

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΥΑΛΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
ΠΑΠΟΥΛΙΑ ΗΛΙΑ

«ΜΕΛΕΤΗ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ
ΧΥΤΕΥΣΗΣ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΕ ΣΥΜΒΑΤΙΚΑ ΠΥΡΙΜΑΧΑ
ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ»

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:

ΑΘΗΝΑ ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΩΣΤΑΚΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΑΛΕΒΙΖΟΣ, ΛΕΚΤΟΡΑΣ

ΧΑΝΙΑ 2003

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής αυτής εργασίας κ. Αθηνά Τσετσέκου, Δρ Χημικό Μηχανικό και Επίκουρο Καθηγήτρια του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση αυτής της εργασίας. Κατά την διάρκεια της εκπόνησης των πειραμάτων και της συγγραφής της εργασίας η συνεργασία και η βοήθειά της ήταν συνεχής και ουσιαστική.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Κωστάκη για την ευγενική παραχώρηση του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας για την πραγματοποίηση μέρους των πειραμάτων καθώς και για την συνεργασία, τις πολύτιμες συμβουλές του και τον χρόνο που διέθεσε για την αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ, ακόμα, τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Βασίλειο Περδικάτση και τον Λέκτορα κ. Γεώργιο Αλεβίζο για την διάθεσή τους να μελετήσουν και να αξιολογήσουν την εργασία αυτή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Χριστίνα Τσαμαντάκη για την πολύτιμη συνεισφορά της και τις χρήσιμες συμβουλές της κατά την συγγραφή της διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το τιτάνιο είναι ένα άριστο, ασφαλέστατο, και φθηνό βιοϋλικό, εξαιρετικά βιοσυμβατό και άφθονο στη φύση, το οποίο τα τελευταία χρόνια ερευνάται εντατικά για οδοντιατρικές εφαρμογές. Παρά όμως, τις ανωτέρω εξαιρετικές του ιδιότητες, η χρήση του σε οδοντικές κατασκευές (κορώνες, γέφυρες, κ.λπ.) είναι πολύ περιορισμένη λόγω των μεγάλων δυσκολιών χύτευσής του. Το σημαντικότερο πρόβλημα στη χύτευση αυτού του μετάλλου είναι η μεγάλη αντιδραστικότητά του με τα υλικά των πυριμάχων καλουπιών (πυροχρώματα) μέσα στα οποία χυτεύεται, με συνέπεια την επιφανειακή μόλυνση του χυτού μετάλλου και την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του.

Στην εργασία αυτή, για την χύτευση του τιτανίου και των κραμάτων αυτού, προτείνεται για την επίλυση του προβλήματος της επιφανειακής μόλυνσης του τιτανίου κατά τη χύτευσή του από το πυρόχρωμα η επένδυση του κέρινου προπλάσματος με κεραμικά υλικά αδρανή ως προς το τιτάνιο, δηλαδή που δεν αντιδρούν με το τιτάνιο. Με αυτόν τον τρόπο, θα δημιουργηθεί ένα ενδιάμεσο στρώμα ανάμεσα στο χυτό μέταλλο και το πυρίμαχο υλικό, το οποίο θα αποτελέσει το εμπόδιο σε πιθανή διάχυση των εκάστοτε συστατικών και έτσι θα καταστεί δυνατή η χρήση των συμβατικών πυροχρωμάτων, τα οποία έχουν μεγάλη αντιδραστικότητα με το τιτάνιο λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε οξειδίο του πυριτίου και την παρουσία φωσφορικών δεσμών.

Η μέθοδος που ακολουθείται για τη χύτευση του τιτανίου είναι αυτή του χαμένου κεριού. Κέρινο δείγμα, με τις απαιτούμενες διαστάσεις, επενδύεται με πυρόχρωμα το οποίο αφήνεται να πήξει. Ακολουθεί αποκήρωση με θέρμανση και παραλαβή με αυτόν τον τρόπο του καλουπιού για την χύτευση. Στην παραπάνω διαδικασία η επικάλυψη γίνεται με την εμβάπτιση του κέρινου δείγματος, πριν την επένδυσή του με το πυρόχρωμα, σε αιώρημα κεραμικής σκόνης.

Αρχικά λοιπόν χρησιμοποιήθηκαν διάφορες κεραμικές σκόνες οι οποίες αναμίχθηκαν με σκόνη τιτανίου σε αναλογία 1 προς 1, ψήθηκαν στους 1500°C και τους έγινε προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων με την μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων-X για να διαπιστωθεί η αντιδραστικότητα μεταξύ τους. Για τον ίδιο λόγο εξετάστηκαν

στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δείγματα χυτών τιτανίου, η χύτευση των οποίων έγινε σε καλούπια επικαλυμμένα με κεραμικές επικαλύψεις κόνεων που επιλέχθηκαν με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παραπάνω διαδικασία.

Η σκόνη που παρουσίασε την μικρότερη αντιδραστικότητα με το τιτάνιο, με αποτέλεσμα να μην δημιουργεί πρόβλημα καθώς δεν το μολύνει κατά τη χύτευσή του, είναι η σκόνη ζirkονίας. Η μαγνησία, η αλουμίνη, η πυριτία και η τιτανία αντίθετα παρουσίασαν μεγάλη χημική συγγένεια και αντιδραστικότητα με αυτό όπως διαπιστώθηκε από τις αναλύσεις του περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ που έγιναν σε μείγματα της κάθε ουσίας με σκόνη τιτανίου. Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν στη συνέχεια καθώς ακολούθησε χύτευση τιτανίου σε επικαλυπτόμενα καλούπια από μαγνησία, αλουμίνη και τιτανία αντίστοιχα και εξέταση των χυτών δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Προέκυψε λοιπόν ότι η προστασία στις περιπτώσεις αυτές ήταν μη ικανοποιητική γιατί το χυτό αντιδρούσε με την επικάλυψη.

Με δεδομένο, από τα παραπάνω συμπεράσματα, ότι η ζirkονία προσφέρει την καλύτερη επικάλυψη μελετήθηκε εκτενέστερα και επιλέχθηκε ως καταλληλότερη σκόνη για την επικάλυψη η πλήρως σταθεροποιημένη (με ύττρια) ζirkονία που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού, γιατί η σκόνη αυτή δημιουργούσε σταθερά αιωρήματα και οδηγούσε σε ομοιογενείς επικαλύψεις. Η ισοπροπυλική αλκοόλη επιλέχθηκε ως το καταλληλότερο υγρό για την δημιουργία των αιωρημάτων των προς επικάλυψη κόνεων, η σταθεροποίηση των οποίων πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη οργανικού διασπορέα.

Στη συνέχεια διαπιστώθηκε ότι το ιξώδες των αιωρημάτων που παρασκευάζονται από την συγκεκριμένη κεραμική σκόνη επηρεάζει σημαντικά την αποτελεσματικότητά της στη χρήση της ως επικάλυψη. Αυτό γίνεται αντιληπτό καθώς με αύξηση του ιξώδους αυξάνεται και το πάχος της επικάλυψης. Από συσχετισμούς που έγιναν μεταξύ του πάχους της επικάλυψης και του ιξώδους των αιωρημάτων βγήκε το συμπέρασμα ότι το βέλτιστο πάχος είναι περίπου 150 μm το οποίο αντιστοιχεί σε ιξώδες 200 cp. Τέλος για τιμή του ιξώδους 200 cp το ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης υπολογίστηκε ότι είναι ίσο με 70% κ.β.. Οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν υπό αυτές τις συνθήκες παρείχαν πολύ καλή προστασία στο μέταλλο κατά τη χύτευση.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χύτευση του τιτανίου είναι μια πολύ δύσκολη διεργασία εξαιτίας του υψηλού σημείου τήξης του τιτανίου και της μεγάλης χημικής δραστηριότητας αυτού του μετάλλου που έχει ως άμεσο επακόλουθο την αντίδρασή του με τα υλικά των πυρίμαχων καλουπιών (πυροχώματα) μέσα στα οποία χυτεύεται [1]. Το χυτό μέταλλο το οποίο παράγεται κατ'αυτόν τον τρόπο φέρει μια επιφανειακή ζώνη (πάχους περίπου 200 μm) που έχει μολυνθεί από τα υλικά του πυροχώματος, και επιπλέον έχει στη δομή του αρκετές άλλες ατέλειες και κυρίως πορώδες, που υποβαθμίζουν σημαντικά τις εξαιρετικές ιδιότητες του μετάλλου. Το πρόβλημα αυτό γίνεται ιδιαίτερα επιτακτικό όταν απαιτούνται χυτά τιτανίου υψηλής ακρίβειας τόσο στο χώρο των μεταλλικών κατασκευών, όπως π.χ. η αεροναυπηγική, όπως και στις οδοντιατρικές εφαρμογές όπου πραγματικά η απαιτούμενη ακρίβεια στη χύτευση είναι πολύ υψηλή με αποτέλεσμα τον περιορισμό των εφαρμογών του τιτανίου σε χυτές οδοντιατρικές κατασκευές παρά το γεγονός ότι αυτό το μέταλλο είναι ένα εξαιρετικά βιοσυμβατό υλικό και πολύ φθηνό σε σχέση με τα χρυσοκράματα που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σε αυτές τις εφαρμογές.

Η αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων της χύτευσης επιχειρείται ερευνητικά είτε με παρεμβάσεις στην ίδια τη διεργασία της χύτευσης με σκοπό την εξέλιξη των μεθόδων και των συσκευών, είτε με την ανάπτυξη νέων πυροχωμάτων που βασίζονται σε υλικά που αντιδρούν σε μικρότερο βαθμό με το τιτάνιο.

Στην εργασία αυτή, για την χύτευση τιτανίου και κραμάτων αυτού, προτείνεται η χρήση συμβατικών πυρίμαχων (επενδυόμενων) υλικών που έχουν ως βάση το οξειδίο του πυριτίου και περιέχουν φωσφορικούς δεσμούς. Το πρόβλημα της μόλυνσης του τιτανίου (δηλαδή η εισαγωγή προσμίξεων στην κύρια μάζα του τιτανίου) από το επενδυόμενο υλικό προτείνεται να επιλυθεί με χρήση κέρινου προπλάσματος επενδυόμενου με κεραμικά υλικά αδρανή ως προς το τιτάνιο, δηλαδή με κεραμικές ουσίες που δεν αντιδρούν με το τιτάνιο. Με αυτόν τον τρόπο, θα δημιουργηθεί ένα ενδιάμεσο στρώμα ανάμεσα στο χυτό μέταλλο και το πυρίμαχο υλικό, το οποίο θα αποτελέσει το εμπόδιο σε πιθανή διάχυση των εκάστοτε συστατικών.

Υπάρχουν όμως και ορισμένοι παράγοντες που υπεισέρχονται με τη χρήση κεραμικής επικάλυψης οι οποίοι θα πρέπει να μελετηθούν διεξοδικά για την επιτυχή εφαρμογή της μεθόδου και είναι οι ακόλουθοι:

- Είναι πιθανόν η προστασία του κεραμικού προστατευτικού στρώματος που καλύπτει το επενδύόμενο υλικό να είναι ανεπαρκής και να συμβεί αντίδραση σε μικρό βαθμό του τελευταίου με το τιτάνιο. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα γίνεται μελέτη της αντιδραστικότητας του τιτανίου με διάφορα κεραμικά υλικά βασιζόμενη επίσης σε βιβλιογραφικά δεδομένα.

- Ακόμη είναι πιθανόν η επικάλυψη να εμφανίζει χαμηλή διαπερατότητα με αποτέλεσμα να εμφανίζονται πορώδες στα χυτά τιτανίου. Για το λόγο αυτό μελετάται η επίδραση του πάχους του προστατευτικού στρώματος σε συνδυασμό με την αρχική κοκκομετρική κατανομή των κόνεων που οδηγούν σε βέλτιστη ποιότητα της μεταλλικής επιφάνειας μετά τη χύτευση. Επιπλέον, τοποθετούνται κατάλληλα αγωγοί αερισμού για να μειωθεί όσο το δυνατόν το πρόβλημα. Πορώδες επίσης αναπτύσσεται και στην επιφάνεια των χυτών τιτανίου εξαιτίας της αντίδρασης με τα αέρια των επενδύομένων πυρίμαχων υλικών, και γι' αυτό στη συγκεκριμένη περίπτωση δίνεται έμφαση στην ποιότητα της επικάλυψης που αναπτύσσεται ώστε να ελαχιστοποιηθεί η διάχυση των στοιχείων του πυροχώματος διαμέσου της και να περιορισθεί οποιαδήποτε αντίδραση.

- Ένα άλλο πρόβλημα είναι η ενδεχόμενη ανομοιόμορφη στρωμάτωση της εσωτερικής επιφάνειας του καλουπιού από το προστατευτικό στρώμα, η οποία είναι δυνατόν να δημιουργήσει προβλήματα σχετικά με την ακρίβεια της χύτευσης. Για τη λύση του προβλήματος αυτού γίνεται μελέτη για τη ρύθμιση των ρεολογικών και επιφανειακών ιδιοτήτων των μιγμάτων επίστρωσης με στόχο τη μεγαλύτερη πρόσφυση της επίστρωσης στο επενδύόμενο υλικό και την επίτευξη ομοιόμορφης διασποράς.

2. ΧΥΤΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

2.1. Εφαρμογές χυτών παρασκευασμάτων τιτανίου στην επιστήμη της ιατρικής

Τα περισσότερα χυτά παρασκευάσματα που χρησιμοποιούνται σήμερα στις σωματικές και οδοντικές προσθήκες αποτελούνται από ευγενή μέταλλα (Au-Ag-Pt, Au-Cu-Ag-Pd), τα οποία παράγουν οξείδια που μπορούν να επηρεάσουν το δεσμό μεταξύ κεραμικού και μετάλλου. Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ ορισμένων μετάλλων που υπάρχουν στα συνήθη κράματα χρυσού και του μαλακού ιστού με τον οποίο αυτά τα μέταλλα έρχονται σε επαφή προκαλεί αλλοίωση του ιστού και αλλεργικές αντιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Εκτός από το έντονο αυτό πρόβλημα της χαμηλής βιοσυμβατότητας ένα άλλο πρόβλημα εξίσου σημαντικό είναι ότι οι τιμές των κραμάτων χρυσού συνεχώς αυξάνονται (ειδικά του Pd, που είναι το κύριο συστατικό κράματος). Επίσης τα κράματα νικελίου χρησιμοποιούνται ευρέως στην οδοντιατρική, κυρίως στις λιγότερο ανεπτυγμένες χώρες, λόγω οικονομικής δυσχέρειας. Παρόλα αυτά, προκύπτουν πολλά ερωτήματα σχετικά με την βιολογική τους ασφάλεια και πιο συγκεκριμένα ανησυχία ως προς καρκινογενείς και άλλους κινδύνους που πιθανόν εμφανίζονται με τη χρήση τους. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η αντικατάσταση των κραμάτων αυτών από άλλα με υψηλότερη βιοσυμβατότητα. Το Τιτάνιο λοιπόν, λόγω της εξαιρετικής, βιβλιογραφικά καταγεγραμμένης από τους ερευνητές βιοσυμβατότητάς του, θεωρείται ως το πιο ασφαλές μεταλλικό βιοϋλικό [1,2].

Η χύτευση κραμάτων τιτανίου είναι ένα θέμα που έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον στα πλαίσια της ερευνητικής δραστηριότητας και κυρίως στον τομέα της οδοντιατρικής [3,4,5,6]. Το αυξημένο ενδιαφέρον γύρω από τη χύτευση του Τιτανίου ενισχύεται από οικονομικούς παράγοντες, μία που η τιμή των ευγενών μετάλλων είναι πολύ υψηλότερη από αυτή του τιτανίου και συγκεκριμένα, οι τιμές κάποιων κραμάτων μετάλλων όπως του Pd έχουν αυξηθεί δραματικά τον τελευταίο χρόνο. Επίσης, σε πολύπλοκες στοματικές επεμβάσεις απαιτείται η χρήση εμφυτευμάτων τιτανίου, τα οποία συνήθως

αποτελούν μέρος μεγαλύτερων εξαρτημάτων κατασκευασμένων από κράματα ευγενών μετάλλων ή κράματα νικελίου. Αυτό συχνά οδηγεί σε γαλβανική σύζευξη με αποτέλεσμα την αίσθηση της μεταλλικής γεύσης στα στόματα των ασθενών [3].

2.2. Εφαρμογές εμφυτευμάτων τιτανίου για οδοντικές προσθήκες – Πλεονεκτήματα

Το καθαρό τιτάνιο κοστίζει λιγότερο και έχει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τα προαναφερθέντα κράματα. Χρησιμοποιείται ευρέως στα ιατρικά εμφυτεύματα που παρασκευάζονται με επεξεργασία κατεργασμένων μετάλλων και άρα συναντώνται στην παραγωγή μόνο σε τυποποιημένα σχήματα και μεγέθη. Παρόλα αυτά, υπάρχει μία σημαντική διαφορά ανάμεσα σε αυτά που χρησιμοποιούνται στις στοματικές επεμβάσεις για την αποκατάσταση της στοματικής υγιεινής και στα ευρέως γνωστά εμφυτεύματα τιτανίου για ιατρικές εφαρμογές: τα πρώτα πρέπει υποχρεωτικά να προσαρμοστούν στον εκάστοτε ασθενή, ενώ τα ιατρικά εμφυτεύματα εισρέουν στην ευρύτερη αγορά σε τυποποιημένα σχήματα και διαστάσεις. Η μόνη χρησιμοποιούμενη μέθοδος σήμερα που είναι εφικτή για την παραγωγή παρασκευασμάτων τιτανίου προσαρμοσμένων στις ανάγκες του κάθε ασθενή είναι γνωστή ως **μέθοδος χύτευσης υψηλής ακρίβειας σε κεραμικό καλούπι**. Σε αυτή τη διαδικασία το πρότυπο εμφύτευμα ή η απαιτούμενη στοματική προσθήκη προσαρμόζεται κατάλληλα σε κάθε ασθενή και το κεραμικό καλούπι κατασκευάζεται στη συνέχεια με βάση το πρότυπο εμφύτευμα. Στη συνέχεια, σε περιβάλλον αζώτου χυτεύεται τιτάνιο μέσα σε αυτό το καλούπι λαμβάνοντας με αυτόν τον τρόπο το τελικό παρασκεύασμα (εμφύτευμα, γέφυρα, άλλες στοματικές προσθήκες) που έχει σχήμα και μέγεθος προσαρμοσμένο με ακρίβεια στον εκάστοτε ασθενή. Λόγω οικονομικών περιορισμών δεν είναι δυνατή η παραγωγή χυτών σε ατμόσφαιρα κενού ή η εφαρμογή της εκλεπτυσμένης τεχνολογίας που χρησιμοποιείται στην αεροναυτική.

Παρόλα αυτά, κατά την παραπάνω διαδικασία το τιτάνιο μολύνεται (εμφάνιση προσμίξεων στη μάζα του τιτανίου) από τα πυρίμαχα στοιχεία που υπάρχουν στο καλούπι (συμβατικά πυριτικά πυρίμαχα υλικά με φωσφορικούς δεσμούς), με αποτέλεσμα

τον σχηματισμό μίας ζώνης μόλυνσης (ή αλλιώς ζώνης αντίδρασης) πάχους μερικών εκατοντάδων μικρών (μm). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παραμόρφωση της μικροδομής κατά μήκος αυτής της ζώνης και σχηματισμό ενώσεων Ti-Si. Επιπλέον, η επιφάνεια των χυτών εμφανίζεται τραχύτερη λόγω της εκλεκτικής διάχυσης των στοιχείων του πυρίμαχου καλουπιού μέσα από αυτήν. Εξαιτίας αυτών των φαινομένων η αντίσταση καταπόνησης των χυτών ελαττώνεται, η ποιότητα του δεσμού μεταξύ μετάλλου πορσελάνης αλλοιώνεται και οι ενδομεταλλικές φάσεις εμφανίζουν βιοσυμβατότητα διαφορετική από αυτή του καθαρού τιτανίου. Επειδή τα οδοντικά παρασκευάσματα πρέπει να είναι εξαιρετικά ακριβή, λεπτομερή και προσεκτικά κατασκευασμένα, οι οδοντικές επιδιορθώσεις με χρήση τιτανίου δεν έχουν γνωρίσει ακόμα μεγάλη εφαρμογή στην οδοντιατρική, παρόλες τις εξαιρετικές ιδιότητες και την χαμηλή τιμή του τιτανίου. Προσφάτως έχει έρθει στο προσκήνιο η χρήση διαφορετικών πυριμάχων για την αποφυγή της δημιουργίας αντίδρασης μεταξύ τιτανίου-πυρίμαχου και η οποία ερευνάται από τις Ιαπωνικές εταιρίες. Για παράδειγμα, έχει προταθεί η χρήση πυρίμαχης επένδυσης που έχει ως κύριο συστατικό το υψηλού κόστους MgO (μαγνησία). Στην πραγματικότητα, η ιδέα της παραγωγής χυτών εξαρτημάτων από τιτάνιο αντί του χρυσού ή άλλων προϊόντων κραμάτων στον τομέα της οδοντιατρικής εισήχθη από Ιαπωνικές εταιρίες περίπου πριν από 7 χρόνια, αρχικά στην Ιαπωνία και τις ΗΠΑ, και αργότερα εξαπλώθηκε στην Ευρώπη. Ανέπτυξαν αποκλειστικά ιδιοσκευάσματα και μεθόδους (από τη στιγμή που η χύτευση τιτανίου απαιτεί πολύ διαφορετικές συνθήκες από τη χύτευση χρυσού ή αλουμινίου) για την παραγωγή χυτών τιτανίου, που προοδευτικά αντικαθιστούν τις παραδοσιακές μεθόδους μορφοποίησης και τα παρασκευάσματα από χρυσό. Προς το παρόν ανταγωνίζονται την Ευρωπαϊκή αγορά ως προς την εξάπλωση της χρήσης τιτανίου για οδοντιατρικές εφαρμογές.

Από την άλλη πλευρά, εάν τα προβλήματα που δημιουργούνται από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του τιτανίου και των διάφορων πυριμάχων βρουν ικανοποιητική λύση, πολλά βιοπαρασκευάσματα όπως για παράδειγμα οστεοεμφυτεύματα θα μπορούσαν να παραχθούν με επιφανειακή χύτευση σε χαμηλότερη τιμή και με καλύτερη εφαρμογή ανάλογα με τις ανάγκες του κάθε ασθενούς από τα τωρινά παραγόμενα εξαρτήματα (που κατασκευάζονται γενικά σε τυποποιημένες διαστάσεις και δεν

προσαρμόζονται στις ανάγκες του κάθε ασθενούς). Μικρά και με ακρίβεια κατασκευασμένα εμφυτεύματα βασισμένα στις διαφορετικές ανάγκες του κάθε ασθενούς θα μπορούσαν να παραχθούν με τις τεχνικές που θα αναπτυχθούν παρακάτω στην παρούσα εργασία. Επιπλέον, οι διάφορες βιομηχανίες θα μπορούσαν να επωφεληθούν από τη διαδικασία αυτή, όπου το κόστος παραγωγής είναι πολύ μικρότερο από αυτό των τετριμμένων διεργασιών.

2.3. Χύτευση τιτανίου μέσα σε καλούπι από συμβατικό πυρίμαχο υλικό- Προβλήματα που παρουσιάζονται.

Η διεργασία της χύτευσης τιτανίου παρουσιάζει σοβαρές δυσκολίες που σχετίζονται κυρίως με το υψηλό σημείο τήξεως του τιτανίου και τη μεγάλη χημική δραστικότητα που εμφανίζει στις υψηλές θερμοκρασίες [1]. Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσονται ειδικές τεχνικές χύτευσης, όπως η έναρξη τήξης με χρήση κενού υψηλής συχνότητας, θερμικά και χημικά σταθερά χωνευτήρια και πυρίμαχα υλικά, φυγοκεντρικό γέμισμα ή τεχνικές πίεσης υπό κενό, κ.ά. [4,7]. Η επιτυχής χύτευση του τιτανίου μέσα σε ένα καλούπι κατασκευασμένο από συμβατικό πυρίμαχο υλικό είναι δύσκολη λόγω του σχηματισμού διαφόρων οξειδίων από τα συστατικά του πυρίμαχου καθώς και της οξείδωσης του τιτανίου, η οποία δεν είναι δυνατό να αποφευχθεί. Σαν αποτέλεσμα, η επιφάνεια των χυτών τιτανίου εμφανίζει μία στρωματοποιημένη δομή πάχους περίπου 100-200 μm που αποτελείται από ένα εξωτερικό σκληρό και τραχύ στρώμα γνωστό ως α -φάση, λόγω της αντίδρασης με τα υλικά του πυροχώματος [8,9]. Παρόλα αυτά, το βάθος της ζώνης αντίδρασης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την σύσταση των συστατικών του πυροχώματος και συγκεκριμένα ελαττώνεται σύμφωνα με την εξής σειρά: χαλαζίας > αλουμίνη > μαγνησία > ζirkονία [5,6,10-14]. Το βάθος της ζώνης αντίδρασης εξαρτάται επίσης από τη μέθοδο χύτευσης που χρησιμοποιείται, τη θερμοκρασία του πυρίμαχου υλικού καθώς και τη μέθοδο επεξεργασίας της επιφάνειας του τιτανίου μετά τη χύτευση [10,13]. Αυτή η ζώνη αντίδρασης (ζώνη μόλυνσης) μειώνει σημαντικά τόσο την βιοσυμβατότητα των χυτών (από τη στιγμή που φάσεις διαφορετικές από αυτή του καθαρού τιτανίου έρχονται σε επαφή με τους ιστούς) όσο και τη μηχανική αντοχή τους

εξαιτίας της τραχείας φύσης τους, επηρεάζοντας επίσης αρνητικά και την πρόσφυση των πορσελάνινων στρωμάτων πάνω στην επιφάνεια του καθαρού τιτανίου [6,14-19].

Ένα ακόμα πρόβλημα που εμφανίζεται κατά τη διαδικασία της χύτευσης, άμεσα συνδεδεμένο με την διαπερατότητα των αερίων μέσα από τα διάφορα πυρίμαχα επενδύόμενα υλικά, είναι οι ατέλειες που παρουσιάζονται κατά το γέμισμα του καλουπιού και η δημιουργία πορώδους [20-25]. Αυτό οφείλεται κυρίως στο αδρανές αέριο (συνήθως αργό) που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας και την αποτροπή της έντονης οξείδωσης του τιτανίου στην υψηλή θερμοκρασία τήξης του (η χύτευση λαμβάνει χώρα στους 1700°C περίπου).

Για τους παραπάνω λόγους και με στόχο την επίτευξη της επιθυμητής καθαρότητας των παρασκευασμάτων τιτανίου για περαιτέρω χρήση τους σε οδοντιατρικές ή ιατρικές εφαρμογές, πρέπει να χρησιμοποιηθούν υψηλού κόστους διεργασίες επεξεργασίας. Ο συνδυασμός των πολύ ακριβών πυρίμαχων επενδύόμενων υλικών και της υψηλού κόστους μηχανικής επεξεργασίας πριν τη χύτευση, αυξάνουν δραματικά το κόστος των κατασκευασμένων από τιτάνιο οδοντιατρικών εργαλείων. Πρόσφατη μελέτη μίας ομάδας ερευνητών που ασχολήθηκε με το συγκεκριμένο αντικείμενο έδειξε ότι το στρώμα αντίδρασης μεταξύ χυτού τιτανίου και πυροχώματος μπορεί να εξουδετερωθεί καλύπτοντας την εσωτερική επιφάνεια του καλουπιού με ένα οξειδωτικό υλικό που δεν αντιδρά με το τιτάνιο. Πράγματι, η εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος ZrO_2 στην επιφάνεια του επενδύόμενου υλικού με τη βοήθεια της τεχνικής του χαμένου κεριού (lost wax technique) απέδειξε ότι αυτή η λεπτή στρωμάτωση δρα σαν εμπόδιο ανάμεσα στο επενδύόμενο υλικό (πυρίμαχο) και στο υγρό μέταλλο, έχοντας ως παραγόμενο αποτέλεσμα αμιγή χυτά χωρίς την παρουσία προσμίξεων από στοιχεία του πυρίμαχου επενδύόμενου υλικού [22].

3. ΧΥΤΕΥΣΗ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ «ΧΑΜΕΝΟΥ ΚΕΡΙΟΥ» (LOST WAX METHOD)

3.1. Αρχή μεθόδου χύτευσης με «χαμένο κερί»

Οι διάφοροι μέθοδοι χύτευσης που χρησιμοποιούνται έχουν ως βάση την παρακάτω αρχή:

Το καλούπι αποτελείται από δύο ή περισσότερα τμήματα για να μπορεί να δίνεται εύκολα το επιθυμητό αποτύπωμα στο καθένα από τα τμήματα αυτά, όπως επίσης και να βγαίνει το χυτό παρασκεύασμα μετά από την αφαίρεση των τμημάτων αυτών. Η πείρα αποδεικνύει ότι ένα τέτοιο καλούπι, ακόμα και όταν τα διάφορα μέρη του συναρμολογούνται με μεγάλη επιμέλεια, δεν επιτρέπει την επίτευξη μεγάλης ακρίβειας. Από αυτό ξεκίνησε η ιδέα κατασκευής ενός καλουπιού αποτελούμενου από ένα κομμάτι ώστε να επιτυγχάνεται μεγάλη ακρίβεια.

Η μέθοδος χύτευσης με το «χαμένο κερί» είναι μία μέθοδος μεγάλης ακριβείας της οποίας σκοπός είναι η κατάργηση της εν συνεχεία επεξεργασίας του χυτού παρασκευάσματος με εργαλειομηχανή. Η μέθοδος αυτή ανακαλύφθηκε από τους Έλληνες καλλιτέχνες Ροίκο και Θεόδωρο τον 6^ο π.Χ. αιώνα και χρησιμοποιούνταν για τη χύτευση αντικειμένων τέχνης (αγαλμάτων κ.λ.π.). Έχει διατηρηθεί σχεδόν στο ακέραιο στα καλλιτεχνικά χυτήρια, και τελειοποιήθηκε στις μέρες μας για τη χύτευση κοσμημάτων και την κατασκευή οδοντικών προσθέσεων από χρυσό ή ανοξείδωτο χάλυβα, που χρειάζονται μεγάλη ακρίβεια και πιστότητα στη λεπτομέρεια ως και πολύ λείες επιφάνειες. Τέλος, η μέθοδος αυτή επεκτάθηκε στην παραγωγή μικρών μηχανικών τεμαχίων [26].

Με τη μέθοδο χύτευσης με «χαμένο κερί» γίνεται δυνατή η επίτευξη ενός μονοκόμματος καλουπιού, ανθεκτικού σε μεγάλες θερμοκρασίες, του οποίου οι κοιλότητες ανταποκρίνονται επακριβώς στο προς κατασκευή τεμάχιο και παρουσιάζουν πολύ λείες επιφάνειες που του εξασφαλίζουν ένα ωραίο «δέρμα».

Το καλούπι κατασκευάζεται γύρω από το κέρινο πρότυπο, το οποίο στη συνέχεια απομακρύνεται με τήξη του κεριού για να ελευθερώσει το σχηματιζόμενο αποτύπωμα. Η υποχρέωση καταστροφής του «εσώκλειστου» μοντέλου επιβάλλει την κατασκευή όχι μόνο ενός καλουπιού ανά κατασκευαζόμενο τεμάχιο, αλλά επίσης και ενός προτύπου για κάθε καλούπι. Θα πρέπει κατά συνέπεια να κατασκευαστεί σειρά τηκόμενων προτύπων [26].

Τα στάδια που ακολουθούνται κατά σειρά στην τεχνική χύτευσης με τη μέθοδο του «χαμένου κεριού» έχουν ως εξής:

1. Κατασκευή κέρινου ομοιώματος
2. α) Τοποθέτηση «αγωγών χύτευσης»
β) Τοποθέτηση «αεραγωγών»
3. Επένδυση του κέρινου ομοιώματος με πυρόχωμα
4. Αποκήρωση
5. Προθέρμανση
6. Τήξη του μετάλλου ή κράματος
7. Χύτευση
8. Καθαρισμός του χυτού από το πυρόχωμα
9. Λείανση και στίλβωση του χυτού.

4. ΚΕΡΙΑ

Τα κεριά είναι τα πρώτα αποτυπωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην οδοντοτεχνική, εξακολουθούν δε και σήμερα να χρησιμοποιούνται είτε σαν αποτυπωτικά υλικά είτε σε άλλες εργαστηριακές εφαρμογές [27,28].

Τα βασικότερα συστατικά των οδοντιατρικών κεριών είναι τα φυτικά κεριά όπως η καρναούμπα και η καντελίλα, τα ορυκτά (παραφίνη, κεροσίνη) καθώς και το κερί της μέλισσας ή το σπερματσέτο, τα οποία ανήκουν στα ζωικά λίπη.

Από χημική πλευρά, τα κεριά είναι εστέρες ανώτερων αλκοολών με λιπαρά οξέα [29].

Τα κεριά όπως όλα τα στερεά σώματα διαστέλλονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και συστέλλονται με την ελάττωση της. Έχουν την εντονότερη θερμική αντίδραση σε σύγκριση με τα άλλα οδοντοτεχνικά υλικά και η γραμμική τους διαστολή αυξάνεται όσο η θερμοκρασία πλησιάζει τη θερμοκρασία τήξης τους [29].

Για το κερί η **ρευστότητα** κάτω από τη θερμοκρασία τήξης του εκφράζει την πλαστικότητα του, δηλαδή το βαθμό παραμόρφωσης του κάτω από σταθερή πίεση και σε ορισμένη θερμοκρασία. Εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη δύναμη και το χρόνο που αυτή ασκείται καθώς και από το είδος του κεριού.

Η ανομοιομερής μεταβολή των διαστάσεων του κεριού εξαιτίας της απελευθέρωσης των συσσωρευμένων στη μάζα του εσωτερικών τάσεων κατά και μετά την πήξη του εκδηλώνεται σαν **στρέβλωση**. Η διατήρηση των κέρινων προπλασμάτων σε χαμηλή σταθερή θερμοκρασία βοηθάει στην αποφυγή στρέβλωσης. Ο καλύτερος όμως τρόπος αποφυγής στρέβλωσης είναι η όσο το δυνατό γρηγορότερη επένδυση του κέρινου ομοιώματος με πυρόχωμα, οπότε το κερί δεν μπορεί να παραμορφωθεί επειδή περιβάλλεται από ανένδοτο υλικό.

Η φτωχή **διαβροχή** του κεριού είναι δυνατόν να προκαλέσει ατέλειες στην επιφάνεια του χυτού, οι οποίες εκδηλώνονται σαν προεξοχές, οπότε το χυτό θα έχει επιφάνεια κοκκώδη. Αυτό ισχύει σε γενικές γραμμές όταν η επένδυση του κέρινου προτύπου γίνεται από μίγματα ή διαλύματα υδρόφιλου χαρακτήρα. Για να καταπολεμηθεί αυτό το φαινόμενο επαλείφεται η επιφάνεια των ομοιωμάτων του κεριού με σαπουνούχα κυρίως διαλύματα τα οποία αυξάνουν την επιφανειακή ενέργεια κεριού, κάνουν την επιφάνεια υδρόφιλη με αποτέλεσμα την καλύτερη επαφή του πυροχώματος με το κέρινο ομοίωμα [29].

Τα κεριά μπορούν να καταταγούν γενικά στις παρακάτω τρεις κατηγορίες [28]:

- (α) Κεριά προτύπων: Σε αυτά περιλαμβάνονται τα κεριά ένθετων, τα κεριά χυτευτών αποκαταστάσεων και τα κεριά βασικών πλακών.
- (β) Κεριά κατεργασίας: Σε αυτά περιλαμβάνονται το κερί εγκιβωτισμού, το συγκολλητικό κερί, το κερί κοινής χρήσης και διάφορα άλλα κεριά με ειδικές ιδιότητες.
- (γ) Αποτυπωτικά κεριά: Αυτά μπορούν να διαιρεθούν σε κεριά δήξεως και σε επανορθωτικά κεριά.

5. ΠΥΡΟΧΩΜΑΤΑ

5.1. Γενικά – Ιδιότητες πυροχώματος

Η μετατροπή ενός κέρινου ομοιώματος σε μεταλλικό προϋποθέτει τη δημιουργία ενός μεταλλικού καλούπιού μέσα στο οποίο θα εισρεύσει το λιωμένο μέταλλο. Για να γίνει αυτό το καλούπι είναι απαραίτητο το κέρινο πρότυπο να καλυφθεί από κάποιο υλικό, το οποίο θα είναι ανθεκτικό στην θερμοκρασία στην οποία λιώνει το μέταλλο ή κράμα.

Η διαδικασία της κάλυψης του κεριού με αυτό το θερμοανθεκτικό υλικό, ονομάζεται **επένδυση**, το δε υλικό ονομάζεται **πυρόχωμα** [27,29].

Το κέρι του προτύπου μετά από θέρμανση εξαχνώνεται, αφήνοντας κενό μέσα στην μάζα του πυροχώματος. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται το καλούπι μέσα στο οποίο θα εισρεύσει το λιωμένο κράμα. Το ρευστό μέταλλο συστέλλεται κατά την μετατροπή του σε στερεό, καθώς και από τη θερμοκρασία τήξης στη θερμοκρασία δωματίου.

Ένα πυρόχωμα για να ικανοποιεί τις απαιτήσεις του σκοπού για τον οποίο προορίζεται, πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες [30]:

- Κατά την ανάμιξη με νερό να δίνει μια ομοιογενή μάζα με κατάλληλη πλαστικότητα, που να διευκολύνει την καλύτερη και πληρέστερη δυνατή επένδυση του κέρινου ομοιώματος.
- Να πήζει και να σκληραίνει σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα (από 10 έως 30 min) και να παράγει ένα υλικό με μηχανική αντοχή επαρκή για τις καταπονήσεις που αντιμετωπίζονται κατά τη χύτευση.
- Να αντέχει από φυσική και χημική άποψη στις υψηλές θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται κατά τη χύτευση.
- Να παράγει ένα υλικό σχετικά πορώδες, ώστε να επιτρέπει την διαφυγή των αερίων που δημιουργούνται κατά τη χύτευση, να δίνει όμως σύγχρονα λείες επιφάνειες, με αντίστοιχο αποτέλεσμα στην επιφάνεια του χυτού.

- Κατά την πήξη της πλαστικής μάζας καθώς και κατά τη θέρμανση (στη φάση της αποκήρωσης και της χύτευσης) να διαστέλλεται σε επαρκή έκταση και κατά το δυνατόν, με ελεγχόμενο τρόπο, ώστε να αντισταθμίζει ακριβώς τη συστολή που παθαίνει το χυτό κατά την ψύξη του από την θερμοκρασία της πήξης μέχρι την θερμοκρασία του περιβάλλοντος.
- Η μέγιστη θερμική διαστολή να είναι σχετικά σταθερή για μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, ώστε να διευκολύνει τη χύτευση κραμάτων με αρκετά κυμαινόμενες θερμοκρασίες πήξεως.

5.2. Σύνθεση και κατηγορίες των πυροχωμάτων

Τα πυροχώματα αποτελούνται γενικά από τρεις διαφορετικές ομάδες υλικών [31]:

1. Από **θερμοανθεκτικό υλικό**. Συνήθως αυτό είναι διοξείδιο του πυριτίου με τη μορφή χαλαζία, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη ή και ενός μίγματος αυτών των ουσιών.
2. Από **συνδετικό υλικό**. Το πιο συνηθισμένο είναι η γύψος (ημιένυδρο θειικό ασβέστιο). Μπορεί όμως να είναι και το πυριτικό νάτριο, το πυριτικό αιθύλιο, το θειικό αμμώνιο, το φωσφορικό νάτριο ή άλλα παρόμοια υλικά. Τα πυροχώματα που περιέχουν τα τελευταία αυτά υλικά ως συνδετική ουσία, χρησιμεύουν για τη χύτευση κραμάτων υψηλού σημείου τήξης.
3. Από **διάφορες χημικές ουσίες** όπως χλωριούχο νάτριο, βορικό οξύ, θειικό κάλιο, γραφίτη, σκόνη χαλκού ή οξείδιο του μαγνησίου, οι οποίες προστίθενται συχνά σε μικρές ποσότητες, για την τροποποίηση διαφόρων φυσικών ιδιοτήτων.

Τα κράματα τα οποία χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική είναι κράματα χρυσού με διάφορα άλλα ευγενή μέταλλα, κράματα Ag-Pd και κράματα βασικών μετάλλων. Οι κατηγορίες αυτών των κραμάτων έχουν τελείως διαφορετικό συντελεστή θερμικής διαστολής καθώς και διαφορετικό θερμοκρασιακό διάστημα τήξης. Επόμενο λοιπόν είναι, για κάθε τύπο κραμάτων, να χρειάζεται και διαφορετικός τύπος πυροχώματος ο οποίος θα πρέπει να έχει την ικανότητα να αντισταθμίσει τις διαφορετικές φυσικές ιδιότητές τους, ώστε να είναι δυνατή η κατασκευή τέλειων, κατά το δυνατόν, χυτών.

Σήμερα στην οδοντιατρική υπάρχουν δύο κατηγορίες πυροχωμάτων για την κατασκευή χυτών εργασιών. Τα **απλά** πυροχώματα και τα **ειδικά** πυροχώματα.

Τα απλά είναι ο πιο παλιός τύπος πυροχώματος και χρησιμοποιούνται για τη χύτευση κραμάτων χρυσού με μικρό θερμοκρασιακό διάστημα τήξης. Τα κύρια συστατικά είναι η γύψος (25-45%) και ένας τύπος πυριτίας.

Τα ειδικά πυροχώματα χωρίζονται στα **πυριτικού τύπου** και **φωσφορικού τύπου** [29].

5.2.1. Πυροχώματα πυριτικού τύπου

Τα πυροχώματα πυριτικού τύπου ανήκουν και αυτά στην κατηγορία των ειδικών πυροχωμάτων και χρησιμοποιούνται κυρίως για τη χύτευση κραμάτων βασικών μετάλλων. Η διαφορά τους από τα φωσφορικά και τα απλού τύπου πυροχώματα βρίσκεται και εδώ στη συνδετική ουσία η οποία τα κάνει περισσότερο ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες από τα άλλα είδη των πυροχωμάτων. Στα πυριτικά πυροχώματα είναι δυνατόν να χυτευθούν κράματα με θερμοκρασία τήξης από 1100 μέχρι 1200°C [29]. Τα πυριτικά πυροχώματα χρησιμοποιούνται κυρίως στην κατασκευή χυτών μερικών οδοντοστοιχιών Co-Cr [31].

5.2.2. Πυροχώματα φωσφορικού τύπου

Πυρόχωμα φωσφορικού τύπου είναι το πυρόχωμα που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία οπότε και αναλύεται εκτενέστερα.

Τα πυροχώματα του τύπου αυτού σήμερα τείνουν να αντικαταστήσουν τα απλά πυροχώματα εξαιτίας της αντοχής τους σε θερμοκρασίες πάνω από 750°C. Η κύρια διαφορά από τα απλά πυροχώματα βρίσκεται στην συνδετική ουσία που τα κάνει περισσότερο θερμοανθεκτικά [29].

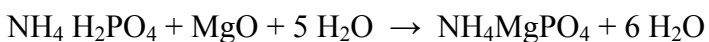
Τα πυροχώματα φωσφορικού τύπου χρησιμοποιούνται για την χύτευση κραμάτων υψηλού σημείου τήξης, όπως τα κράματα μεταλλοκεραμικής, Ni-Cr ή Co-Cr. Η χύτευση

αυτών των κραμάτων απαιτεί προθέρμανση του πυροχώματος από 800-1000°C. Επειδή η γύψος δεν αντέχει στις παραπάνω θερμοκρασίες (διασπάται πάνω από 750°C) αντικαθίσταται από φωσφορικές κονίες [31]. Αποτελούνται από αλλοτροπικές μορφές του οξειδίου του πυριτίου (χαλαζία, χριστοβαλίτης σε ποσοστό 80%) ως θερμοανθεκτικά συστατικά.

Ως συνδετική ουσία των πυροχωμάτων φωσφορικού τύπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί το πυριτικό νάτριο, το πυριτικό αιθύλιο, το θεικό αμμώνιο, το φωσφορικό νάτριο, το φωσφορικό αμμώνιο. Συνήθως χρησιμοποιείται το φωσφορικό μονο-αμμώνιο.

Επίσης χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες όπως το χλωριούχο νάτριο, το βορικό οξύ, το θεικό κάλιο, καθώς και η σκόνη χαλκού και οξειδίου του μαγνησίου ως επιταχυντές ή επιβραδυντές των χημικών αντιδράσεων κατά την πήξη [29].

Η σκόνη του πυροχώματος φωσφορικού τύπου αναμιγνύεται συνήθως με ένα υδατικό κολλοειδές εναιώρημα ή με νερό. Όταν η σκόνη έρθει σε επαφή με το νερό, απελευθερώνονται φωσφορικά ιόντα τα οποία αντιδρούν με το μεταλλικό οξείδιο που είναι συνήθως MgO και σχηματίζουν εναμμόνιο φωσφορικό μαγνήσιο. Η αντίδραση είναι η εξής:



Κατά την πήξη έχουμε αποβολή θερμότητας η οποία επιταχύνει την αντίδραση.

Το εναμμόνιο φωσφορικό μαγνήσιο είναι υπεύθυνο για την πήξη του πυροχώματος. Κατά την θέρμανση του πυροχώματος η συνδετική αυτή ουσία αντιδρά με την πυρίτια και δίνει σαν τελικά προϊόντα MgPO_4 και περίσσεια MgO με αναλλοίωτο χαλαζία ή χριστοβαλίτη.

Ο χρόνος πήξης επηρεάζεται από:

- την θερμοκρασία του υγρού
- την αναλογία υγρού - σκόνης

- τον τρόπο ανάμιξης της σκόνης του πυροχώματος με το νερό. Τα πυροχώματα αυτά πρέπει να αναμιγνύονται για αρκετό χρόνο και με μηχανικό αναδευτήρα σε κενό, ώστε να γίνει πλήρης η χημική αντίδραση και να φύγουν τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης για να αποφευχθούν ανωμαλίες του χυτού [29].

Τα πυροχώματα αυτού του τύπου είναι πυκνότερα από εκείνα που περιέχουν γύψο, γι' αυτό χρειάζονται αγωγούς απαέρωσης (vents). Οι επιφάνειες επίσης των χυτών που χυτεύονται με φωσφορικά πυροχώματα, είναι πιο αδρόκοκκες από τις αντίστοιχες χυτών που χυτεύονται με απλά πυροχώματα [31].

Τα πυροχώματα φωσφορικού τύπου μπορούν να αναμιχθούν με νερό ή με υδατικό κολλοειδές πυριτικό διάλυμα. Αν η ανάμιξη γίνει με νερό, τότε κατά τη θέρμανση τους εμφανίζουν συστολή όμοια με τα απλά. Αν η ανάμιξη γίνει με το πυριτικό διάλυμα, τότε εμφανίζεται στην αρχή συστολή και μετά διαστολή.

Στα πυροχώματα αυτά αυξομειώνοντας τη συγκέντρωση του κολλοειδούς διαλύματος με προσθήκη νερού, μπορούμε να πετύχουμε από μικρή μέχρι σημαντική διαστολή.

Και στα πυροχώματα αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της υγροσκοπικής διαστολής. Στην περίπτωση αυτή ο δακτύλιος πρέπει να παραμείνει για 30-45 λεπτά σε νερό θερμοκρασίας 38°C [29].

Κατά τη θέρμανση τους εμφανίζουν συστολή η οποία οφείλεται στην αποδόμηση του εναμμώνιου φωσφορικού μαγνησίου. Η αποδόμηση αυτή γίνεται αισθητή από την έντονη οσμή αμμωνίας η οποία απελευθερώνεται κατά τη θέρμανση. Και εδώ η συστολή αντirroπείται με τη διαστολή του πυριτίου με τον ίδιο τρόπο όπως στα απλά πυροχώματα [29].

6. ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΚΟΝΕΙΣ

6.1. Αλουμίνα

Το Al_2O_3 βρίσκεται στη φύση ως συστατικό σε αργιλοπυριτικά ορυκτά και κυρίως στον βωξίτη [32,33]. Οι βωξίτες προέρχονται από χημική αποσάθρωση υπερβασικών, βασικών και/ή όξινων πετρωμάτων σε τροπικά ή υποτροπικά περιβάλλοντα και είναι πλούσιοι σε Al_2O_3 και φτωχοί σε SiO_2 και Fe_2O_3 . Συνήθως αποτελούνται από το εξής μίγμα υδροξειδίων του αργιλίου: το βαιμίτη [$\gamma\text{-AlO(OH)}$], το διάσπορο [$\alpha\text{-AlO(OH)}$], τον υδραργυλίτη ή γκιψίτη [$\gamma\text{-Al(OH)}_3$] και τον κλιαχίτη (κολλοειδές του υδροξειδίου του αργιλίου που μεταπίπτει κατά την διαγένεση σε υδραργυλίτη και διάσπορο). Ένας βωξίτης μπορεί να περιέχει:

- 35-65% Al_2O_3
- 2-20% Fe_2O_3
- 2-10% SiO_2
- 10-30% H_2O
- 1-3% TiO_2

Για την παραγωγή της αλουμίνας από το βωξίτη χρησιμοποιείται συνήθως η μέθοδος Bayer. Με την διάλυση του μεταλλεύματος σε υδροξείδιο του νατρίου διαχωρίζεται το αργίλιο από τις προσμίξεις οι οποίες αποβάλλονται υπό μορφή κόκκινης λάσπης. Το καθαρό υδροξείδιο του αργιλίου προκύπτει από την καθίζηση του αργιλιούχου διαλύματος και την μετέπειτα πύρωσή του. Το 92% της αλουμίνας που παράγεται με αυτόν τον τρόπο χρησιμοποιείται για την παραγωγή αλουμινίου με την μέθοδο Hall-Heroult και το υπόλοιπο για χημικές και κεραμικές εφαρμογές. Η υψηλής καθαρότητας αλουμίνα κατατάσσεται σε [32,33]:

1. αδρανοποιημένη (tabular)
2. τηγμένη (fused)
3. πυρωμένη (specialty calcined)

Η πρώτη παράγεται με την πύρωση αλουμίνας σε υψηλή θερμοκρασία (~2000°C) μέσα σε ειδικό περιστροφικό καμίνι (calcination). Η αλουμίνα έχει προηγουμένως πυρωθεί σε χαμηλή θερμοκρασία. Η δεύτερη κατηγορία παράγεται με την ηλεκτρική τήξη πυρωμένης αλουμίνας (calcined alumina). Η περιεκτικότητα σε Al_2O_3 είναι 99,5% και στους δυο τύπους, ενώ το υπόλοιπο 0,5% είναι κυρίως Na_2O . Για τις περισσότερες εφαρμογές των κεραμικών χρησιμοποιείται η τρίτη κατηγορία αλουμίνας. Οι κόνεις αυτές παράγονται σε ένα ευρύ φάσμα προδιαγραφών όσον αφορά την χημική σύνθεση, το μέγεθος των κόκκων. Το 0,5% Na_2O που αφήνει η μέθοδος Bayer είναι δυνατό να μειωθεί μέσω ειδικών διεργασιών εξευγενισμού (refining) και πύρωσης [34].

Το οξείδιο του αλουμινίου εμφανίζει αρκετές αλλοτροπικές μορφές που διαφέρουν ως προς την κρυσταλλική δομή (γ,α,θ,δ κ.ά). Αρκετές από αυτές τις μεταβατικές δομές μπορεί να σχηματιστούν με την άνοδο της θερμοκρασίας, αλλά όλες μετασχηματίζονται αναπόφευκτα σε α- Al_2O_3 . Είναι η μοναδική σταθερή μορφή πάνω από τους 1200°C και γενικά χρησιμοποιείται για δομικές και ηλεκτρικές εφαρμογές εκτός από την γ- Al_2O_3 που χρησιμοποιείται σε καταλυτικές εφαρμογές.

Για τα προηγμένα κεραμικά χρησιμοποιούνται οι πυρωμένες αλούμινες οι οποίες παράγονται σε διάφορες ποιότητες. Ακόμη παράγονται αλούμινες πολύ καθαρές ελαχιστοποιώντας την περιεκτικότητα σε νάτριο ή πολύ λεπτόκοκκες αλούμινες στις οποίες το μέσο μέγεθος κόκκων μπορεί να είναι της τάξης του 0.5 μm. Επιπλέον, διατίθεται και με τη μορφή κόκκων από ξήρανση διά ψεκασμού.

Γενικά, η αλούμινα είναι το κυριότερα χρησιμοποιούμενο υλικό στη βιομηχανία των προηγμένων κεραμικών και αυτό γιατί έχει πολύ καλές ιδιότητες, ενώ το κόστος της είναι χαμηλό. Χρησιμοποιείται σε κοπτικά εργαλεία, σε εξαρτήματα μηχανών, σε αντιτριβικές και αντιδιαβρωτικές εφαρμογές, στην οδοντιατρική και την προσθετική ιατρική για βιοϊατρικές εφαρμογές. Ακόμη, σε μίγμα με άλλα οξείδια (π.χ. μολύβη, σπινέλιο) χρησιμοποιείται στην κατασκευή πυριμάχων.

6.1.1. Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες της Αλουμίνας

Λόγω του ισχυρού χημικού δεσμών μεταξύ των ιόντων Al και O, το Al_2O_3 έχει εξαιρετική σταθερότητα, όπως υψηλό σημείο τήξεως (2050°C), την υψηλότερη σκληρότητα μεταξύ των οξειδίων και υψηλές μηχανικές αντοχές. Ο πίνακας 6.1 παρουσιάζει ορισμένες φυσικές ιδιότητες του Al_2O_3 . Οι μηχανικές αντοχές είναι υψηλές σε θερμοκρασία δωματίου αλλά ελαττώνονται κατά ένα μεγάλο μέρος πάνω από τους 1100°C . Η θερμική αγωγιμότητα είναι σχετικά μεγάλη στα οξείδια. Εντούτοις, επειδή ο συντελεστής θερμικής διαστολής του Al_2O_3 είναι μεγάλος, η αντοχή σε θερμικά σοκ (ΔT από τους 110 έως 270°C) είναι μικρότερη από ό,τι στα Si_3N_4 και SiC , τα οποία είναι αντιπροσωπευτικά υλικά υψηλής αντοχής. Η αντοχή σε θραύση σε θερμοκρασία δωματίου είναι από $3,85$ έως $3,95$ MPa για το πυροσυσσωματωμένο Al_2O_3 (95% σχετική πυκνότητα και $2\text{ }\mu\text{m}$ μέσο μέγεθος κόκκου).

Πίνακας 6.1: Μηχανικές ιδιότητες του $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [34].

Ιδιότητες	Μονοκρύσταλλος	99,9% καθαρό Al_2O_3
Πυκνότητα (gr/cm^3)	...	3,99
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	434	393
Λόγος Poisson	...	0,22
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	25°C : 634	25°C : 282
	1000°C : 413	1000°C : 172
Αντοχή σε θλίψη (MPa)	...	25°C : 2549
	...	1000°C : 482
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	...	25°C : 206
	...	1000°C : 103
Συντελεστής θερμικής διαστολής ($10^{-6}/\text{K}$)	...	$25\text{-}400^\circ\text{C}$: 7,4
	...	$25\text{-}1000^\circ\text{C}$: 8,3
Θερμική αγωγιμότητα ($\text{W/cm}\cdot\text{K}$)	20°C : 0,34	20°C : 0,39
	...	100°C : 0,28
	...	400°C : 0,13
Διηλεκτρική σταθερά στους 25°C	...	1KHz: 10,1
	...	1MHz: 10,1
	...	10GHz: 10,1

6.1.2. Τύποι επικαλύψεων αλουμίνας

Ανάλογα με την εφαρμογή, τρεις τύποι επικαλύψεων αλουμίνας χρησιμοποιούνται για την παραγωγή της κατάλληλης μορφής αυτών [32]:

- Παχιές κεραμικές επικαλύψεις (thick-film substrates)
- Λεπτά υμένια (thin-film substrates)
- Ειδικά πυρωμένα υποστρώματα αλουμίνας

Η τυποποιημένη αλουμίνα που χρησιμοποιείται στα λεπτά υμένια είναι αυτή που χρησιμοποιείται στη μέθοδο της χύτευσης ταινίας (tape casting), η οποία είναι αλουμίνα υψηλής καθαρότητας (99.5% Al_2O_3) και χρησιμοποιείται ευρέως στην τεχνική του βομβαρδισμού με ιόντα (sputtering), στην εξάχνωση (evaporation) και στη διεργασία της χημικής εναπόθεσης ατμών (chemically vapor deposition). Η απαίτηση για λεία επιφάνεια καθώς και υψηλό βαθμό τελειότητας αυτής, που είναι απαραίτητα για τη μετέπειτα βέλτιστη απόθεση λεπτών μεταλλικών υμενίων διαφόρων γεωμετριών, καθιστά αναγκαία τη χρήση λεπτόκοκκης και υψηλής δραστηριότητας αλουμίνας με σκοπό το μικρό μέγεθος σωματιδίων της πυρωμένης επιφάνειας [32].

Οι επικαλύψεις λεπτών υμενίων αλουμίνας παρασκευάζονται με πρώτη ύλη την αλούμινα με μέγεθος σωματιδίων της τάξης των μm . Το μέσο μέγεθος σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 1.5 μm . Επίσης, οι πρώτες ύλες είναι πολύ υψηλής καθαρότητας με χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια και πιθανόν περιέχουν ίχνη μόνο προσμίξεων σιδήρου. Το μόνο πρόσθετο που πιθανόν χρησιμοποιείται είναι κάποια πηγή MgO , συνήθως MgCO_3 , που προστίθεται σε χαμηλό ποσοστό για τον έλεγχο της αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων που υφίσταται στη διάρκεια διεργασιών που λαμβάνει χώρα και αύξηση της πυκνότητας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ένα μικρό ποσοστό πυριτίας μπορεί να προστεθεί για να υποβοηθήσει την πυκνοποίηση. Σε τυποποιημένες επικαλύψεις λεπτών υμενίων αλουμίνας, το μέσο πυροσυσσωματωμένο μέγεθος κόκκου που λαμβάνεται είναι 2 με 2 ½ μm με τελική τραχύτητα < 0.15 μm (< 6 $\mu\text{in.}$). Σε πολύ λεία υποστρώματα για εναπόθεση λεπτών υμενίων, ένα μέσο μέγεθος κόκκων περίπου 1 μm λαμβάνεται με τελική τραχύτητα < 0.075 μm (< 3 $\mu\text{in.}$) [32].

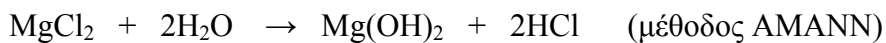
6.2. Οξείδιο του μαγνησίου

Η μαγνησία που παράγεται από μαγνησίτη εμφανίζει ορισμένα εγγενή μειονεκτήματα που συνδέονται με το μικρό μέγεθος κρυστάλλων της (<50μ) και την όχι ικανοποιητική καθαρότητά της. Αυτό συμβαίνει γιατί ο μαγνησίτης είναι ορυκτό συνήθως μεγαλοκρυσταλλικό, με μειωμένη καθαρότητα (υψηλή περιεκτικότητα σε Fe₂O₃, SiO₂) με συνέπεια μειωμένη αντιδραστικότητα κατά την πυροσυσσωμάτωση του MgO και δημιουργία υλικού χαμηλής πυκνότητας και μικρού μεγέθους κρυστάλλων.

Εξαίρεση στον κανόνα αποτελούν οι μαγνησίτες που απαντώνται στην Ελλάδα και την Τουρκία που είναι μικροκρυσταλλικοί χωρίς ουσιώδεις προσμίξεις Fe₂O₃ και επομένως είναι κατ'αρχήν υλικά κατάλληλα για παρασκευή ψημένης μαγνησίας με χαμηλή καθαρότητα, υψηλή περιεκτικότητα, χαμηλό πορώδες και μεγάλο μέγεθος κρυστάλλων [32,33].

Από το μαγνησίτη παράγεται η καυστική μαγνησία και η δίτυρος μαγνησία. Η καυστική μαγνησία παράγεται από το μαγνησίτη ή το Mg(OH)₂ μέσω φρύξεως σε τέτοιο βαθμό, ώστε να παραμένει λιγότερο από 10% του CO₂ και το προϊόν της φρύξεως να έχει απορροφητικές ιδιότητες. Η δίτυρος μαγνησία παράγεται μέσω φρύξεως του μαγνησίτη ή του Mg(OH)₂ σε θερμοκρασία άνω των 1450°C που διαρκεί αρκετό χρόνο, έτσι ώστε να προκύπτει ένα κοκκώδες υλικό (MgO) σταθερό έναντι επιδράσεως του νερού, κατάλληλο για την βιομηχανία πυριμάχων [35].

Ένας άλλος τρόπος παραγωγής του MgO είναι η παραγωγή του από άλμη (διάλυμα άλατος. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη διάσπαση του MgCl₂ στους 600-800°C σε αυτόκλειστα, σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα προϊόντα που παράγονται με τη μέθοδο αυτή περιέχουν συνήθως πάνω από 98% MgO και είναι κατάλληλα για ειδικές χρήσεις [35].

6.3. Τιτανία

Το TiO_2 έχει τρεις κρυσταλλικές μορφές: τις σταθερές σε χαμηλή θερμοκρασία φάσεις του ανατάση και του βρουκίτη και το ρουτίλιο που είναι σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο ανατάσης και ο βρουκίτης μετασχηματίζονται σε ρουτίλιο αναπόφευκτα σε θερμοκρασίες από 400 έως 1000°C, αλλά η αρχική θερμοκρασία και η ταχύτητα του μετασχηματισμού επηρεάζονται κατά ένα μεγάλο μέρος από ακαθαρσίες, το μέγεθος των κρυστάλλων, και τις συνθήκες παρασκευής. Ορισμένες θερμικές και άλλες φυσικές ιδιότητες των τριών μορφών του TiO_2 παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2. Μια πολύ σημαντική ιδιότητα είναι το λευκό χρώμα. Έχει το πιο ‘λευκό’ λευκό για αυτό τον λόγο χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στην βιομηχανία χρωμάτων.

Το TiO_2 είναι ένα χημικά σταθερό υλικό. Εντούτοις, είναι διαλυτό σε θερμό H_2SO_4 και αντιδρά γρήγορα με τηγμένα υδροξείδια και ανθρακικά άλατα αλκαλίων. Το χλωρίδιο, το καρβίδιο και το νιτρίδιο του τιτανίου σχηματίζονται με την επαφή με χλώριο σε θερμοκρασίες από 800 έως 1000°C, με άνθρακα πάνω από τους 1100°C και άζωτο και άνθρακα στους 1200°C.

Πίνακας 6.2: Διάφορες φυσικές ιδιότητες του TiO_2 [34].

Ιδιότητες	Ρουτίλιο	Ανατάσης	Βρουκίτης
Πυκνότητα (gr/cm^3)	4,25	3,89	4,14
Σημείο τήξης ($^{\circ}\text{C}$)	1855	Μετασχηματίζονται σε ρουτίλιο	
Συντελεστής θερμικής διαστολής ($10^{-6}/\text{K}$)	7,14	10,2	11,0
Θερμική αγωγιμότητα ($\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$)	10,4 (α) και 7,4 (β)
Μαγνητική επιδεκτικότητα (cm^2/gr)	$7,4\cdot 10^{-8}$
Ανακλαστικότητα (%)	400°C: 47-50	400°C: 88-90	...
	500°C: 95-96	500°C: 94-95	...
Απορρόφηση UV στα 360nm (%)	90	67	...

(α) Παράλληλα με το άξονα c του κρυστάλλου, (β) κάθετα στον άξονα c του κρυστάλλου

Το TiO_2 είναι ένα κεραμικό υλικό με μεγάλο πορώδες και μηχανική αντοχή και προέρχεται από πούδρες που παράγονται μέσω χημικών μεθόδων καθίζησης. [32]. Το υδατικό διάλυμα χλωριούχου τιτανίου παρασκευάζεται με αργή προσθήκη TiCl_4 σε παγωμένο νερό. Το διάλυμα ουδετεροποιείται με προσθήκη NH_4OH για την καθίζηση του $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Μετά από διαδοχικές πλύσεις για την απομάκρυνση του διαλυτού NH_4Cl και ακολούθως φιλτράρισμα, το ίζημα παγώνει σε περιβάλλον υγρού αζώτου και ξηραίνεται υπό κενό στους 75°C (165°F).

Έχει παρατηρηθεί ότι η μηχανική αντοχή του πυροσυσσωματωμένου υλικού είναι συνάρτηση της διαδικασίας ξήρανσης του gel. Το gel που ξηραίνεται με αέρα σχηματίζει μία σκληρή, μη-ψαθυρή πούδρα που δύσκολα συμπιέζεται και πυροσυσσωματώνεται σε κάποιο σχήμα και το πυροσυσσωματωμένο υλικό παρουσιάζει χαμηλή μηχανική αντοχή. Παρόλα αυτά, η διαδικασία ξήρανσης υπό ψύξη κρυσταλλώνει το νερό μέσα στο gel και εμποδίζει τη δημιουργία μίας μεγάλης άκαμπτης μάζας, με αποτέλεσμα να παράγονται πούδρες με ψαθυρά χαρακτηριστικά που εύκολα συμπιέζονται σε σχήμα πελλέτας. Τελικά, το πυροσυσσωματωμένο υλικό εμφανίζει άριστη μηχανική αντοχή. Ιζήματα υδροξειδίων του τιτανίου έχουν αναφερθεί να είναι είτε πολυμερικά είτε άμορφα ένυδρα άλατα που κατακρατούν στη μάζα τους μικροποσότητες νερού (η κατακράτηση νερού οφείλεται σε τριχοειδή φαινόμενα), γεγονός που οδηγεί στην επίτευξη μεγάλου πορώδους.

Η ξηρή σκόνη του TiO_2 (χωρίς ίχνη υγρασίας) έχει δομή ανατάση και τυπική ειδική επιφάνεια $\sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$. Το πυροσυσσωματωμένο υλικό εμφανίζει πορώδες πάνω από 50% μετά την αλλαγή φάσης από ανατάση σε ρουτίλιο στους 830°C (1525°F) [32].

6.4. Ζιρκονία

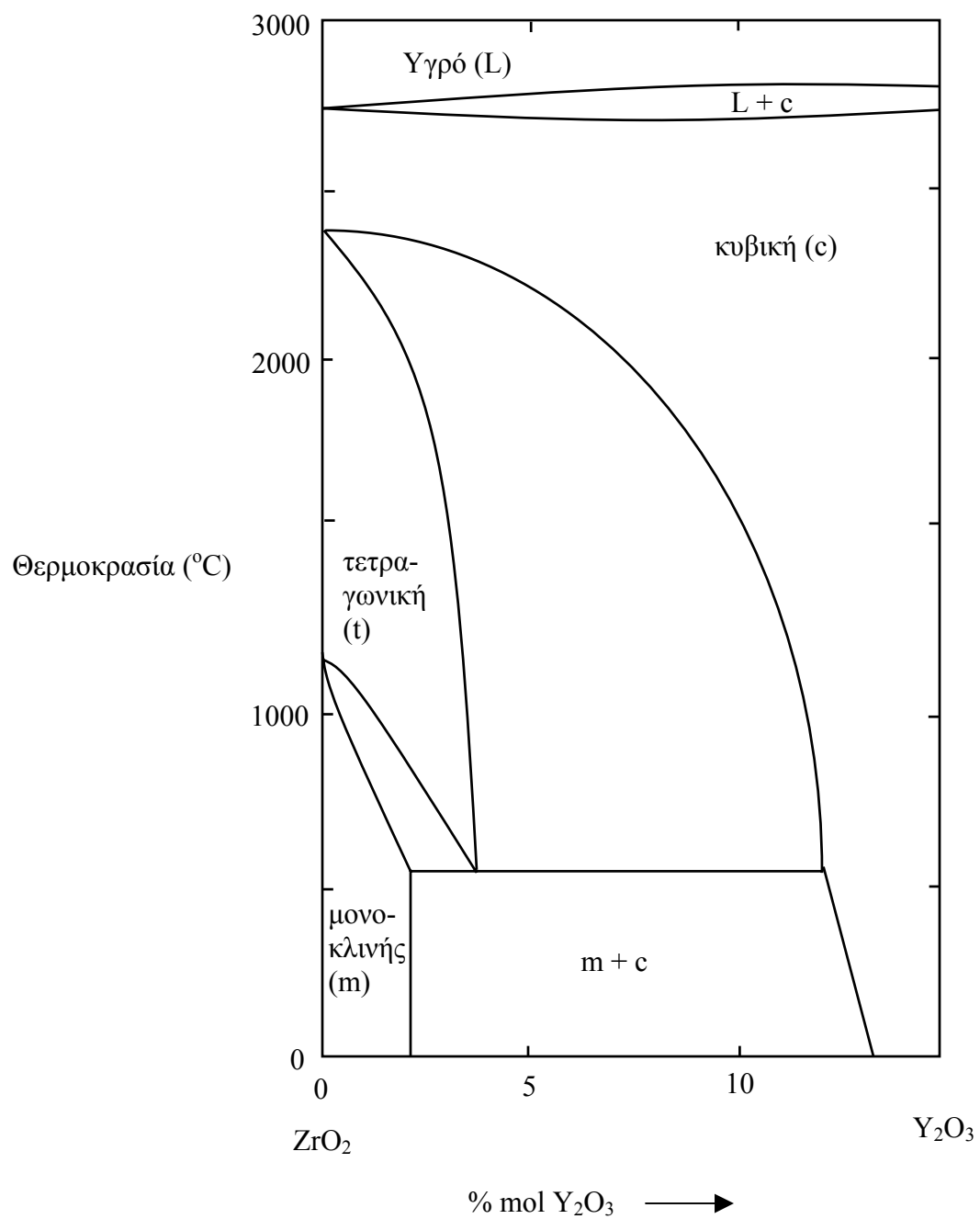
Το ZrO_2 καθώς και τα οξειδία της ζιρκονίας βρίσκουνε μεγάλη εφαρμογή στις μεταλλουργικές καθώς και στις χημικές βιομηχανίες υψηλής θερμοκρασίας λόγω της πυρίμαχης φύσης τους και της σχετικής αδράνειας που παρουσιάζουν απέναντι σε διάφορα “αφιλόξενα” περιβάλλοντα [32].

Κατά την διάρκεια της περασμένης δεκαετίας πραγματοποιήθηκε σημαντική έρευνα πάνω στη ζιρκονία, πρωταρχικά για βιομηχανικές εφαρμογές που απαιτούσαν δυνατότητα χρήσης του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες, μεγάλη αντοχή και βελτίωση της δυσθραυστότητας σε σχέση με τα υπάρχοντα κεραμικά υλικά, με άλλα λόγια, της ικανότητας του υλικού να αντιστέκεται στη βίαιη διάδοση των ρωγμών διαμέσου της μάζας του, δηλαδή τελικά να αντέχει στη θραύση παρουσία μίας ρωγμής [32].

Η κύρια πηγή του ZrO_2 είναι το ορυκτό ζιρκόνιο ($ZrO_2 \cdot SiO_2$), το οποίο υπάρχει σε αφθονία σε αμμώδεις ακτές στην Αυστραλία, στην Νότια Αφρική και στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. Ακόμη απαντάται το ορυκτό μπαντελεΐτης (ZrO_2) στην Νότια Αφρική. Το ζιρκόνιο περιέχει ίχνη από HfO_2 (~2%), Al_2O_3 (<0.5%), Fe_2O_3 (<0.1%) και TiO_2 (<0.1%). Επιπρόσθετα, το ζιρκόνιο περιέχει και ίχνη ουρανίου και θορίου με αποτέλεσμα να είναι ελαφρά ραδιενεργό. Η ραδιενέργεια πάντως που υπάρχει στο ζιρκόνιο και στο ZrO_2 που παρασκευάζεται από το ζιρκόνιο είναι μέσα στα επιτρεπτά όρια που επιβάλλει η νομοθεσία, ενώ αντίθετα ο μπαντελεΐτης εμφανίζει ραδιενέργεια έξω από τα όρια ασφάλειας και συνεπώς δεν χρησιμοποιείται για την παραγωγή ζιρκονίας [36].

Η ζιρκονία πωλείται συνήθως ως σταθεροποιημένη ή μερικά σταθεροποιημένη για την ελαχιστοποίηση των αρνητικών επιδράσεων που ασκούνται από την αλλαγή φάσεως από μονοκλινική σε τετραγωνική που συμβαίνει στους 1100°C. Η σταθεροποίηση γίνεται με την προσθήκη οξειδίων του Ca, Mg, Y ή Ce και σχηματισμό στερεών διαλυμάτων με αυτά.

Το ZrO_2 κρυσταλλώνεται σε τρία κρυσταλλογραφικά συστήματα [37]: σε θερμοκρασία ψηλότερη των 2680°C το ZrO_2 έχει κυβική δομή (c-phase), μεταξύ των 2680 και 1150°C έχει τετραγωνική δομή (t-phase), ενώ σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 1150°C κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα (m-phase). Ο μαρτενσιτικού τύπου μετασχηματισμός από τετραγωνική σε μονοκλινή ζirkονία συνοδεύεται από αύξηση όγκου κατά 3%, η οποία προκαλεί την ανάπτυξη ρωγμών στη μάζα του υλικού, εμποδίζοντας συνεπώς την κατασκευή ανθεκτικού κεραμικού. Γι αυτό το λόγο η ζirkονία χρησιμοποιείται πάντα με τη σταθεροποιημένη μορφή της. Η σταθεροποίηση γίνεται με την προσθήκη στο πλέγμα διαφόρων οξειδίων όπως MgO , CaO και Y_2O_3 (stabilizing oxides) τα οποία μπορούν να δημιουργούν στερεό διάλυμα με τη ζirkονία. Η τροποποίηση αυτή του πλέγματος αποτρέπει τη ρωγμάτωση του κεραμικού. Στο παρακάτω σχήμα 6.1 απεικονίζεται το διάγραμμα φάσεων του συστήματος $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.



Σχήμα 6.1: Διάγραμμα φάσεων του συστήματος ZrO_2 - Y_2O_3

Η μέγιστη διαλυτότητα του Y_2O_3 στο πλέγμα της ζirkονίας είναι 8% κατά mol. Συνεπώς:

- Προσθήκη Y_2O_3 σε ποσοστό μεγαλύτερο των 8% mol δίνει, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ζirkονία κυβικής δομής: **πλήρως σταθεροποιημένη ζirkονία** (fully stabilized zirconia, FSZ), η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για την ιοντική αγωγιμότητά της σε ηλεκτρονικές εφαρμογές.
- Προσθήκη Y_2O_3 σε ποσοστό 3-8% mol δίνει τη **μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία** (partially stabilized zirconia, PSZ). Η μικροδομή της χαρακτηρίζεται από τη συνύπαρξη και των τριών κρυσταλλικών δομών (κυβική, τετραγωνική και μονοκλινής). Η κυβική δομή παρεμποδίζει τον πλήρη μαρτενσιτικό μετασχηματισμό της τετραγωνικής σε μονοκλινή ζirkονία και η υφιστάμενη ελαστική παραμόρφωση αντισταθμίζει την αύξηση όγκου λόγω του μετασχηματισμού. Η PSZ έχει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, αμετάβλητη με τη θερμοκρασία, και υψηλό συντελεστή θερμικής γραμμικής διαστολής.
- Χαμηλή προσθήκη Y_2O_3 (<3% mol) δίνει **τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζirkονία**, λεπτόκοκκης μικροδομής (<1 μ m) (tetragonal zirconia polycrystals, TZP).

Τόσο η τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζirkονία TZP όσο και η μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία PSZ έχουν πολύ καλή μηχανική αντοχή. Εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες παρουσιάζουν ακόμη τα υλικά σύνθετης δομής αποτελούμενης από ζirkονία και αλουμίνη.

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και οι φυσικές ιδιότητες του καθαρού ZrO_2 αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και φυσικές ιδιότητες του καθαρού ZrO_2 (Πηγή: Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Vol 7, The MIT Press, 1986, p 5130) [34].

Ιδιότητα	Τιμή
Μονοκλινής προς τετραγωνική	1273-1473 $^{\circ}\text{C}$
Τετραγωνική προς κυβική	2643 $^{\circ}\text{C}$
Κυβική προς τηγμένη ζirkονία	2953 $^{\circ}\text{C}$
Σταθερές πλέγματος (μονοκλ.)	
a	5.1454 Å
b	5.2075 Å
c	5.3107 Å
β	99 $^{\circ}$ 14'
Σταθερές πλέγματος (τετραγων.)	
a	3.64 Å
c	5.27 Å
Σταθερές πλέγματος (κυβ.)	
a	5.065 Å
Πυκνότητα, gr/cm^3 :	
Μονοκλ.	5.68
Τετραγων.	6.10
Συντελεστής θερμικής διαστολής, $10^{-6}/\text{K}$:	
Μονοκλ.	7
Τετραγων.	12
Θερμότητα σχηματισμού, kJ/mol	-1096.73
Σημείο βρασμού, K	4548
Θερμική αγωγιμότητα, W/mK :	
Στους 100 $^{\circ}\text{C}$	1.675
Στους 1300 $^{\circ}\text{C}$	2.094
Σκληρότητα κατά Mohs	6.5
Δείκτης διάθλασης	2.15

Μέγιστης σημασίας είναι η μετάβαση από την τετραγωνική στη μονοκλινή φάση, ασυνήθιστο φαινόμενο ως προς το ότι η ψύξη κατά τη θερμοκρασία μετάβασης (της μονοκλινούς φάσης) συνοδεύεται από μεγάλη αλλαγή όγκου (3 με 5%). Η μεταβολή αυτή του όγκου είναι ικανή να οδηγήσει σε υπέρβαση των ελαστικών ορίων και των ορίων θραύσης ακόμα και σχετικά μικρών κόκκων ZrO_2 με αποτέλεσμα το θρυμματισμό

του υλικού. Ως αποτέλεσμα η κατασκευή μεγάλων αντικειμένων από καθαρή ζirkονία δεν είναι δυνατή λόγω πιθανής αποτυχίας του προϊόντος κατά την ψύξη που ακολουθεί μετά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης. Προσθετικά υλικά όπως το CaO , το MgO , το Y_2O_3 , ή το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) πρέπει να αναμειχθούν μαζί με τη ζirkονία για να την σταθεροποιήσουν είτε στην τετραγωνική είτε στην κυβική φάση.

6.4.1. Ενίσχυση με μετασχηματισμό κεραμικής ζirkονίας

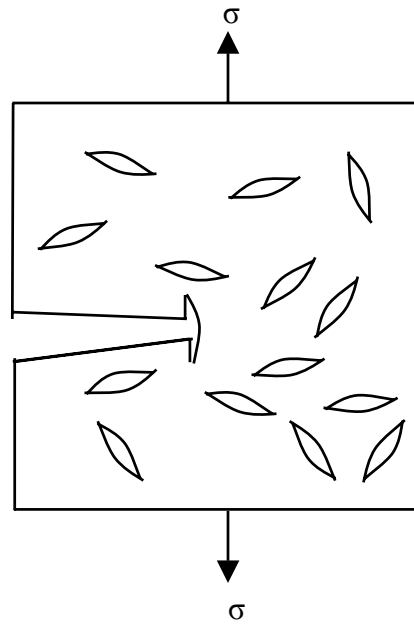
Ο Garvie και οι συνεργάτες του ήταν οι πρώτοι που αντιλήφθηκαν τις δυνατότητες της ζirkονίας για αύξηση της αντοχής και της δυσθραυστότητας των κεραμικών εκμεταλλευόμενοι τον τετραγωνικό-μονοκλινή μετασχηματισμό φάσης των μετασταθών σωματιδίων τετραγωνικής κρυσταλλικής δομής. Η βελτίωση των ιδιοτήτων της ζirkονίας σε αυτήν την περίπτωση ενισχύεται από την παρουσία ενός πεδίου τάσεων γύρω από το οξύ άκρο μίας ρωγμής [38]. Είναι πλέον γνωστό ότι η αλλαγή όγκου και η επιβαλλόμενη διατμητική παραμόρφωση, που λαμβάνουν χώρα κατά την μαρτενσιτική αντίδραση, αντιτίθενται στην εξάπλωση μίας ρωγμής και άρα αυξάνουν την αντίσταση του κεραμικού στην διάδοση της ρωγμής.

Έχει καταβληθεί μεγάλη ερευνητική προσπάθεια με στόχο την ανάπτυξη θεωριών και μαθηματικών γενικεύσεων για την εξήγηση του φαινομένου. Είναι διαθέσιμες και κάποιες λεπτομερείς επισκοπήσεις πάνω σε αυτήν την περιοχή [39-43]. Είναι γνωστό ότι πέρα από την εκτροπή στη διάδοσης της ρωγμής, που λαμβάνει χώρα σε διφασικά κεραμικά, μέσω του τετραγωνικού-μονοκλινούς μετασχηματισμού μπορεί να προκύψουν σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες ζirkονίας μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών, που περιγράφονται αναλυτικότερα παρακάτω.

α) Ενίσχυση με εισαγωγή μικρορωγμών

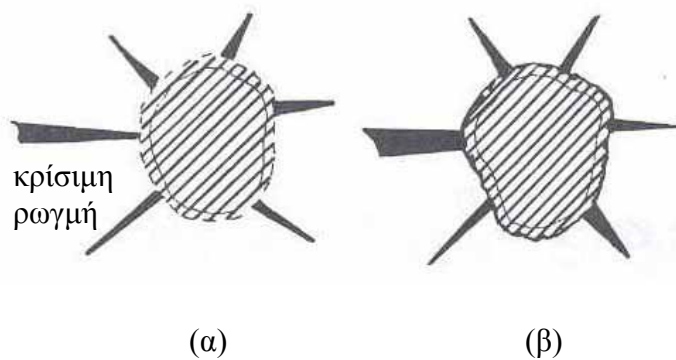
Η εισαγωγή πολλών μικρορωγμών κατά το στάδιο μορφοποίησης του κεραμικού υλικού αποτελεί ένα τρόπο ενίσχυσης του υλικού. Όταν το άκρο μίας μεγαλύτερης ρωγμής που διαδίδεται διαμέσου του υλικού συναντήσει μία προϋπάρχουσα μικρορωγμή, αμβλύνεται

(Σχήμα 6.2) και συνεπώς, η τιμή της τάσης τοπικά ελαττώνεται και η διάδοση της ρωγμής σταματάει [36].



Σχήμα 6.2: Τρόπος ενίσχυσης δυσθραυστότητας με εισαγωγή μικρορωγμών [36].

Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται περισσότερο με την εισαγωγή σωματιδίων τετραγωνικού ZrO_2 στο πλέγμα, το οποίο πιθανόν αποτελείται από κυβικό ZrO_2 ή άλλη κεραμική ουσία όπως Al_2O_3 . Κατά την ψύξη περνώντας από τη θερμοκρασία μετασχηματισμού της ζirkονίας, η προβλεπόμενη διαστολή όγκου της τάξης του 3 με 5% των σωματιδίων της ζirkονίας προκαλεί τη δημιουργία ρωγμής [32] (Σχήμα 6.3).



Σχήμα 6.3: Ο μαρτενσιτικού τύπου μετασχηματισμός από τετραγωνική σε μονοκλινή ζirkονία συνοδεύεται με αύξηση όγκου κατά 3%, η οποία προκαλεί την ανάπτυξη μικρορωγμών γύρω από το σωματίδιο της ζirkονίας. (α) Η διαδιδόμενη ρωγμή παρεκκλίνει μέσα στην κύρια μάζα του σωματιδίου και διακλαδίζεται, (β) αυξάνοντας έτσι την αντίσταση σε θραύση [34].

Επιπλέον, εφαπτομενικές τάσεις αναπτύσσονται γύρω από το μετασχηματισμένο σωματίδιο που ευνοούν τη δημιουργία μικρορωγμών μέσα στο πλέγμα. Οι μικρορωγμές αυτές έχουν την ικανότητα να επεκτείνονται μέσα στο πεδίο των τάσεων μίας ήδη υπάρχουσας ρωγμής ή να παρεκκλίνουν από την υπάρχουσα ρωγμή και έτσι απορροφούν ή σκεδάζουν την ενέργεια της ρωγμής, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την ανθεκτικότητα του κεραμικού. Οι βέλτιστες συνθήκες επιτυγχάνονται όταν τα σωματίδια είναι αρκετά μεγάλα για να μετασχηματιστούν, αλλά και αρκετά μικρά για να προκαλέσουν ελεγχόμενη ανάπτυξη μικρορωγμών. Το μέγεθος των σωματιδίων της ζirkονίας (ZrO_2) μπορεί συνήθως να ρυθμιστεί από τον χρόνο θρυμματισμού πριν την πυροσυσσώματωση ή από τις συνθήκες παραμονής μετά την πυροσυσσώματωση για ανάπτυξη σωματιδίων επιθυμητής τάξης μεγέθους.

Για την απόκτηση μέγιστης αντοχής σε θραύση, η τιμή του κλάσματος όγκου των σωματιδίων ZrO_2 πρέπει να βρίσκεται μέσα στα βέλτιστα επιθυμητά όρια [44]. Η αντοχή σε θραύση θα αυξάνει μέχρι μία μέγιστη τιμή πέρα από την οποία αρχίζουν και

δημιουργούνται μικρορωγμές από τα σωματίδια ZrO_2 που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με αποτέλεσμα την μειωμένη αντοχή του υλικού.

Τέτοιες μικρορωγμές δρουν ως αντιστάσεις σε συνθήκες θερμικού αιφνιδιασμού. Πολλά υλικά και κυρίως τα κεραμικά και τα γυαλιά ρωγματώνονται ή θραύονται όταν υφίστανται απότομες μεταβολές θερμοκρασίας (θερμικούς αιφνιδιασμούς). Αυτό συμβαίνει λόγω των διαστασιακών μεταβολών που προκαλούν στα υλικά οι αλλαγές στη θερμοκρασία, οι οποίες οδηγούν σε θλιπτικές ή εφελκυστικές τάσεις που σε αυτήν την περίπτωση καλούνται θερμικές τάσεις. Υπάρχουν δύο παράμετροι, εκ των οποίων η πρώτη είναι η αντίσταση στην έναρξη θραύσης λόγω θερμικού αιφνιδιασμού, R' :

$$R' = \frac{\sigma_f}{\alpha E}$$

όπου σ_f είναι η τάση θραύσης, α είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής και E είναι το μέγεθος ελαστικότητας. Η αντίσταση R' μπορεί να αυξηθεί αυξάνοντας το σ_f ή μειώνοντας το α και το E . Πρακτικά, έχει βρεθεί ότι είναι δυνατόν να μεταβληθούν και οι τρεις παράμετροι με στόχο την επίτευξη βέλτιστου αποτελέσματος.

Η δεύτερη παράμετρος είναι η R'' και είναι η αντίσταση στην ανάπτυξη μίας ήδη υπάρχουσας ρωγμής λόγω θερμικών τάσεων και δίνεται από τον τύπο:

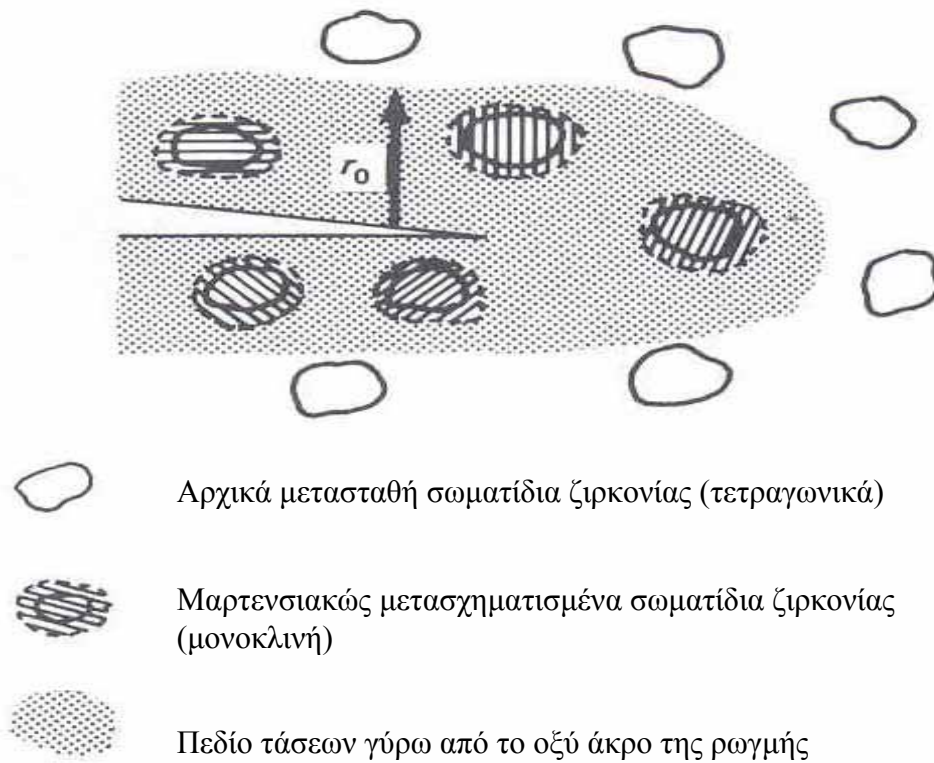
$$R'' = \sqrt{\frac{E_\gamma}{2\sigma_f^2}}$$

Σε αυτήν την περίπτωση ένα σκληρό αλλά μικρότερης αντοχής κεραμικό είναι επιθυμητό να έχει υψηλές τιμές R'' .

β) Ενίσχυση με επιβολή τάσεων κατά το μετασχηματισμό

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού του είδους της ενίσχυσης λαμβάνει χώρα σε κεραμικά με βάση τη ζirkονία. Κατά την ψύξη της ζirkονίας όταν βρίσκεται πάνω από τους 1200°C (2190°F) σε θερμοκρασία δωματίου, λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός από τετραγωνική σε μονοκλινή δομή ζirkονίας. Παρόλα αυτά, αν η ζirkονία βρίσκεται σε πολύ λεπτόκοκκη κατανομή ή δέχεται μία εξαναγκασμένη πίεση από το πλέγμα, τότε το εκάστοτε σωματίδιο της ζirkονίας μπορεί να παραμείνει στη μετασταθή τετραγωνική του μορφή. Τα σωματίδια της ζirkονίας μπορούν να εισαχθούν σαν δεύτερη φάση στο αρχικό προϊόν, για παράδειγμα ζirkονία μέσα στην αλουμίνη, ή μπορούν να αναπτυχθούν σαν δεύτερη φάση με θερμική κατεργασία, κατά τη διάρκεια ή μετά την πυροσυσσωμάτωση [32].

Ο μηχανισμός της ενίσχυσης αποτελεί στην πραγματικότητα μετασχηματισμό με επιβολή τάσεων των μετασταθών τετραγωνικών σωματιδίων στη μονοκλινή τους μορφή, ο οποίος παριστάνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 6.4).



Σχήμα 6.4: Ενίσχυση με επιβολή τάσεων κατά το μετασχηματισμό των μετασταθών σωματιδίων ZrO_2 στο ελαστικό πεδίο τάσεων μίας ρωγμής [34].

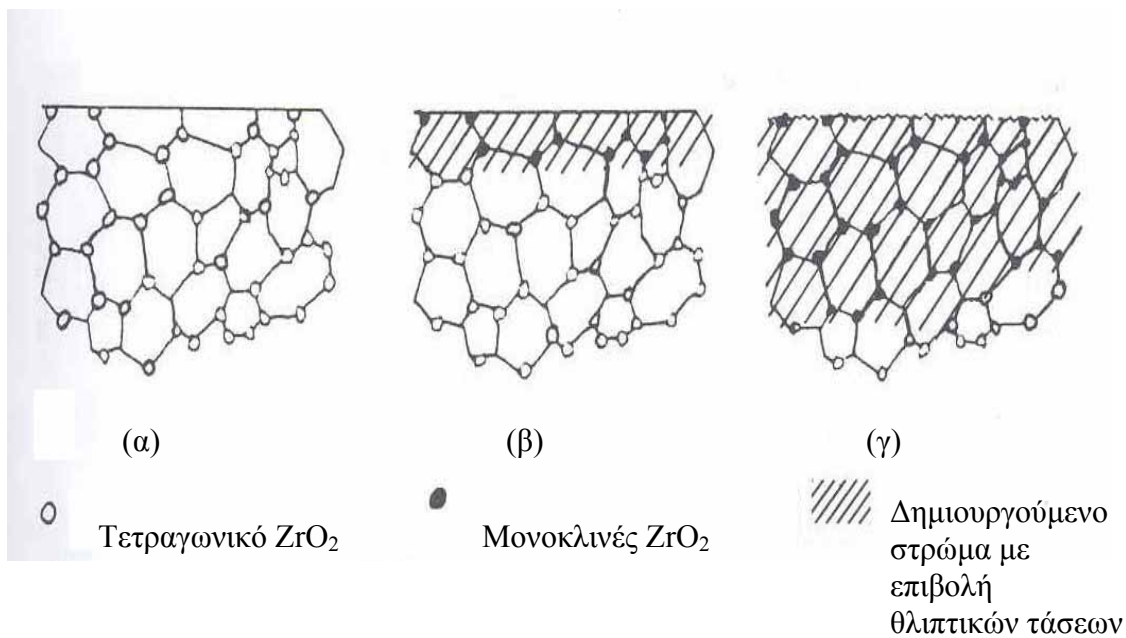
Εάν υφίσταται μία μήτρα από μονοκλινή ζirkονία η οποία περιέχει εγκλείσματα κόκκων τετραγωνικής ζirkονίας (Σχήμα 6.4), όταν για κάποιο λόγο δημιουργηθεί μία ρωγμή, το πεδίο των τάσεων γύρω από το οξύ άκρο της ρωγμής είναι δυνατό να προκαλέσει το μετασχηματισμό των μετασταθών κόκκων τετραγωνικής ζirkονίας σε κόκκους μονοκλινούς. Αυτός ο μετασχηματισμός συνοδεύεται από αύξηση όγκου των κόκκων ($>3\%$), οπότε καθώς οι κόκκοι διαστέλλονται προκαλούν θλιπτικές τάσεις στη γύρω περιοχή και ιδιαίτερα στην περιοχή μπροστά στην απόληξη της ρωγμής (‘μύτη’ της ρωγμής) [45,46], με αποτέλεσμα να συμπιέζεται και να κλείνει το οξύ άκρο της ρωγμής. Από τη στιγμή που αυτό συμβαίνει στην περιοχή κοντά στην ρωγμή, επιπλέον έργο απαιτείται για τη διάδοση της ρωγμής κατά μήκος του κεραμικού, γεγονός που φανερώνει την αυξημένη αντοχή σε θραύση του κεραμικού. Σε αυτήν την περίπτωση η

διάδοση της ρωγμής παρεμποδίζεται τόσο από τους μετασχηματισμένους κόκκους στην κορυφή της ρωγμής όσο και από τις εκεί παραμένουσες τάσεις. Κόκκοι τετραγωνικής ζirkονίας χρησιμοποιούνται και σαν ενισχυτικά άλλων κεραμικών φάσεων (π.χ. αλουμίνας).

Υπάρχει μία κρίσιμη περιοχή μεγέθους σωματιδίων ζirkονίας, μέσα στην οποία τα τετραγωνικά σωματίδια της ζirkονίας μπορούν να μετασχηματιστούν λόγω επιβολής αναπτυσσόμενων τάσεων σε αυτά. Εάν τα τετραγωνικά σωματίδια είναι μικρότερα από ένα κρίσιμο μέγεθος δεν θα μετασχηματιστούν, ενώ αν είναι μεγαλύτερα από ένα άλλο δεύτερο κρίσιμο μέγεθος θα επέλθει αβίαστος μετασχηματισμός. Οι τιμές των κρίσιμων αυτών μεγεθών εξαρτώνται από τους χωρικούς περιορισμούς του πλέγματος και τη σύσταση της ζirkονίας. Καθώς το ποσοστό του περιεχόμενου στο πλέγμα οξειδίου που σταθεροποιεί την κυβική δομή της ζirkονίας αυξάνεται, μειώνεται η ελεύθερη χημική ενέργεια που σχετίζεται με το μετασχηματισμό φάσης και άρα μεγαλύτερα σωματίδια προτρέπονται να παραμείνουν στην μετασταθή τετραγωνική τους μορφή.

6.4.2. Επιφανειακά στρώματα με επιβολή θλιπτικών τάσεων

Ένα γνωστό πλέον φαινόμενο είναι ότι επιφανειακά στρώματα συμπίεσης αναπτύσσονται σε κεραμικά που έχουν ως βάση τη ζirkονία διαμέσου της ενίσχυσης με μετασχηματισμό [47-49]. Τέτοιες τάσεις είναι αποτέλεσμα του αβίαστου τ-μ μετασχηματισμού των σωματιδίων της ζirkονίας μέσα ή κοντά στην επιφάνεια, λόγω απουσίας υδροστατικών περιορισμών (μεγαλύτερη ελευθερία κινήσεων) κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια. Η διαδικασία φαίνεται στο Σχήμα 6.5.



Σχήμα 6.5: Διάγραμμα τομής διαμέσου μίας ελεύθερης επιφάνειας (α) στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Κατά την ψύξη, τα σωματίδια ZrO_2 κοντά στην επιφάνεια (β) μετασχηματίζονται λόγω μειωμένων χωρικών και υδροστατικών περιορισμών, αναπτύσσοντας ένα θλιπτικό επιφανειακό στρώμα μέσα στο πλέγμα. Το πάχος του στρώματος των θλιπτικών τάσεων αυξάνεται (γ) με μηχανική επεξεργασία [34].

Έτσι, μπορεί να σημειωθεί σημαντική αύξηση στην αντοχή σε θραύση του κεραμικού. Δεν είναι υπερβολικό να παρατηρηθεί ακόμα και διπλασιασμός στην τιμή της αντοχής σε θραύση του πλέγματος. Η λείανση της επιφάνειας φαίνεται ότι είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος για την παρακίνηση των μετασταθών τετραγωνικών σωματιδίων να μετασχηματιστούν, μία που οι θλιπτικές τάσεις συμπίεσης αναπτύσσονται ακόμα και σε κάποιο βάθος (10 με 100 μm) κάτω από την μηχανικά επεξεργασμένη επιφάνεια. Ο βαθμός αύξησης της αντοχής του κεραμικού εξαρτάται από την σφοδρότητα της λείανσης. Παρόλα αυτά, έχει αποδειχτεί ότι το ποσοστό της μονοκλινούς φάσης στην επιφάνεια μειώνεται χαρακτηριστικά με ελάττωση του πάχους του επιφανειακού στρώματος. Βέλτιστο αποτέλεσμα λαμβάνεται όταν το πάχος της ζώνης μετασχηματισμού, δηλαδή το πάχος του επιφανειακού στρώματος που δέχεται τις

θλιπτικές τάσεις είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από την κρίσιμη ρωγμή αλλά αρκετά μικρό σε σύγκριση με το πάχος της εγκάρσιας διατομής του κεραμικού. Η ανάπτυξη ενός θλιπτικού επιφανειακού στρώματος στο κεραμικό όταν αυτό φέρει τραχεία επιφάνεια είναι πιθανόν το πιο σημαντικό φαινόμενο που σχετίζεται με την ενίσχυση με μετασχηματισμό των κεραμικών. Για πρώτη φορά ο μηχανικός έχει στα χέρια του ένα υλικό λιγότερο ευαίσθητο στις μικρές ατέλειες της επιφάνειας, οι οποίες και σκοπίμως δημιουργούνται μέσα στο κεραμικό. Οποιαδήποτε μικρή αμυχή, μεγέθους μικρότερου από το μέγεθος της κρίσιμης ρωγμής, αμέσως μόλις εισαχθεί στην επιφάνεια υφίσταται θλιπτικές τάσεις και η ρωγμή πλέον δεν φέρει το ρόλο της κρίσιμης ατέλειας στην δομή του κεραμικού. Μία που το μέγιστο φορτίο συνήθως ασκείται στην εξωτερική επιφάνεια του κεραμικού, τις περισσότερες φορές ως αποτέλεσμα μίας δύναμης κάμψης, είναι φανερό ότι η εκάστοτε κρίσιμη ατέλεια (‘ψεγάδι’) θα προκύψει από τον πληθυσμό των επιφανειακών ατελειών, γεγονός που αναδεικνύει την ανάγκη δημιουργίας του θλιπτικού επιφανειακού στρώματος [34].

6.4.3. Παρασκευή κεραμικών με ενίσχυση

Οι τελικές ιδιότητες (μηχανικές κ.ά) που εμφανίζει ένα κεραμικό αντικείμενο συνδέονται άμεσα με την καλή διασπορά των σωματιδίων της κεραμικής σκόνης μέσα στον εκάστοτε πολφό. Πολλές φορές ο συνδυασμός διάφορων κεραμικών οξειδίων οδηγεί στην παραγωγή κεραμικών υλικών που εμφανίζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις μεμονωμένες αρχικές κεραμικές σκόνες. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση της ανθεκτικότητας και της αντοχής του κεραμικού. Αναφέρονται πέντε διαφορετικοί τρόποι προσέγγισης για την επιτυχή διασπορά των σωματιδίων ζirkονίας σε ένα κεραμικό πλέγμα. Κατηγοριοποιούνται όπως φαίνεται παρακάτω:

- Ανάμιξη των πρόδρομων πουδρών ή χημικών, ακολουθούμενη από πυροσυσσώματωση ή θερμική συμπίεση.
- Θερμική κατεργασία μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας.
- Χημική αντίδραση για παραγωγή πλέγματος που φέρει διασπαρμένα σωματίδια ζirkονίας.

- Διμερείς δομές.
- Κεραμικά ενισχυμένα με Whiskers.

6.4.3.1. Μίγματα κεραμικών οξειδίων

Ένα από τα περισσότερο μελετημένα κεραμικά συστήματα αποτελεί το κεραμικό σύστημα αλουμίνας-ζirkονίας (Al_2O_3 - ZrO_2 κεραμικό), όπου τα σωματίδια καθαρής ζirkονίας ή μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας προστίθενται στην πούδρα αλουμίνας, αναμειγνύονται και πυροσυσσωματώνονται ή υφίστανται θερμική συμπίεση. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση στην ανθεκτικότητα και την αντοχή του κεραμικού. Για το σκοπό αυτό, έχει βρεθεί ότι υπάρχει ένα βέλτιστο μέγεθος σωματιδίων για την καθαρή ζirkονία (~1 με 2 μm) και την πλήρως σταθεροποιημένη ζirkονία (2 με 5 μm), καθώς και βέλτιστο κλάσμα όγκου της δεύτερης φάσης (~15% για ZrO_2 στο Al_2O_3).

Τα σωματίδια της ζirkονίας έχουν επίσης προστεθεί σε πλέγματα άλλων υλικών, όπως είναι ο σπινέλιος, ο μουλλίτης και το καρβίδιο του πυριτίου.

6.4.3.2. Μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία

Διάφορα οξείδια σταθεροποιούν την κυβική ζirkονία, τρία από τα οποία, MgO , CaO και προσφάτως το Y_2O_3 , χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας.

Τα δυαδικά διαγράμματα φάσεων των συστημάτων των οξειδίων δείχνουν ότι μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία, η οποία είναι μίγμα κυβικής και τετραγωνικής και/ή μονοκλινούς φάσης, παράγεται με την εκπλήρωση των παρακάτω προϋποθέσεων:

- Το πρόσθετο οξείδιο βρίσκεται σε συγκέντρωση μικρότερη της απαιτούμενης που οδηγεί σε πλήρη σταθεροποίηση της κυβικής φάσης.
- Η κυβική φάση υφίσταται θερμική κατεργασία με στόχο την ανάπτυξη διφασικού κεραμικού.

6.4.3.3. Μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία με Y_2O_3 (Y-PSZ)

Η προσθήκη Y_2O_3 στο ZrO_2 καθώς και η διεργασία σταθεροποίησης της τετραγωνικής και κυβικής φάσης του ZrO_2 , ελαττώνουν τη θερμοκρασία μετασχηματισμού του ZrO_2 από την τετραγωνική στη μονοκλινή δομή. Έτσι προκύπτει ένα πρακτικό πλεονέκτημα στη χρήση του οξειδίου του υτρίου, το ότι δηλαδή μεγαλύτερα σωματίδια ζirkονίας σταθεροποιημένα με το συγκεκριμένο οξείδιο μπορούν να διατηρηθούν στη μετασταθή τετραγωνική μορφή τους. Σημαντικός αριθμός ερευνητικών ομάδων διεξάγουν έρευνες πάνω σε αυτό το σύστημα. Ο Lange π.χ έχει αποδείξει ότι η απόδοση του μηχανισμού της ενίσχυσης αυξάνει γραμμικά με το ποσοστό της παραμένουσας τετραγωνικής φάσης [50].

1. ΓΕΝΙΚΑ

Σκοπός της εργασίας είναι, όπως αναφέρθηκε ήδη, η βελτιστοποίηση της μεθόδου χύτευσης του τιτανίου. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη λεπτού στρώματος κεραμικής επικάλυψης στην εσωτερική επιφάνεια του καλουπιού, ώστε να αποφευχθεί η αντίδρασή του με το τιτάνιο. Η όλη διαδικασία περιλαμβάνει την επιλογή της καταλληλότερης κεραμικής σκόνης και την μελέτη και βελτιστοποίηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητά της ως κεραμική επικάλυψη στη χύτευση του τιτανίου.

Η μέθοδος που ακολουθείται για τη χύτευση του τιτανίου είναι αυτή του χαμένου κεριού, η οποία έχει περιγραφθεί στο μέρος I κεφάλαιο 3. Αρχικά λοιπόν χρησιμοποιήθηκαν μονοκλινές ZrO_2 , υψηλής καθαρότητας Al_2O_3 , οξείδιο του μαγνησίου, οξείδιο του πυριτίου και οξείδιο του τιτανίου ως κεραμικές σκόνες, οι οποίες αναμίχθηκαν με σκόνη τιτανίου σε αναλογία 1 προς 1, ψήθηκαν στους $1500^\circ C$ και τους έγινε προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων με την μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων-X για να διαπιστωθεί η αντιδραστικότητα μεταξύ τους. Με βάση λοιπόν τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων, δημιουργήθηκαν επικαλυπτόμενα δείγματα χυτού τιτανίου χρησιμοποιώντας για επικάλυψη σκόνες ZrO_2 , Al_2O_3 , οξείδιο του μαγνησίου και οξείδιο του τιτανίου και εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για να διαπιστωθεί ή όχι η προστασία που παρέχουν οι σκόνες αυτές στο χυτό τιτάνιο από τη μόλυνσή του από το καλούπι.

Έχοντας γίνει λοιπόν η επιλογή της καταλληλότερης για επικάλυψη κεραμικής σκόνης, ακολούθησε παρασκευή αιωρημάτων, της συγκεκριμένης σκόνης, με διαφορετικό ποσοστό διαλύτη και προσδιορισμός του ιξώδους τους για να διαπιστωθεί κατά πόσο οι ρεολογικές ιδιότητες τους επηρεάζουν το πάχος και την ποιότητα της επικάλυψης. Για την παρατήρηση τυχόν ρωγμών ή ατελειών στην επικάλυψη καθώς και για την μέτρηση του πάχους της έγινε εξέταση της επιφάνειας των επικαλυπτόμενων κέρινων δειγμάτων, που παρασκευάστηκαν, στο οπτικό μικροσκόπιο. Τέλος μετά την παρασκευή του καλουπιού και την χύτευση του τιτανίου σε αυτό ακολούθησε εξέταση της επιφάνειας

επαφής του χυτού τιτανίου με την επικάλυψη των δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, για να διαπιστωθεί κατά πόσο η αποτελεσματικότητα των επικαλύψεων ως προς την προστασία που παρέχουν στο χυτό τιτάνιο, εξαρτάται από το ποσοστό του διαλύτη. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών συγκρίθηκαν μεταξύ τους για να βγουν συμπεράσματα.

2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

2.1. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων είναι τα παρακάτω:

α) Κεραμικές σκόνες

Οι σκόνες που αρχικά εξετάστηκαν ως προς την αντιδραστικότητά τους με το τιτάνιο (Ti) είναι οι ακόλουθες:

- Καθαρό μονοκλινές ZrO_2
- Al_2O_3 υψηλής καθαρότητας
- Οξείδιο του μαγνησίου (MgO)
- Οξείδιο του πυριτίου (SiO_2)
- Οξείδιο του τιτανίου (TiO_2)

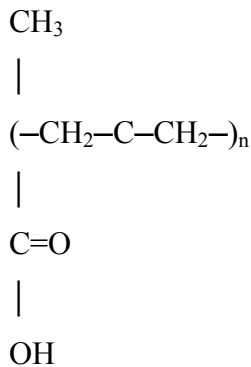
β) Διαλύτες

Αρχικά, για την δημιουργία των αιωρημάτων των κεραμικών κόνεων που χρησιμοποιήθηκαν για κεραμικές επικαλύψεις, δοκιμάστηκε ως υγρή φάση το νερό. Αυτό απορρίφθηκε αμέσως γιατί διαπιστώθηκε πως το αιώρημα δεν προσκολλάται στο κερί αλλά γλιστρά και φεύγει επειδή το κερί είναι υδρόφοβο. Αποφασίστηκε λοιπόν να χρησιμοποιηθεί οργανικός διαλύτης. Σε πρώτη φάση δοκιμάστηκε η αιθανόλη η οποία σε αντίθεση με το νερό παρουσίασε ικανοποιητική πρόσφυση στο κερί. Το πρόβλημα που παρουσιάστηκε εντούτοις σ' αυτήν την περίπτωση είναι η γρήγορη εξάτμιση της αιθανόλης με αποτέλεσμα συνεχώς να μειώνεται το ποσοστό της στο διάλυμα. Τελικά επιλέχθηκε ισοπροπυλική αλκοόλη (C_3H_8O) ως διαλύτης καθώς παρουσιάζει ικανοποιητική πρόσφυση και εξατμίζεται με μικρότερη ταχύτητα συγκριτικά με την αιθανόλη.

γ) Διασπορείς

Οι διασπορείς (deflocculant) προστίθεται στο αιώρημα για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση. Η λειτουργία ενός συστήματος διασπορέα είναι να διαβρέξει τις οξειδωμένες επιφάνειες έτσι ώστε οι ελκτικές δυνάμεις να υπερνικηθούν και να μεταβάλλει τις επιφανειακές ιδιότητες έτσι ώστε οι απωστικές δυνάμεις να διατηρούνται μεγαλύτερες από τις ελκτικές και τα σωματίδια να μην συσσωματώνονται.

Για τη δημιουργία των αιωρημάτων ο διασπορέας που χρησιμοποιήθηκε είναι το Darvan C το οποίο είναι προϊόν της εταιρείας Vanderbilt. Πρόκειται για αμμωνιακό άλας του πολυμεθακρυλικού οξέος και έχει τον εξής χημικό τύπο:



Το Darvan C έχει μοριακό βάρος από 10 έως 16.000, μικρή τάση προς αφρισμό και χαμηλό ιξώδες. Είναι πλήρως διαλυτό στο νερό και παρουσιάζει pH 7,5-9.

δ) Πυρόχωμα

Το πυρόχωμα είναι το υλικό από το οποίο παρασκευάζεται το καλούπι όπου γίνεται η χύτευση του τιτανίου. Είναι πυρόχωμα γρήγορης προθέρμανσης, χωρίς γραφίτη, φωσφορικού τύπου υψηλής ακρίβειας (Bellavest SH). Το υγρό που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του είναι το Begosol και είναι και τα δύο της ίδιας εταιρίας (BEGO).

2.2. Προετοιμασία δειγμάτων

2.2.1. Παρασκευή αιωρημάτων

Για την παρασκευή των αιωρημάτων ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Σε ένα δοχείο προστίθενται 100gr της κεραμικής σκόνης, οργανικός διαλύτης (ισοπροπυλική αλκοόλη) και 0.7gr (0.7%) διασπορέα (Darvan C). Η ισοπροπυλική αλκοόλη προστέθηκε σε διαφορετικές αναλογίες για κάθε αιώρημα πράγμα που φαίνεται και στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 2.1: Σύσταση αιωρημάτων που χρησιμοποιήθηκαν για μελέτη, διαφοροποιούμενα μεταξύ τους ως προς την προέλευση της σκόνης, το ποσοστό της ισοπροπυλικής αλκοόλης και το ποσοστό του διασπορέα (Darvan C).

Σκόνες (100 gr)	Ισοπροπυλική Αλκοόλη (%)	Darvan C (%)
Μονοκλινές ZrO ₂ (TZO)	95	0.7
Τετηγμένο Μονοκλινές ZrO ₂	50	0.7
ZrO ₂ Μερικώς Σταθεροποιημένο με 3% κατά mole Y ₂ O ₃	85	0.7
ZrO ₂ Πλήρως Σταθεροποιημένο με 8% κατά mole Y ₂ O ₃	95	0.7
ZrO ₂ Πλήρως Σταθεροποιημένο με 8% κατά mole Y ₂ O ₃ που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού	60	0.7
Υψηλής Καθαρότητας Al ₂ O ₃ (AKP 30)	91	0.7
TiO ₂ που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού	40	0.7
Οξείδιο του Μαγνησίου	120	0.7

Ακολούθησε υγρή λειοτρίβηση (ball milling) για 30 λεπτά αφού είχε προηγηθεί προσθήκη κατάλληλης ποσότητας από σφαίρες ενός σκληρού κεραμικού, ως αλεστικό μέσο. Για να αποφευχθεί η μόλυνση του υλικού από τα αλεστικά μέσα επιλέχθηκαν σφαίρες ζirkονίας.

2.2.2. Παρασκευή μείγματος πυροχώματος-Δημιουργία καλουπιού

Πήραμε κέρινο δείγμα με διαστάσεις 3cm μήκος, 3mm πλάτος και 0.7mm πάχος και προσκολλήθηκε στο ένα άκρο του κέρινος αγωγός μήκους 1cm περίπου. Το κέρινο δείγμα, μαζί με τον αγωγό, τοποθετήθηκε στη βάση ενός πλαστικού-σιλικονούχου δακτυλίου κατά τέτοιον τρόπο ώστε το πάνω άκρο να απέχει από 4 έως 6 mm από την κορυφή του δακτυλίου (Σχήμα 2.1).



(α)



(β)

Σχήμα 2.1: (α) Κέρινο δείγμα με αγωγό, (β) κέρινο δείγμα με αγωγό προσκολλημένο στη βάση του δακτυλίου.

Στη συνέχεια, η βάση του δακτυλίου μαζί με το κέρινο δείγμα εμβαπτίστηκαν στο αιώρημα της κεραμικής σκόνης, το οποίο είχε ήδη παρασκευαστεί (όπως αναφέρεται στην παράγραφο 2.2.1). Με την πάροδο 5 λεπτών το αιώρημα είχε στεγνώσει με αποτέλεσμα την δημιουργία κεραμικής επικάλυψης γύρω από το κέρινο δείγμα (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Κέρινο δείγμα με κεραμική επικάλυψη.

Το πυρόχωμα (Bellavest SH) αναμείχθηκε με το υγρό (Begosol) και ανακατεύθηκε με μια σπάτουλα για 15 δευτερόλεπτα μέχρι η τελική μάζα να γίνει ομοιόμορφα υγρή και να μην έχει σβώλους. Η αναλογία του μείγματος είναι για 160gr πυροχώματος 40 ml υγρού (Σχήμα 2.3).



(α)



(β)

Σχήμα 2.3: (α) Προσθήκη υγρού, (β) ανάμιξη πυροχώματος με το υγρό.

Στη συνέχεια το μείγμα αναμείχθηκε για 45 δευτερόλεπτα στο αναμεικτήριο κενού, ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία φυσαλίδων. Με την πάροδο των 45 δευτερολέπτων γεμίστηκε με το μείγμα ο πλαστικός-σιλικονούχος δακτύλιος που περιείχε το κέρινο δείγμα. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε με ταυτόχρονη δόνηση του δακτυλίου στο δονητή με την μικρότερη σκάλα δόνησης (Σχήμα 2.4).



(α)



(β)

Σχήμα 2.4: (α) Ανάμιξη στο αναμεικτήριο κενού, (β) γέμισμα του δακτυλίου με το μείγμα.

Ο χρόνος που χρειάστηκε το μείγμα για να πήξει και να δημιουργηθεί με αυτόν το τρόπο το στερεό καλούπι είναι περίπου 10 λεπτά, με την πάροδο των οποίων αφαιρέθηκε ο πλαστικός-σιλικονούχος δακτύλιος και πήραμε το καλούπι (Σχήμα 2.5) το οποίο αφέθηκε λίγα λεπτά να κρυώσει γιατί η θερμοκρασία του ήταν πολύ υψηλή, πράγμα που οφείλεται στην εξώθερμη αντίδραση που έγινε κατά την πήξη του μείγματος.



Σχήμα 2.5: Καλούπι από το μείγμα του πυροχρώματος.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι κατά την παραπάνω διαδικασία η παρασκευή του μείγματος του πυροχρώματος πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή χωρίς να εισπνέεται. Επίσης, λόγω γρήγορης πήξης του μείγματος, θα πρέπει να τηρηθούν με μεγάλη ακρίβεια οι χρόνοι παρασκευής του.

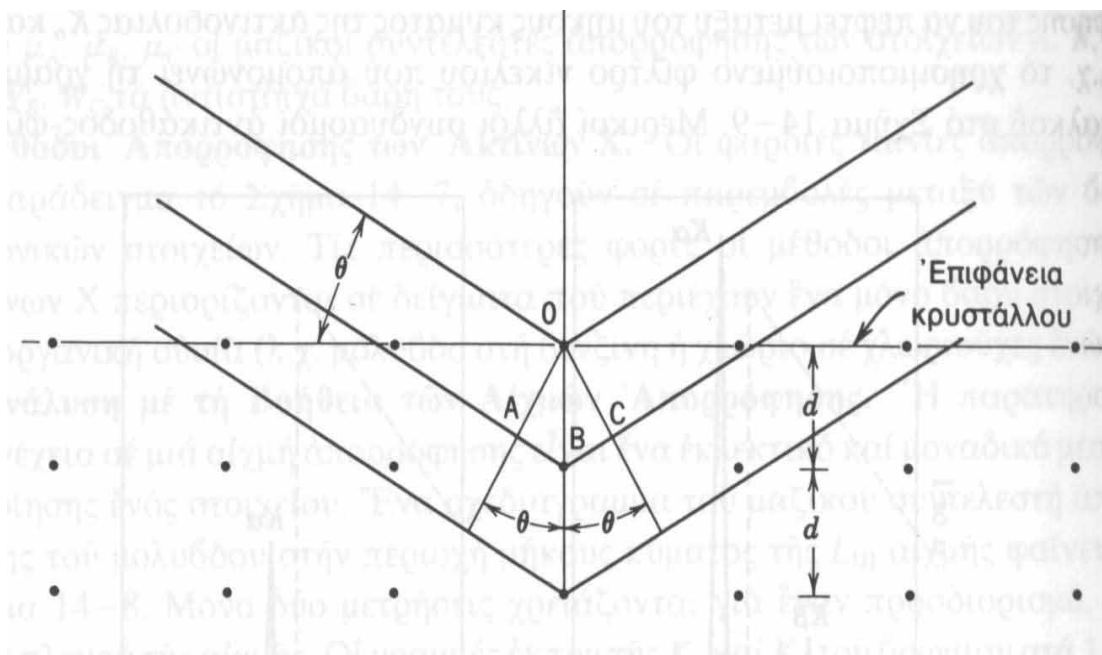
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

3.1. Προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων

Για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων και την εύρεση τυχόν προσμίξεων στα υλικά χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο Siemens D500 του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας. Τα βασικά μέρη του περιθλασίμετρου ακτίνων – X είναι μια μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως, η λυχνία των ακτίνων – X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων – X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος. Η λειτουργία του περιθλασίμετρου ακτίνων – X στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων – X πάνω στους κρυστάλλους [51].

Κατά τον W.L. Bragg η περίθλαση των ακτίνων-X στους κρυστάλλους ερμηνεύεται σαν ανάκλαση των ακτίνων-X, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου, αν θεωρήσουμε ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, την απόσταση d . Η προσπίπτουσα στον κρύσταλλο δέσμη των ακτίνων-X διαπερνά ένα πολύ μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων πριν να απορροφηθεί. Στο σχήμα 3.1 η δέσμη των ακτίνων-X προσπίπτει με γωνία θ πάνω στην ομάδα, των ισαπεχόντων πλεγματικών επιπέδων και κατά την ανάκλαση αποκτούν μια διαφορά πορείας που είναι ίση με το άθροισμα των μηκών $AB+BC=2AB$. Δεδομένου ότι στο ορθογώνιο τρίγωνο OAB ισχύει $AB=d\sin\theta$ προκύπτει ότι $AB+BC=2d\sin\theta$. Μετρώντας την διαφορά πορείας με μονάδα το μήκος κύματος λ των ακτίνων-X προκύπτει η σχέση:

$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$, που είναι γνωστή ως εξίσωση του Bragg.

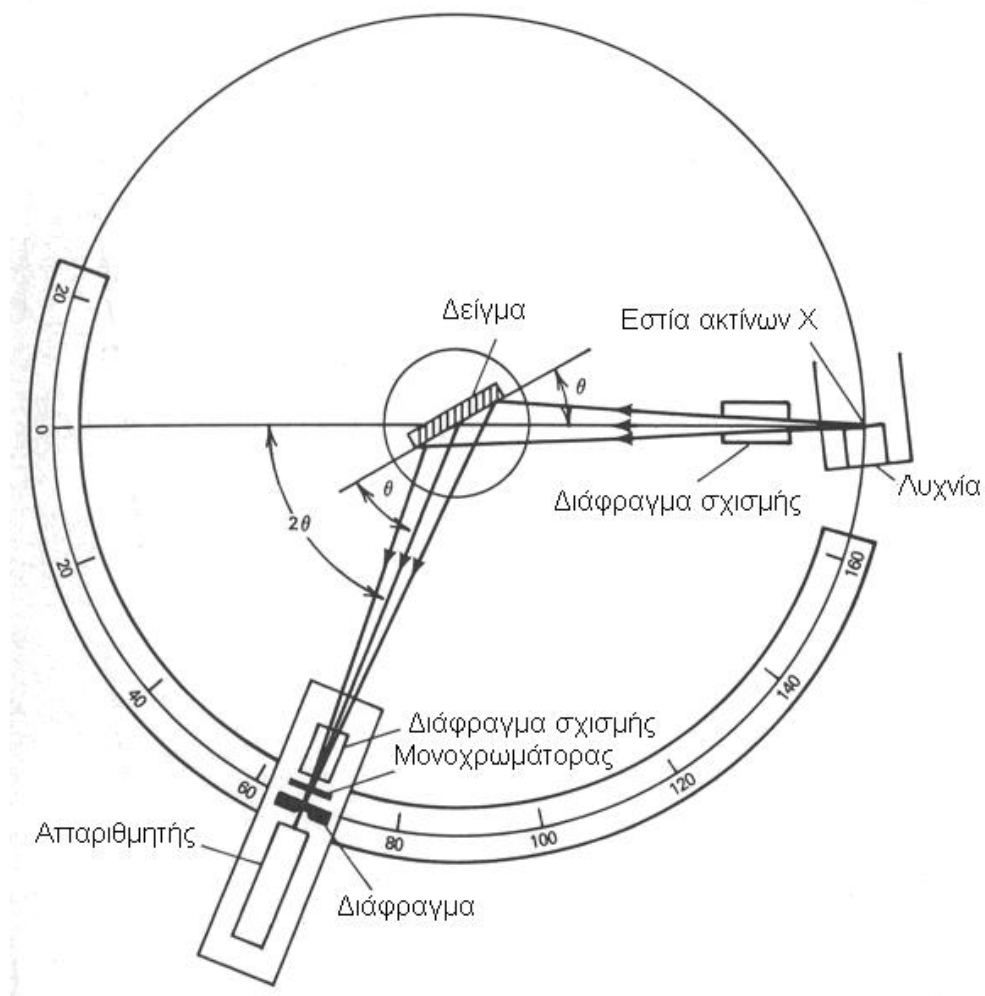


Σχήμα 3.1: Περίθλαση ακτίνων-X από κρύσταλλο.

Στην εξίσωση του Bragg βασίζεται η αρχή λειτουργίας του περιθλασιμέτρου. Στο προς εξέταση δείγμα οι μικροκρύσταλλοι είναι προσανατολισμένοι τυχαία, ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη του Bragg για όλες τις δικτυωτές αποστάσεις. Το προς εξέταση δείγμα τοποθετείται υπό μορφή κόνεως μέσα στη κοιλότητα ενός πλαστικού πλακιδίου (δειγματοφορέας) κατά τέτοιον τρόπο ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Το επίπεδο αυτό παρασκεύασμα τοποθετείται στην υποδοχή του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου η οποία παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων X και μάλιστα βρίσκεται πάντα κάθετα προς το επίπεδο του κύκλου (σχήμα 3.2). Ταυτόχρονα το γωνιόμετρο περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ίση με το μισό αυτής του απαριθμητή ώστε με την σύγχρονη κίνηση του απαριθμητή και της περιστροφής του δείγματος να σχηματίζεται πάντα η ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως και το σημείο εξόδου των ακτίνων X της λυχνίας. Κατά την περιφορά του απαριθμητή των ακτίνων-X με σταθερή γωνιακή ταχύτητα είναι δυνατή η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων αυτών που προέρχονται από τα πλεγματικά επίπεδα διαφόρων d και προκύπτει μια συνολική εικόνα ανάλογη εκείνης που απεικονίζεται σε ένα φιλμ. Το ακτινογράφημα κάθε κρυσταλλικής ουσίας είναι

χαρακτηριστικό για την ουσία και αποτελεί ένα είδος ‘ταυτότητας’ βάση της οποίας μπορούμε να προσδιορίσουμε την ουσία [51].

Κατά τις ακτινοσκοπήσεις χρησιμοποιήθηκαν: λυχνία χαλκού, τάση επιτάχυνσης 35 kV, ένταση 40 mA και μονοχρωματιστής γραφίτη.



Σχήμα 3.2: Γεωμετρική διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων Χ.

3.2. Μέτρηση του ιξώδους

Για τη μέτρηση του ιξώδους των αιωρημάτων των κεραμικών κόνεων χρησιμοποιήθηκε ένα ψηφιακό ιξωδόμετρο της Grace Instruments, του τύπου M3500a (σχήμα 3.3), το

οποίο είναι ένα κλασσικό ομοαξονικό κυλινδρικό περιστροφικό ιξωδόμετρο τύπου Couette που χρησιμοποιείται στο Εργαστήριο Τεχνικής Γεωτρήσεων. Οι μετρήσεις που έγιναν παρέχουν την μεταβολή του ιξώδους ανάλογα με το ποσοστό του διαλύτη στο προς εξέταση αιώρημα.



Σχήμα 3.3: Ιξωδόμετρο Grace Instrument M3500a.

Η λειτουργία του βασίζεται στα πρότυπα που έχουν οριστεί από το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (API). Το ρευστό περιέχεται σε ειδικό δοχείο (cup). Ένα εξωτερικό κάλυμμα (rotor sleeve) περιστρέφεται ομόκεντρα γύρω από έναν εσωτερικό συμπαγή κύλινδρο (bob), ο οποίος εξαρτάται από περιστροφικό ελατήριο (torsional spring). Το κενό μεταξύ των δύο κυλίνδρων είναι μικρό, περίπου 1mm, και καταλαμβάνεται από το δείγμα. Ένας μετρητής, προσαρμοσμένος στο ελατήριο, καταγράφει την γωνία περιστροφής (απόκλισης) κατά την λειτουργία του οργάνου [52].

3.3. Έλεγχος ατελειών των επικαλύψεων

3.3.1 Παρατήρηση με το οπτικό μικροσκόπιο

Για την παρατήρηση ενδεχομένων ρωγμών ή άλλων ατελειών χρησιμοποιήθηκε το πολωτικό μικροσκόπιο τύπου ZEISS του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας. Παρατηρήθηκαν λοιπόν τα επικαλυπτόμενα κέρινα δείγματα πριν επενδυθούν με το πυρόχρωμα, και μετρήθηκαν, με αυτόν τον τρόπο, το βάθος και το πάχος των ρωγμών καθώς και το πάχος των επικαλύψεων. Για την παρατήρηση των ρωγμών και τη μέτρηση του βάθους τους παρατηρήθηκε η επιφάνεια των επικαλυπτόμενων δειγμάτων, ενώ για τη μέτρηση του πάχους των επικαλύψεων παρατηρήθηκε η κάθετη όψη των επικαλυπτόμενων δειγμάτων.

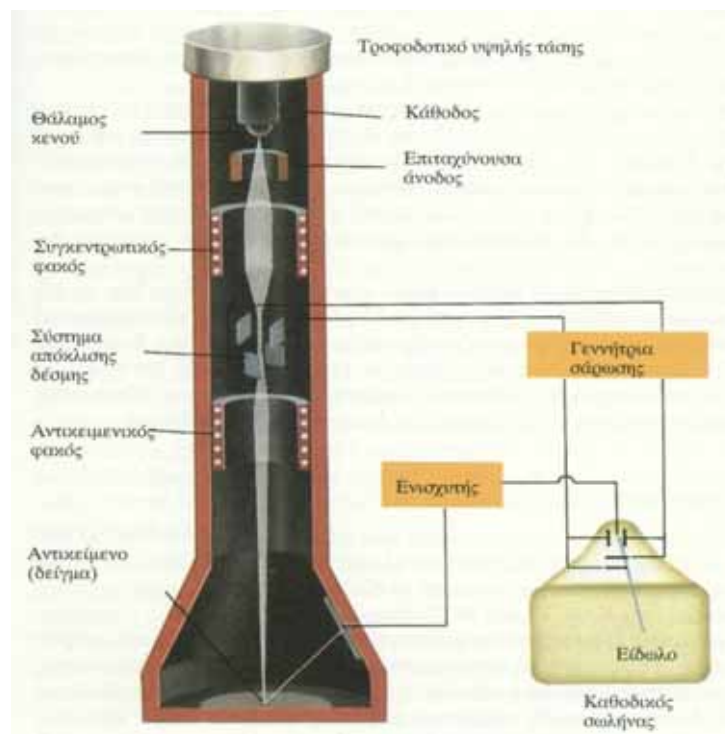
3.3.2 Παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Για την διαπίστωση η όχι της αντιδραστικότητας του τιτανίου με το πυρόχρωμα (καλούπι) και με τα στρώματα επικάλυψης έγινε εξέταση των δειγμάτων χυτού τιτανίου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο JSM-5400 της εταιρίας JEOL του εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας. Είναι ικανό για μεγεθύνσεις από 50 έως 100.000 φορές, έχει διακριτική ικανότητα 4nm και τάση επιτάχυνσης από 0.2 έως 30kV.

Η βασική αρχή λειτουργίας του είναι να σαρώσει το δείγμα με μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων καλά εστιασμένη (σχήμα 3.4). Καθώς η δέσμη σαρώνει το δείγμα, ηλεκτρόνια ανακρούονται από αυτό και συγκεντρώνονται από μια άνοδο συλλογής, που διατηρείται σε δυναμικό μερικές εκατοντάδες βολτ θετικότερο ως προς το δείγμα. Το ρεύμα στην άνοδο συλλογής ενισχύεται και χρησιμοποιείται για να διαμορφώσει τη δέσμη ηλεκτρονίων σε καθοδικό σωλήνα, ο οποίος σαρώνεται σε συγχρονισμό με τη

δέσμη του μικροσκοπίου. Συνεπώς ο καθοδικός σωλήνας παρουσιάζει ένα πολύ μεγενθυμένο είδωλο του αντικειμένου.

Το προς εξέταση δείγμα επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα χρυσού προκειμένου να καταστεί αγωγίμη η επιφάνειά του. Στην συνέχεια τοποθετείται σε θάλαμο όπου υπάρχει υψηλό κενό και βομβαρδίζεται με την δέσμη των ηλεκτρονίων. Από το όργανο λαμβάνονται εικόνες με την βοήθεια των οποίων γίνονται οι οπτικές παρατηρήσεις του δείγματος.



Σχήμα 3.4: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης [53].

Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από την θερμιονική εκπομπή ενός νήματος βολφραμίου και επιταχύνεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο με τάση από 5 – 30 kV. Καθώς η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου και εισχωρεί σε ένα βάθος της τάξεως του 1μm προκαλεί την εκπομπή νέων ηλεκτρονίων, αλλά και ακτίνων – X από το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα διακρίνονται σε δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered).

Η πρόσκρουση ενός ηλεκτρονίου πάνω στα άτομα του δείγματος μπορεί να προκαλέσει την απομάκρυνση από αυτά εκατοντάδων δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Μόνο όμως όσα εκπέπονται σε βάθος μικρότερο από 10nm από την επιφάνεια του υλικού διαφεύγουν στο κενό και μπορούν να ανιχνευθούν. Η ποσότητα των δευτερευόντων ηλεκτρονίων, που εκπέπονται από την επιφάνεια του δείγματος, εξαρτάται από την γωνία πρόσπτωσης του πρωτογενούς ηλεκτρονίου και είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι και η γωνία αυτή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι ακμές, οι γωνίες και οι καμπυλώσεις μιας τραχείας επιφάνειας να φαίνονται ‘φωτεινότερες’ από τα μέρη που είναι κάθετα στην προσπίπτουσα δέσμη, γι’ αυτό και η χρησιμοποίηση των δευτερευόντων ηλεκτρονίων οδηγεί σε απεικόνιση του ανάγλυφου της επιφάνειας του δείγματος (Secondary Electron Image, SEI).

Ένα ποσοστό των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων ανακλάται, μετά από μία ή περισσότερες συγκρούσεις με τους πυρήνες των ατόμων του δείγματος, και αν η ενέργειά του είναι αρκετή (μεγαλύτερη από 50 eV) μπορεί να ανιχνευτεί (Backscattered Electron Image, BEI).

Όταν δύο ανιχνευτές είναι τοποθετημένοι σε αντιδιαμετρικές θέσεις ως προς την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και σε μικρή γωνία με την επιφάνεια του δείγματος, η εικόνα της τοπογραφίας της επιφάνειας μπορεί να εξαχθεί από τη διαφορά των δύο ενδείξεων των ανιχνευτών (εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων τοπογραφίας, BEI topography). Η χρησιμοποίηση των ανακλώμενων ηλεκτρονίων δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την ανίχνευση των δευτερευόντων, όταν είναι σχεδόν επίπεδο (π.χ όταν έχει προηγηθεί λείανση). Αν η πυκνότητα των ανακλώμενων ηλεκτρονίων είναι μικρή, για βελτίωση της εικόνας, το δείγμα μπορεί να καλυφθεί με λεπτό στρώμα ενός βαρέος μετάλλου.

Επειδή, ο αριθμός των ανακλώμενων ηλεκτρονίων είναι ανάλογος του μέσου ατομικού αριθμού Z του δείγματος, μπορούμε να έχουμε μια εικόνα της σύστασης του υλικού αν οι ενδείξεις των δύο ανιχνευτών αθροιστούν, οπότε οι ενδείξεις οι οφειλόμενες στο

ανάγλυφο της επιφάνειας απαλείφονται (Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σύστασης, BEI composition).

Ένα τρίτο χαρακτηριστικό των ανακλώμενων ηλεκτρονίων είναι ότι η ποσότητά τους εξαρτάται από την γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και τα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος, αν το δείγμα είναι κρυσταλλικό, με αποτέλεσμα τη δημιουργία φαινομένων συμβολής (electron channeling pattern). Η ανίχνευση των φαινομένων αυτών δίνει πληροφορίες για το είδος των κρυστάλλων, τον προσανατολισμό τους και τις τοπικές τους δομικές ατέλειες.

Η διέγερση των ατόμων του δείγματος οδηγεί στην εκπομπή ακτίνων-X, μήκους κύματος χαρακτηριστικού του υλικού, φαινόμενο που μπορεί να αξιοποιηθεί για την ποιοτική ή ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού (electron probe micro-analysis: EPMA). Κατά την πρόσπτωση της δέσμης ηλεκτρονίων στα άτομα του δείγματος ένα ποσοστό των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων (1:10000 περίπου) προκαλεί την απομάκρυνση ηλεκτρονίων από τους εσωτερικούς φλοιούς των ατόμων αυτών. Οι κενές θέσεις καλύπτονται γρήγορα από ηλεκτρόνια των εξωτερικών φλοιών με ταυτόχρονη εκπομπή ακτίνων-X χαρακτηριστικού μήκους κύματος, ακτινοβολία που μπορεί να ανιχνευθεί με κατάλληλο ανιχνευτή. Επειδή όμως η ενεργειακή στάθμη των εσωτερικών φλοιών ενός ατόμου δεν εξαρτάται από τους χημικούς δεσμούς στους οποίους συμμετέχει το άτομο και δεδομένου ότι οι υποφλοιοί των εσωτερικών φλοιών είναι λίγοι, αρκούν 1 ή 2 φασματικές γραμμές για να τακτοποιήσουμε ένα στοιχείο.

Υπάρχουν δύο μέθοδοι ανάλυσης βασιζόμενοι στην ανίχνευση των ακτίνων-X :

α) Η ακτινοβολία X που εκπέμπεται από το δείγμα περιθλάται από κρύσταλλο κατά γωνία που εξαρτάται από το μήκος κύματος της, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$ (Φασματοσκοπία διαχεόμενου μήκους κύματος, WDS). Χρησιμοποιούνται διάφορα εναλλακτικά είδη κρυστάλλων. Οι ανιχνευτές κατορθώνουν να καλύψουν μήκη κύματος της περιοχής 0.87-93 Å πετυχαίνοντας την ανίχνευση των στοιχείων με ατομικό αριθμό 5 (B) – 93(Np).

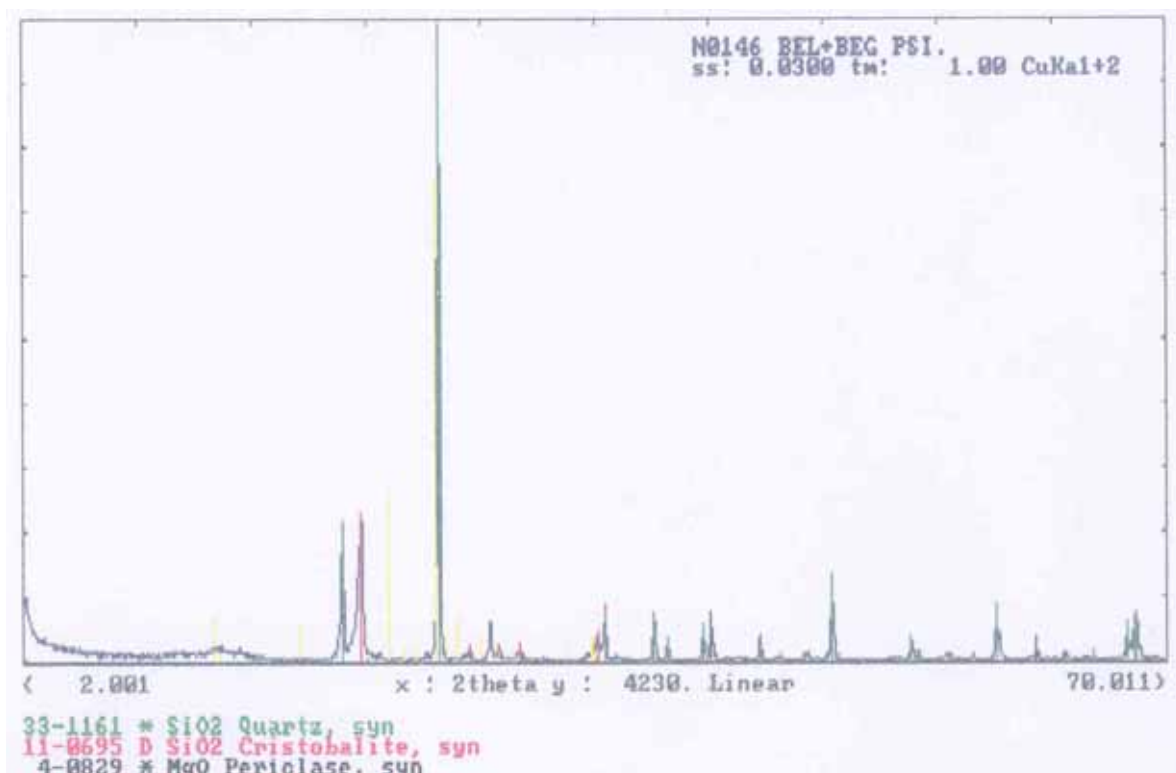
β) Η ακτινοβολία X που εκπέμπεται από το δείγμα προσπίπτοντας σε κρύσταλλο Si (p-i-n) προκαλεί την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων ενεργειακής στάθμης χαρακτηριστικής του στοιχείου από το οποίο προέρχεται η ακτινοβολία (Φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας, EDS). Με κατάλληλη ενίσχυση των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων, οι ανιχνευτές μπορούν να ανιχνεύσουν τα στοιχεία με ατομικό αριθμό 11(Na)-92(U).

Τα κύρια πλεονεκτήματα του EDS είναι η ταχύτητα, η ικανότητα ταυτόχρονης ανίχνευσης όλων των στοιχείων και η ανυπαρξία κινητών εξαρτημάτων (το WDS απαιτεί συνεχείς μετακινήσεις του κρυστάλλου ή και αλλαγή κρυστάλλων). Από την άλλη πλευρά όμως, το WDS έχει πολύ μεγαλύτερη ευαισθησία και ακρίβεια (διακριτική ικανότητα 20 eV, έναντι 150 eV του EDS, χρήσιμη για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων), μεγαλύτερες δυνατότητες ανίχνευσης ελαφρών στοιχείων (B, C, N, O) και απλότητα κατασκευής. Και οι δύο μέθοδοι επιτυγχάνουν την ποιοτική και ποσοτική (με ακρίβεια 2-5%) μικροανάλυση του δείγματος επιτρέποντας την “χαρτογράφηση” της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων στοιχείων στο δείγμα.

Το δείγμα μπορεί να είναι παχύ σε σχέση με τα κοινά ηλεκτρονικά μικροσκόπια, αφού η δέσμη δεν χρειάζεται να περάσει δια μέσου αυτού. Επίσης, η παραγωγή των ανακρουόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης στην επιφάνεια. Συνεπώς, οι μικρογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης έχουν πολύ καλύτερη τρισδιάστατη εμφάνιση από τις συνήθεις. Η διακριτικότητα είναι της τάξης των νανόμετρων, πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των καλύτερων οπτικών μικροσκοπίων.

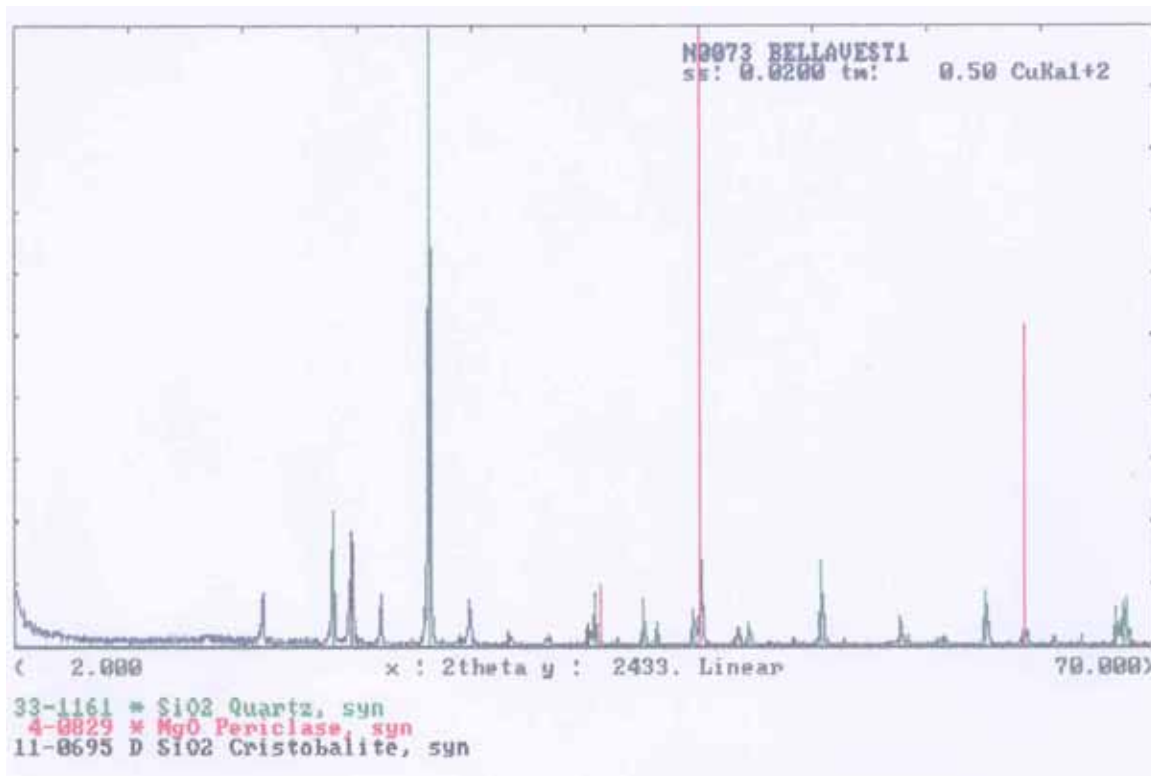
1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΥΡΟΧΩΜΑΤΟΣ

Η εξέταση της σκόνης του πυροχώματος (Bellavest SH), του μείγματος του πυροχώματος με το υγρό (Begosol), καθώς επίσης και του μείγματος μετά την έψησή του στους 900°C έδωσαν τα ακτινοδιαγράμματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια (σχήματα 1.1, 1.2 και 1.3).



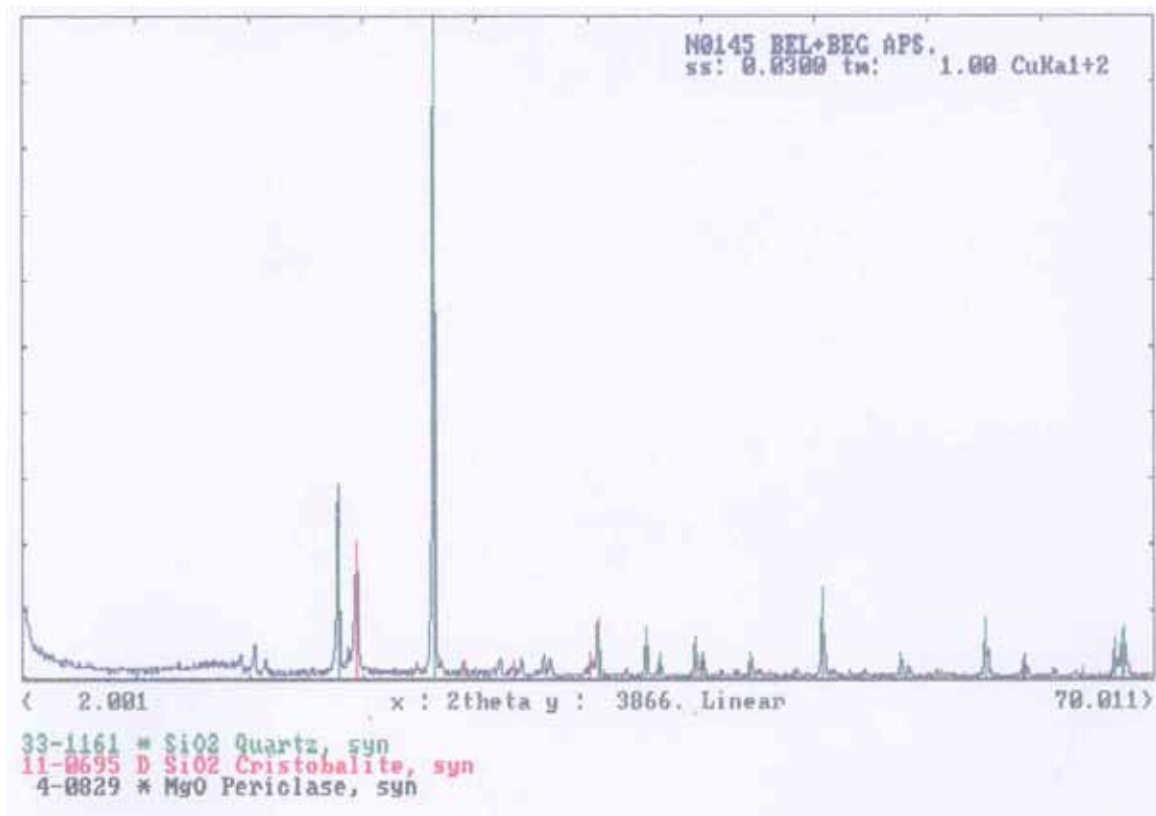
Σχήμα 1.1: Ακτινοδιάγραμμα πυροχώματος (Bellavest).

Στο σχήμα 1.1 φαίνεται το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε από την ακτινοσκόπηση που έγινε στη σκόνη του πυροχώματος. Οι φάσεις που ανιχνεύτηκαν είναι χαλαζίας (SiO_2), χριστοβαλίτης (SiO_2) και περίκλαστο (MgO).



Σχήμα 1.2: Ακτινοδιάγραμμα μείγματος πυροχώματος (Bellavest) με το υγρό (Begosol).

Στο σχήμα 1.2 φαίνεται το ακτινοδιάγραμμα του μείγματος της σκόνης του πυροχώματος με το υγρό. Οι φάσεις που ανιχνεύτηκαν σε αυτήν την περίπτωση είναι χαλαζίας (SiO_2), περίκλαστο (MgO) και χριστοβαλίτης (SiO_2). Συγκρίνοντας λοιπόν τα διαγράμματα 1.1 και 1.2 παρατηρούμε ότι η προσθήκη του υγρού στη σκόνη του πυροχώματος έχει σαν αποτέλεσμα να ανιχνεύονται οι ίδιες φάσεις.



Σχήμα 1.3: Ακτινοδιάγραμμα μείγματος πυροχώματος (Bellavest) με το υγρό (Begosol) ψημένο στους 900°C.

Από το ακτινοδιάγραμμα του σχήματος 1.3 και με σύγκριση με το αντίστοιχο του σχήματος 1.2 παρατηρείται ότι η έψηση του μείγματος του πυροχώματος δεν επηρεάζει καθόλου την ορυκτολογική του σύσταση καθώς και στις δύο περιπτώσεις ανιχνεύονται τα ίδια συστατικά (χαλαζίας, χριστοβαλίτης και περίκλαστο).

2. ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΕΡΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΣΚΟΝΗΣ ΓΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ

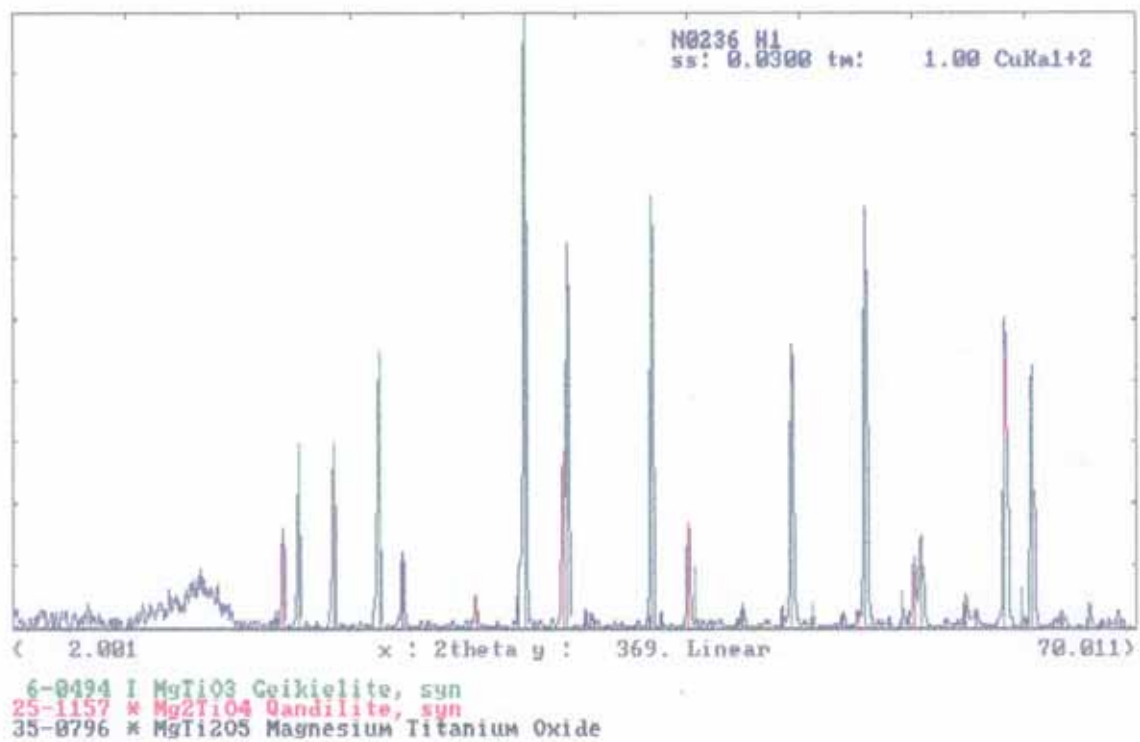
2.1. Μελέτη αντιδραστικότητας κεραμικών κόνεων με το τιτάνιο

Αρχικά, όπως ήδη αναφέρθηκε, επιλέχθηκαν πέντε κεραμικές σκόνες για να εξεταστεί η αντιδραστικότητα τους με το Τιτάνιο (Ti). Αφού λοιπόν αναμίχθηκε η κάθε σκόνη (MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , και SiO_2) με σκόνη τιτανίου σε αναλογία 1:1, το κάθε μείγμα, που προέκυψε, ψήθηκε στους 1500°C .

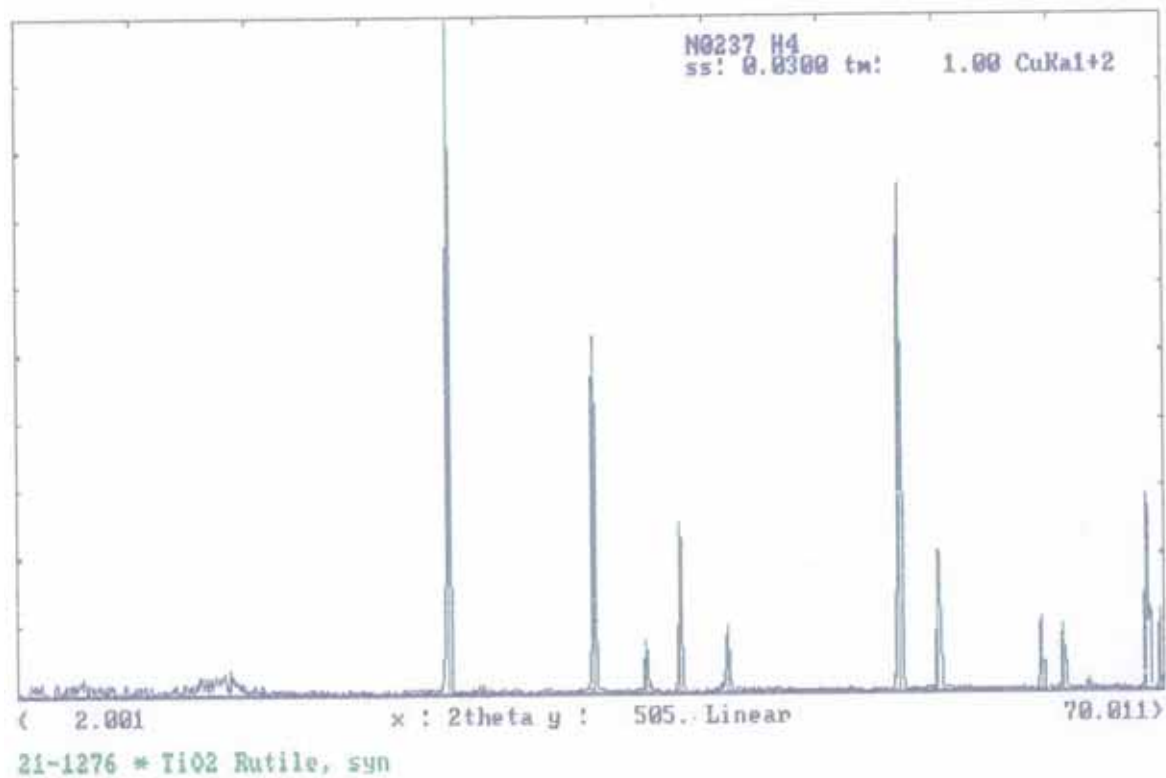
Με μια πρώτη ματιά τα αποτελέσματα έδειξαν μεγάλη αντιδραστικότητα του τιτανίου με το SiO_2 , καθώς παράχθηκε ένα πολύ συμπαγές μείγμα. Ένα λιγότερο συμπαγές μείγμα δημιουργήθηκε μεταξύ τιτανίου και MgO , ενώ μικρότερη αντιδραστικότητα παρατηρήθηκε με το Al_2O_3 και το ZrO_2 , καθώς και στις δύο περιπτώσεις το προϊόν ήταν απλή σκόνη.

Στη συνέχεια, στο κάθε μείγμα πραγματοποιήθηκε ακτινοσκόπηση με την μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων-X για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων. Το μείγμα πυριτίας-τιτανίου ήταν αδύνατο να αποκολληθεί από το δοχείο με αποτέλεσμα να μην εξεταστεί στο περιθλασίμετρο. Τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν φαίνονται παρακάτω.

Το σχήμα 2.1 δείχνει το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε από την εξέταση του μείγματος μαγνησίας-τιτανίου. Όπως φαίνεται το MgO αντέδρασε πλήρως με το τιτάνιο με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν τρεις φάσεις τιτανικού μαγνησίου (MgTiO_3 , Mg_2TiO_4 , MgTi_2O_5). Έτσι στο συγκεκριμένο ακτινοδιάγραμμα βγαίνει το συμπέρασμα ότι η σκόνη MgO αποτελεί κακής ποιότητας επικάλυψη στη χύτευση του τιτανίου καθώς αντιδρά πλήρως με αυτό και δεν προσφέρει καμία απολύτως προστασία στο χυτό από το καλούπι.

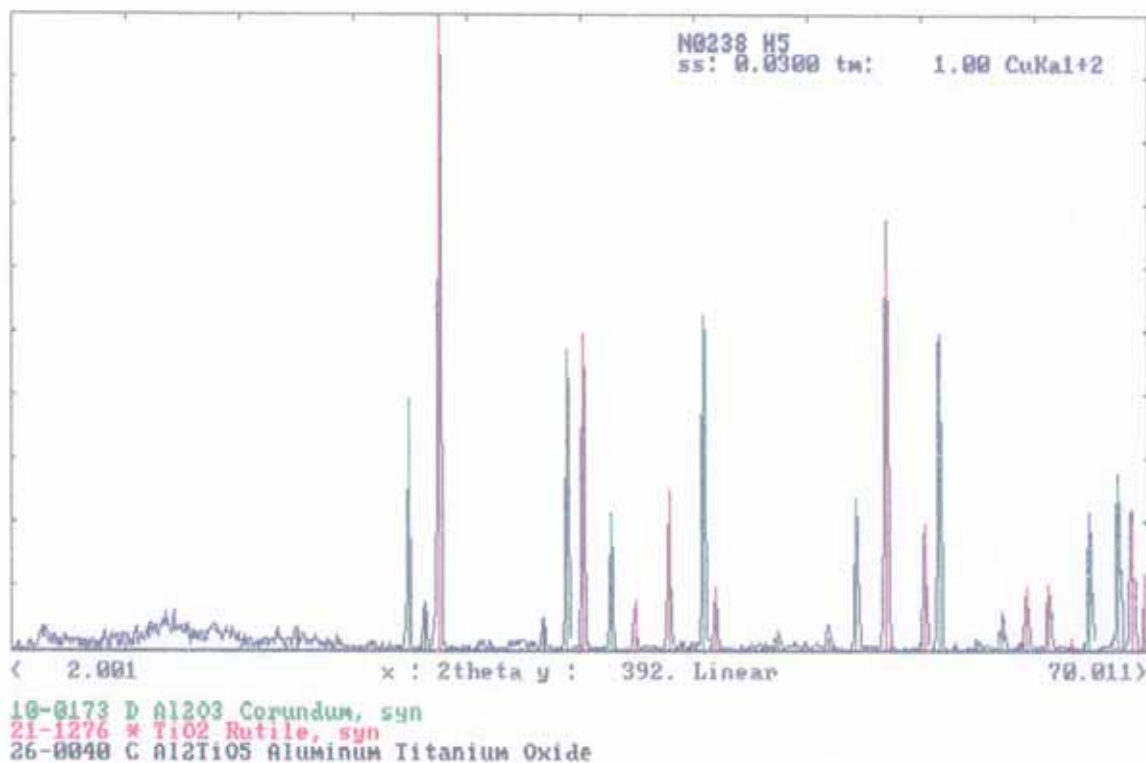


Σχήμα 2.1: Ακτινοδιάγραμμα μείγματος MgO με σκόνη τιτανίου (Ti), μετά από την έψησή του στους 1500°C.



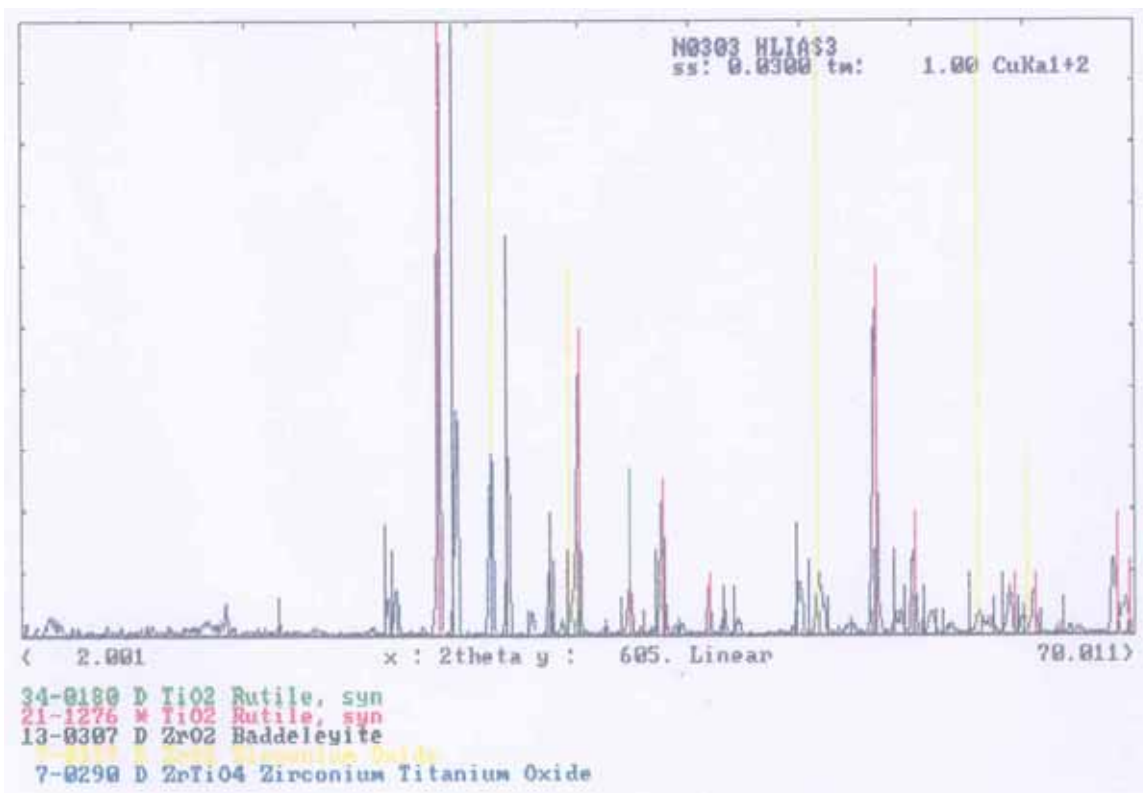
Σχήμα 2.2: Ακτινοδιάγραμμα μείγματος TiO_2 με σκόνη τιτανίου (Ti), μετά από την έψησή του στους 1500°C .

Στο ακτινοδιάγραμμα του σχήματος 2.2, η μόνη κρυσταλλική φάση που ανιχνεύεται είναι το ρουτίλιο (TiO_2). Παρατηρείται λοιπόν ότι το τιτάνιο έχει οξειδωθεί πλήρως σε TiO_2 , όπως και αναμενόταν.



Σχήμα 2.3: Ακτινοδιάγραμμα μείγματος Al_2O_3 υψηλής καθαρότητας με σκόνη τιτανίου (Ti), μετά από την έψησή του στους 1500°C .

Στο ακτινοδιάγραμμα του Al_2O_3 με τη σκόνη τιτανίου (σχήμα 2.3) παρατηρείται μερική αντίδραση των δύο ουσιών με αποτέλεσμα την μετατροπή τους σε τιτανικό αλουμίνιο (Al_2TiO_5) και οξείδωση του τιτανίου σε TiO_2 (ρουτίλιο). Ανιχνεύεται τέλος και κορούνδιο (Al_2O_3) πράγμα που μας δείχνει πως σημαντική ποσότητα του Al_2O_3 δεν αντέδρασε με το τιτάνιο και παρέμεινε ως έχει.



Σχήμα 2.4: Ακτινοδιάγραμμα μείγματος καθαρού μονοκλινούς ZrO_2 με σκόνη τιτανίου (Ti), μετά από την έψησή του στους 1500°C

Τέλος, στο ακτινοδιάγραμμα ZrO_2 -τιτανίου του σχήματος 2.4 ανιχνεύονται δύο φάσεις ρουτιλίου που δείχνουν ότι το τιτάνιο και σε αυτή την περίπτωση οξειδώθηκε σε TiO_2 (ρουτίλιο). Το ZrO_2 κατά κύριο λόγο δεν αντέδρασε με το τιτάνιο καθώς ανιχνεύονται δύο φάσεις ZrO_2 και μόνο ίχνη τιτανικού ζirkονίου. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η σκόνη του ZrO_2 είναι η περισσότερο υποσχόμενη ως προς τα αποτελέσματά της για τη χρήση της ως κεραμική επικάλυψη με δεδομένο ότι αντέδρασε με τη σκόνη τιτανίου σε μικρότερο βαθμό από τις υπόλοιπες.

2.2. Παρατήρηση δειγμάτων χυτών τιτανίου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

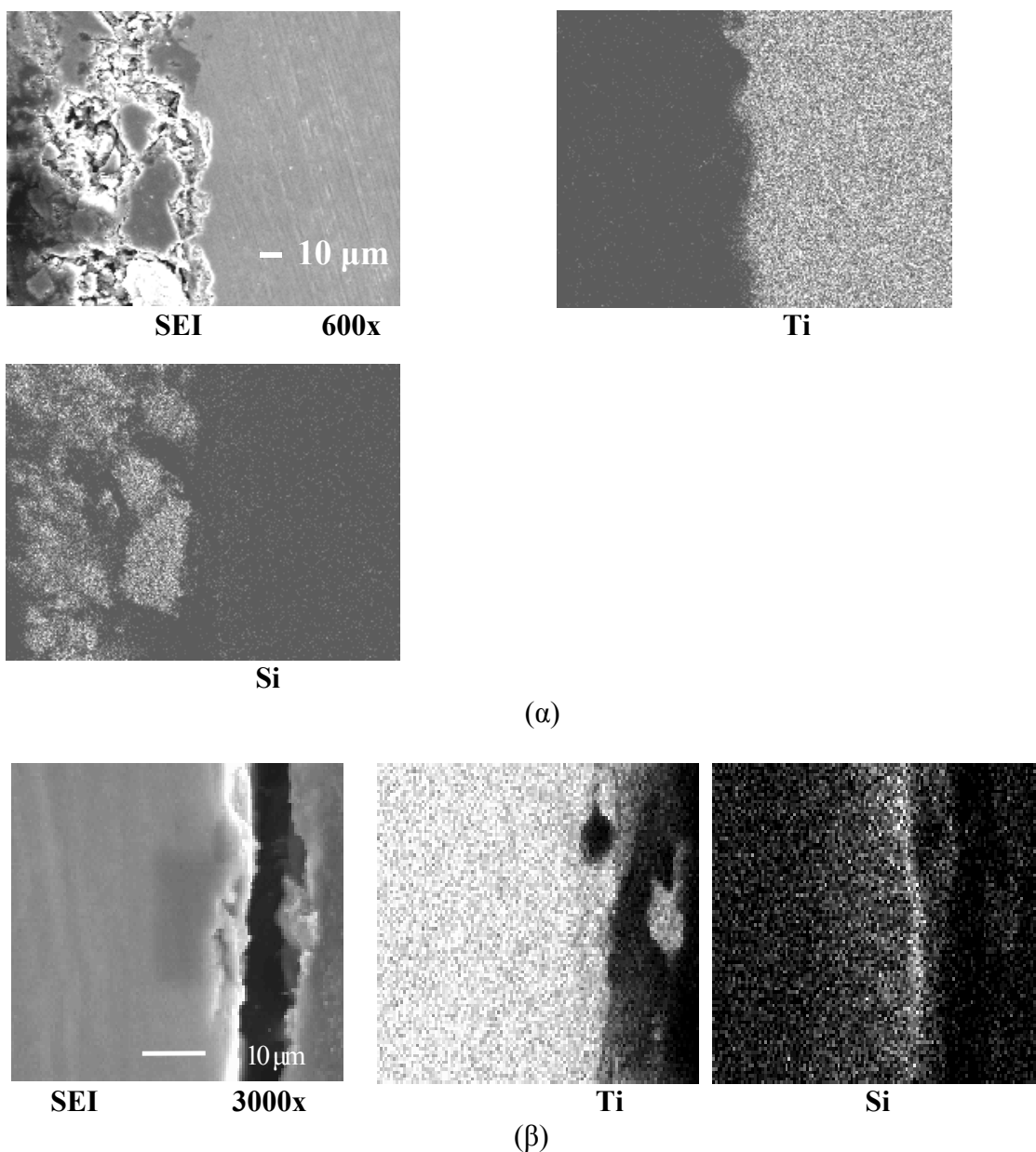
Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μελέτη της αντιδραστικότητας του τιτανίου με τις διάφορες κεραμικές σκόνες επιλέχθηκαν, για να μελετηθεί η καταλληλότητά τους ως κεραμικές επικαλύψεις, οι ακόλουθες σκόνες:

- Μονοκλινές ZrO_2 (TZO).
- Τετηγμένο μονοκλινές ZrO_2
- ZrO_2 μερικώς σταθεροποιημένο με 3% κατά mole Y_2O_3 (TZ3YS).
- ZrO_2 πλήρως σταθεροποιημένο με 8% κατά mole Y_2O_3 (TZ8YS).
- ZrO_2 πλήρως σταθεροποιημένο με 8% κατά mole Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού (TZ8YSD).
- Al_2O_3 (AKP30).

Τέλος, για λόγους σύγκρισης επιλέχθηκαν:

- TiO_2 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού (spray-drying).
- Οξείδιο του μαγνησίου (MgO).

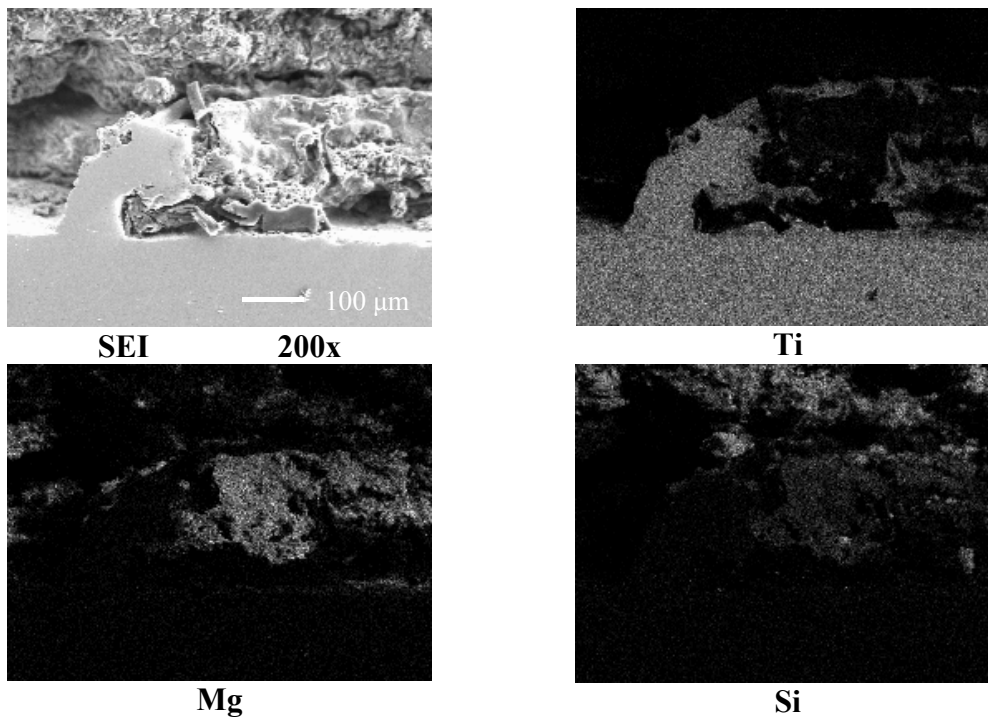
Για να μελετηθεί η καταλληλότητα των παραπάνω κόνεων ως κεραμικές επικαλύψεις, μετά την υγρή χύτευση του τιτανίου, ακολούθησε η μελέτη των δειγμάτων που προέκυψαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Οι εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), όπου απεικονίζουν το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος στην περιοχή επαφής του χυτού τιτανίου με το στρώμα επικάλυψης και στην περιοχή επαφής του τελευταίου με το επικαλυπτόμενο υλικό (πυρόχωμα), καθώς και χαρτογραφήσεις EDS για την ανίχνευση των βασικών μετάλλων (Ti, Si, Zr και Al) παρουσιάζονται στη συνέχεια. Εκτός από τα επικαλυπτόμενα δείγματα με τις σκόνες που αναφέρονται παραπάνω, για λόγους σύγκρισης μελετήθηκαν και δείγματα χωρίς επικάλυψη.



Σχήμα 2.5: Δείγματα χυτού τιτανίου που δεν έχουν επικαλυφθεί. (α) μεγέθυνση x600, (β) μεγέθυνση x 3000.

Στο σχήμα 2.5 φαίνονται τα αποτελέσματα από την εξέταση που πραγματοποιήθηκε σε δείγμα χωρίς επικάλυψη. Από την εικόνα δευτερευόντων ηλεκτρονίων (SEI) διακρίνεται μια τραχεία επιφάνεια στην περιοχή επαφής του χυτού τιτανίου με το πυρόχωμα (καλούπι). Οι χαρτογραφήσεις για την ανίχνευση των μετάλλων τιτανίου και πυριτίου (βασικό στοιχείο του πυροχώματος) επιβεβαιώνουν τα παραπάνω υποδηλώνοντας το

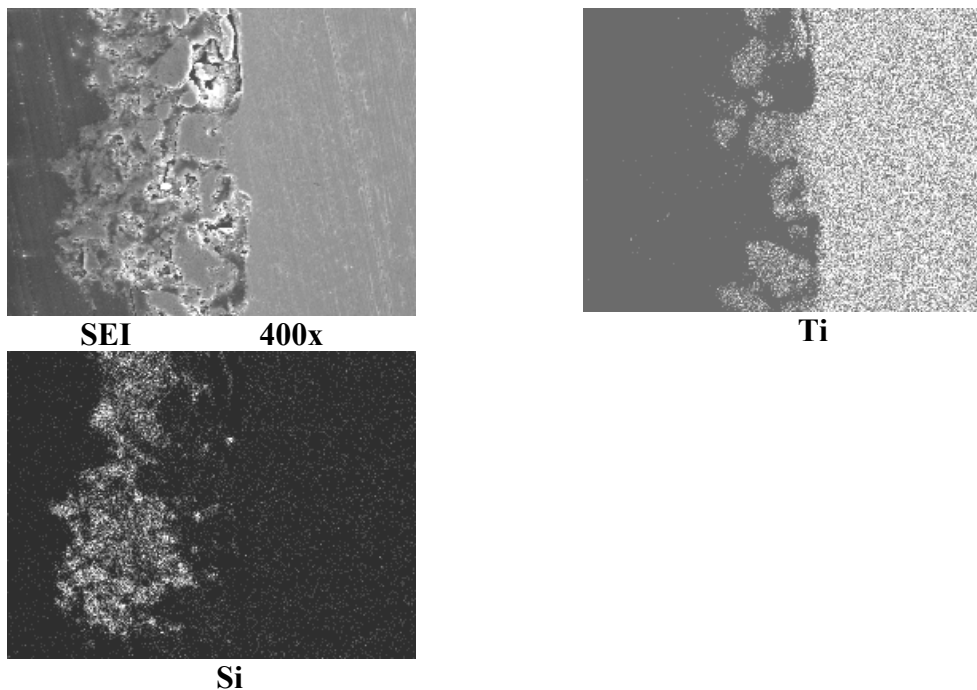
πρόβλημα αντιδραστικότητας του χυτού με το πυρόχωμα. Στις εικόνες με μεγαλύτερη μεγέθυνση (β) αποκαλύπτεται ο υψηλός βαθμός διάχυσης του πυριτίου μέσα στο τιτάνιο κάνοντας επιτακτική την ανάγκη χρήσης λεπτού στρώματος κεραμικής επικάλυψης στο καλούπι.



Σχήμα 2.6: Δείγματα χυτού τιτανίου με επικάλυψη από οξείδιο του μαγνησίου.

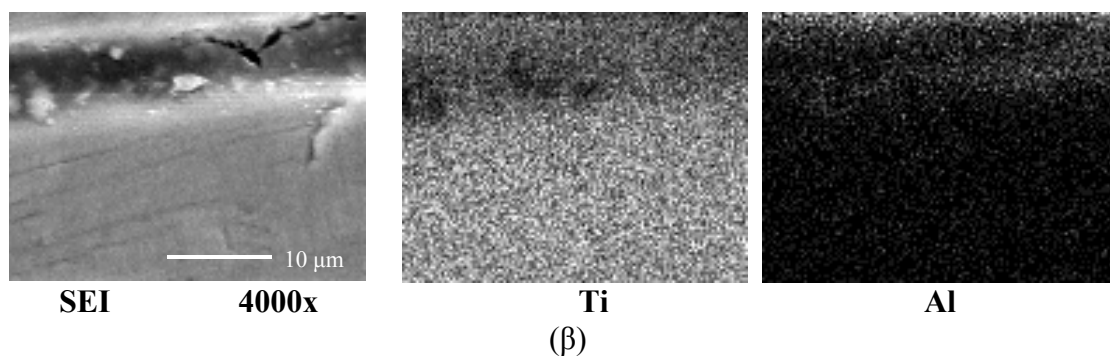
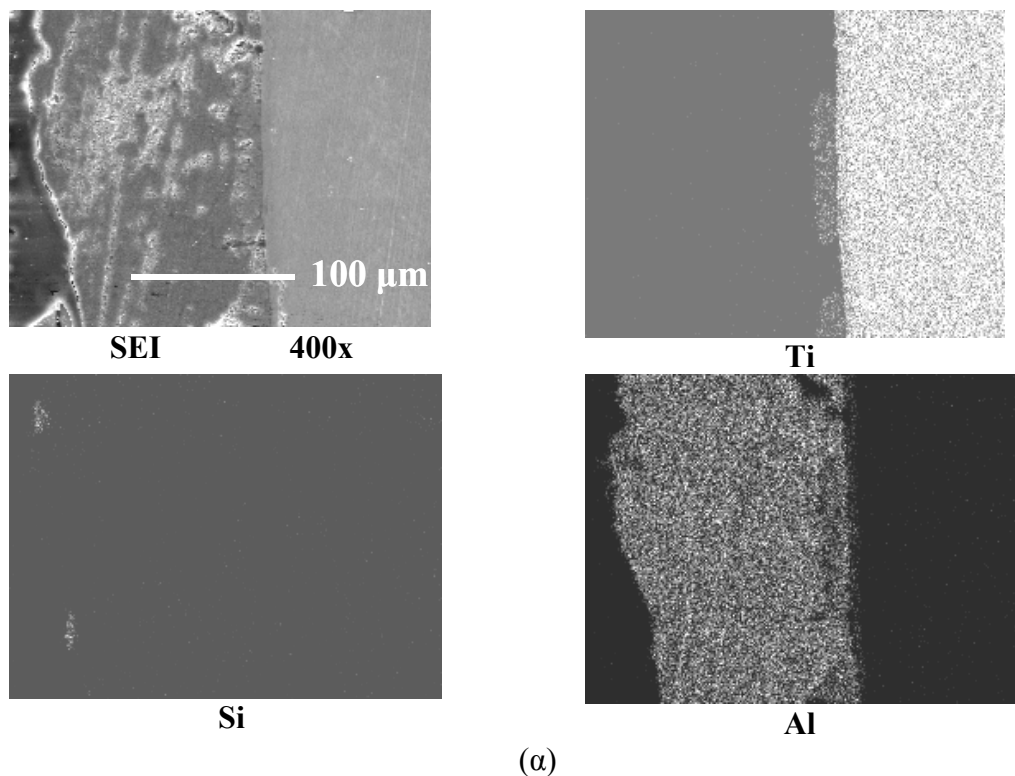
Στο σχήμα 2.6 φαίνονται οι εικόνες που προέκυψαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης όταν χρησιμοποιήθηκε ως επικάλυψη σκόνη MgO με σκοπό την παρεμπόδιση της διάχυσης του πυριτίου στο τιτάνιο. Η προστασία που παρέχεται σε αυτήν την περίπτωση είναι ανεπαρκής καθώς παρατηρείται έντονη διάχυση τιτανίου, της τάξης των 200 μm, μέσα στο στρώμα της επικάλυψης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αντιδραστικότητα που παρουσιάζει το τιτάνιο με το οξείδιο του μαγνησίου, συμπέρασμα που ήδη έχει προκύψει από την ακτινοσκόπηση που έγινε στο μείγμα $\text{TiO}_2\text{-MgO}$. Παρατηρώντας και συγκρίνοντας τις χαρτογραφήσεις των βασικών μετάλλων ανιχνεύεται, εκτός από τιτάνιο στην περιοχή του μαγνησίου, και πυρίτιο μέσα στο

μαγνήσιο, πράγμα που υποδηλώνει την διάχυση του πρώτου στο τελευταίο και την κακής ποιότητας επικάλυψη.



Σχήμα 2.7: Δείγματα χυτού τιτανίου με επικάλυψη με TiO_2 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού.

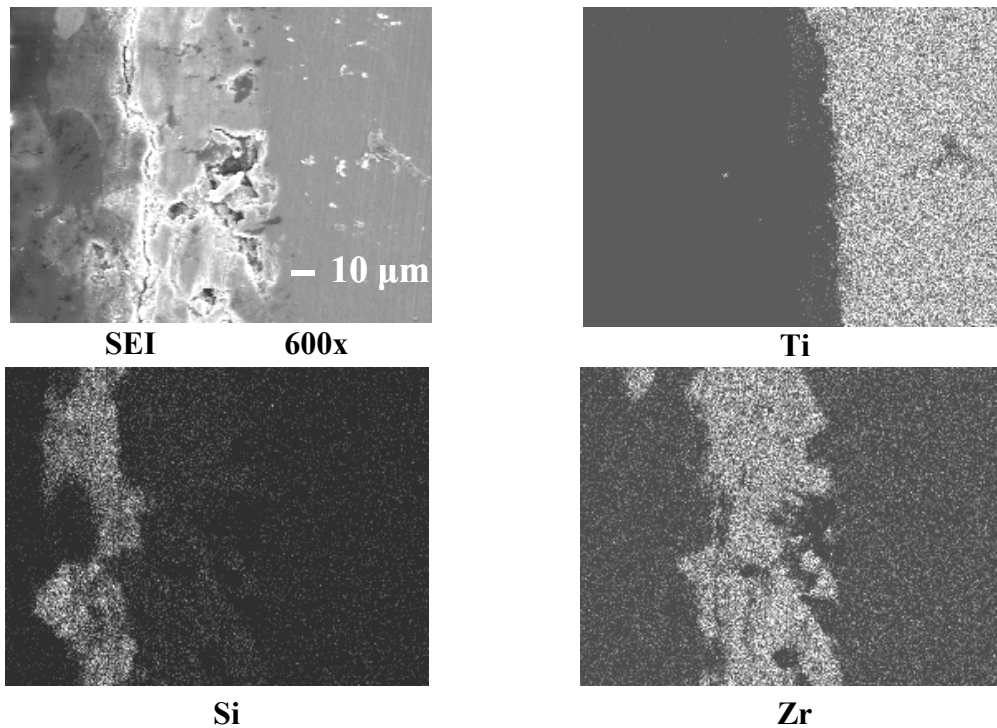
Εξίσου αρνητικά αποτελέσματα, όπως στην περίπτωση της μαγνησίας, λαμβάνονται και στην περίπτωση που γίνεται επικάλυψη με TiO_2 (Σχήμα 2.7). Η επιφάνεια επαφής του χυτού τιτανίου με το στρώμα επικάλυψης δεν διακρίνεται καθόλου, ενώ το ανάγλυφο της επιφάνειας στην περιοχή επαφής του τελευταίου με το πυρόχωμα παρουσιάζεται τραχύ και ανομοιόμορφο. Και σε αυτήν την περίπτωση λοιπόν το πρόβλημα αντιδραστικότητας μεταξύ χυτού και πυροχώματος είναι έντονο καθώς η διάχυση πυριτίου στο τιτάνιο είναι εμφανής και μεγάλου βαθμού.



Σχήμα 2.8: Δείγματα χυτού τιτανίου με επικάλυψη με Al_2O_3 υψηλής καθαρότητας. (α) μεγέθυνση x400, (β) μεγέθυνση x4000.

Σε αντίθεση με τις προηγούμενες περιπτώσεις η σκόνη Al_2O_3 οδήγησε στο σχηματισμό πολύ καλής στρωμάτωσης πάχους περίπου $150 \mu\text{m}$ που προσφέρει ικανοποιητική προστασία από το πυρίτιο, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.8(α). Αυτό που εύκολα διακρίνεται είναι ότι η επιφάνεια του δείγματος στην περιοχή επαφής του χυτού τιτανίου με το στρώμα επικάλυψης (στρώμα Al_2O_3) είναι επίπεδη και λεία με μικρές μόνο προεξοχές. Αυτό που επίσης γίνεται εύκολα αντιληπτό, παρατηρώντας την εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), είναι ότι οι τρεις περιοχές που καταλαμβάνονται από το τιτάνιο, το στρώμα επικάλυψης και το πυρόχωμα, αντίστοιχα, διαχωρίζονται με

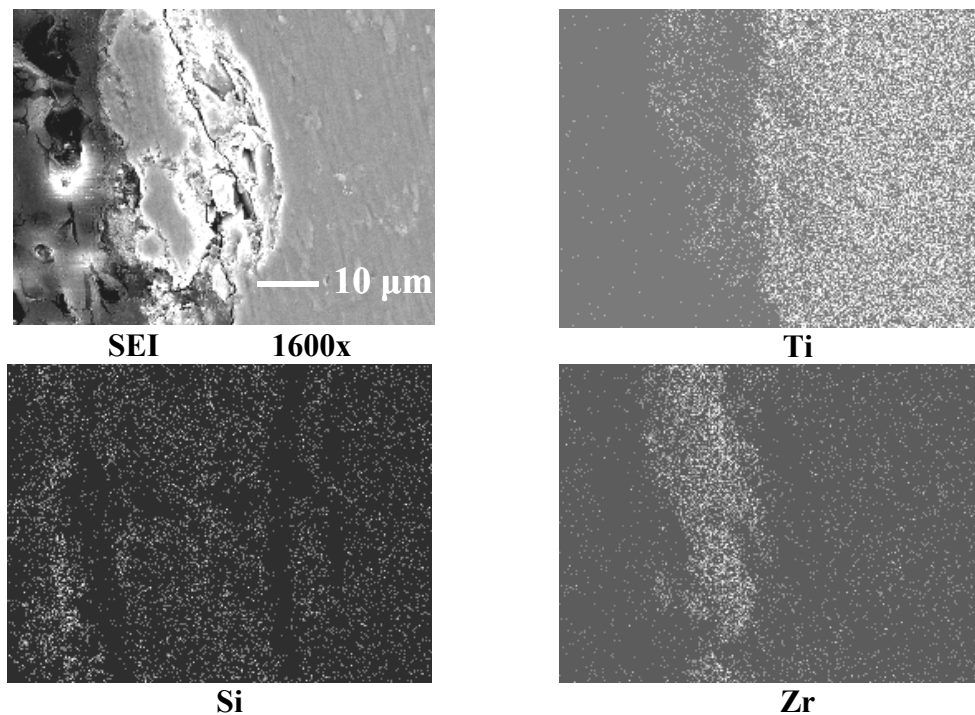
μεγάλη ακρίβεια. Συγκρίνοντας στη συνέχεια τις εικόνες των βασικών μετάλλων (Ti, Al, Si) παρατηρείται περιορισμένης έκτασης διάχυση τιτανίου στο στρώμα της επικάλυψης (οξείδιο του αργιλίου: εικόνα Al στο EDS σχήμα 2.8) και ελάχιστη ως καθόλου διάχυση του αργιλίου στο πυρόχωμα (ζώνη οξειδίου του πυριτίου: εικόνα Si στο EDS σχήμα 2.8) και το αντίθετο. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση όμως διακρίνεται καθαρά μια ζώνη διάχυσης αργιλίου μέσα στο τιτάνιο ικανή να προκαλέσει προβλήματα και ανεπιθύμητα αποτελέσματα (σχήμα 2.8(β)). Αυτή η ζώνη διάχυσης είναι τέτοιου βαθμού που οδηγεί στην απόρριψη της χρήσης της σκόνης Al_2O_3 ως κεραμικής επικάλυψης.



Σχήμα 2.9: Δείγματα χυτού τιτανίου με επικάλυψη με μονοκλινές ZrO_2 .

Από τις εικόνες του μονοκλινούς και του σταθεροποιημένου μονοκλινούς ZrO_2 (Σχήματα 2.9 και 2.10) φαίνεται πως η ποιότητα των στρωμάτων δεν είναι καλή καθώς εμφανίζονται ρωγμές στη δομή οι οποίες αποτελούν δίοδο για να περάσει το πυρίτιο και να προκαλέσει τη μόλυνση του τιτανίου. Και στις δύο περιπτώσεις το πάχος του στρώματος της επικάλυψης είναι πολύ μικρό και οι επιφάνειες επαφής του με το χυτό τιτάνιο και το πυρόχωμα αντίστοιχα είναι τραχείες χωρίς καμία ομοιομορφία. Στο τετηγμένο μονοκλινές ZrO_2 παρατηρείται έντονη διάχυση τιτανίου μέσα στο στρώμα της επικάλυψης, ενώ και στα δύο σχήματα φαίνεται πως το πυρίτιο και το ζirkόνιο

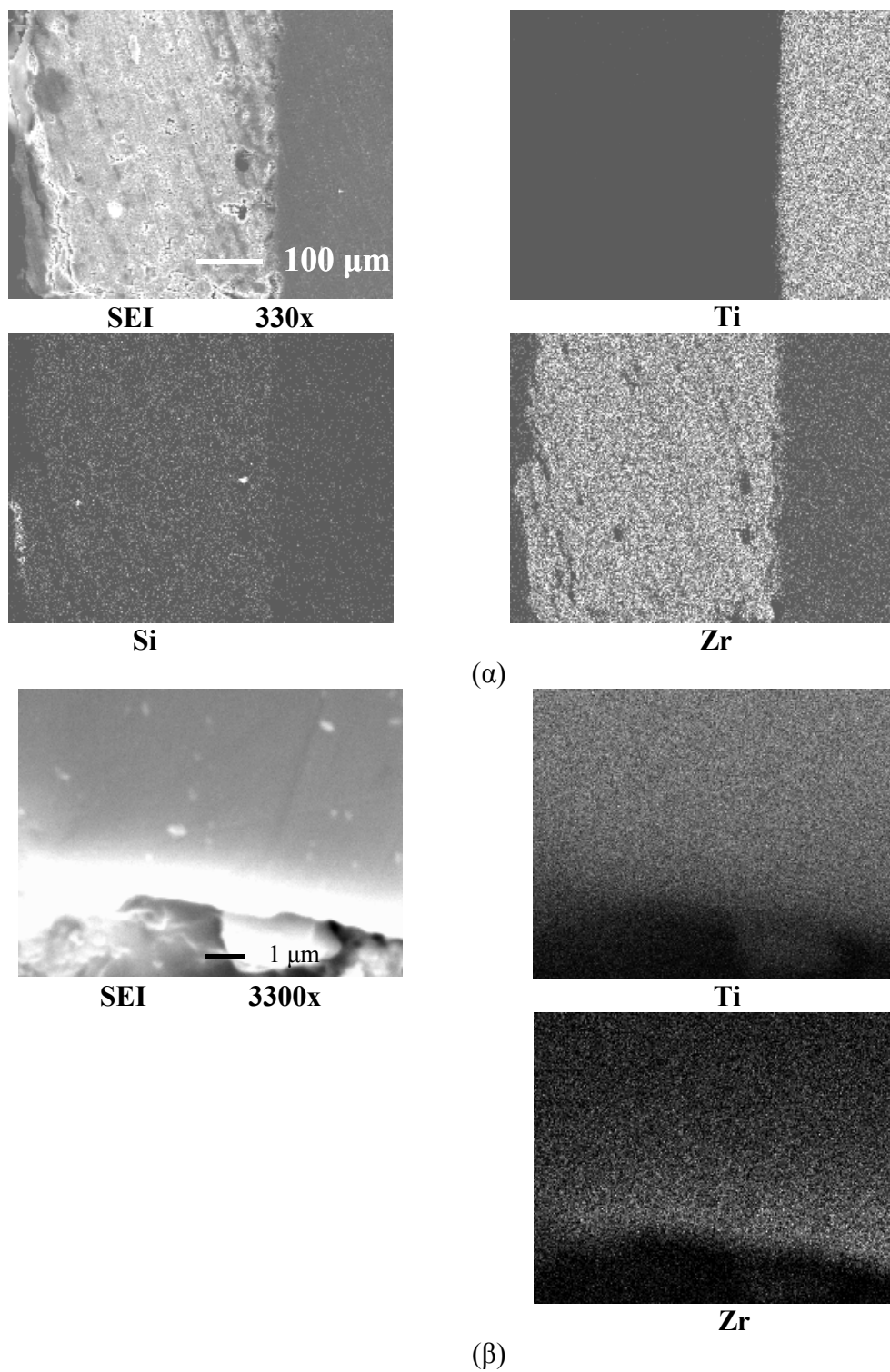
ανιχνεύονται σε όλη την επιφάνεια του δείγματος. Η προστασία δηλαδή που παρέχεται είναι ανεπαρκής και οι σκόνες αυτές απορρίπτονται.



Σχήμα 2.10: Δείγματα χυτού τιτανίου με επικάλυψη με τετηγμένο μονοκλινές ZrO_2 .

Τα ίδια αποτελέσματα προκύπτουν κατά τη χρήση του μερικώς σταθεροποιημένου ZrO_2 με 3% κατά mole Y_2O_3 και του πλήρως σταθεροποιημένου ZrO_2 με 8% κατά mole Y_2O_3 (βλ. παράρτημα).

Η χρήση σκόνης πλήρως σταθεροποιημένου ZrO_2 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού οδήγησε σε επικαλύψεις πολύ καλής ποιότητας, επιτρέποντας τη δημιουργία μιας πολύ καλής επιφάνειας η οποία είναι λεία στην περιοχή επαφής του χυτού τιτανίου με το στρώμα επικάλυψης (Σχήμα 2.11(α)). Όπως εύκολα παρατηρείται από την εικόνα δευτερευόντων ηλεκτρονίων (SEI) το πάχος της επικάλυψης είναι της τάξης των 300 μm. Από τις χαρτογραφήσεις των βασικών μετάλλων δεν παρατηρείται διάχυση τιτανίου στο στρώμα του ζirkονίου (ή ζirkονίου στο τιτάνιο). Ανάλυση μεγαλύτερης μεγέθυνσης (β) επιβεβαιώνει τα παραπάνω αποτελέσματα καθώς δείχνει ότι η ζώνη διάχυσης είναι ελάχιστη, της τάξης του 1 με 2 μm πάχους, υποδηλώνοντας ικανοποιητική προστασία από τη συγκεκριμένη επικάλυψη.



Σχήμα 2.11: Δείγματα χυτού τιτανίου με επικάλυψη με πλήρως σταθεροποιημένο ZrO₂ που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού.

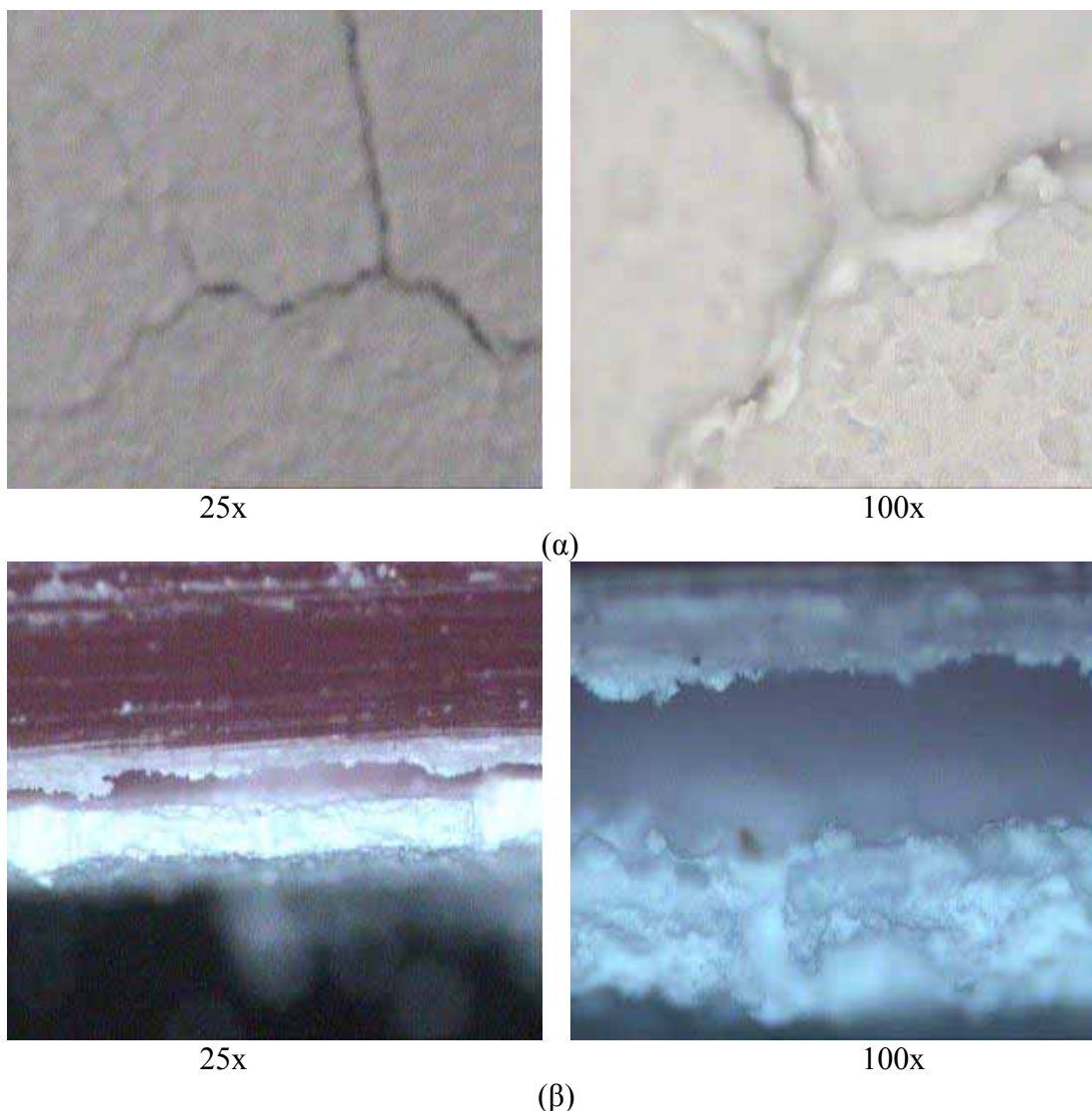
Συνοψίζοντας τα παραπάνω είναι εμφανές ότι πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα ελήφθησαν όταν για το στρώμα επικάλυψης χρησιμοποιήθηκε σκόνη ZrO_2 πλήρως σταθεροποιημένη με Y_2O_3 , που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού. Η σκόνη αυτή θα μελετηθεί στη συνέχεια εκτενέστερα ως προς τους παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητά της ως κεραμική επικάλυψη στη χύτευση του τιτανίου.

3. ΜΕΛΕΤΗ ΣΚΟΝΗΣ ZrO_2 ΠΛΗΡΩΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΜΕ Y_2O_3 ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΥΠΟΣΤΕΙ ΞΗΡΑΝΣΗ ΔΙΑ ΨΕΚΑΣΜΟΥ

3.1. Παρατήρηση των επικαλυπτόμενων δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο

Μετά την ταυτοποίηση της βέλτιστης σκόνης για την παραγωγή της επένδυσης του πυροχώματος ακολούθησε παρατήρηση των επικαλυπτόμενων κέρινων δειγμάτων, πριν την επένδυσή τους με το πυρόχωμα, στο οπτικό μικροσκόπιο. Η σκόνη που χρησιμοποιήθηκε και εξετάστηκε εκτενέστερα είναι το ZrO_2 πλήρως σταθεροποιημένο με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού. Χρησιμοποιήθηκαν για επικάλυψη διαλύματα ZrO_2 με ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85% και 90% κατά βάρος. Σκοπός της διαδικασίας αυτής ήταν να εξεταστεί κατά πόσο η συγκέντρωση των αιωρημάτων επηρεάζει την ποιότητα της επικάλυψης. Παρατηρήθηκε λοιπόν στο οπτικό μικροσκόπιο η επιφάνεια της κάθε επικάλυψης και εντοπίστηκαν οι ρωγμές που εμφανίζονται. Στη συνέχεια τα δείγματα εξετάστηκαν κατά την κάθετη όψη και έγινε μια πρώτη εκτίμηση του πάχους των επικαλύψεων.

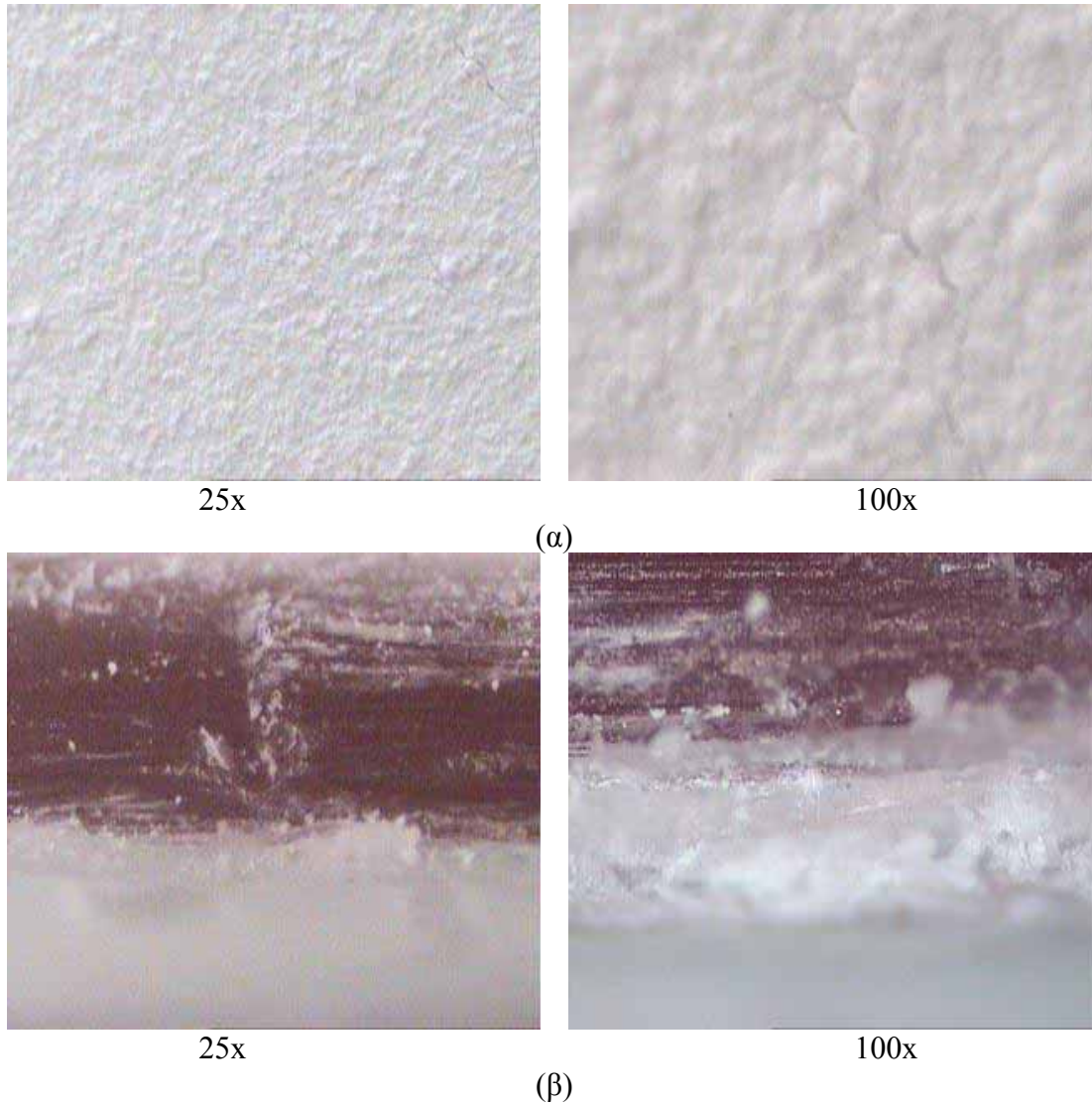
Οι εικόνες που προέκυψαν για τα δείγματα με ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 60%, 75%, 90% κατά βάρος φαίνονται στις επόμενες σελίδες. Στο κάτω μέρος κάθε εικόνας αναφέρεται η μεγέθυνση (σε μm) που προκύπτει ανάλογα με το φακό του οργάνου που επιλέγεται κάθε φορά.



Σχήμα 3.1: Κέρινο δείγμα με επικάλυψη, από σκόνη ZrO_2 πλήρως σταθεροποιημένου με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού, και έχει ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 60% κ.β. (α) επιφάνεια επικάλυψης (β) όψη κάθετα στην επιφάνεια επικάλυψης

Για επικαλύψεις με ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 60% κ.β. (Σχήμα 3.1) λαμβάνονται, όπως εύκολα παρατηρείται από τις δύο πρώτες εικόνες, δείγματα με πολλές και μεγάλου πάχους ρωγμές. Οι ρωγμές αυτές αποτελούν δίοδο για διάχυση του πυριτίου μέσα στο τιτάνιο με αποτέλεσμα την μόλυνση του τελευταίου. Το πάχος των επικαλύψεων είναι αρκετά μεγάλο αλλά ανομοιομόρφο. Από την μελέτη των παραπάνω εικόνων και τα συμπεράσματα που βγαίνουν διαπιστώνεται ότι οι επικαλύψεις με

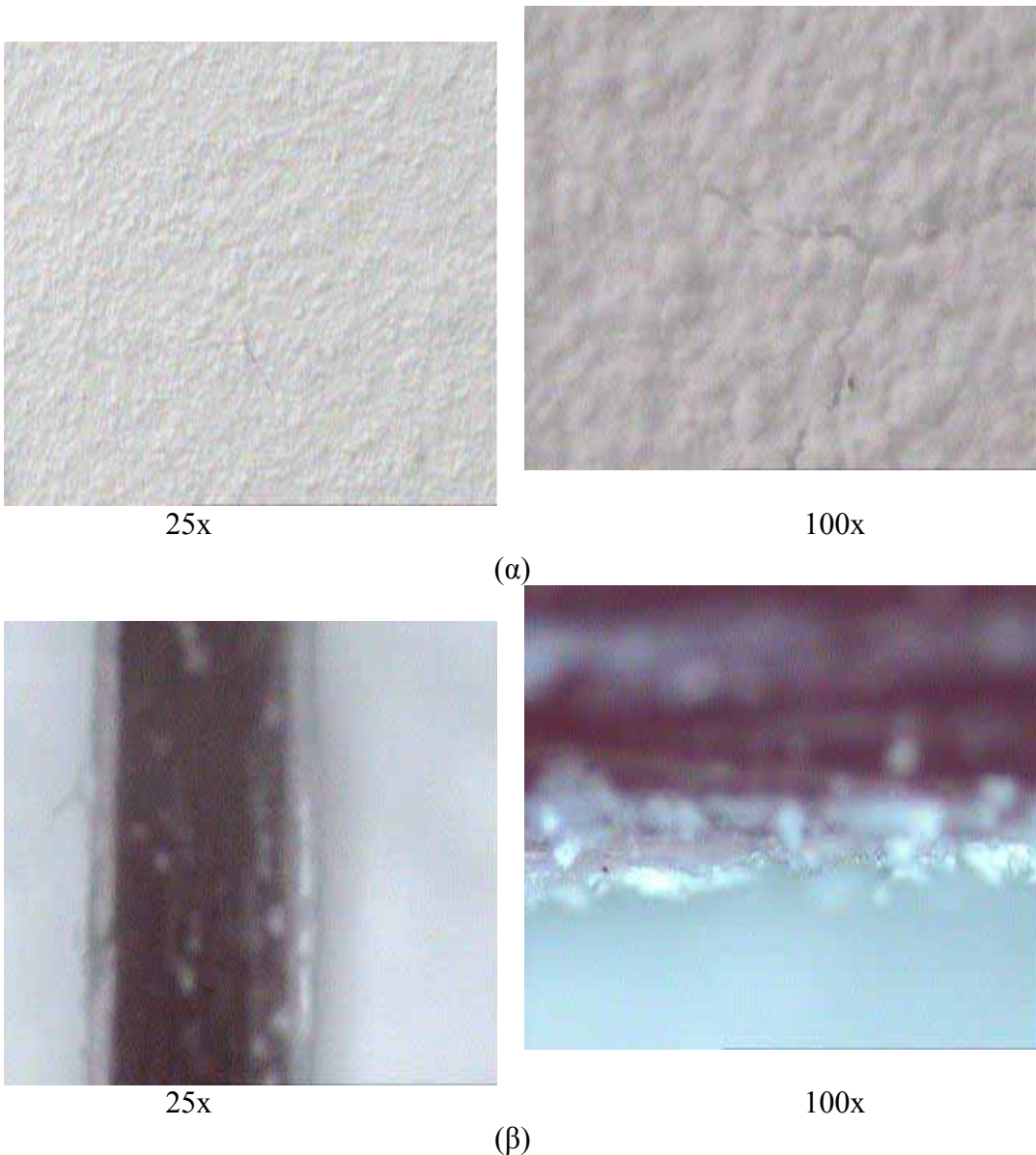
ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 60% κ.β. δεν παρέχουν την απαιτούμενη προστασία και θεωρούνται κακής ποιότητας. Τα ίδια αποτελέσματα προκύπτουν και από επικάλυψη με ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 65% κ.β. (βλ. παράρτημα).



Σχήμα 3.2: Κέρινο δείγμα με επικάλυψη, από σκόνη ZrO₂ πλήρως σταθεροποιημένου με Y₂O₃ που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού, και έχει ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 75% κ.β.(α) επιφάνεια επικάλυψης (β) όψη κάθετα στην επιφάνεια επικάλυψης

Το αιώρημα που παρασκευάστηκε με ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 75% κ.β. έδωσε επικαλύψεις ομοιογενούς στρώματος, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2. οι ρωγμές που εμφανίζονται στο δείγμα αυτό είναι περιορισμένες, με πολύ μικρό πάχος και όχι ικανές

να δημιουργήσουν πρόβλημα. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στο ότι είναι επιφανειακές και το βάθος τους δεν φτάνει στην επιφάνεια του κέρινου δείγματος. Σε συνδυασμό δε με το πάχος της επικάλυψης, το οποίο, όπως δείχνουν οι εικόνες κατακόρυφης όψης, είναι αρκετά μεγάλο ώστε να εμποδίσει την διάχυση του πυριτίου κατά τη χύτευση του τιτανίου, προκύπτει μια επικάλυψη με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα (όμοια και για 70%, βλ. παράρτημα).



Σχήμα 3.3: Κέρινο δείγμα με επικάλυψη, από σκόνη ZrO_2 πλήρως σταθεροποιημένου με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού, και έχει ποσοστό

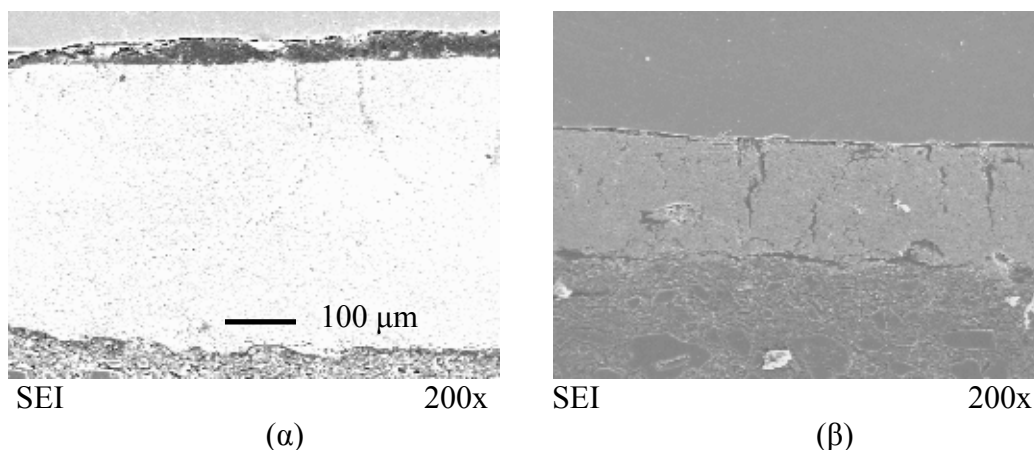
ισοπροπυλικής αλκοόλης 90% κ.β.(α) επιφάνεια επικάλυψης (β) όψη κάθετα στην επιφάνεια επικάλυψης

Για πιο λεπτόρρευστα αιωρήματα όπου το ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης κυμαίνεται μεταξύ 80% και 90% κ.β. οι επικαλύψεις δεν παρέχουν ικανοποιητική προστασία. Ενδεικτικό παράδειγμα φαίνεται στο σχήμα 3.3 με περιεκτικότητα σε ισοπροπυλική αλκοόλη 90%. Εδώ παρατηρούνται ελάχιστες ρωγμές με πολύ μικρό πάχος. Το συνολικό πάχος όμως της επικάλυψης έχει μειωθεί σημαντικά με αποτέλεσμα το βάθος των ρωγμών να φτάνει σε ορισμένες περιπτώσεις στην επιφάνεια του κέρινου δείγματος. Το γεγονός αυτό καθιστά τις ρωγμές ικανές να αποτελέσουν δίοδο για διάχυση του πυριτίου κατά το στάδιο της χύτευσης.

3.2. Παρατήρηση δειγμάτων χυτών τιτανίου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Μετά την χύτευση του τιτανίου σε επικαλυπτόμενα καλούπια με σκόνη ZrO_2 πλήρως σταθεροποιημένου με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού, ακολούθησε εξέταση των δειγμάτων αυτών στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Ο λόγος για τον οποίο γίνεται αυτό είναι για να συγκριθούν τα αποτελέσματα που προκύπτουν με τα αποτελέσματα από το οπτικό μικροσκόπιο καθώς και για να υπολογιστεί το πάχος της κάθε επικάλυψης. Και σε αυτήν την περίπτωση, για την επικάλυψη του καλουπιού, παρασκευάστηκαν αιωρήματα ZrO_2 με περιεκτικότητα σε ισοπροπυλική αλκοόλη να κυμαίνεται από 60% ως 90% κ.β.

Στις εικόνες που ακολουθούν (Σχήμα 3.4) φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο των δειγμάτων τιτανίου που χυτεύτηκαν σε πυροχώματα με επικάλυψη ZrO_2 που προέκυψε από αιώρημα με ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 60% και 75% κ.β. (για τα δείγματα με ποσοστό 65%, 70%, 80%, 85%, 90% κ.β. βλ. παράρτημα).

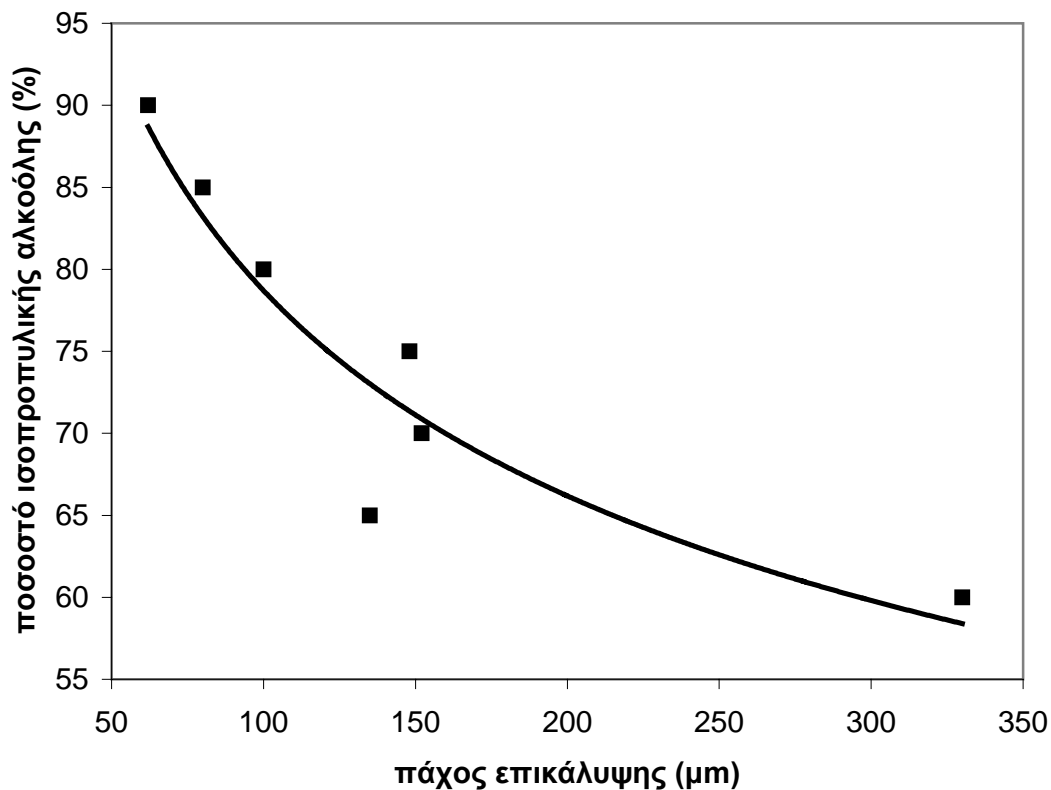


Σχήμα 3.4: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δειγμάτων χυτού τιτανίου με επικάλυψη από σκόνη ZrO_2 πλήρως σταθεροποιημένου με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού (α) με ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 60% κ.β και (β) με ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 75% κ.β.

Με την ανάλυση των παραπάνω εικόνων επιβεβαιώνονται τα αποτελέσματα που έδωσε και το οπτικό μικροσκόπιο. Οι επικαλύψεις που δημιουργήθηκαν από τα διαλύματα με περιεκτικότητα σε ισοπροπυλική αλκοόλη 70-75% κ.β. εμφάνισαν μια πολύ ομοιόμορφη δομή με περιορισμένο αριθμό ρωγμών. Οι ρωγμές αυτές οφείλονται κατά κύριο λόγο στην ψύξη των δειγμάτων μετά την χύτευση. Η προστασία που παρείχε στο χυτό αυτή η επικάλυψη ήταν ικανοποιητική, και το χυτό που προέκυψε είχε λεία επιφάνεια με πολύ μικρή έως ανύπαρκτη ζώνη διάχυσης ξένων στοιχείων σε αυτό. Αντίθετα τα αποτελέσματα από τις υπόλοιπες επικαλύψεις ήταν αρνητικά καθώς η προστασία που παρείχαν δεν ήταν ικανοποιητική.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε, από τις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης το πάχος της κάθε επικάλυψης και με βάση τα αποτελέσματα αυτά προέκυψε το διάγραμμα 3.1 που συσχετίζει το πάχος της επικάλυψης με την περιεκτικότητά της σε ισοπροπυλική αλκοόλη. Σε αυτό παρατηρείται έντονη αύξηση του πάχους της επικάλυψης καθώς μειώνεται το ποσοστό της ισοπροπυλικής αλκοόλης. Σε μεγάλα πάχη, όπως έχει ήδη διαπιστωθεί, η εμφάνιση των ρωγμών γίνεται έντονη ενώ αντίθετα όταν

έχουμε πολύ μικρές τιμές του πάχους η επικάλυψη καθίσταται ανίκανη να προστατέψει το χυτό τιτάνιο από το πυρόχλωμα. Προκύπτει λοιπόν από το διάγραμμα που ακολουθεί ότι η βέλτιστη τιμή του πάχους της επικάλυψης είναι περίπου 150 μm . Η τιμή του πάχους της επικάλυψης για ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 65% κ.β. είναι πολύ έξω από την καμπύλη του διαγράμματος γεγονός που οφείλεται πιθανότατα σε πειραματικό σφάλμα.

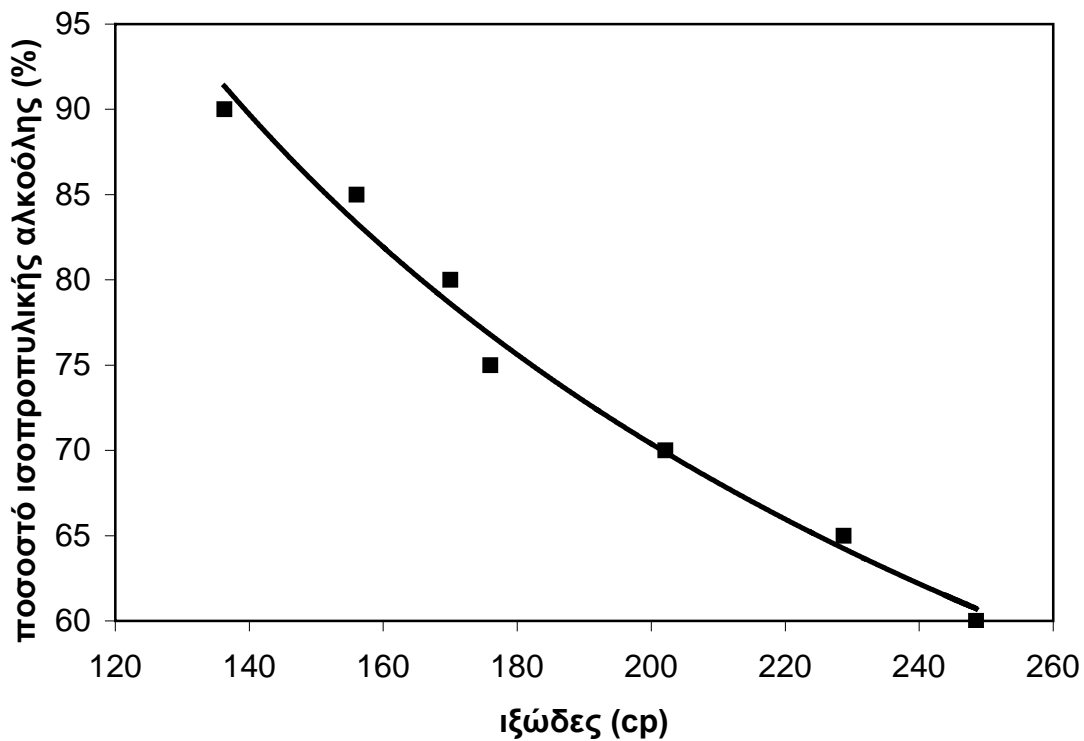


Διάγραμμα 3.1: Μεταβολή του πάχους της επικάλυψης ως προς το ποσοστό της ισοπροπυλικής αλκοόλης.

3.3. Μέτρηση ιξώδους αιωρημάτων ZrO_2

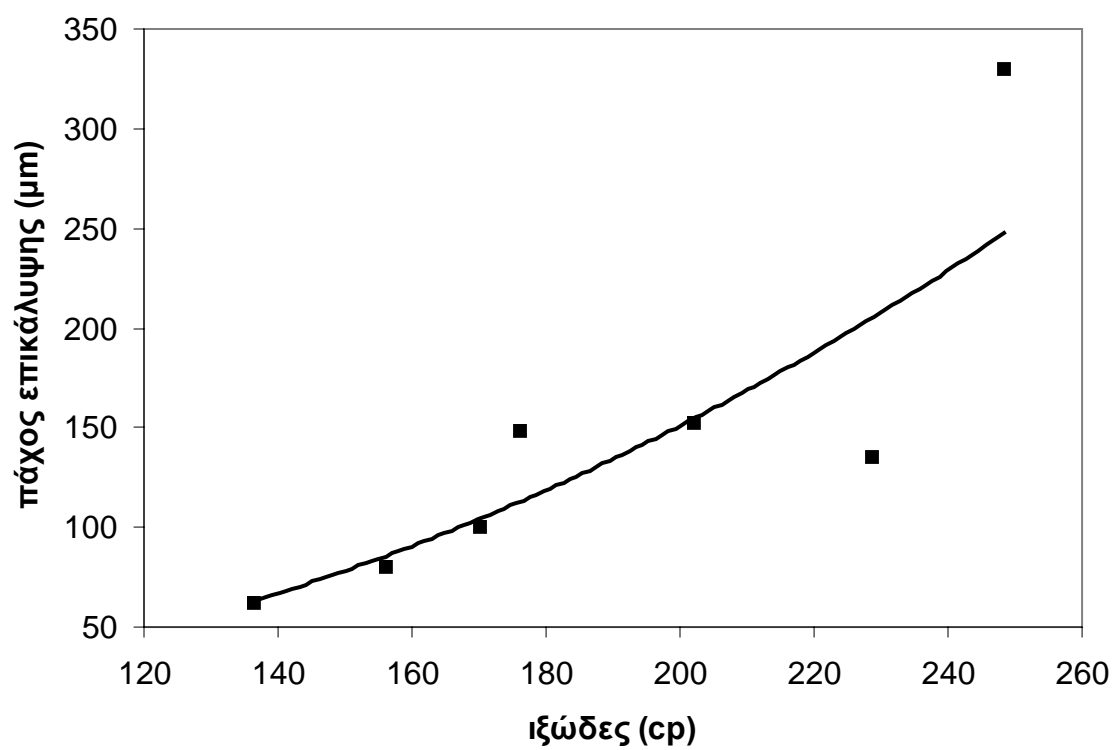
Μετά την παρασκευή των αιωρημάτων της ζirkονίας (πλήρως σταθεροποιημένη που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού) ακολούθησε μέτρηση του ιξώδους τους και έγινε συσχέτιση αυτού με το ποσοστό της ισοπροπυλικής αλκοόλης και το πάχος των επικαλύψεων.

Οι τιμές του ιξώδους που προέκυψαν από τις μετρήσεις που έγιναν σε κάθε αιώρημα δίνουν το ακόλουθο διάγραμμα (διάγραμμα 3.2) συσχέτισης του ιξώδους με το ποσοστό της ισοπροπυλικής αλκοόλης. Με τη μείωση της περιεκτικότητας σε ισοπροπυλική αλκοόλη το ιξώδες των αιωρημάτων αυξάνεται δραματικά.



Διάγραμμα 3.2: Μεταβολή του ιξώδους ως προς το ποσοστό της ισοπροπυλικής αλκοόλης.

Στο διάγραμμα 3.3 φαίνεται επίσης η μεταβολή του πάχους της επικάλυψης σε σχέση με το ιξώδες. Όπως εύκολα διαπιστώνεται το πάχος της επικάλυψης αυξάνει με την αύξηση του ιξώδους. Με δεδομένο ότι η βέλτιστη τιμή του πάχους της επικάλυψης είναι περίπου 150 μ m το βέλτιστο ιξώδες που προκύπτει είναι περίπου 200cp.



Διάγραμμα 3.3: Μεταβολή του πάχους της επικάλυψης ως προς το ιζώδες.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή έγινε μια προσπάθεια βελτιστοποίησης της μεθόδου χύτευσης του τιτανίου σε συμβατικά πυρίμαχα υλικά. Το σημαντικότερο πρόβλημα στη χύτευση του μετάλλου τιτανίου είναι η μεγάλη αντιδραστικότητά του με τα υλικά των πυριμάχων καλουπιών (πυροχώματα) μέσα στα οποία χυτεύεται, με συνέπεια την επιφανειακή μόλυνση του χυτού μετάλλου και την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του. Προτείνεται λοιπόν, για την επίλυση του προβλήματος της επιφανειακής μόλυνσης του τιτανίου κατά τη χύτευσή του από το πυρόχωμα η επένδυση του κέρινου προπλάσματος με κεραμικά υλικά αδρανή ως προς το τιτάνιο, δηλαδή που δεν αντιδρούν με το τιτάνιο. Με αυτόν τον τρόπο, θα δημιουργηθεί ένα ενδιάμεσο στρώμα ανάμεσα στο χυτό μέταλλο και το πυρίμαχο υλικό, το οποίο θα αποτελέσει το εμπόδιο σε πιθανή διάχυση των εκάστοτε συστατικών και έτσι θα καταστεί δυνατή η χρήση των συμβατικών πυροχωμάτων, τα οποία έχουν μεγάλη αντιδραστικότητα με το τιτάνιο λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε οξείδιο του πυριτίου και την παρουσία φωσφορικών δεσμών.

Αρχικά επιλέχθηκαν σκόνες του οξειδίου του τιτανίου, του οξειδίου του πυριτίου, του οξειδίου του μαγνησίου, του Al_2O_3 υψηλής καθαρότητας και του καθαρού μονοκλινούς ZrO_2 για να εξεταστεί η αντιδραστικότητά τους με το τιτάνιο. Γι' αυτό το λόγο έγιναν αναλύσεις στο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ των μειγμάτων της κάθε σκόνης με τη σκόνη τιτανίου, και έδειξαν μεγάλη αντιδραστικότητα του τιτανίου με τις σκόνες του οξειδίου του τιτανίου, του οξειδίου του πυριτίου, του οξειδίου του μαγνησίου και του Al_2O_3 υψηλής καθαρότητας. Αντίθετα η σκόνη του καθαρού μονοκλινούς ZrO_2 έδειξε πολύ μικρή αντιδραστικότητα με το τιτάνιο πράγμα που μας οδήγησε στο πρώτο συμπέρασμα ότι η σκόνη αυτή είναι η καταλληλότερη για να χρησιμοποιηθεί ως επικάλυψη κατά την χύτευση του τιτανίου και να το προστατεύσει από τη μόλυνσή του από το καλούπι.

Στη συνέχεια ακολούθησε χύτευση τιτανίου σε καλούπια επικαλυμένα με οξείδιο του μαγνησίου, με οξείδιο του τιτανίου και με Al_2O_3 υψηλής καθαρότητας αντίστοιχα, και εξέταση των χυτών αυτών δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης προέκυψε επιβεβαίωση των

παραπάνω αποτελεσμάτων καθώς η προστασία στις περιπτώσεις αυτές ήταν μη ικανοποιητική γιατί το χυτό τιτάνιο αντιδρούσε με την επικάλυψη χωρίς να προσφέρει την απαιτούμενη προστασία.

Με δεδομένο, από τα παραπάνω συμπεράσματα, ότι η σκόνη ZrO_2 προσφέρει την καλύτερη επικάλυψη ακολούθησε χύτευση τιτανίου σε επικαλυπτόμενα καλούπια από μονοκλινές ZrO_2 (TZO), τετηγμένο μονοκλινές ZrO_2 , μερικώς σταθεροποιημένο ZrO_2 με 8% Y_2O_3 (TZ3YS), πλήρως σταθεροποιημένο ZrO_2 με 8% κατά mole Y_2O_3 (TZ8YS) και πλήρως σταθεροποιημένο ZrO_2 με 8% κατά mole Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού (TZ8YSD) αντίστοιχα, και εξέταση των χυτών αυτών δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης προέκυψε το συμπέρασμα ότι η σκόνη που προσφέρει την καλύτερη προστασία στο χυτό τιτάνιο, αποτρέποντας τη μόλυνσή του από τα συστατικά του πυροχώματος (καλούπι), και έτσι δημιουργώντας μια πολύ καλή επιφάνεια η οποία είναι λεία στην περιοχή επαφής του χυτού τιτανίου με το στρώμα της επικάλυψης είναι η πλήρως σταθεροποιημένη με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού.

Στη συνέχεια διαπιστώθηκε ότι το ιξώδες των αιωρημάτων που παρασκευάζονται από την συγκεκριμένη κεραμική σκόνη επηρεάζει σημαντικά την αποτελεσματικότητά της στη χρήση της ως επικάλυψη. Αυτό γίνεται αντιληπτό καθώς με αύξηση του ιξώδους αυξάνεται και το πάχος της επικάλυψης. Από συσχετισμούς που έγιναν μεταξύ του πάχους της επικάλυψης και του ιξώδους των αιωρημάτων βγήκε το συμπέρασμα ότι το βέλτιστο πάχος είναι περίπου 150μm το οποίο αντιστοιχεί σε ιξώδες 200cp. Τέλος για τιμή του ιξώδους 200cp το ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης υπολογίστηκε 70% κατά βάρος.

Τέλος κατά την παρασκευή του αιωρήματος της κεραμικής σκόνης, μέσα στο οποίο εμβαπτίζεται το κέρινο δείγμα το οποίο στη συνέχεια επενδύεται με το πυρόχωμα για να ακολουθήσει χύτευση με τη μέθοδο του χαμένου κερίου, διαπιστώθηκε ότι ως οργανική φάση θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί οργανικός διαλύτης και συγκεκριμένα ισοπροπυλική αλκοόλη. Το συμπέρασμα αυτό είναι αποτέλεσμα της υδροφοβίας που παρουσιάζει το κέρινο δείγμα, το οποίο κατά την χρησιμοποίησή νερού ως υγρή φάση δεν συγκρατούσε

την επικάλυψη στην επιφάνειά του. Η ισοπροπυλική αλκοόλη επιλέχθηκε λόγω της μικρότερης εξάτμισης που παρουσιάζει συγκριτικά με άλλους οργανικούς διαλύτες.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. T. Okabe, C. Ohkubo, I. Watanabe, O. Okumo and Y. Takada, **The present status of Dental Titanium Casting**, JOM, Volume 50, Issue 9, (September 1998) 24-29.
2. Larry L. Hench, **Biomaterials: a forecast for the future**, Biomaterials, Volume 19, Issue 16, (August 1998), Pages 1419-1423.
3. M. Niimi, **Recent developments in Japanese Titanium Research and Development**, JOM Volume 48, Issue 7, (July 1996) 55-57.
4. Zhuo Cai, Hiroshi Nakajima, Margaret Woldu, Anders Berglund, Maud Bergman, Toru Okabe, **In vitro corrosion resistance of titanium made using different fabrication methods** Biomaterials 20 (1999) 183-190.
5. Y. Vidovic, H.P.Chung and T. Mori, **Enhancement of a Titanium Denture Frame Model: Temperature and Spruing Factors**, Dent. Mat. Journal 14 (2) (1995) 256-262.
6. H. Kikuchi et al, **Hardness of Titanium Castings for Crown Restorations**, Nihon University Dental Journal Volume 72 (1998) 242.
7. M. Wu, M. Augthun, J. Schadlich-Stubenrauch, P.R. Sahm, H. Spiekermann, **Application of rapid prototyping and numerical simulation in titanium dental castings**, 5th International Workshop on Computer Assisted Surgery and Rapid Prototyping in Medicine, October 1999, Erlangen, Germany.
8. A.M. Ferenczi, B. Demri, M. Moritz, D. Muster, **Casted titanium for dental applications: an XPS and SEM study**, Biomaterials 19 (1998) 1513-1515.
9. K. Suzuki, **The high quality precision casting of titanium alloys**, JOM Volume 50, Issue 9, (September 1998) 20-23.
10. Y. Shiina et al, **Studies on Titanium Casting behaviour. Part 1. Effects of mold temperature and pattern thickness on castability**, Nihon University Dental Journal Volume 72 (1998) 242.
11. M. Onuchi, **A study on the Development of an Investment for Titanium**, Nihon University Dental Journal Volume 72 (1998) 617.

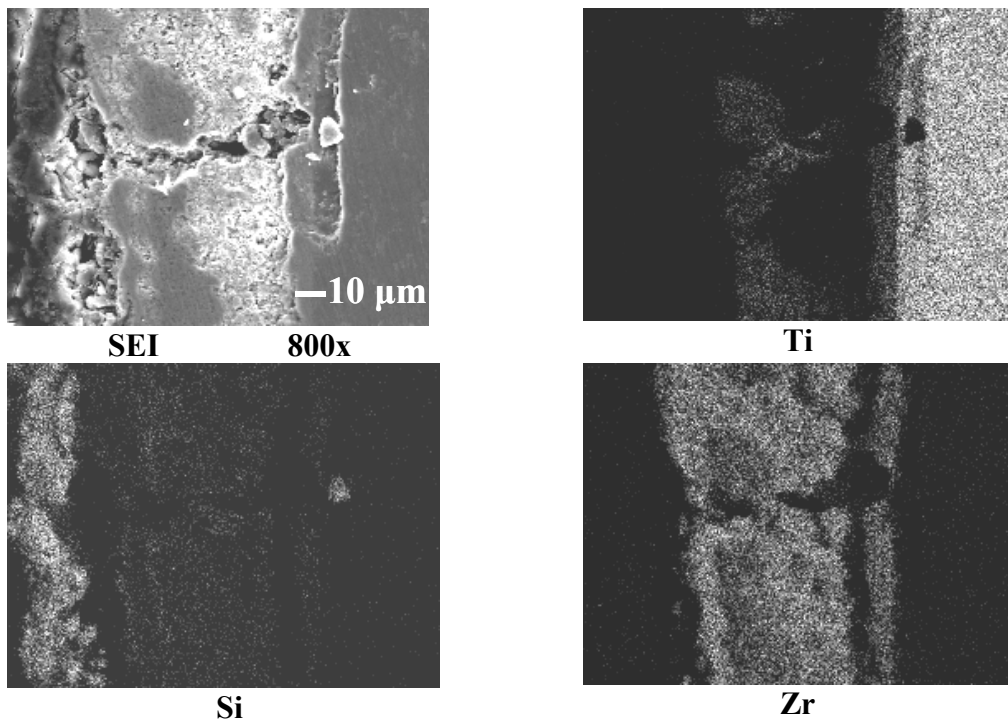
12. K. Wakasa, M. Yamaki, **Dental magnesia based investments for cast titanium crown: setting and fitness**, Materials Science: Materials in Medicine, Volume 6, Issue 8, (August 1995), 479-482.
13. K. Suzuki, K. Nishikawa, S. Watakabe, **Stability of yttria for titanium alloy precision casting mold**, Materials Transactions, JIM, Volume 38, Issue 1, (January 1997), 54-62.
14. C. Ohkubo, I. Watanabe, J. P. Ford, H. Nakajima, T. Hosoi and T. Okabe, **The machinability of cast titanium and Ti-6Al-4V**, Biomaterials, Volume 21, Issue 4, (February 2000), 421-428.
15. Roland Strietzel, Andreas Hosch, Horst Kalbßeisch, Dieter Buch, **In vitro corrosion of titanium**, Biomaterials 19 (1998) 1495-1499.
16. M. A. Khan, R. L. Williams and D. F. Williams, **Conjoint corrosion and wear in titanium alloys**, Biomaterials, Volume 20, Issue 8, (April 1999), 765-772.
17. M. A. Khan, R. L. Williams and D. F. Williams, **The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions**, Biomaterials, Volume 20, Issue 7, (April 1999), 631-637.
18. Yoshimitsu Okazaki, Sethumadhvan Rao, Yoshimasa Ito and Tetsuya Tateishi, **Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V**, Biomaterials, Volume 19, Issue 13, (June 1998), 1197-1215.
19. O. Yoshimitsu, K. Kenji, I. Yoshimasa, T. Tateishi, **Corrosion resistance and mechanical properties of new titanium alloys for centrifugally cast dental implants**, Materials Transactions, JIM, Volume 38, Issue 2, (February 1997), 163-170.
20. M. Syverud and H. Hero, **Mold filling of Ti castings using investments with different gas permeabilities**, *Dent. Mater.* 11 (1995) 14-18.
21. K. Yoshida, K. Kamada, K. Sato, R. Hatada, K. Baba, M. Atsuta, **Thin sol-gel-derived silica coatings on dental pure titanium casting**, Journal of Biomedical Materials Research, Volume 48, Issue 6, (1999), 778-785.
22. T. Papadopoulos, S. Zinelis and M. Vardavoulis, **A Metallurgical Study of the Contamination Zone at the Surface of Dental Ti Castings, due to the Phosphate-**

- bonded Investment Material: the Protection Efficacy of a Ceramic Coating**, Journal of Materials Science 34 (1999) 3639-3646.
23. M. Wu, P.R. Sahm, M. Augthun, H. Spiekermann, J. Schadlich-Stubenrauch, **Numerical study of porosity in titanium dental castings**, J. of Materials Science: Materials in Medicine, Volume 10, Issue 9 (1999) 519-525.
 24. M. Wu, M. Augthun, I. Wagner, J. Schadlich-Stubenrauch, P.R. Sahm, H. Spiekermann, **Numerical simulation of porosity-free titanium dental castings**, European J. of Oral Science, Volume 107, Issue 4 (1999) 307-315.
 25. Menghuai Wu, Jurgen Schadlich-Stubenrauch, Michael Augthun, Peter R. Sahm, Hubertus Spiekermann, **Computer aided prediction and control of shrinkage porosity in titanium dental castings**, Dent Mater 14:321–328, September, 1998.
 26. Γ.Ι. Παρίκου, **Χυτεύσεις μετάλλων**, Εκδόσεις ΙΩΝ, Δεύτερη έκδοση, Αθήνα (1976).
 27. Δ. Δημητρόπουλος, **«Εργαστηριακές μέθοδοι χύτευσης οδοντοτεχνικών κραμάτων»**, Πτυχιακή εργασία, ΤΕΙ Αθήνας (1999).
 28. Δ. Πατσαβούδης, **Οδοντοτεχνικά υλικά Ι (μη μεταλλικά υλικά)**, ΤΕΙ Αθήνας, Αθήνα (1980).
 29. Α. Αδάμ, **Οδοντιατρικά υλικά**, Απ. Α. ΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΣ, Αθήνα (1988).
 30. Δ. Πατσαβούδης, **Οδοντοτεχνικά υλικά ΙΙ (μεταλλικά υλικά)**, ΤΕΙ Αθήνας, Αθήνα (1989).
 31. Ν.Α. Αντωνόπουλος, **Σύγχρονη Ακίνητη Προσθετική**, Αθήνα (1990).
 32. C.A. Dostal, Woods M.S., Ronke A.W., Henry S.D., Daquila J.L., Ed., **Adhesives and Sealants**, Engineered Materials Handbook, Vol 3, ASM International (1990).
 33. Α. Τσετσέκου, **Κεραμικά**, Σημειώσεις Μαθήματος 8^{ου} εξαμήνου στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2002).
 34. M.M. Gauthier (Editor), **Engineered materials handbook**, The materials information society, volume 4 (1994).
 35. Γ. Κωστάκης, **Εισαγωγή στην Αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών**, Σημειώσεις του μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά (1994).
 36. Α. Τσετσέκου, **Επιστήμη των Υλικών**, Σημειώσεις Μαθήματος στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2001).

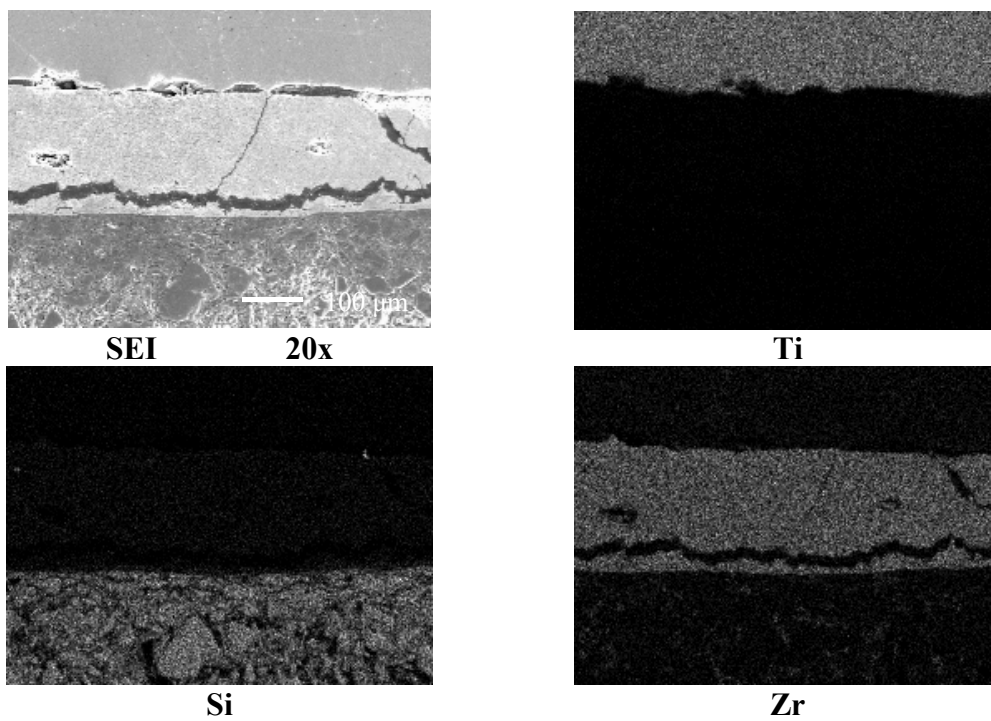
37. R.C. Garvie, **Zirconium Dioxide and Some of Its Binary Systems**, High Temperature Oxides Part II, A.M. Alper, Academic Press (1970), p117.
38. R.C. Garvie, R.H. Hannink, and R.T. Pascoe, **Nature**, Vol 258 (1975), p 703.
39. A.G. Evans and R.M. Cannon, **Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformations**, Acta Metall., Vol 34 (No. 5) (1986), p 761-800.
40. A.G. Evans, **Toughening Mechanisms in Zirconia Alloys**, Science and Technology of Zirconia - II, Vol 12, Advances in Ceramics, N. Claussen, M. Rühle, and A.H. Heuer, Ed., American Ceramic Society (1983), p 193-212.
41. A.G. Evans, **Fracture in Ceramic Materials**, Noyes Publications (1984).
42. N. Claussen and M. Rühle, **Design of Transformation Toughened Ceramics**, Science and Technology of Zirconia, Vol 3, Advances in Ceramics, A.H. Heuer and L.W. Hobbs, Ed., American Ceramic Society (1981), p 137.
43. N. Claussen, **Microstructural Design of Zirconia Toughened Ceramics (ZTC)**, Science and Technology of Zirconia – II, Vol 12, Advances in Ceramics, N. Claussen, M. Rühle, and A.H. Heuer, Ed., American Ceramic Society (1983), p 325-351.
44. N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., Vol 59 (1976), p 49.
45. A.G. Evans and A.H. Heuer, **Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack Tip Stress Fields**, J. Am. Ceram. Soc., Vol 63 (No. 5-6) (1981), p 241-248.
46. R.M. McMeeking and A.G. Evans, **Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials**, J. Am. Ceram. Soc., Vol 65 (No. 5) (1982), p 242.
47. J.S. Reed and A.M. Lejus, **Effect of Grinding and Polishing on Near Surface Phase Transformations in Zirconia**, Mater. Res. Bull., Vol 12 (1977), p 949-954.
48. F.F. Lange and A.G. Evans, **Erosive Damage Depth in Ceramics: A Study on Metastable Tetragonal Zirconia**, J. Am. Ceram. Soc., Vol 62 (No. 1-2) (1979), p 62-65.
49. D.J. Green, F.F. Lange, and M.R. James, **Residual Surface Stresses in Al₂O₃-ZrO₂ Composites**, Science and Technology of Zirconia – II, Vol 12, Advances in Ceramics, N. Claussen, M. Rühle, and A.H. Heuer, Ed., American Ceramic Society (1983), p 240-250.

50. F.F. Lange, J. Mater. Sci., Vol 17 (No. 1-4) (1982), p 225-255.
51. Γ. Κωστάκης, Σημειώσεις του μαθήματος «Γενική Ορυκτολογία», Χανιά, 1988.
52. Α.Γ. Κουτρούλης και Α.Σ. Μιχαλάκης, **«Σχεδιασμός, μελέτη, κατασκευή συστήματος ροής για τη μεταφορά θραυσμάτων με ρευστά γεώτρησης σε οριζόντιο και κεκλιμένο δακτύλιο. Επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην ικανότητα μεταφοράς και πρώτα αποτελέσματα»**, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά (2002).
53. Ι.Μ. Φωτίου, **Επίδραση των χαρακτηριστικών των κόνεων στις ιδιότητες των κεραμικών αλουμίνας και τιτανίας**, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Τομέας Τεχνολογίας Υλικών και Υάλου, Χανιά (2002).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



Σχήμα Π.1: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δειγμάτων χυτού τιτανίου με επικάλυψη από μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία (με 3% Y_2O_3).



Σχήμα Π.2: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δειγμάτων χυτού τιτανίου με επικάλυψη από πλήρως σταθεροποιημένη ζirkονία (με 8% Y_2O_3).

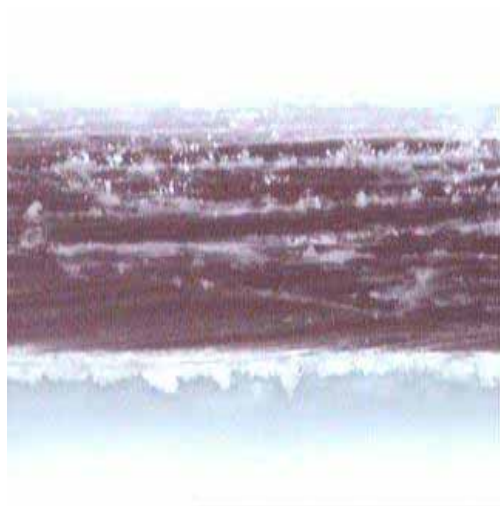


25x



100x

(α)



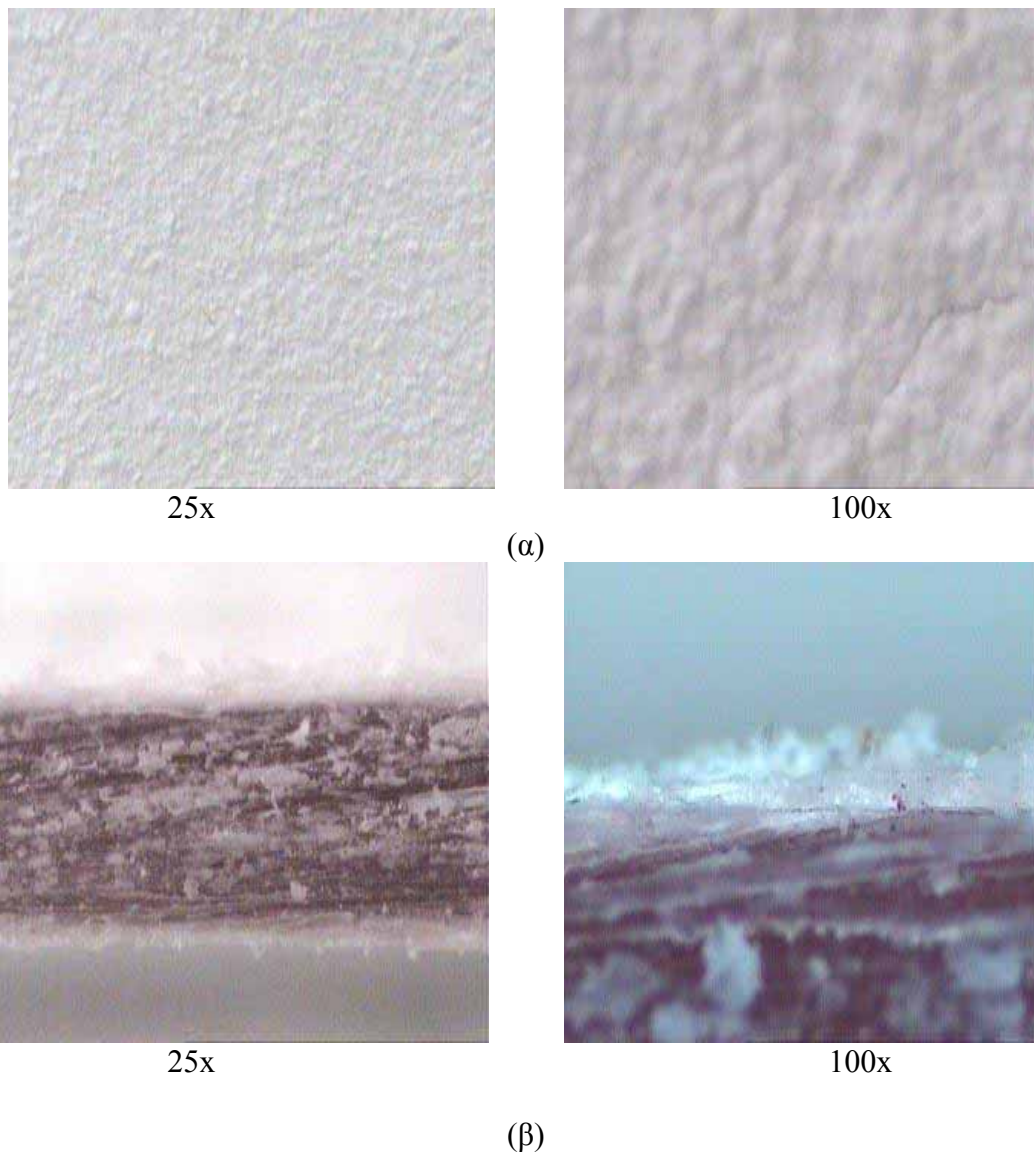
25x



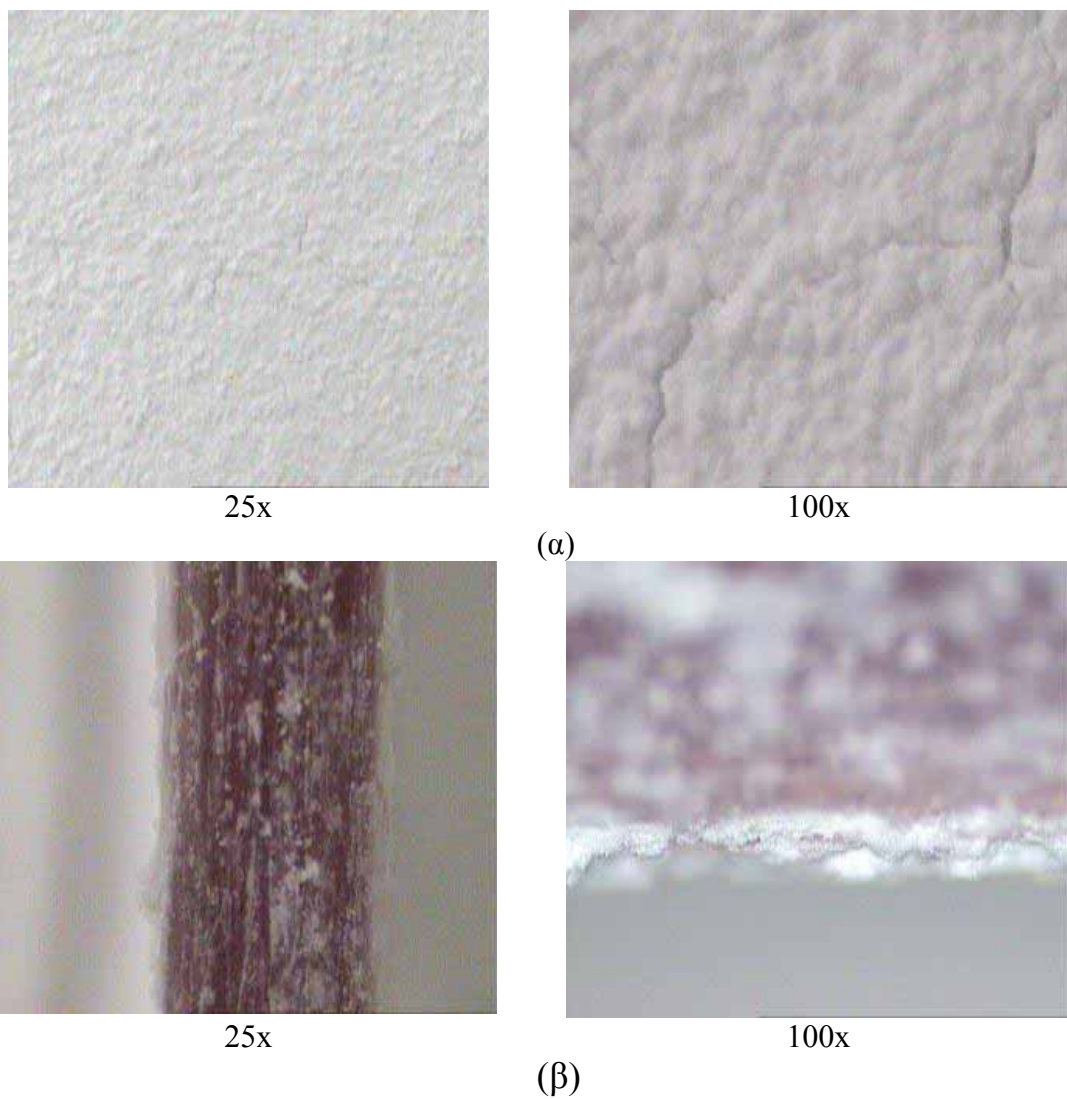
100x

(β)

Σχήμα Π.3: Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο για κέρνιο δείγμα με επικάλυψη, από σκόνη ζirkονίας πλήρως σταθεροποιημένης με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού, και έχει ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 65%. (α) επιφάνεια επικάλυψης (β) όψη κάθετα στην επιφάνεια επικάλυψης



Σχήμα Π.4: Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο για κέρινο δείγμα με επικάλυψη, από σκόνη ζirkονίας πλήρως σταθεροποιημένης με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού, και έχει ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 70%. (α) επιφάνεια επικάλυψης (β) όψη κάθετα στην επιφάνεια επικάλυψης



Σχήμα Π.5: Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο για κέρινο δείγμα με επικάλυψη, από σκόνη ζirkονίας πλήρως σταθεροποιημένης με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού, και έχει ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 80%. (α) επιφάνεια επικάλυψης (β) όψη κάθετα στην επιφάνεια επικάλυψης



25x

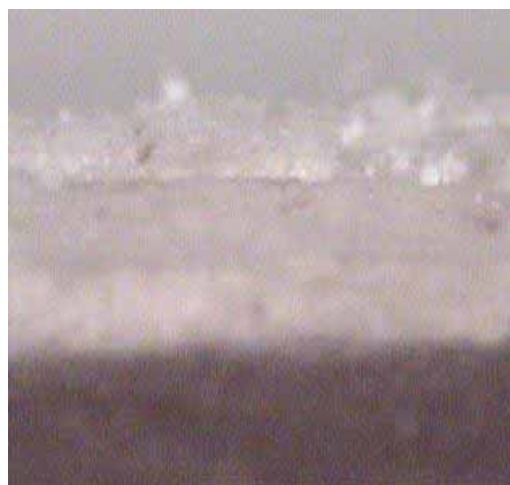


100x

(α)



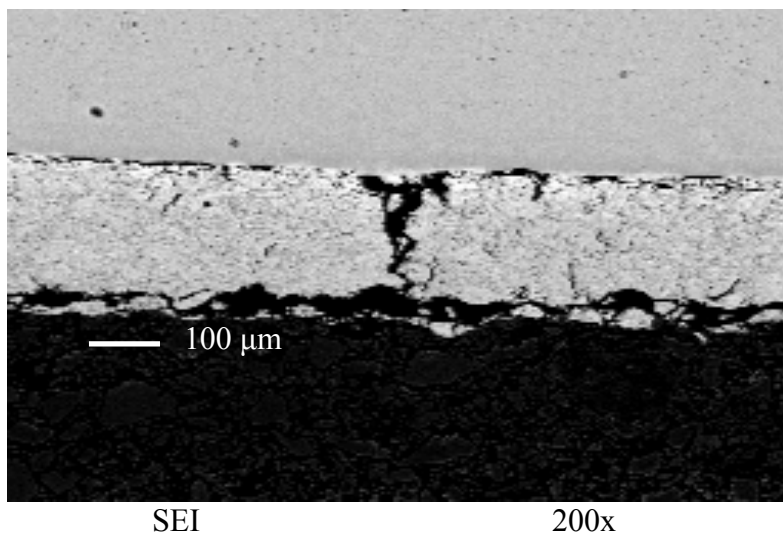
25x



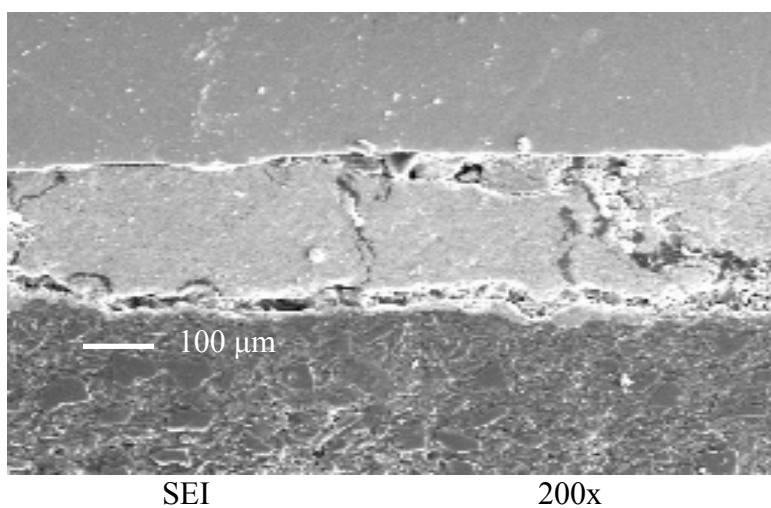
100x

(β)

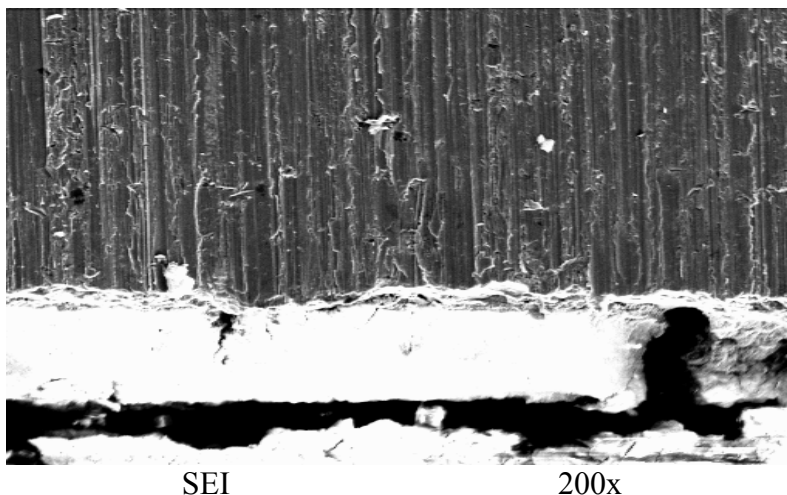
Σχήμα Π.6: Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο για κέρινο δείγμα με επικάλυψη, από σκόνη ζirkονίας πλήρως σταθεροποιημένης με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού, και έχει ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 85%. (α) επιφάνεια επικάλυψης (β) όψη κάθετα στην επιφάνεια επικάλυψης



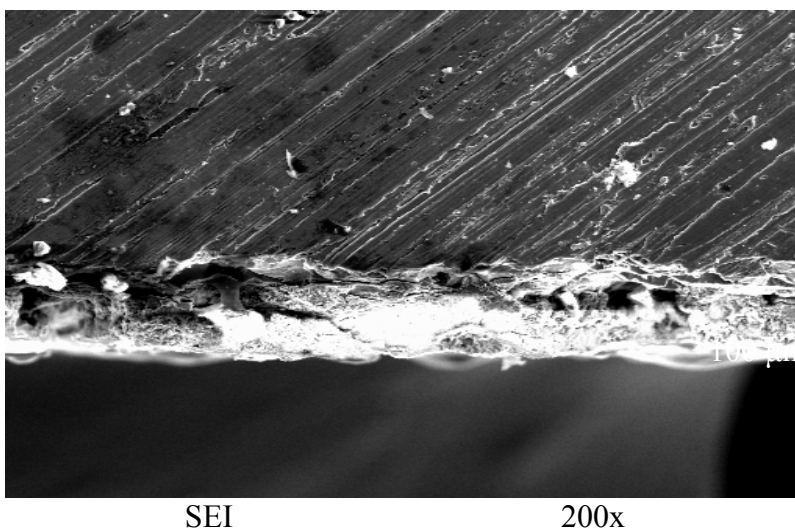
Σχήμα Π.7: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δειγμάτων χυτού τιτανίου με επικάλυψη από σκόνη ζirkονίας πλήρως σταθεροποιημένης με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού και έχει ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 65%



Σχήμα Π.8: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δειγμάτων χυτού τιτανίου με επικάλυψη από σκόνη ζirkονίας πλήρως σταθεροποιημένης με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού και έχει ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 70%



Σχήμα Π.9: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δειγμάτων χυτού τιτανίου με επικάλυψη από σκόνη ζirkονίας πλήρως σταθεροποιημένης με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού και έχει ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 80%



Σχήμα Π.10: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δειγμάτων χυτού τιτανίου με επικάλυψη από σκόνη ζirkονίας πλήρως σταθεροποιημένης με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού και έχει ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 85%



SEI

200x

Σχήμα Π.11: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δειγμάτων χυτού τιτανίου με επικάλυψη από σκόνη ζirkονίας πλήρως σταθεροποιημένης με Y_2O_3 που έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού και έχει ποσοστό ισοπροπυλικής αλκοόλης 90%

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΧΥΤΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ.....	3
2.1. Εφαρμογές χυτών παρασκευασμάτων τιτανίου στην επιστήμη της ιατρικής.....	3
2.2. Εφαρμογές εμφυτευμάτων τιτανίου για οδοντικές προσθήκες – Πλεονεκτήματα	4
2.3. Χύτευση τιτανίου μέσα σε καλούπι από συμβατικό πυρίμαχο υλικό- Προβλήματα που παρουσιάζονται	6
3. ΧΥΤΕΥΣΗ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ «ΧΑΜΕΝΟΥ ΚΕΡΙΟΥ» (LOST WAX METHOD)	8
3.1. Αρχή μεθόδου χύτευσης με «χαμένο κερί»	8
4. ΚΕΡΙΑ.....	10
5. ΠΥΡΟΧΩΜΑΤΑ.....	12
5.1. Γενικά – Ιδιότητες πυροχώματος.....	12
5.2. Σύθεση και κατηγορίες των πυροχωμάτων	13
5.2.1. Πυροχώματα πυριτικού τύπου	14
5.2.2. Πυροχώματα φωσφορικού τύπου	14
6. ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΚΟΝΕΙΣ.....	17
6.1. Αλουμίνα.....	17
6.1.1. Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες της Αλουμίνας.....	19
6.1.2. Τύποι επικαλύψεων αλουμίνας.....	20
6.2. Οξείδιο του μαγνησίου	21
6.3. Τιτανία	22
6.4. Ζirkονία	24

6.4.1. Ενίσχυση με μετασχηματισμό κεραμικής ζirkονίας	29
6.4.2. Επιφανειακά στρώματα με επιβολή θλιπτικών τάσεων	35
6.4.3. Παρασκευή κεραμικών με ενίσχυση	37
6.4.3.1. Μίγματα κεραμικών οξειδίων	38
6.4.3.2. Μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία	38
6.4.3.3. Μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία με Y_2O_3 (Y-PSZ)	39

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΓΕΝΙΚΑ	40
2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	42
2.1. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων	42
2.2. Προετοιμασία δειγμάτων	44
2.2.1. Παρασκευή αιωρημάτων	44
2.2.2. Παρασκευή μείγματος πυροχώματος-Δημιουργία καλουπιού	45
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	49
3.1. Προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων	49
3.2. Μέτρηση του ιξώδους	51
3.3. Έλεγχος ατελειών των επικαλύψεων	53

III. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΥΡΟΧΩΜΑΤΟΣ	58
2. ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΕΡΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΣΚΟΝΗΣ	
ΓΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ	61
2.1. Μελέτη αντιδραστικότητας κεραμικών κόνεων με το τιτάνιο	61

2.2. Παρατήρηση δειγμάτων χυτών τιτανίου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	66
--	----

3. ΜΕΛΕΤΗ ΣΚΟΝΗΣ ZrO_2 ΠΛΗΡΩΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΜΕ Y_2O_3 ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΥΠΟΣΤΕΙ ΞΗΡΑΝΣΗ ΔΙΑ ΨΕΚΑΣΜΟΥ	75
3.1. Παρατήρηση των επικαλυπτόμενων δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο	75
3.2. Παρατήρηση δειγμάτων χυτών τιτανίου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	79
3.3. Μέτρηση ιξώδους αιωρημάτων ZrO_2	81

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	84
---------------------------	-----------

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	87
---------------------------	-----------

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	92
------------------------	-----------