

Γυαλιά και Κεραμικά Υψηλής Τεχνολογίας

Χ. Κορδούλης

Οξειδικά Κεραμικά από Πρόδρομες Ενώσεις αποτελούμενες από Μικρά-Μόρια (Ανόργανα & Οργανομεταλλικά)

- Για λόγους *καθαρότητας του τελικού προϊόντος και ελέγχου της διεργασίας παρασκευής* είναι απαραίτητο να μετατρέψουμε αρχικά τα ορυκτά σε καθαρά μικρά μόρια, τα οποία θα χρησιμοποιήσουμε για τη σύνθεση προηγμένων κεραμικών.
- Αύξηση κόστους
- Αποδεκτό για εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας

Για παράδειγμα, οι τηλεπικοινωνίες μεγάλων αποστάσεων εκτελούνται σχεδόν αποκλειστικά με χρήση οπτικών ινών κατασκευασμένων από σίλικα υψηλής καθαρότητας. Η ύπαρξη ακόμη και ελάχιστων έγχρωμων προσμίξεων είναι μη αποδεκτή. Είναι απαραίτητη η χρήση Ultra-High-Purity Silica που παράγεται με χημική σύνθεση.

Οξειδικά Κεραμικά από Πρόδρομες Ενώσεις αποτελούμενες από Μικρά-Μόρια (Ανόργανα & Οργανομεταλλικά)

- Η **παραδοσιακή τήξη** για τη δημιουργία μέσω μορφοποίησης γυάλινων αντικειμένων είναι **ενεργοβόρος**.
- Η χρήση πρώτων υλών γεωλογικής προέλευσης με **μικρή επεξεργασία** αυξάνει την πιθανότητα μόλυνσης του τελικού αντικειμένου με **προσμίξεις**.

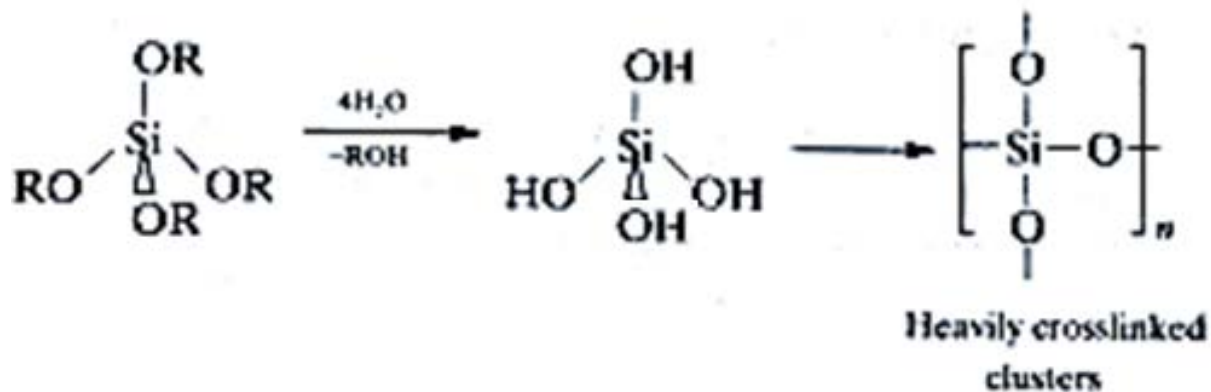
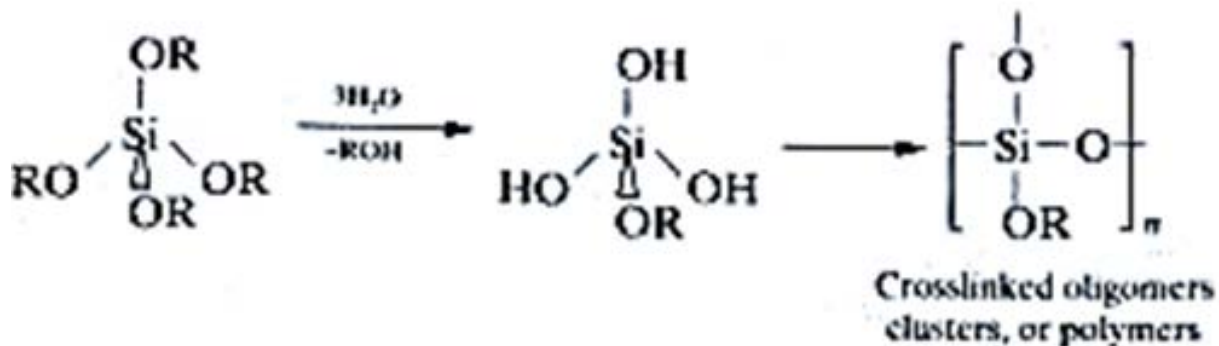
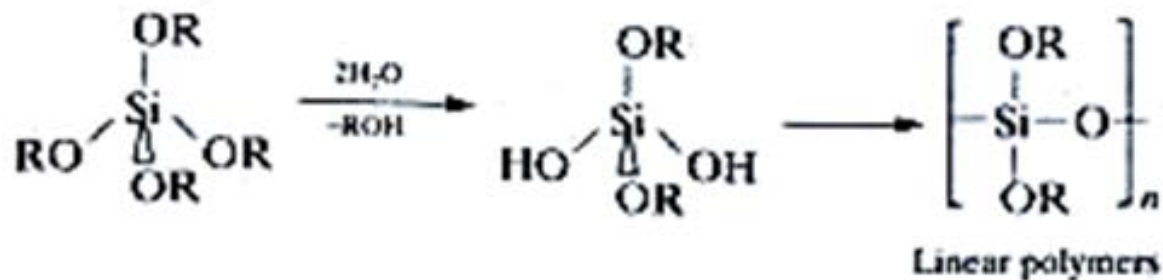
Οξειδικά Κεραμικά από Πρόδρομες Ενώσεις αποτελούμενες από Μικρά-Μόρια (Ανόργανα & Οργανομεταλλικά)

Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας

Πρόδρομη ένωση: Αλκοξειδίο του πυριτίου (π.χ. $\text{Si}(\text{OEt})_4$ – TEOS)

Διεργασία: Ελεγχόμενη Υδρόλυση του αλκοξειδίου του πυριτίου και μετατροπή του σε σίλικα σε διάλυμα αλκοόλης – ύδατος, όξινο ή αλκαλικό pH, θερμοκρασία περιβάλλοντος.

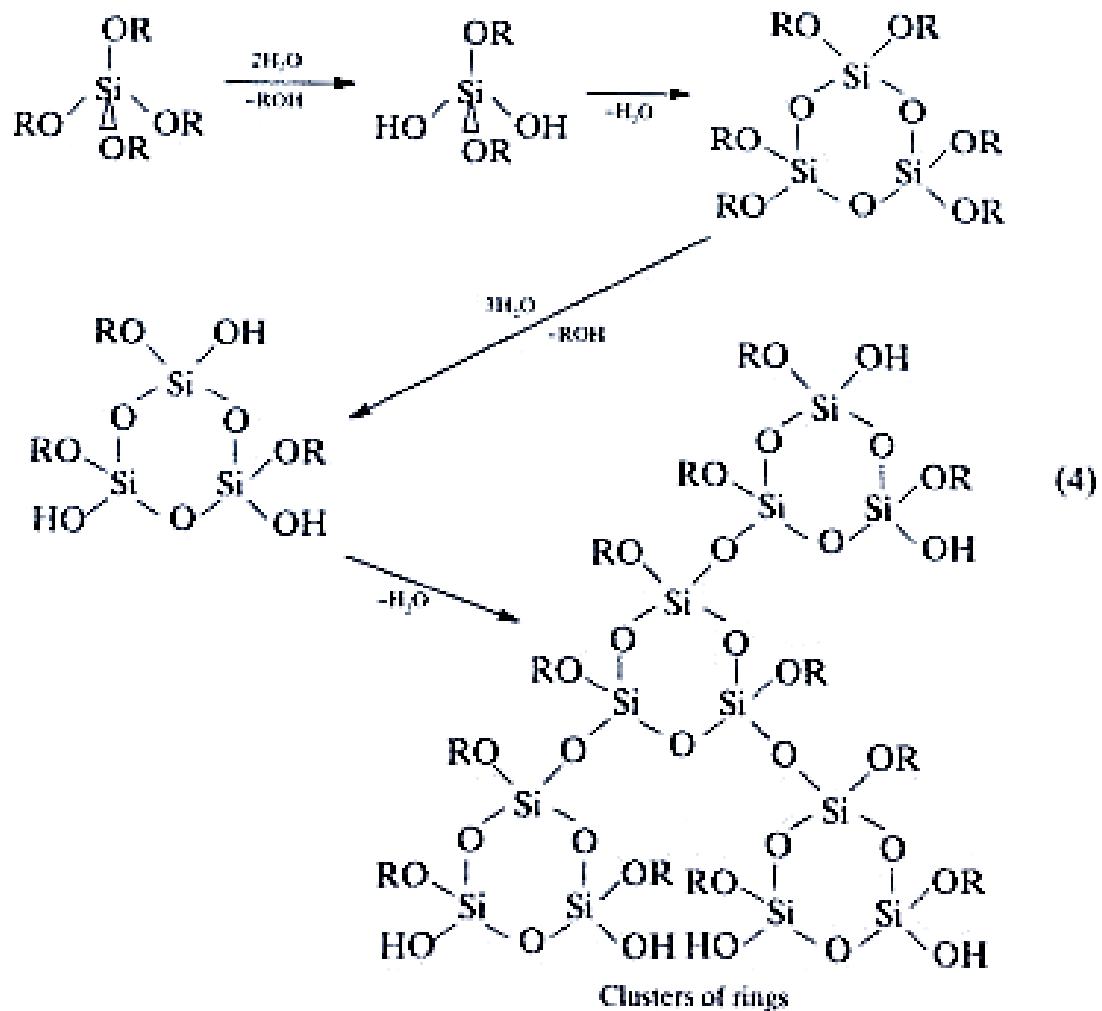
Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας



Το **TEOS** παράγεται μέσω αντίδρασης **SiCl₄** με **EtOH** ή **EtONa**

Δεν εφαρμόζεται η υδρόλυση του **SiCl₄** γιατί είναι εξαιρετικά ταχεία και ανεξέλεγκτη.

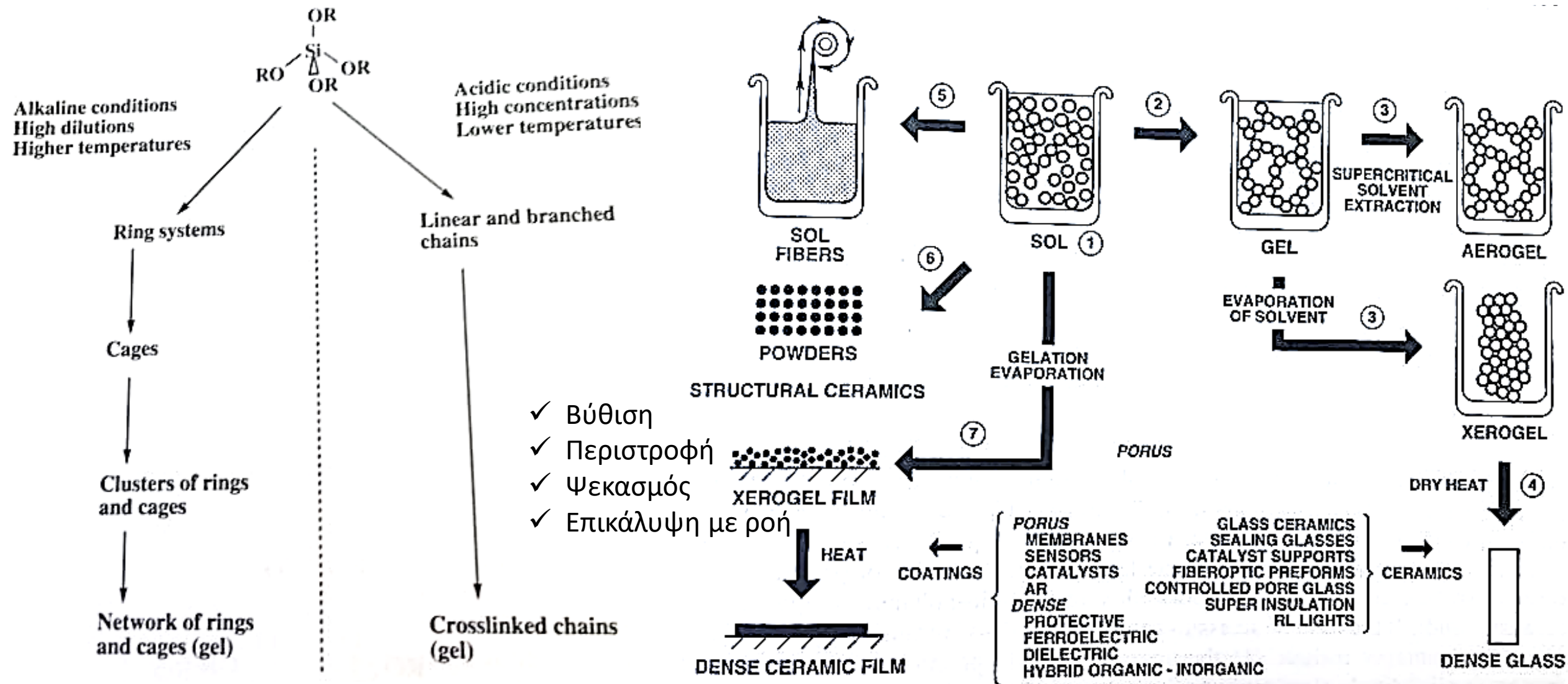
Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας



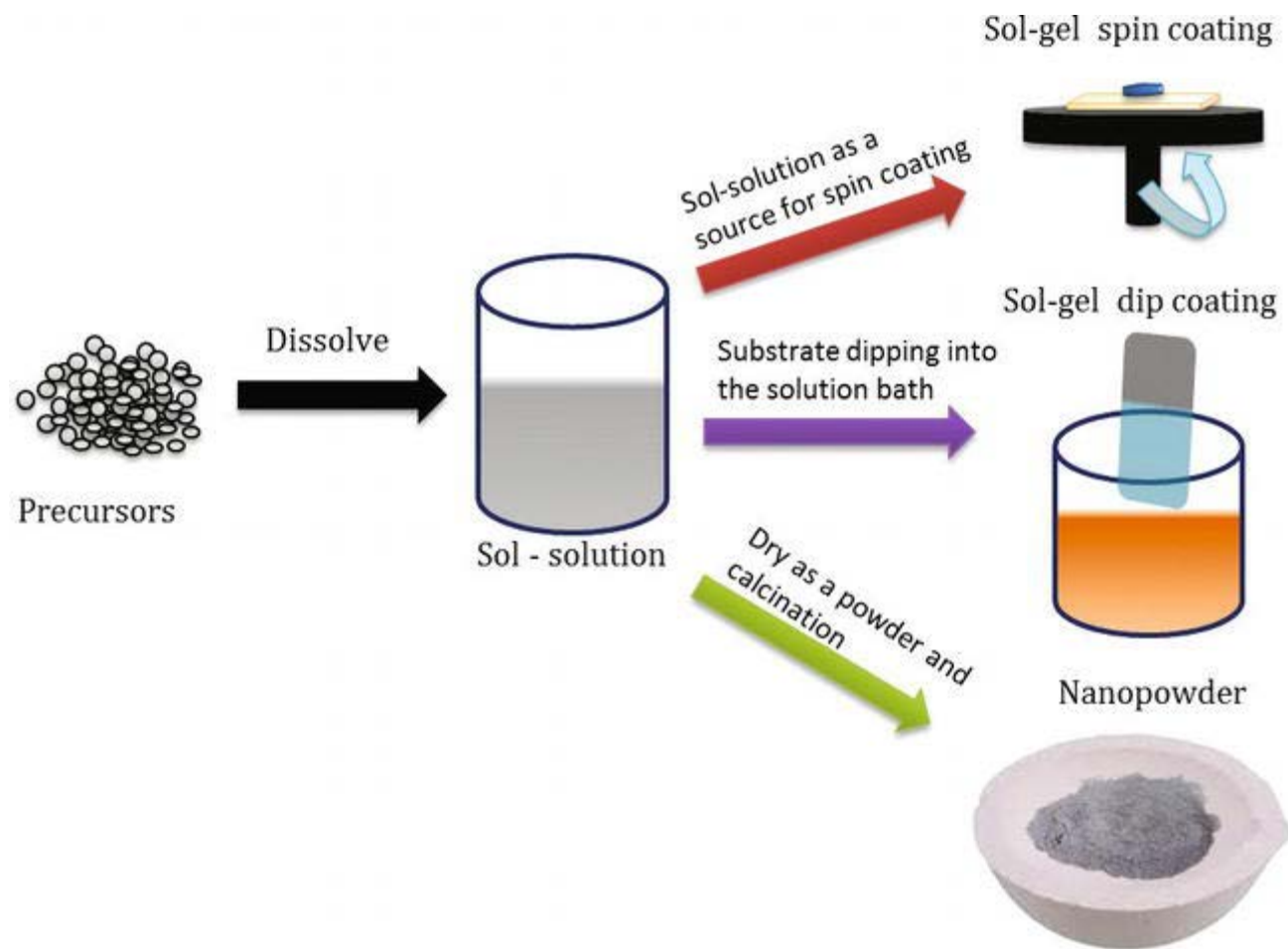
Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα αλκοξείδια όπως του Ti και του Al ή μείγματά τους. Λαμβάνονται μικτά οξείδια με ομοιόμορφη σύσταση.

Η ενσωμάτωση αλκοξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης οδηγεί σε έγχρωμα γυαλιά .

Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας

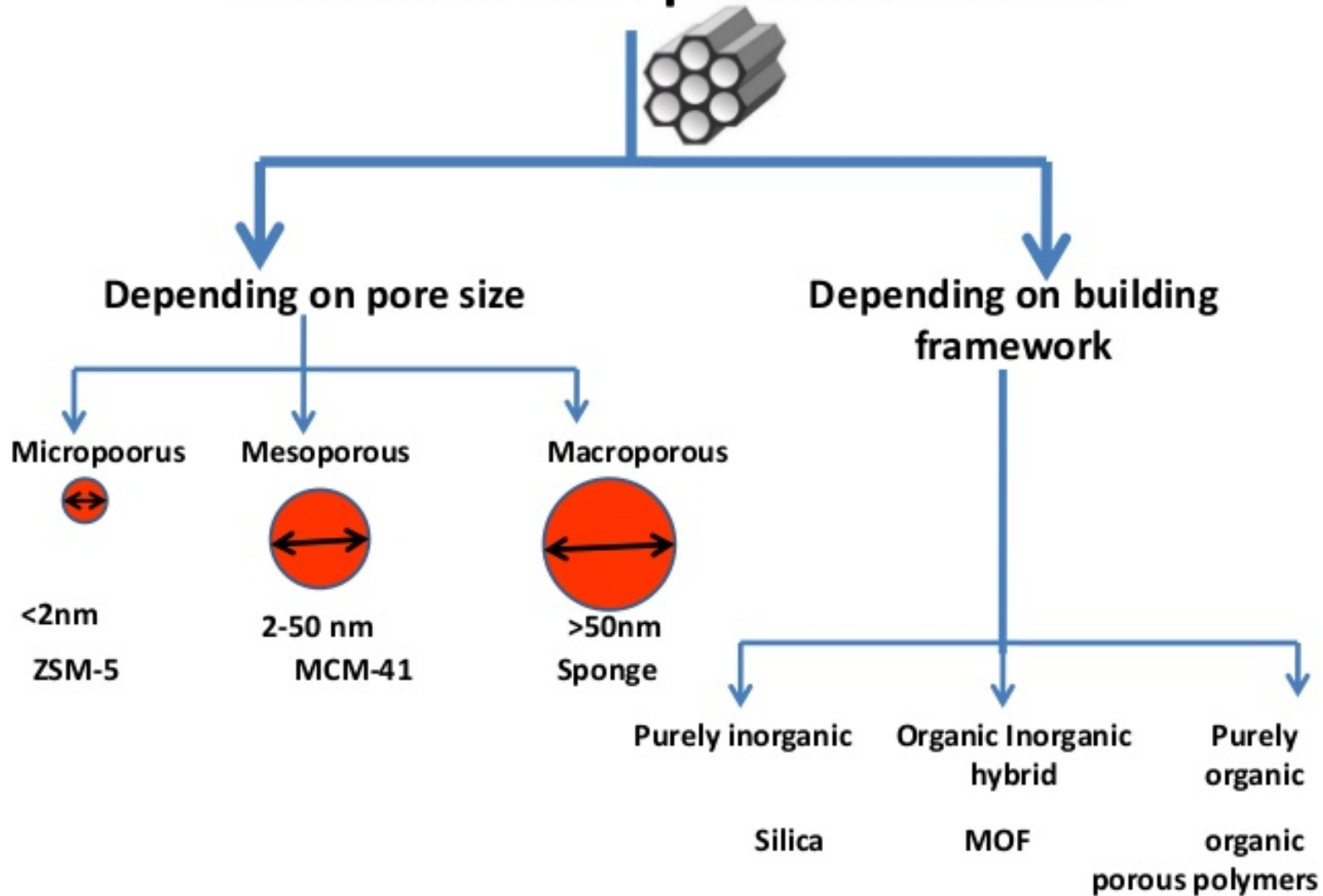


Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας



Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας

Classification of porous materials



Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας

Mesoporus Materials

- **Meso** a Greek prefix – “in between” - micro and macro porous system
- Mesoporous materials may be ordered or disordered.

They possess high

- Surface area -400 -1000 m²/g
 - Large pore volume
 - High stability -500 -600 °C
-
- They are usually synthesized by the use of Soft template method.

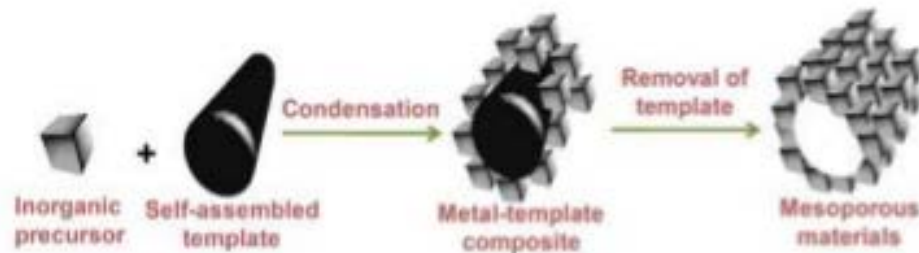
Ex: MCM-41,SBA-15,FDU-11,IITM-56 etc.

Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας

Synthesis of mesoporous materials

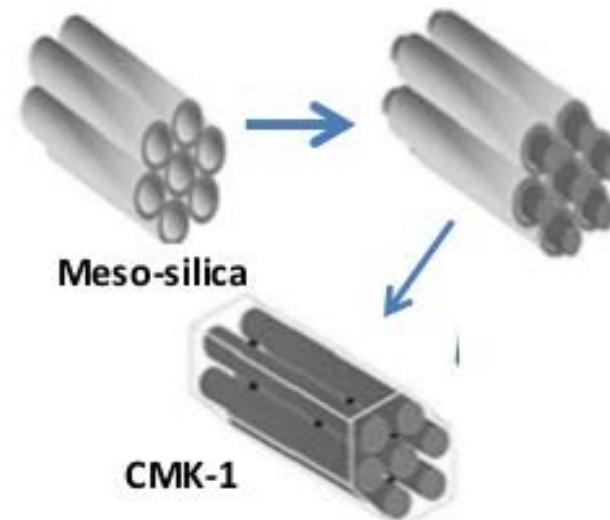
Soft template (endo template)

- Uses soft templates like organic molecules .
- Good shape , Size and morphology. simple
- SBA-15 ,MCM-41 etc



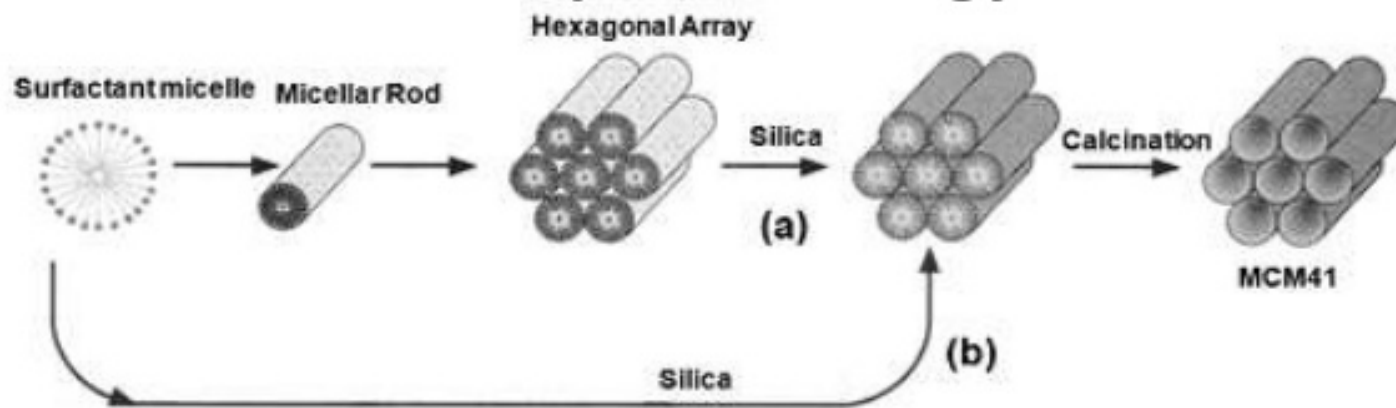
Hard template (exo template, nano casting)

- Uses inorganic materials like silica, carbon etc
- Tedious work up, hard to get good morphology and costly
CMK-1

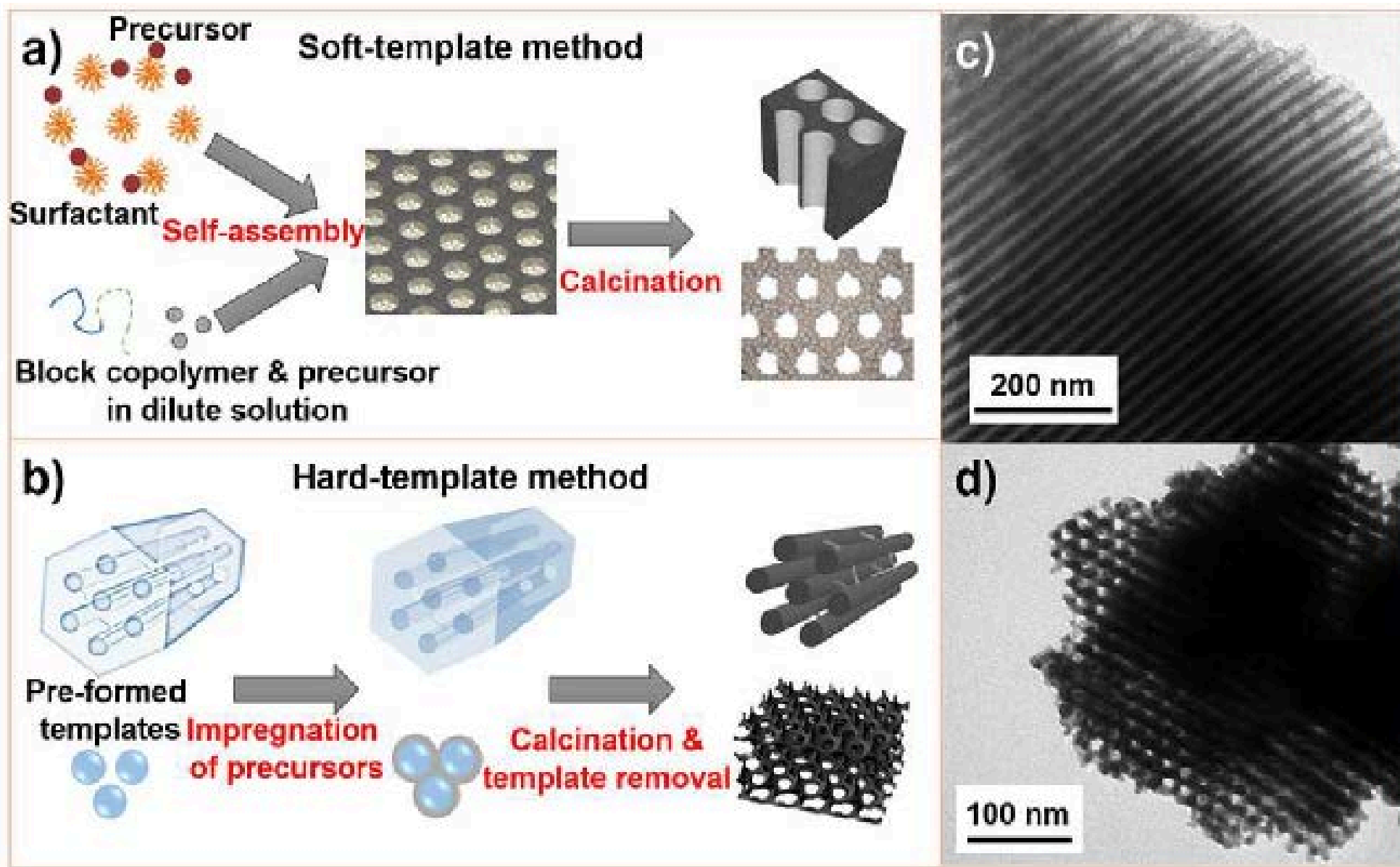


Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας

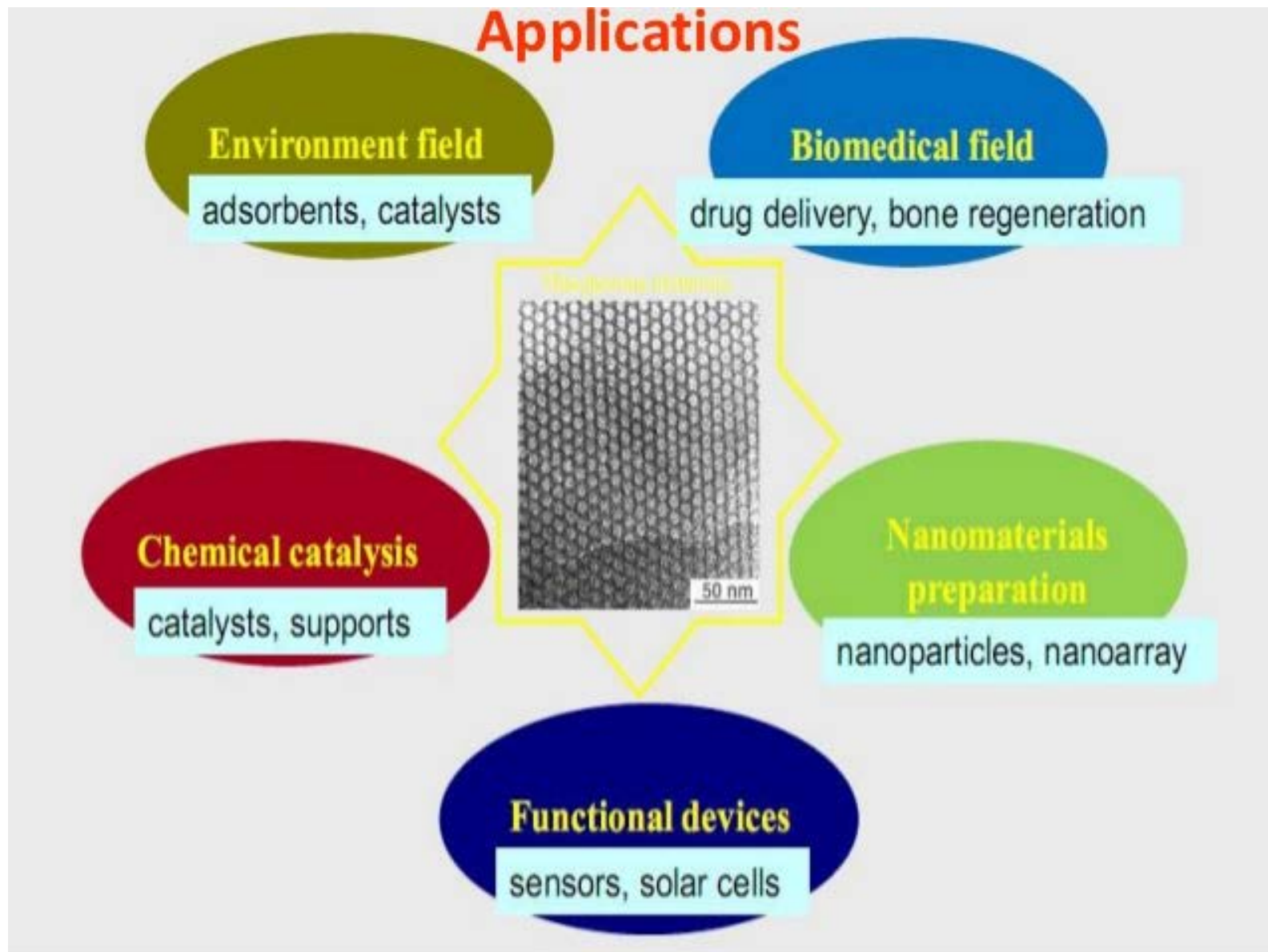
Synthesis of mesoporous materials using soft template strategy



Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας



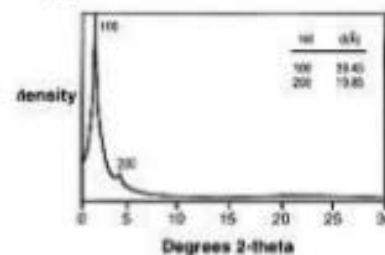
Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας



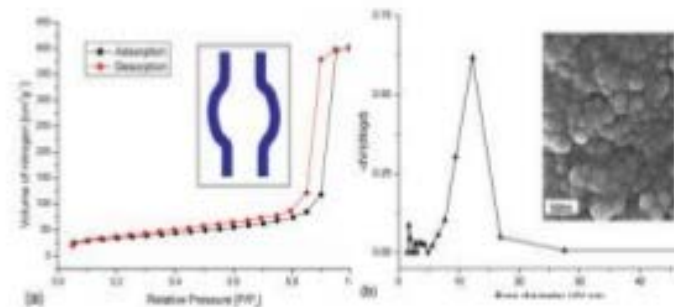
Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας

7. Characterization of mesoporous materials

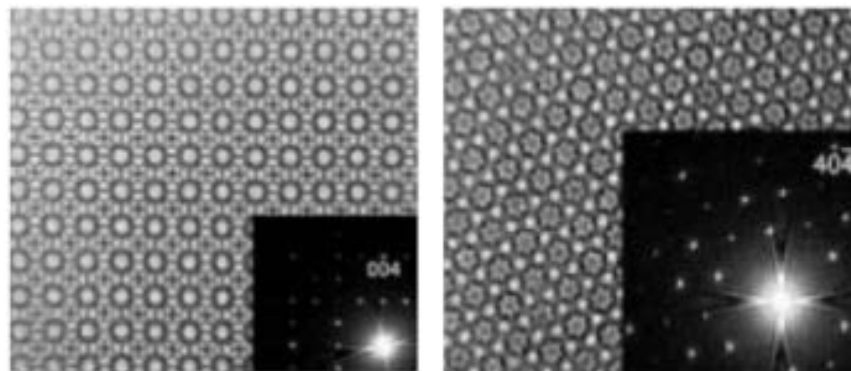
1. Low angle XRD
0.5 -5 -2theta
- orderness / disorder.



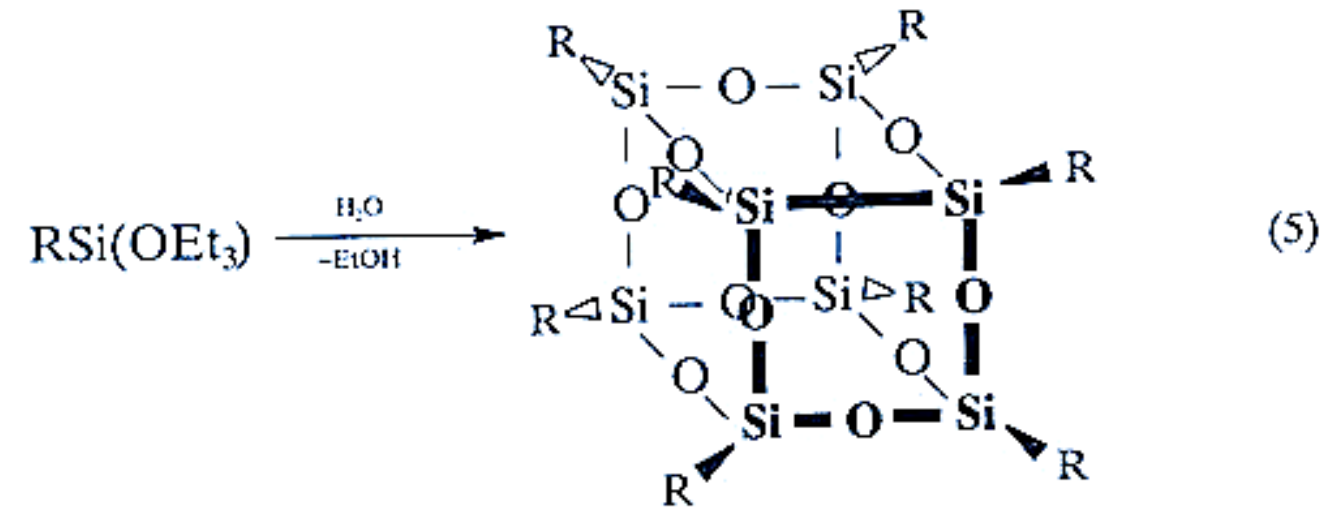
2. N₂ sorption measurements –BJH method
➤ Surface area/pore diameter /pore volume



3. TEM images
Order ,Morphohology ,
Wall thickness



Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας



Παραγωγή διακριτών πυριτικών συγκροτημάτων γνωστών ως *silsesquioxanes* or *sesquisiloxanes*

Οι *silsesquioxanes* or *sesquisiloxanes* χρησιμοποιούνται στη σύνθεση **νανοσύνθετων** υλικών

Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας

Πλεονεκτήματα:

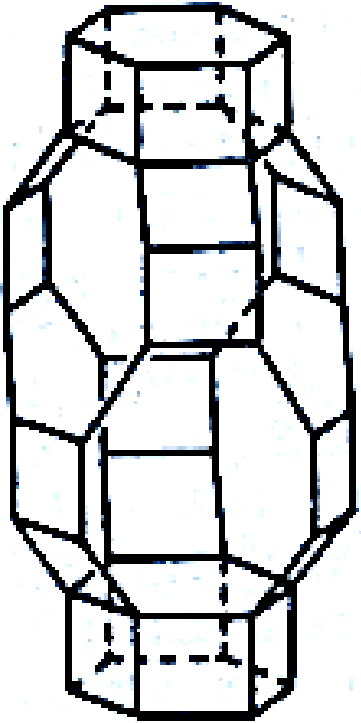
1. *Σύνθεση χαμηλής θερμοκρασίας*
2. *Δυνατότητα ενσωμάτωσης διαφορετικών στοιχείων ομογενώς σε μοριακό επίπεδο*
3. *Πρόσβαση σε κεραμικά χαμηλού βάρους*
4. *Χημική καθαρότητα στο τελικό προϊόν*
5. *Ευκολία δημιουργίας κεραμικών επιφανειακών καλύψεων*
6. *Δυνατότητα παραγωγής νανοσύνθετων κεραμικών-πολυμερών υλικών*
7. *Εύκολη παραγωγή έγχρωμων κεραμικών με χρήση αλκοξειδίων μετάλλων μετάπτωσης.*

Διεργασία Sol-Gel για Παραγωγή Κεραμικών Χαμηλής Θερμοκρασίας

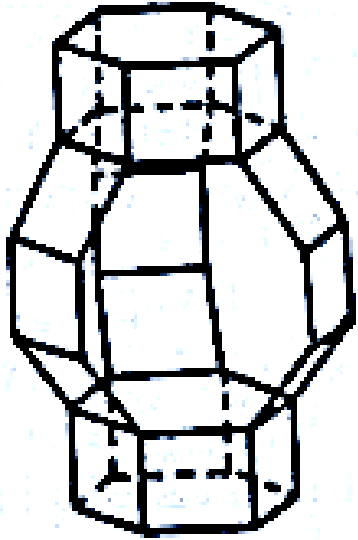
Μειονεκτήματα:

1. Το κόστος των αλκοξειδίων
2. Η διεργασία Sol-Gel είναι σχετικά αργή και περιλαμβάνει αρκετά στάδια
3. Απαιτείται προσεκτικός έλεγχος της διεργασίας
4. Για την παραγωγή κάποιων προϊόντων μπορεί να απαιτηθεί ένα στάδιο θέρμανσης σε υψηλή θερμοκρασία
5. Αν και το αρχικό σχήμα του αντικειμένου διατηρείται κατά τη διεργασία το τελικό του μέγεθος είναι πολύ μικρότερο.

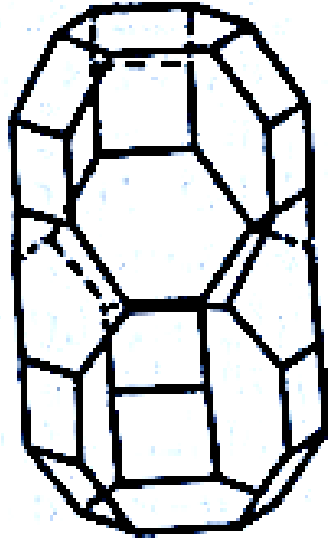
Ζεόλιθοι



(a)



(b)



(c)

Μικτά κρυσταλλικά οξείδια
αργιλίου - πυριτίου

48 φυσικά ορυκτά

Εξορύσσονται 4×10^6 ton/y

- Οι **φυσικοί ζεόλιθοι** είναι φθηνά υλικά και υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες στην Αυστραλία, Ευρώπη και Ασία.
- Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές χαμηλού κόστους (π.χ. ενσωμάτωση σε σκυρόδεμα, εδαφοβελτιωτικό, υλικά καθαρισμού, φίλτρα καθαρισμού αέρα)

Ζεόλιθοι

Οι **συνθετικοί ζεόλιθοι** παράγονται με τη μέθοδο *Sol-Gel* και τη χρήση κατάλληλων εκμαγείων για τη δημιουργία των πόρων.

- Έχουν συντεθεί περισσότεροι από 150 διαφορετικοί ζεόλιθοι.
- Το μέγεθος των καναλιών τους μπορεί να είναι ελεγχόμενο.
- Δεν περιέχουν προσμείξεις όπως οι φυσικοί.

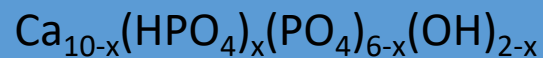
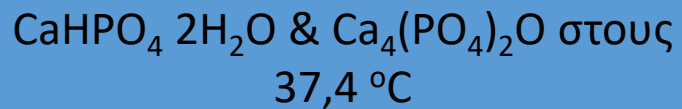
Οι **συνθετικοί ζεόλιθοι** χρησιμοποιούνται:

- στην αναμόρφωση υδρογονανθράκων στα διυλιστήρια ως καταλύτες
- Το διαχωρισμό και προσρόφηση μικρών μορίων με βάση το μέγεθός τους και το σχήμα τους
- Τον καθαρισμό αερίων
- Την πυρόλυση υδρογονανθράκων ως καταλύτες
- Την αποσκλήρυνση υδάτων

Υδροξυαπατίτης του ασβεστίου

Ο **HAP** αποτελεί το ορυκτολογικό συστατικό των οστών και των οδόντων

- Οι υδροξυαπατίτες είναι διάφοροι τύποι φωσφορικών αλάτων του ασβεστίου.
- Υπάρχουν φυσικοί και συνθετικοί.
- Το ενδιαφέρον γι' αυτά τα υλικά οφείλεται στη χρήση τους στην οδοντιατρική και σε πειραματικές ακόμη μεθόδους για ανάπλαση οστών.



$\text{Ca/P} = 1,33 \text{ (} x=2 \text{)} - 1,67 \text{ (} x=0 \text{)}$

↗
Οστά και δόντια

Οι βιολογικοί HAP είναι σύνθετα υλικά με κολλαγόνο, το οποίο προσφέρει αντοχή στην κρούση.

Difference between the zeolites and mesoporous materials

Zeolites	Mesoporous Materials
Highly crystalline	Periodic arrangement with amorphous in nature
TO ₄ networks	TO ₄ , TO ₅ and TO ₆ networks
Si and Al are four connected by covalent bond, less surface hydroxyl groups Hydrophobic surface area	Si and Al are 2 or three connected ,more surface hydroxyl groups Hydrophilic surface area
High hydrothermal stability	Less hydrothermal stability
Crystalline walls and are thick	Amorphous walls and are thin
Synthesis temp is high (80 – 300 °C) Long crystallization time	Synthesis temp is low (-10 to 120°C) Formation rates are fast
Aqueous media is required for crystallization	Non –aqueous solvents and non polar solvents can be used
Synthesis of zeolite is carried out in neutral /weakly acid media	Synthesis pH rang is from 0 to 12

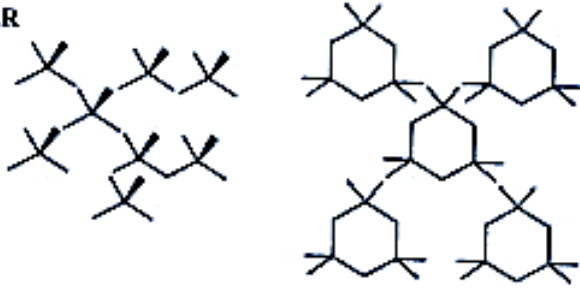
Μη Οξυγονούχα Κεραμικά

SMALL MOLECULE



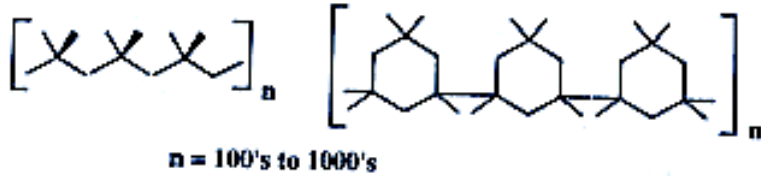
Soluble,
meltable,
volatile

CLUSTER



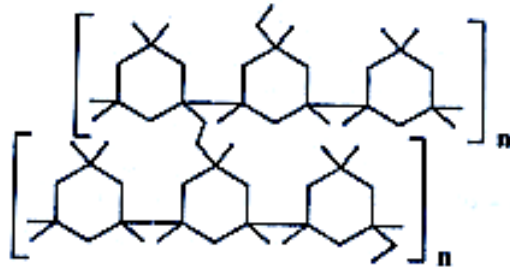
Soluble,
meltable,
low volatility

POLYMER



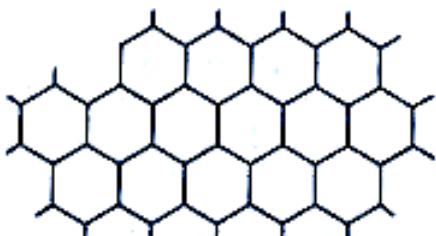
Soluble,
meltable,
non-volatile

CROSSLINKED
SYSTEM



Insoluble
(may swell),
infusible,
non-volatile,
thermally
reactive

CERAMIC



Insoluble,
Infusible,
non-volatile,
hard

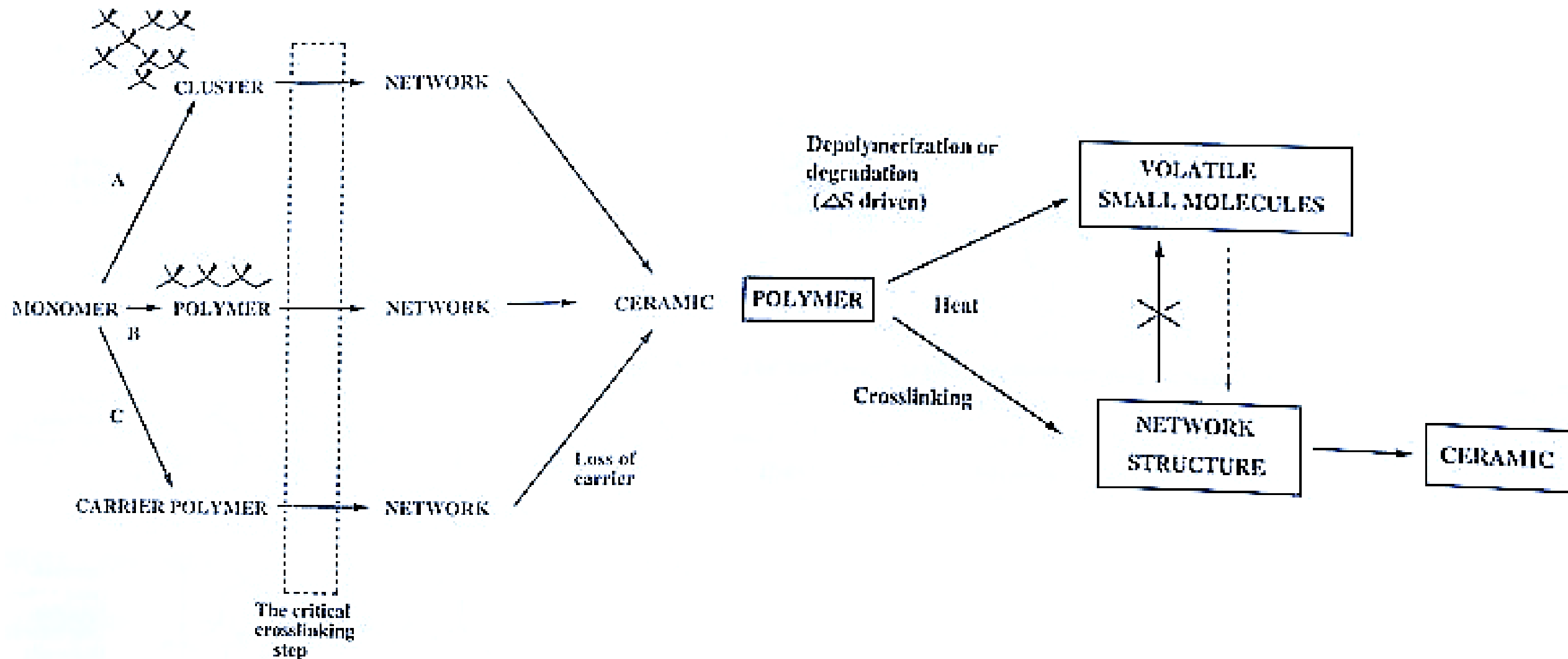
1. Παρασκευή με σύντηξη των συστατικών σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (π.χ. Si & κωκ για παρασκευή SiC).

Απλή – Ενεργοβόρος / Χρησιμοποιείται ευρέως

2. Παρασκευή μέσω σύνθεσης πολυμερούς που περιέχει το απαιτούμενο ανόργανο στοιχείο στη μακρομοριακή δομή του. Ακολουθεί ελεγχόμενη πυρόλυση του μορφοποιημένου υλικού που διασύνδεει τις πολυμερικές αλυσίδες/ απομακρύνει πτητικές ενώσεις και δημιουργεί τέλος ένα πλήρως ανόργανο κεραμικό.

Με τη 2^η μέθοδο παράγονται εύκολα ίνες και μορφοποιημένα αντικείμενα από καρβίδιο του Si, νιτρίδια του Si, B, Al κλπ.

Μη Οξυγονούχα Κεραμικά



Ίνες Άνθρακα

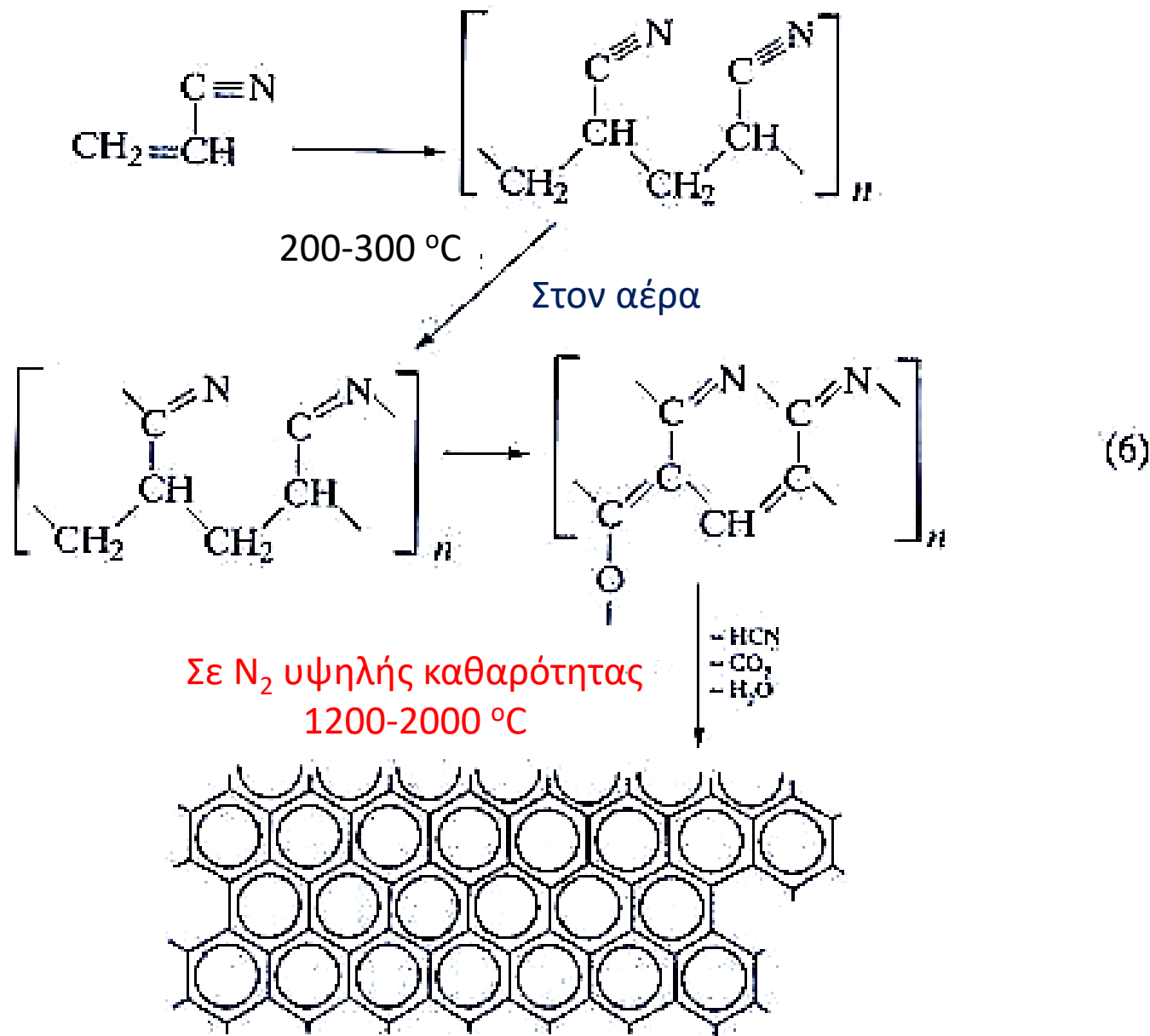
Γραφитικό Υλικό

- Υψηλή μηχανική αντοχή
- Υψηλή αντοχή στη θερμική διάσπαση
- Πολύ ελαφρύ
- Καλός αγωγός του ηλεκτρισμού

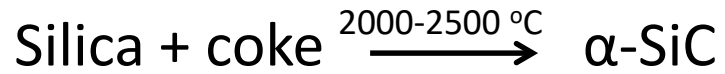
Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση δομικών πολυμερών και εφαρμόζονται ευρέως στην αεροδιαστημική τεχνολογία και ως υλικό των ηλεκτροδίων των κελιών καυσίμου.

- Παράγονται μέσω πυρόλυσης οργανικών πολυμερών (συνήθως πολυακρυλονιτρίλιο).
- Το πολυμερές μετατρέπεται αρχικά σε ίνες στη συνέχεια μετατρέπεται σε ύφασμα ή κουβάρι ή δίκτυο μη υφασμένων ινών. Η θέρμανση προκαλεί απομάκρυνση μικρών μορίων και αφήνει ένα μαύρο γραφитικό υλικό στο σχήμα της αρχικής ίνας ή του υφάσματος.

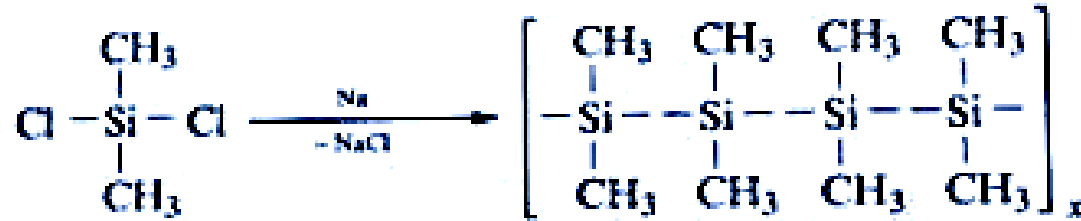
Ίνες Άνθρακα



Καρβίδιο του Πυριτίου

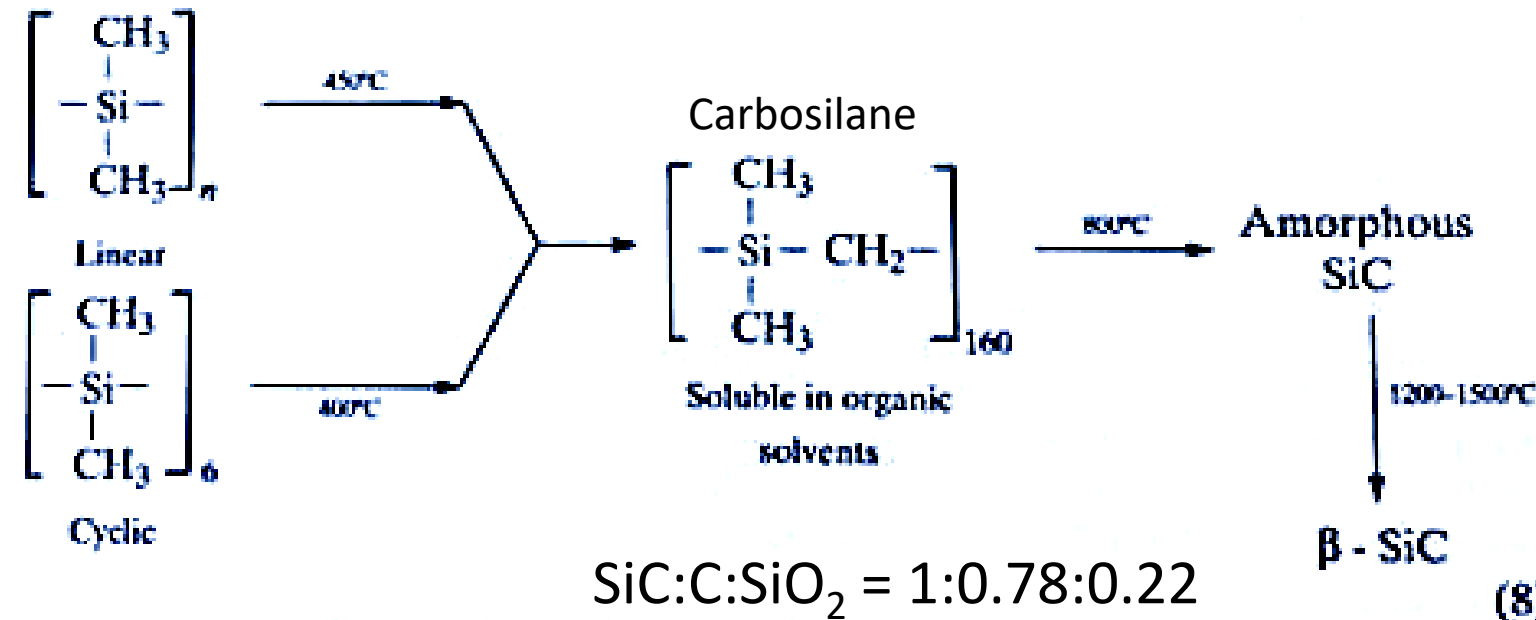


Ένα από τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα μη οξυγονούχα κεραμικά



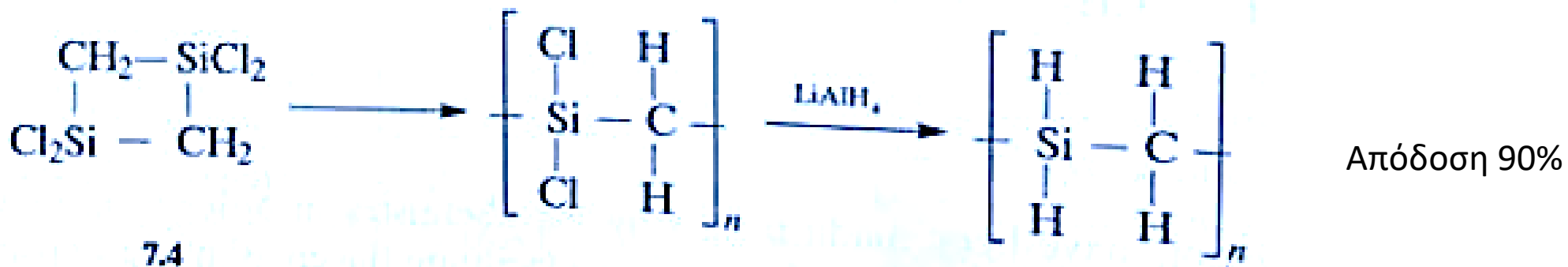
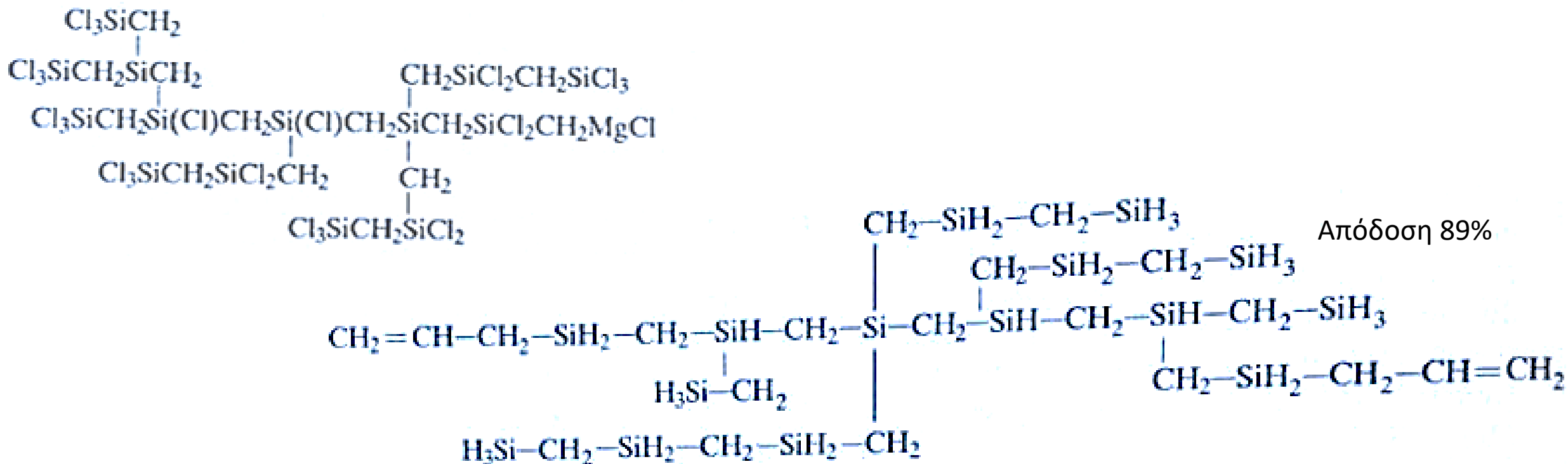
(7)

- Σκληρό / Προσεγγίζει το διαμάντι
- Ανθεκτικό στην τριβή
- Αντέχει σε θερμοκρασίες >2800°C
- Σταθερό στα περισσότερα οξέα
- Υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- Μικρό συντελεστή διαστολής
- Εσωτερικός ημιαγωγός



(8)

Καρβίδιο του Πυριτίου



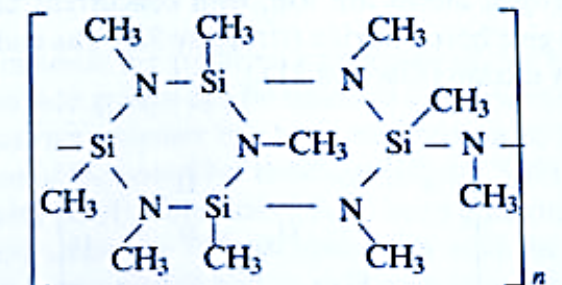
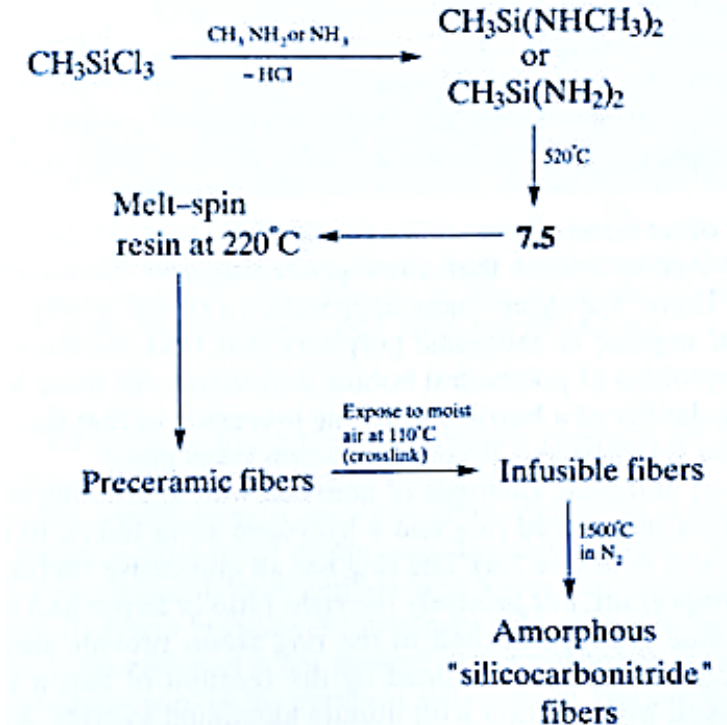
Νιτρίδιο του Πυριτίου



Σίλικα και N_2 στους $1300\text{ }^\circ\text{C}$

- Σκληρό
- Ανθεκτικό στην τριβή
- Μεγάλη μηχανική αντοχή
- Θερμική αντοχή έως $1800\text{ }^\circ\text{C}$ απουσία O_2
- Θερμική αντοχή έως $1500\text{ }^\circ\text{C}$ παρουσία O_2
- Λιώνει και διασπάται στους $1900\text{ }^\circ\text{C}$
- Σχετικά χαμηλή πυκνότητα (3.185 g/cm^3)
- Μονωτής του ηλεκτρικού ρεύματος
- Σχετικά ανθεκτικό σε διαβρωτικά χημικά
- Κατάλληλο για εξαρτήματα μηχανών εσωτερικής καύσεως και τουρμπίνες αεροσκαφών

Σίλικα, άνθρακας, N_2 και H_2 στους $1500\text{ }^\circ\text{C}$



Νιτρίδιο του Βορίου

BN

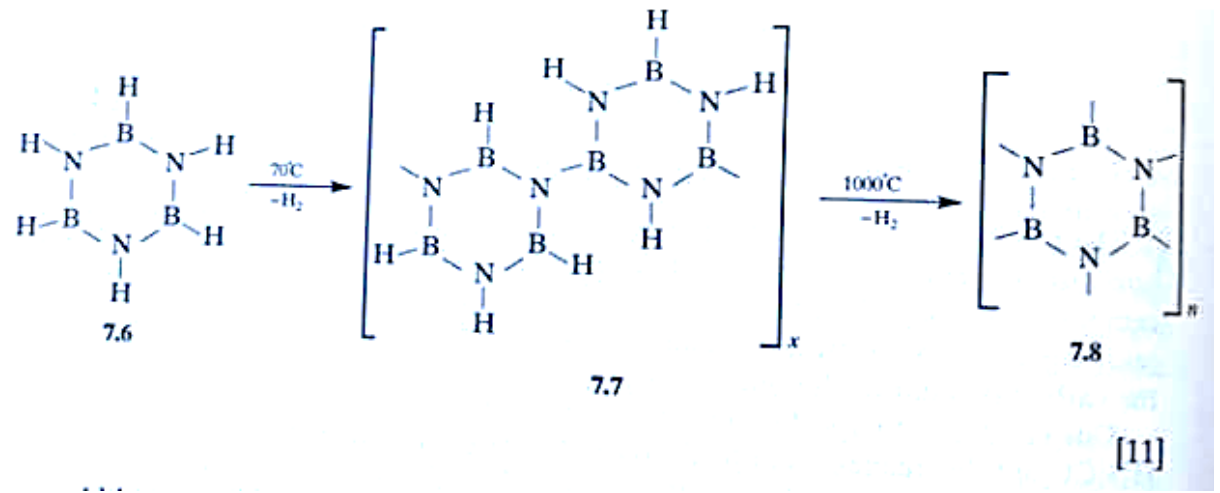
- Θερμικά σταθερό έως 2730 °C
- Καλός ηλεκτρικός μονωτής
- Υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- Υψηλή αντίσταση σε θερμικά shock
- Υψηλή χημική σταθερότητα

Εναλλακτική παρασκευή:

- Πυρόλυση βοραζινών
- Πυρόλυση οργανικών ή ανόργανων πολυμερών με βοραζίνες ως πλευρικές ομάδες
- Πυρόλυση πολυεδρικών βορανικών παραγώγων

Παρασκευή:

- Σύντηξη βορικού οξέος και ουρίας σε ατμόσφαιρα αμμωνίας στους 750 °C
- Σταθεροποίηση με θέρμανση στους 1800 °C και 85000 ατμόσφαιρες πίεση.



Νιτρίδιο του Αργιλίου

AlN

- Καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Καλή θερμική αγωγιμότητα
- Χαμηλός συντελεστής διαστολής
- Χαμηλή διηλεκτρική σταθερά
- Δεν τήκεται και δεν διασπάται έως τους 2200 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα
- Οξειδώνεται στην ατμόσφαιρα στους 1370 °C
- Ανθεκτικό στην τριβή
- Ανθεκτικό σε θερμικό shock
- Ημιαγωγός με ευρύ ενεργειακό χάσμα (6,3eV)

Παραδοσιακή παρασκευή:

- Θερμική αναγωγή αλουμίνας με άνθρακα παρουσία αζώτου ή αμμωνίας
- Αντίδραση μεταλλικού Αργιλίου με άζωτο
- 750 °C
- Σταθεροποίηση με θέρμανση στους 1800 °C και 85000 ατμόσφαιρες πίεση.

Σύγχρονες προσεγγίσεις παρασκευής:

- LiAlH_4 or AlH_3 αντιδρά με αμμωνία προς $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ που με θέρμανση δίνει AlN (μόλυνση με C από τους διαλύτες)
- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ και NH_3 δίνουν πολυμερή του τύπου $[(\text{EtAlNH})_x(\text{Et}_2\text{AlNH}_2)_y(\text{Et}_3\text{Al})_z]_n$ αυτά μετατρέπονται μετά από τήξη σε ίνες και πυρολυόμενες δίνουν ίνες AlN υψηλής καθαρότητας.