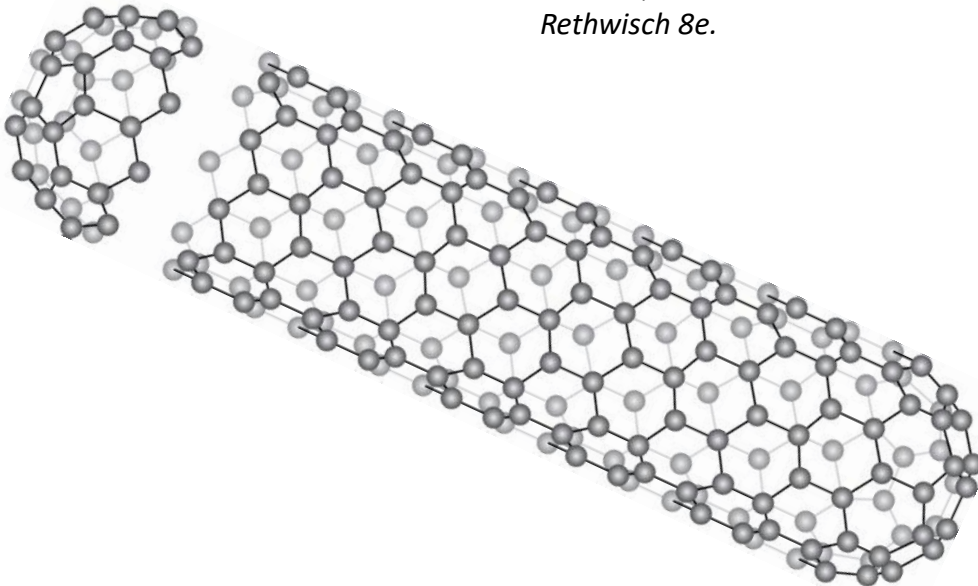
Σκληρή επιφάνεια για κοπτικά εργαλεία
,ιατρικά εργαλεία κλπ



Πολυμορφικές δομές του άνθρακα) Fullerenes and Nanotubes

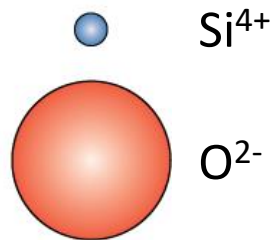
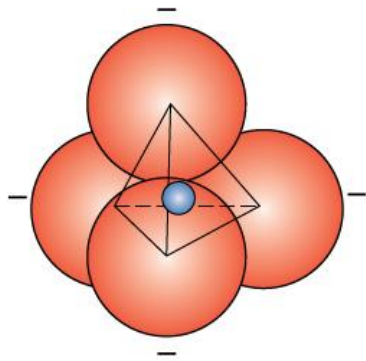
- Fullerenes —, C_{60}
- Carbon nanotubes

Adapted from Figs. 12.18
& 12.19, Callister &
Rethwisch 8e.

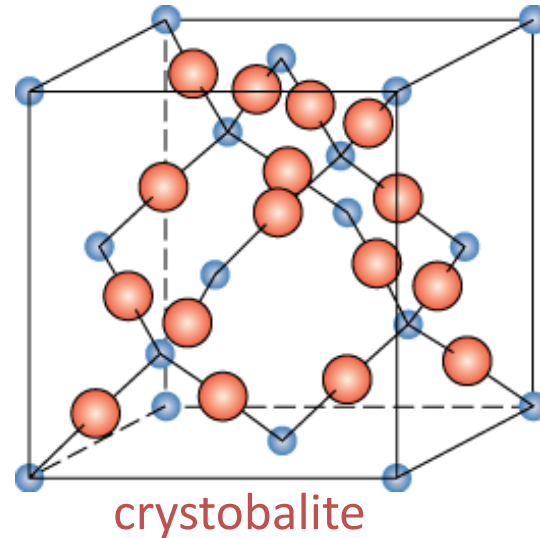


Πυριτικά κεραμικά

Τα ποιο κοινά στοιχεία στο στερεό φλοιό της γης είναι τα
Si & O



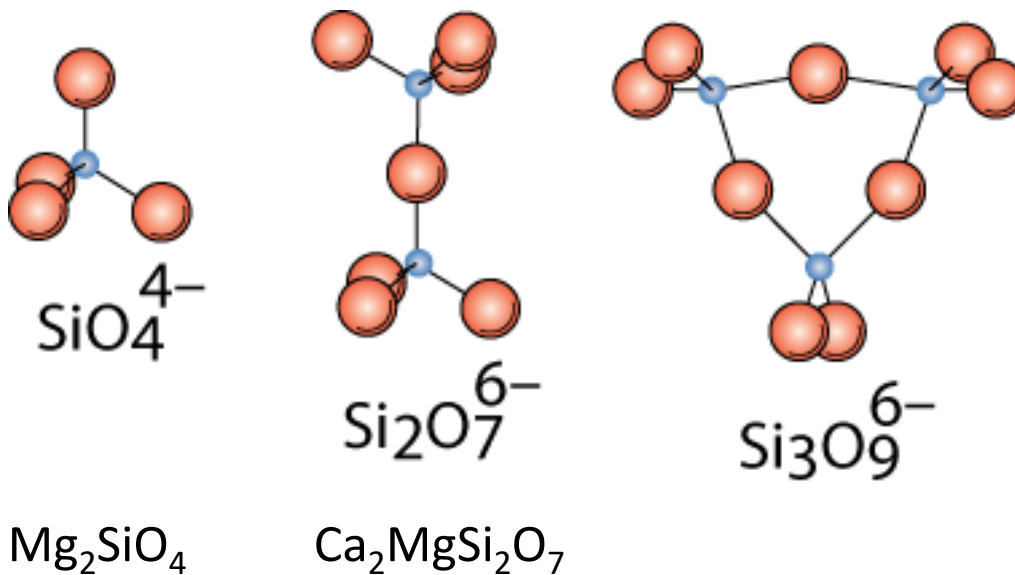
Adapted from Figs.
12.9-10, Callister &
Rethwisch 8e



- SiO₂ (silica) έχει πολυμορφικές δομές (polymorphic forms) όπως η χαλαζία, η κρυστοβαλιτης (cristobalite), και η τριδυμίτης (tridymite)
- Ο ισχυρός δεσμός Si-O προσδίδει στο υλικό υψηλό σημείο τήξεως (1710°C)

Πυριτικά

Με σύνδεση μεταξύ των ανιόντων με διάφορους προσανατολισμούς δίνει μια ποικιλία δομών



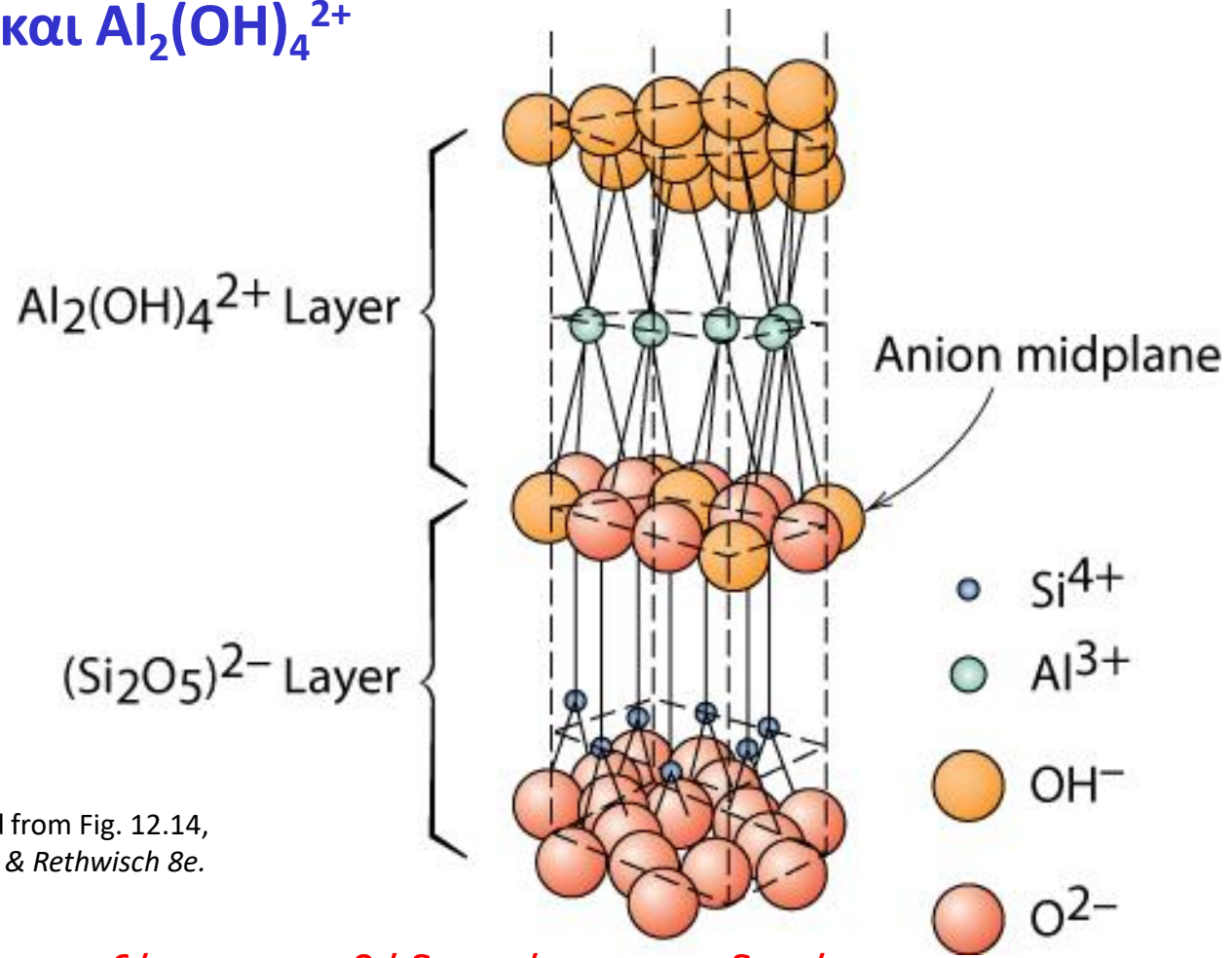
Adapted from Fig. 12.12, Callister & Rethwisch 8e.

Η παρουσία κατιόντων όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} , & Al^{3+}

1. Διατηρεί την ηλεκτρική ουδετερότητα και,
2. τη σύνδεση μεταξύ των ιόντων SiO_4^{4-} μεταξύ τους

Πυριτικές δομές στοιβάδων

- Δομή πηλού καολινίτη με εναλλασσόμενες στοιβάδες $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ και $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$



Adapted from Fig. 12.14,
Callister & Rethwisch 8e.

Η συγκράτηση μεταξύ των στοιβάδων γίνεται με δυνάμεις van der Waals

Φυσικές Ιδιότητες των κεραμικών

- **Πυκνότητα:** Γενικά τα κεραμικά είναι ελαφρύτερα από τα μέταλλα και βαρύτερα από τα πολυμερή
- **Σημεία τήξεως.** Υψηλότερα από τα μέταλλα .
Μερικά κεραμικά διασπώνται αντί να τήκονται
- **Ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα-**
χαμηλότερη από τα μέταλλα
Γενικά τα κεραμικά είναι μονωτές ,υπάρχουν όμως και προηγμένα κεραμικά τα οποία έχουν ηλεκτρική και ηλεκτρονική συμπεριφορά.
- **Θερμική διαστολή-**Μικρότερη των μετάλλων
αλλά η επίδραση της στα κεραμικά μπορεί να προκαλέσει φθορά στη δομή (ρηγματώσεις) λόγω της ψαθυρότητας τους

**Η δομή των προηγμένων
κεραμικών εμφανίζει ατέλειες
(διαταραχές) όπως η δομή
των μετάλλων ;**

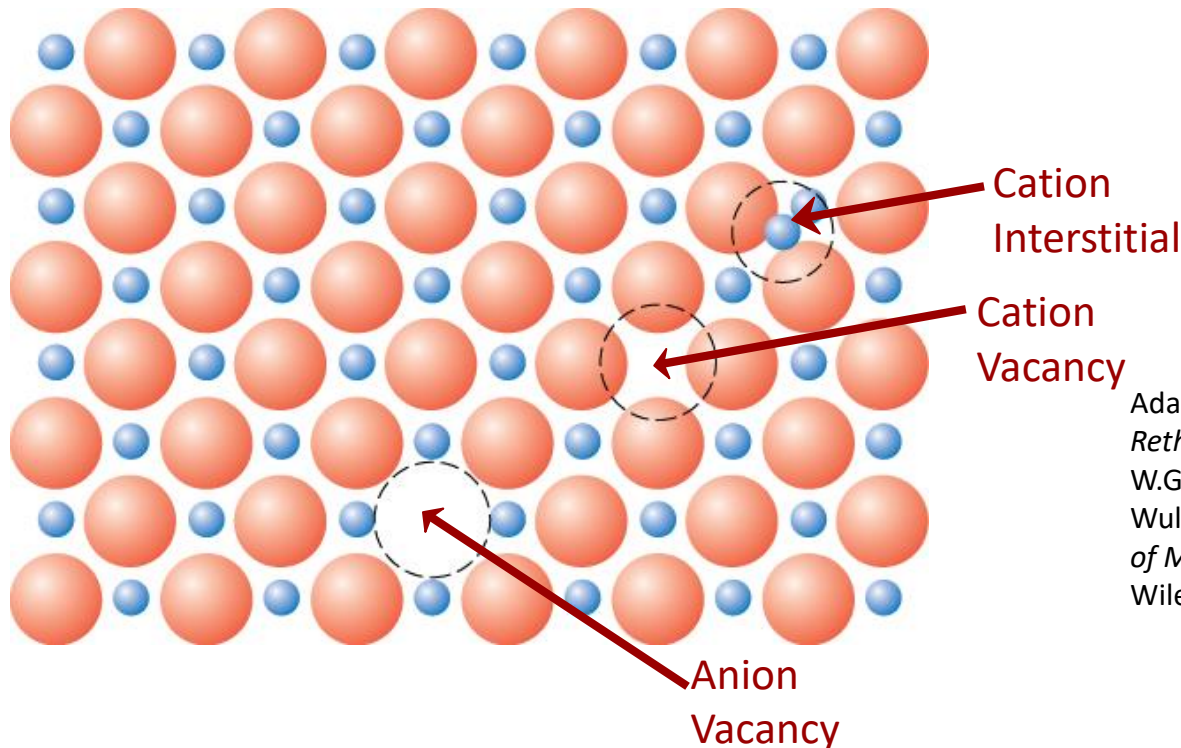
Ατέλειες στη δομή των κεραμικών

Στα κρυσταλλικά κεραμικά υπάρχουν όλοι οι τύποι των ατελειών (διαταραχών που έχουμε και στη δομή των μετάλλων):

- ✓ Σημειακές
- ✓ Γραμμής (εξαρμώσεις)
- ✓ Επιφάνειας (όρια κόκκων ,επιστοιβάσης)
(σχετίζονται με την κρυσταλλική δομή)
- ✓ Ατέλειες όγκου: Πόροι ,κενά ,**μικρορωγμές (small cracks)**

Σημειακές ατέλειες στα κεραμικά

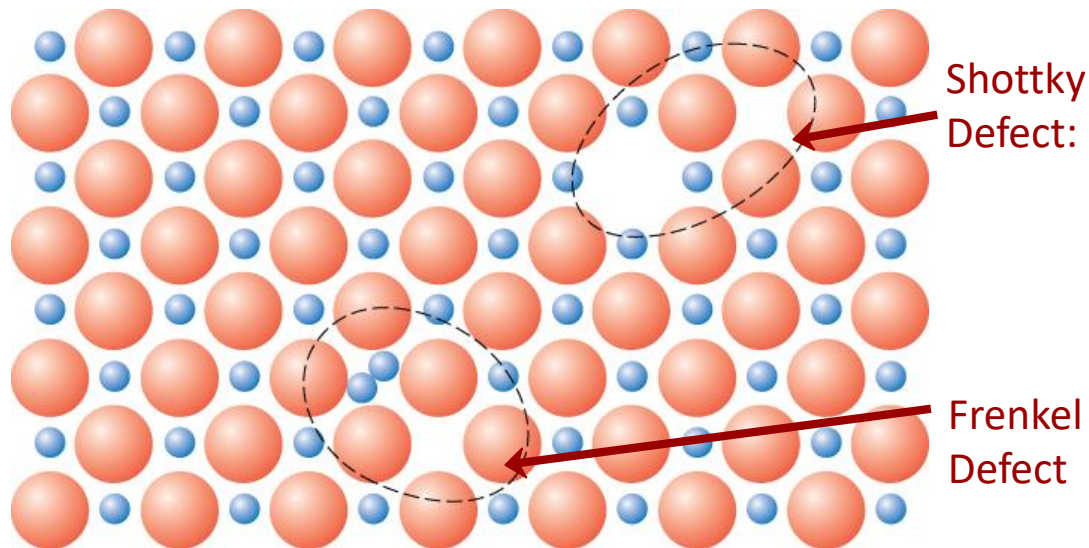
- **Κενά:** Κενά υπάρχουν στα κεραμικά και για κατιόντα και για ανιόντα
- **Παρεμβολές**
 - Παρεμβολές υπάρχουν για κατιόντα
 - παρεμβολές ανιόντων συνήθως δεν παρατηρούνται γιατί το μέγεθος των ανιόντων είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των θέσεων παρεμβολής



Adapted from Fig. 12.20, *Callister & Rethwisch 8e*. (Fig. 12.20 is from W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, John Wiley and Sons, Inc., p. 78.)

Σημειακές ατέλειες στα κεραμικά

- **Frenkel Defect** – Ατέλεια ή διαταραχή Frenkel
 - Ζεύγος κενού και παρεμβολής κατιόντος
- **Shottky Defect**- Ατέλεια ή διαταραχή Shottky
 - Ζεύγος κενών ανιόντος και κατιόντος



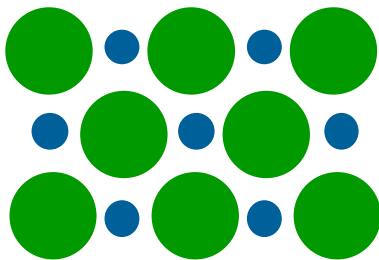
Adapted from Fig.12.21, *Callister & Rethwisch 8e*. (Fig. 12.21 is from W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, John Wiley and Sons, Inc., p. 78.)

Προσμίξεις στα κεραμικά

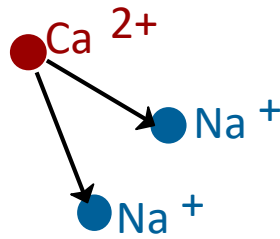
- Η ηλεκτρική ουδετερότητα πρέπει να διατηρείται λόγω παρουσίας προσμίξεων.



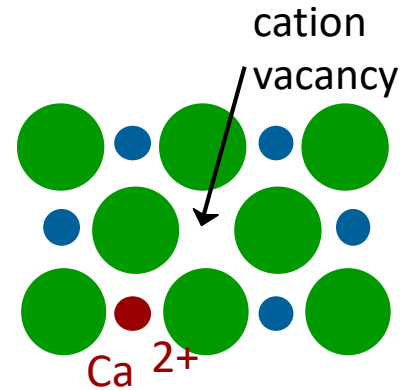
- Πρόσμιξη υποκατάστασης κατιόντος



without impurity

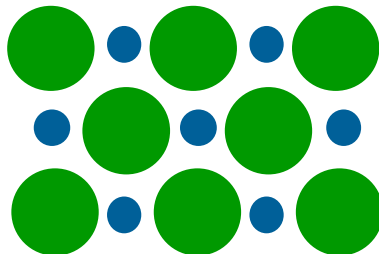


Ca²⁺ impurity

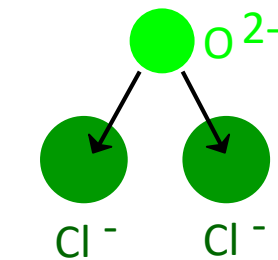


with impurity

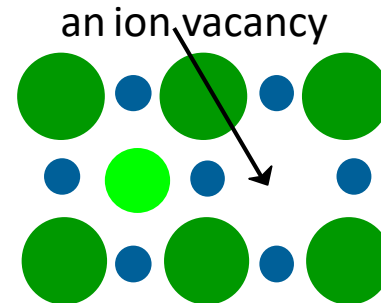
- Πρόσμιξη υποκατάστασης ανιόντος



without impurity



O²⁻ impurity



with impurity

Μηχανικές ιδιότητες των κεραμικών

Τα κεραμικά υλικά είναι περισσότερο ψαθυρά από τα μέταλλα.

Γιατί συμβαίνει αυτό?

- Ας θυμηθούμε από τη διάλεξη 5 το Μηχανισμό Πλαστικής παραμόρφωσης
- Στα κρυσταλλικά υλικά (Μέταλλα) γίνεται με ολίσθηση (κίνηση) των εξαρμώσεων
- Στα ιοντικά στερεά η κίνηση των εξαρμώσεων είναι δύσκολη
- Ελάχιστα συστήματα ολίσθησης είναι διαθέσιμα στο κρυσταλλικό πλέγμα
- Αντίσταση στη κίνηση ιόντων με ίδιο φορτίο (πχ κατιόντων) του ενός σε σχέση με το άλλο.
- Ευνοείται ενεργειακά η ανάπτυξη των microcracks

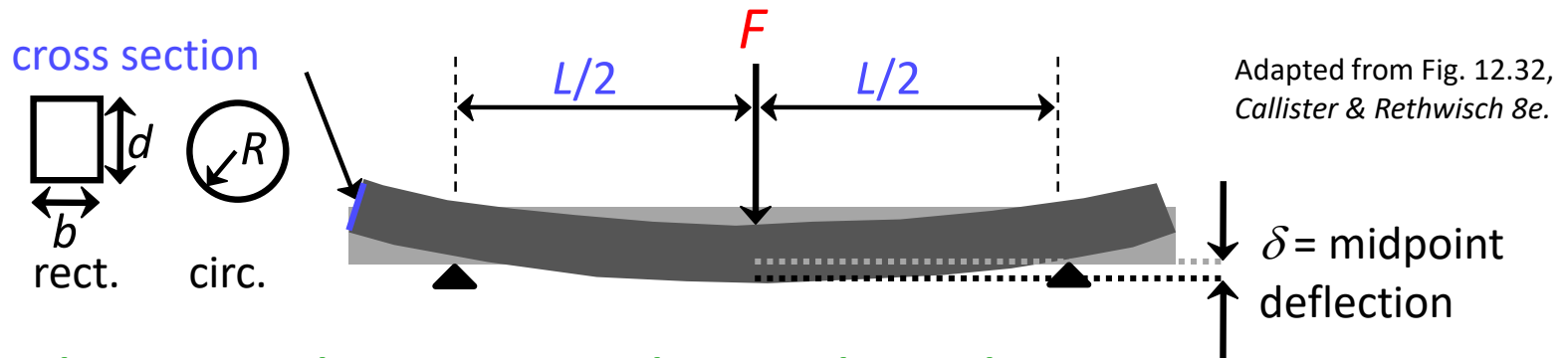
Δοκιμασίες ελέγχου μηχανικών ιδιοτήτων –

Προσδιορισμός του Μέτρου Ελαστικότητας

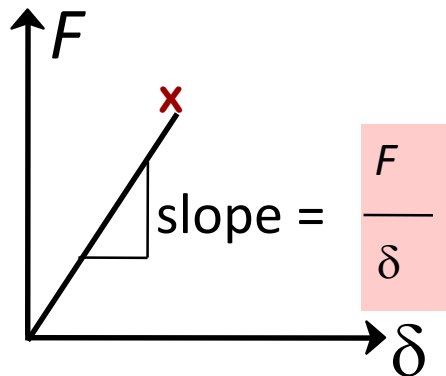
Στη θερμοκρασία περιβάλλοντος η συμπεριφορά τους είναι συνήθως

γραμμική ελαστική με ψαθυρή θραύση.

- Κάμψη τριών σημείων
- Δοκιμασία θλίψεως (συμπίεσης)-εφελκυσμός δεν μπορεί να εφαρμοστεί



- Το Μέτρο ελαστικότητας προσδιορίζεται από τις σχέσεις:

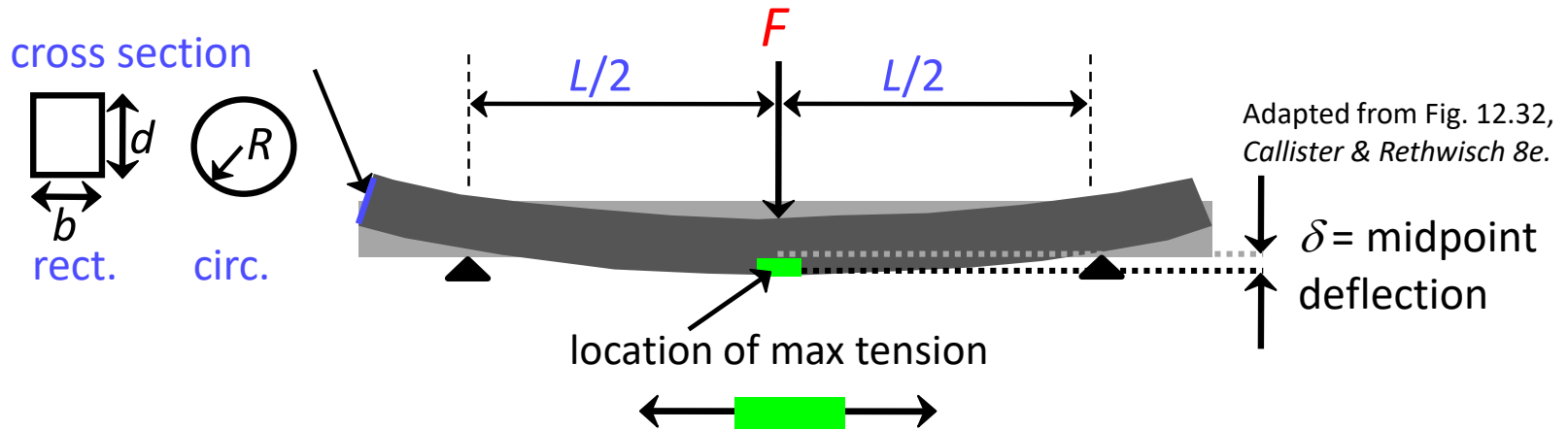


$$E = \frac{F}{\delta} \frac{L^3}{4bd^3} \quad (\text{ορθογ. διατομή})$$

$$E = \frac{F}{\delta} \frac{L^3}{12\pi R^4} \quad (\text{Κυκλική διατομή})$$

Γραμμική ελαστική συμπεριφορά

Κάμψη τριών σημείων— προσδιορισμός αντοχής κάμψης



- Ανοχή κάμψης:

$$\sigma_{fs} = \frac{3F_f L}{2bd^2} \quad (\text{ορθογώνια διατομή})$$

$$\sigma_{fs} = \frac{F_f L}{\pi R^3} \quad (\text{κυκλική διατομή})$$

- Τυπικές τιμές:

Material	σ_{fs} (MPa)	E (GPa)
Si nitride	250-1000	304
Si carbide	100-820	345
Al oxide	275-700	393
glass (soda-lime)	69	69

Data from Table 12.5, Callister & Rethwisch 8e.

Κυριότερες μέθοδοι μορφοποίησης προηγμένων κεραμικών

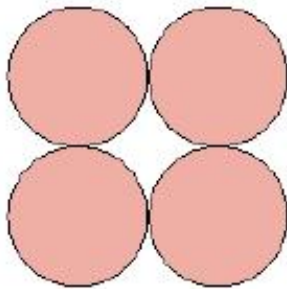
Κονιομεταλλουργία

- ✓ **Παραγωγή κόνεως** κεραμικού κατάλληλης κοκκομετρικής σύνθεσης
- ✓ **Συμπύεση σε υψηλή πίεση της κόνεως** του κεραμικού σε κατάλληλο καλούπι (Ψυχρή συγκόλληση των κόκκων)
- ✓ **Πυροσυσσωμάτωση (Sintering)** με θέρμανση σε θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη από της θερμοκρασία τήξης(επέρχεται θερμική συγκόλληση και ομογενοποίηση της δομής λόγω διάχυσης)
- ✓ Προϊόν

Sintering

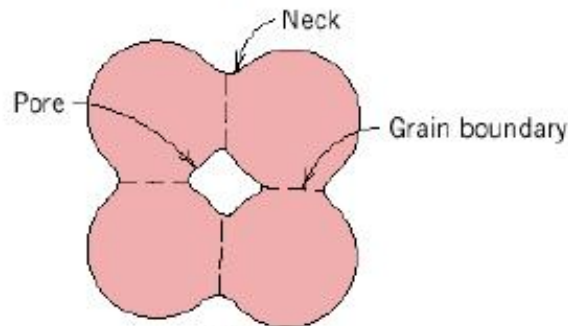
Pressed powder component sinters during firing

-- powder particles coalesce and pores are reduced in size



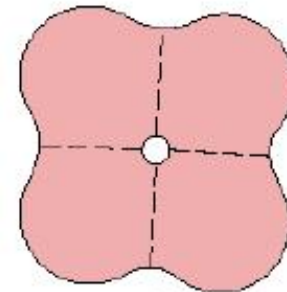
(a)

Sintered SiAlON turbocharger fan runs at 100,000 rpm



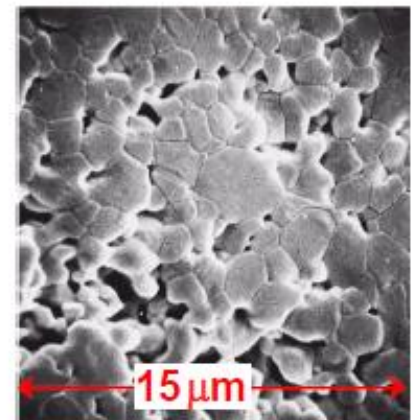
(b)

Ball bearings were to winning bicycle ridden by James Moore in the world's first bicycle road race, in Paris in November 1869

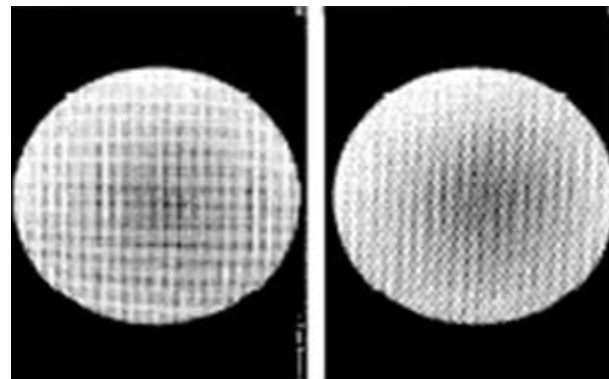
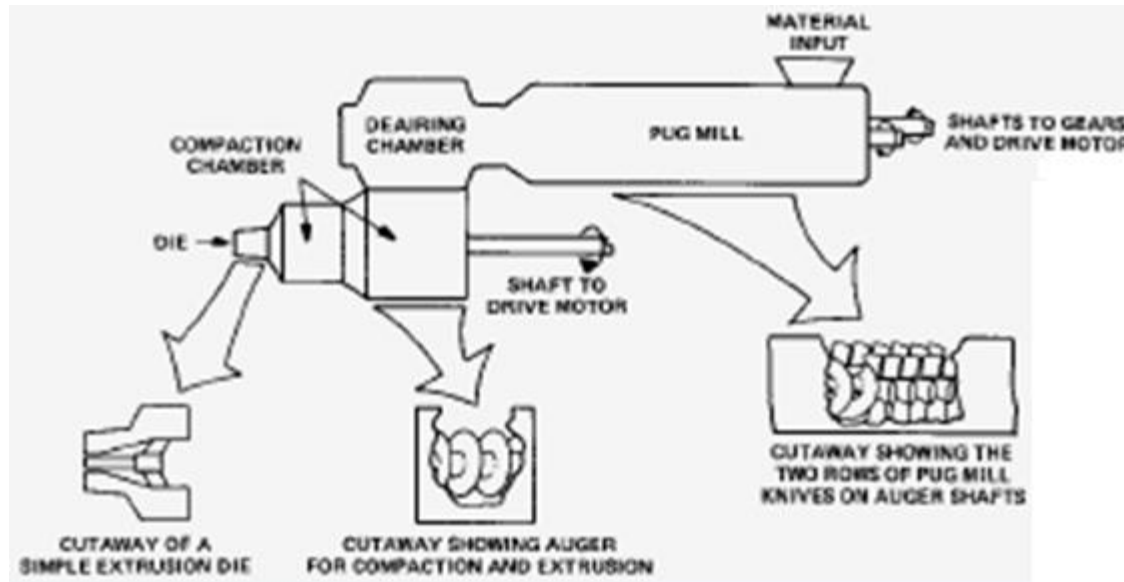


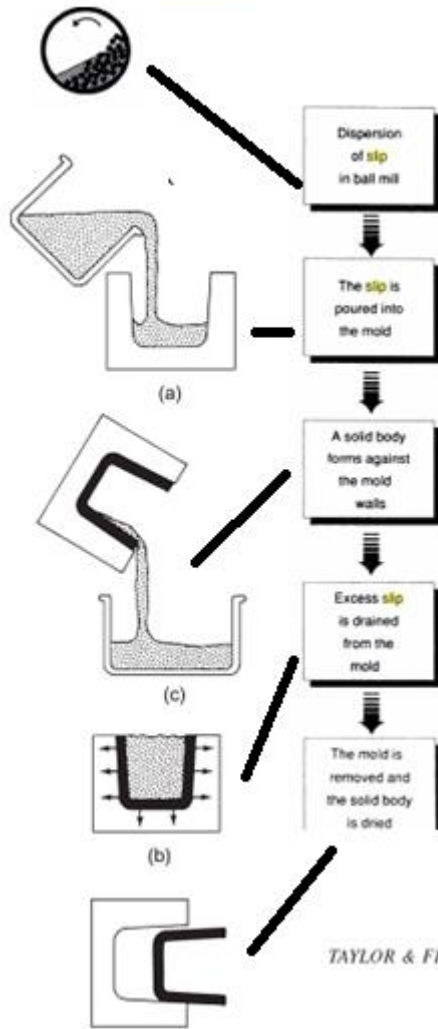
(c)

Al oxide powder: sintered 1700°C 6 min.



Εξώθηση κόνεων κεραμικών σε μίγματα πολυμερών για παραγωγή καταλυτών

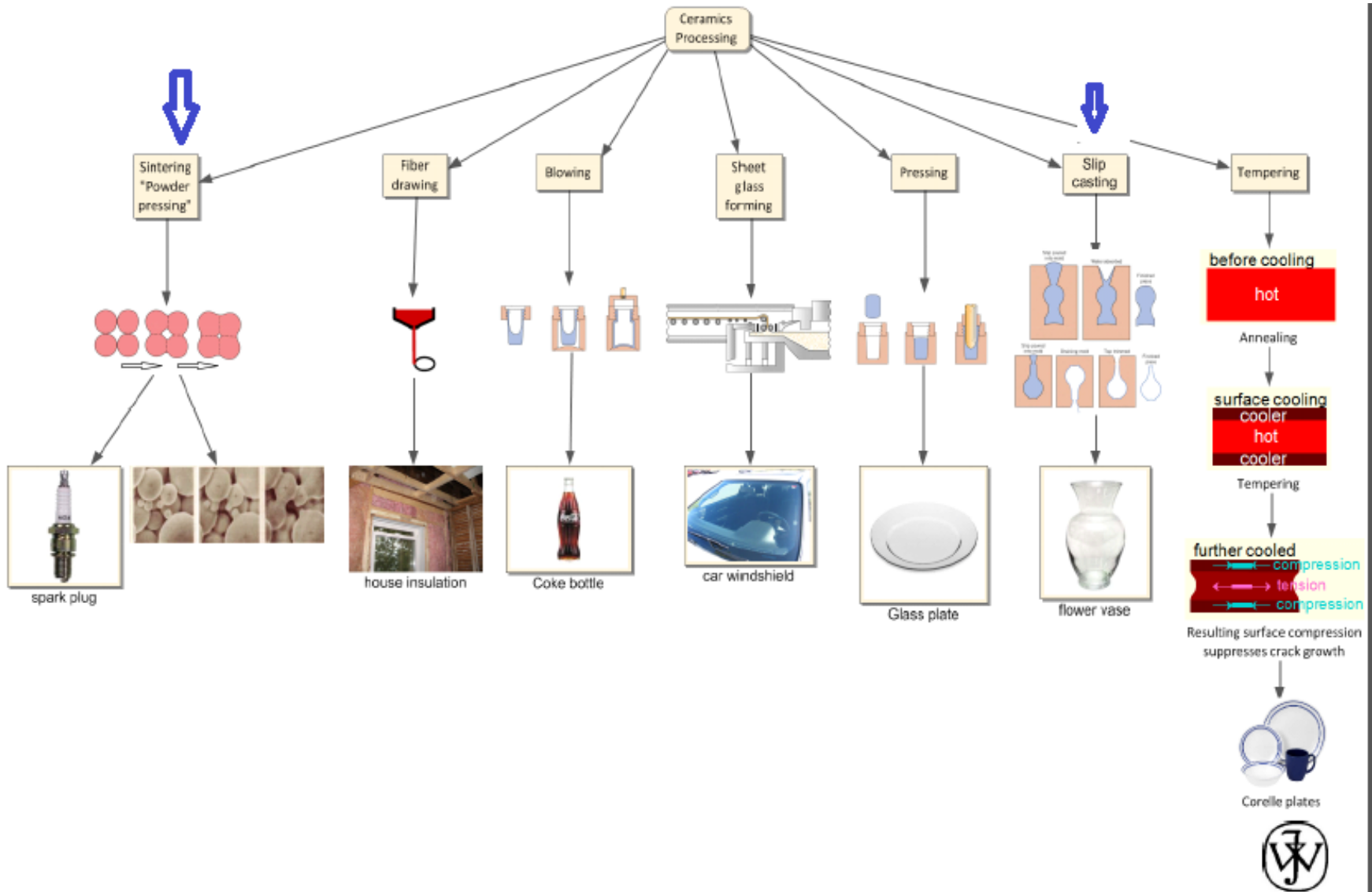




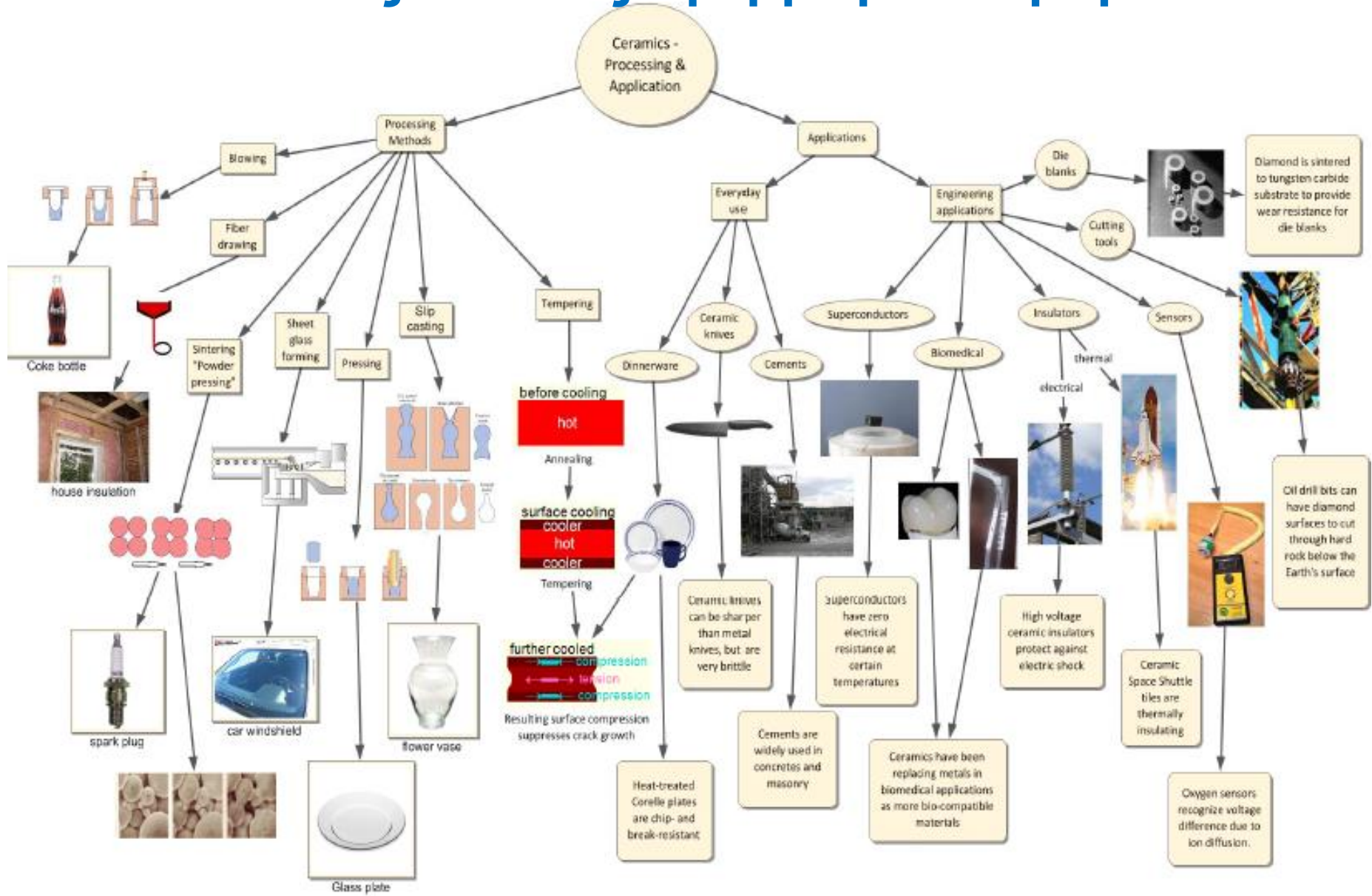
Έγχυση πολτοποιημένης σκόνης κεραμικού σε καλούπι Slip casting



Συνοπτικός πίνακας μεθόδων μορφοποίησης κεραμικών



Συνοπτικός πίνακας εφαρμογών κεραμικών



Εφαρμογές προηγμένων κεραμικών

Ηλεκτρονικά κεραμικά:
Πιεζοηλεκτρικά κεραμικά
Σιδηροηλεκτρικά κεραμικά
Περοβσκίτες
Μονωτικά κεραμικά
Μαγνητικοί φερρίτες
Ηλεκτρονικά κυκλώματα
Ηλεκτρονικοί υπολογιστές
Αισθητήρες ΚΛΠ

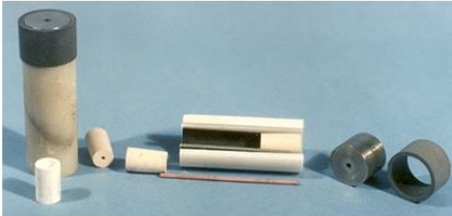
Βιοκεραμικά:
Δόντια
Τεχνητά οστά
κλπ

Μηχανολογικά κεραμικά:
Μηχανές εσωτερικής καύσης
Τουρμπίνες
Θερμοπροστατευτικά στην
αεροναυπηγική
Λειαντικά
Εργαλεία κατεργασίας
κλπ

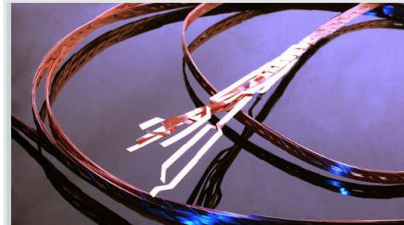
Technical Ceramics in Endoprosthetics and Medical Devices

Advanced Ceramics in Medical Technology

CeramTec BIOLOX® bioceramics are used successfully in orthopedics and help maintain and increase quality of life with implant components for artificial hip joints and knee replacements.



high temperature super conductivity wire



Piston Cylinder components

Advanced Ceramics in Energy and Environment

Ceramic materials enable safe, low-wear process control, reduce emissions and ensure efficient use of resources in many areas of energy supply and environmental technology.



Advanced Ceramics in Electronics

Ceramic substrates, circuit carriers, core materials and many other throughout the electronics industry.



Advanced Ceramics in Equipment and Mechanical Engineering

Tremendous wear resistance, temperature resistance and a high level of corrosion resistance make technical ceramics from CeramTec a safe alternative to other materials in equipment, mechanical and plant engineering.

