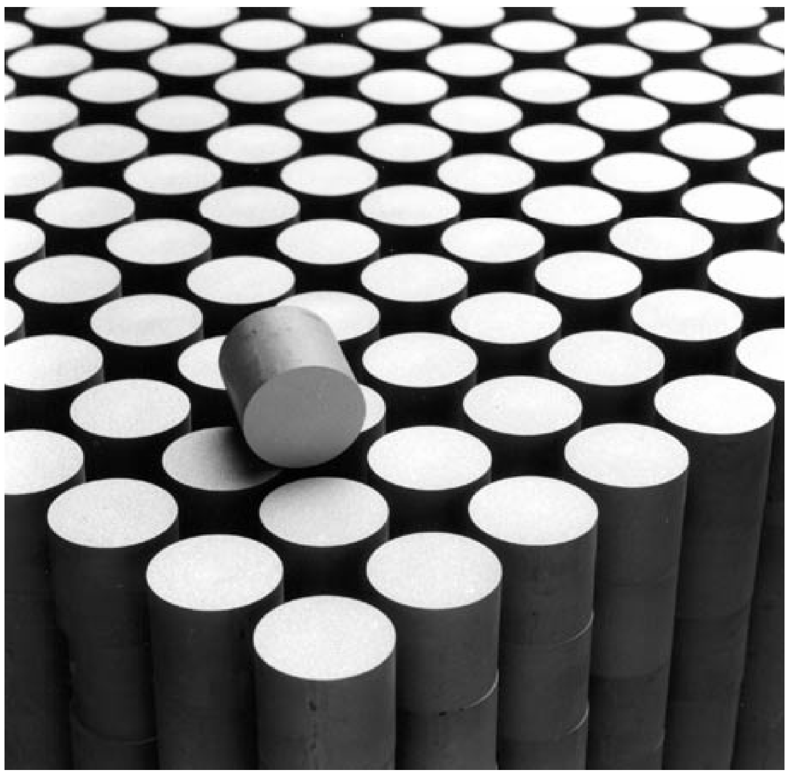
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΥΑΛΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΠΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (ZnO).



ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΑΘΗΝΑ ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ (επίκ. καθηγήτρια)

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΩΣΤΑΚΗΣ (καθηγητής)
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΑΛΕΒΙΖΟΣ (λέκτορας)

ΡΟΥΣΣΗ ΕΛΕΝΗ

ΧΑΝΙΑ 2004

‘‘Πάντα ανοιχτά, πάντα άγρυπνα
τα μάτια της ψυχής μου ’’
Δ. Σολωμός

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Καταρχήν, ευχαριστώ την καθηγήτριά μου κ. Αθηνά Τσετσέκου, Δρ Χημικό Μηχανικό, Επίκουρο καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας καθώς επίσης και για την συνεχή συνεργασία και βοήθεια της κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, τόσο κατά της εκπόνησης των πειραμάτων όσο και κατά την συγγραφή της συγκεκριμένης εργασίας.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον καθηγητή κ. Γεώργιο Κωστάκη και τον λέκτορα κ. Γεώργιο Αλεβίζο, για την ευγενική παραχώρηση των εργαστηρίων τους, καθώς και την διάθεσή τους να μελετήσουν και να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία. Ταυτόχρονα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ζαχαρία Αγιουτάντη για την ευγενική παραχώρηση του εργαστηρίου της 'Μηχανικής πετρωμάτων' και τους κυρίους Τριάντη Δήμο και Σταύρακα Ηλία για την ευγενική παραχώρηση του εργαστηρίου της 'Μελέτης ηλεκτρικών ιδιοτήτων υλικών' του ΤΕΙ Αθήνας.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κύριο Σπύρο Σιμωνέτη για την άψογη συνεργασία μας κατά την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων. Επίσης τις κυρίες Άννα Κρητικάκη, Χριστίνα Τσαμαντάκη, Όλγα Παντελάκη, καθώς και τον κύριο Σπύρο Κλεφτάκη, για την βοήθειά τους κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τους φίλους μου και τον Ηλία για την ουσιαστική βοήθεια και συμπαράστασή τους καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η κοινωνία, σήμερα, εξαρτάται άμεσα από την ηλεκτρική ενέργεια και αυτή η εξάρτηση τείνει να αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου. Κατά συνέπεια η ανάγκη ενός ισχυρού και αξιόπιστου συστήματος διανομής ηλεκτρικής ενέργειας, αυξάνεται επίσης. Κάθε μέρος του συστήματος μετάδοσης πρέπει να λειτουργεί κατάλληλα προκειμένου να διαμορφωθεί μια συνεχής αλυσίδα διανομής ρεύματος από τη μονάδα παραγωγής στον καταναλωτή. Ένα σημαντικό πρόβλημα για όλους τους τύπους ηλεκτρικών εξοπλισμών είναι η μεταβατική ισχύς του ρεύματος. Η μεταβατική ισχύς του ρεύματος μπορεί να προκληθεί για παράδειγμα λόγω αστραπών ή λόγω εναλλαγής της έντασης και είναι ικανή να προκαλέσει σοβαρότατες καταστροφές στον ηλεκτρολογικό εξοπλισμό .

Η ποιότητα της ηλεκτρικής ενέργειας είναι ένα επίκαιρο θέμα για το οποίο η επιστημονική κοινότητα επιδεικνύει έντονο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Σε διάφορους ηλεκτρικούς εξοπλισμούς όπως για παράδειγμα στη βιομηχανική μονάδα παραγωγής χάλυβα οι υπολογιστές, προκαλούν θόρυβο στο πλέγμα της ηλεκτρικής ισχύος. Ο θόρυβος αυτός είναι υπεύθυνος για την πρόκληση παροδικής ισχύος ρεύματος, γεγονός που οδηγεί σε καταστροφές ή ακόμη και σε φτωχότερη παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Οι γραμμές μετάδοσης ηλεκτρικής ενέργειας έχουν, λόγω του μήκους τους, μια υψηλή πιθανότητα άμεσης διακοπής λόγω αστραπής .Επομένως η μεταβατική ηλεκτρική ισχύς μπορεί να κατευθυνθεί σε πολύ μεγάλες αποστάσεις με αποτέλεσμα να προκαλούνται ζημιές στους διάφορους τύπους εξαρτημάτων. Τυχόν καταστροφές στους μετασχηματιστές και στον ηλεκτρονόμο θα προκαλέσουν πρόβλημα στην αλυσίδα διανομής και μακροπρόθεσμα θα τροφοδοτηθούν οι διακοπές λειτουργίας. Η προστασία των συστημάτων ηλεκτρικής ενέργειας είναι μια ιδιαίτερα εξειδικευμένη τεχνική. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι προστασίας, που διαφέρουν στην αποδοτικότητα, στην αξιοπιστία και την τιμή. Ο πιο κοινός και φτηνότερος τύπος προστασίας είναι ο καταστολέας εξάρσεων (surge suppressor) όπου τα varistors οξειδίων ψευδάργυρου (ZnO) έχουν κύριο ρόλο. Η *λέξη Varistor* προέρχεται από μια συντόμευση των λέξεων variable(*μεταβλητή)* και *resistor (αντιστάτης),* η οποία επισημαίνει τη φυσική συμπεριφορά του ως αντίσταση η οποία μεταβάλλεται βάσει της εφαρμοζόμενης τάσης. Τα varistors ZnO χρησιμοποιούνται ως απορροφητές κύματος ή καλύπτρες κύματος σε ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά συστήματα προστατεύοντας τα από μεταβατικά φαινόμενα. Άλλες συσκευές με παρόμοιες ιδιότητες είναι οι δίοδοι avalance, οι δίοδοι zener, οι καλύπτρες σωλήνων αερίου και τα σειριακά πηνία.

Η ανάπτυξη των varistors από ZnO είναι μια από τις μεγάλες επιτυχίες για την επιστήμη της κεραμικής τεχνολογίας. Αξιοσημείωτη, υπήρξε η ραγδαία ανάπτυξη του ZnO/Bi-συστήματος από το επίπεδο της αρχικής ιδέας σε ένα προϊόν που αντικατέστησε γρήγορα τους ανταγωνιστές του. Σήμερα η χρήση των varistors έχει εξαπλωθεί σε τέτοιο βαθμό ώστε να θεωρούνται αξιόλογα υλικά, με μεγάλο εύρος εφαρμογών που κυμαίνεται, για παράδειγμα, από τα συστήματα διανομής ηλεκτρικής ενέργειας ως και τους ημιαγωγούς ολοκληρωμένων ηλεκτρονικών συστημάτων.

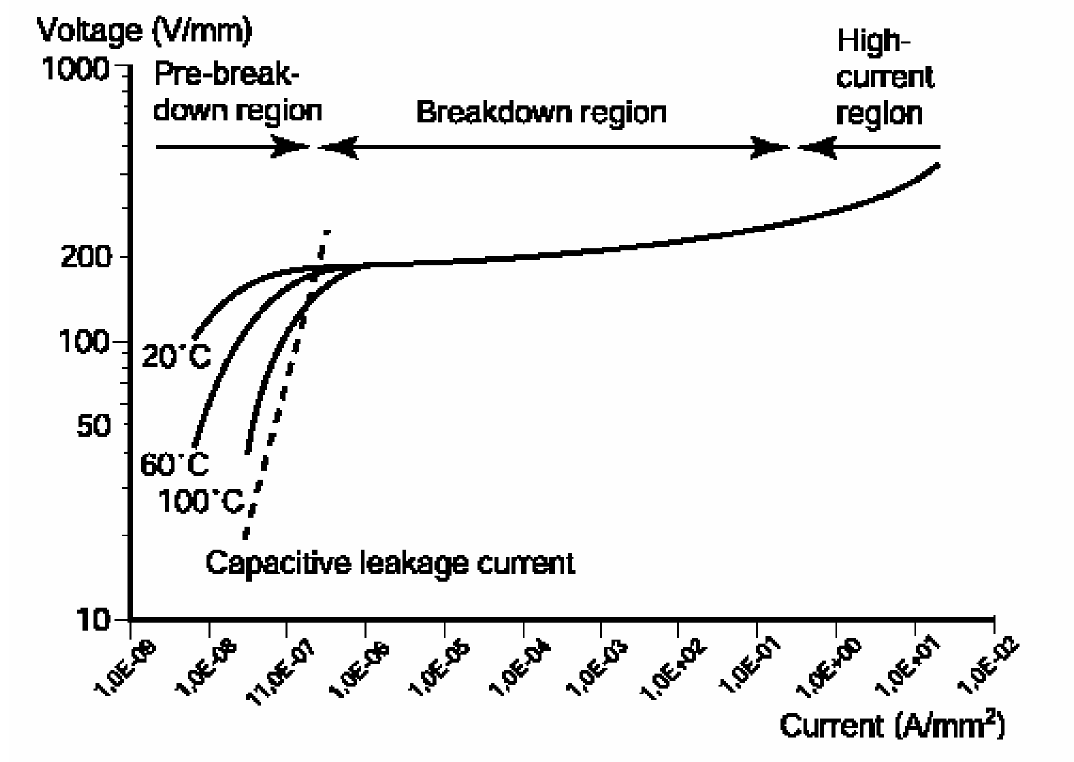
Αντικείμενο της διπλωματικής αυτής εργασίας αποτέλεσε η μελέτη της ανάπτυξης κεραμικών Varistors από οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) με προσθήκη (doping) 1% κατά βάρος οξείδιο του μαγγανίου MnO και προσθήκη (doping)1% κατά βάρος οξείδιο του αργιλίου Al_2O_3. Χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι μορφοποίησης, η εξώθηση και η μονοαξονική συμπίεση και παράλληλα έγινε λεπτομερής διερεύνηση της επίδρασης, τόσο της ορυκτολογικής σύστασης και των προσθετικών όσο και της θερμοκρασίας έψησης, πάνω στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής και της ηλεκτρικής συμπεριφοράς.

Τα κεραμικά varistors από ZnO θεωρούνται απλά υλικά , τα οποία με οικονομικώς αποδοτικό τρόπο μπορούν να προστατεύσουν τα ηλεκτρικά συστήματα, από τα μεταβατικά κύματα τάσης. Λόγω της κεραμικής φύσης τους, μπορούν να κατασκευαστούν σε ποικίλα μεγέθη και μορφές, και αυτό το χαρακτηριστικό γνώρισμα διευκολύνει σε υψηλό βαθμό την ευελιξία χρήσης τους .

2. ΤΟ ΥΛΙΚΟ VARISTOR ΑΠΟ ZnO.

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα πολυκρυσταλλικά ημιαγώγιμα κεραμικά υλικά τα οποία κατασκευάζονται από ZnO, θεωρούνται τεχνολογικά ιδιαίτερα σημαντικά υλικά λόγω των έντονων μη γραμμικών ηλεκτρικών χαρακτηριστικών τους . Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών τους είναι χρήσιμα στις συσκευές που δεν επιτρέπουν τη διέλευση υψηλών τάσεων ρεύματος, σε όλο των εύρος των τάσεων. Μια σχηματική εικόνα της ηλεκτρικής συμπεριφοράς αυτού του τύπου υλικών μπορεί να φανεί στο σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Χαρακτηριστική καμπύλη έντασης ηλεκτρικού πεδίου(J) –πυκνότητας ρεύματος(E). [2]

Στην J-E γραφική παράσταση, τρεις είναι οι ευδιάκριτες περιοχές: Πρώτον είναι η περιοχή προ-διακοπής, δεύτερον είναι η περιοχή διακοπής και τέλος είναι η περιοχή υψηλής τάσης. Κατά τη διάρκεια της κανονικής λειτουργίας το varistor λειτουργεί σε μια κατάσταση τάσης, που είναι χαρακτηριστικά το 70-80% της τιμής του προστατευτικού επιπέδου τάσης [1]. Σε αυτή την κατάσταση το varistor ενεργεί ως μονωτής ενώ μόνο μια μικρή διαρροή ρεύματος διαπερνά το varistor. Το προστατευτικό επίπεδο τάσης είναι γνωστό ως τάση μετατροπής ή τάση διακοπής. Όταν η τάση στη συσκευή φθάνει σε αυτό το επίπεδο η αντίσταση του varistor πέφτει απότομα και ένα ισχυρό ρεύμα αρχίζει να το διαπερνά. Η τάση λοιπόν στην ισχύ εξόδου διατηρείται πάντοτε μεταξύ των τιμών της τάσης εργασίας και του επιπέδου προστατευόμενης τάσης . Για τις πολύ υψηλές τιμές ρεύματος η αγωγιμότητα του varistor περιορίζεται λόγω της εσωτερικής αγωγιμότητας των κόκκων του ZnO, η οποία εξαναγκάζει το varistor σε μια γραμμική ηλεκτρική συμπεριφορά. Στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά αυτό είναι γνωστό ως άνοδος. Το σημείο στο οποίο ξεκινά η κατάσταση διακοπής ονομάζεται switch field(→) και μπορεί να παρατηρηθεί στο σχήμα 2.1.

Οι μη γραμμικές ιδιότητες έντασης ηλεκτρικού πεδίου –πυκνότητας ρεύματος ενός κεραμικού Varistor από ZnO περιγράφονται από την εμπειρική σχέση :

$$J = K E^{\alpha}$$

Όπου J είναι η πυκνότητα ρεύματος, E είναι το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, α ο συντελεστής μη γραμμικότητας και τέλος K είναι η σταθερά αναλογικότητας. Οι δύο σημαντικότεροι παράμετροι στο varistor ZnO είναι ο μη γραμμικός συντελεστής α και η ικανότητα ενεργειακής απορρόφησης. Άλλες σημαντικές ιδιότητες για την εκτίμηση ενός υλικού varistor, είναι η διαρροή του ρεύματος και η μακροπρόθεσμη σταθερότητα του.

Ο συντελεστής μη γραμμικότητας ***α*** ορίζεται ως:

$$I_1/I_2 = (V_1/V_2)^{\alpha} \qquad (2.1)$$

Όπου V είναι η τάση που εφαρμόζεται στο varistor και I η ένταση του ρεύματος που διαπερνά το varistor στην κατάσταση διακοπής. Όσο μεγαλύτερη είναι η αξία του ***α***, τόσο καλύτερη είναι και η συσκευή. Το πλεονέκτημα των υλικών varistor από ZnO έναντι των άλλων τύπων υλικών με την ίδια συμπεριφορά προκύπτει από το γεγονός ότι τα varistors από ZnO έχουν συντελεστή μη γραμμικότητας που αντιστοιχεί σε υψηλότερες τιμές. Οι τιμές που έχουν αναφερθεί για varistors του ZnO κυμαίνονται από 35 έως 100 [1].Συγκεκριμένα για τιμές πυκνότητας ρεύματος της τάξης του 10^{-5} A/mm^2 οι τιμές του ***α*** κυμαίνονται από 30 έως 50.

Όπως φαίνεται και στην χαρακτηριστική καμπύλη J-E, στις χαμηλές τιμές ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή προ-διακοπής, η ειδική αντίσταση του υλικού εξαρτάται από τη θερμοκρασία [2]. Στην περιοχή διακοπής όμως, η επίδραση της θερμοκρασίας είναι σχεδόν μηδαμινή.

Η αρχική λειτουργία των Varistors είναι, η απομάκρυνση των παροδικών κυμάτων καθώς και ο περιορισμός της τάσης του ρεύματος σε επίπεδα τιμών οι οποίες δεν είναι επιβλαβείς για τον προστατευόμενο εξοπλισμό. Μπορεί εντούτοις τα Varistors να υπόκειται στα διάφορα κύματα μετατροπής, τα οποία διαφέρουν ως προς τη μέγιστη μορφή και τη διάρκεια όπως παραδείγματος χάριν είναι τα κύματα αστραπής.

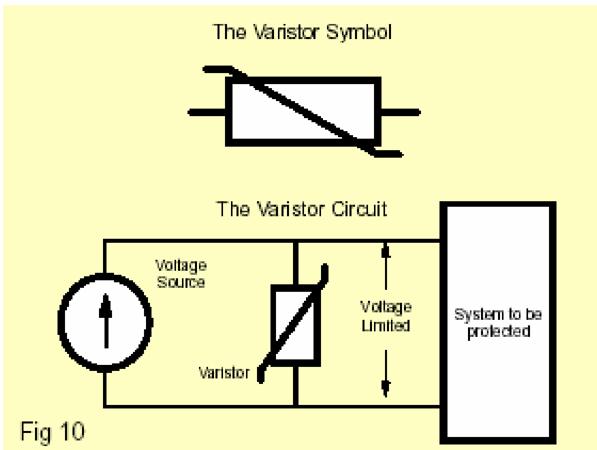
Τα Varistors πρέπει να είναι σε θέση να απορροφούν τα παροδικά κύματα των ποικίλων χρόνων διάρκειας χωρίς ταυτόχρονα να προκαλείται υπερβολική άνοδος στη varistor θερμοκρασία. Μια ενδεχόμενη άνοδος στη θερμοκρασία θα προκαλέσει αύξηση στο ρεύμα διαρροής και επομένως θα προωθήσει την ηλεκτρική υποβάθμιση. Η ικανότητα ενεργειακής απορρόφησης είναι ως εκ τούτου η δεύτερη πλέον σημαντική παράμετρος για τα varistors, και επιπλέον ένας άλλος τομέας όπου τα varistors ZnO προσπερνούν τους ανταγωνιστές τους .[1]

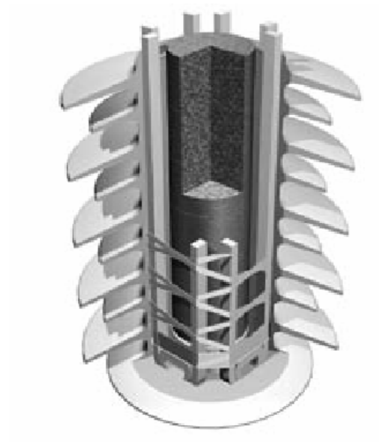
Η ανάπτυξη της τεχνικής of gap less varistor στη δεκαετία του '70 ήταν μια σημαντική βελτίωση και αύξησε το επίπεδο των varistors. Αυτή η καινοτομία εντούτοις απαιτεί το υλικό να λειτουργεί κάτω από σταθερή πίεση τάσης, η οποία αναγκάζει το ρεύμα διαρροής να διατρέξει το varistor. Ο έλεγχος του ρεύματος διαρροής είναι σημαντική υπόθεση, δεδομένου ότι έχει επιπτώσεις και στην απώλεια της δύναμης του varistor κατά τη διάρκεια της κατάστασης λειτουργίας αλλά και στην μακράς διαρκείας σταθερότητα του varistor. Για να δημιουργηθεί καλύτερο προστατευτικό επίπεδο πρέπει να βρίσκεται κοντά στην αρχή της μη γραμμικότητας. Έτσι θα προκληθεί ένα υψηλότερο ρεύμα διαρροής από μια χαμηλότερη τάση λειτουργίας, με αποτέλεσμα να προωθείται η ηλεκτρική υποβάθμιση. Κατά συνέπεια η τιμή της τάσης για την κατάσταση λειτουργίας είναι μια ανταλλαγή μεταξύ του προστατευτικού επιπέδου και της μακράς διάρκειας σταθερότητας.

2.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Η ευαισθησία πολλών κυκλωμάτων στερεάς κατάστασης στην αιφνίδια μεταβολή της τάσης ή στο απότομο τίναγμα της τάσης, κάνει την προστασία κύματος ένα σημαντικό και πάντα επίκαιρο ζήτημα. Τα κεραμικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους τομείς τόσο του εναλλασσόμενου όσο και του συνεχούς ρεύματος πέρα από ένα ευρύ φάσμα που ξεκινά από μερικά V και φτάνει τα δεκάδες KV για την τάση του ρεύματος και από μερικά μA σε δεκάδες KA για την ένταση του ρεύματος. Επιπρόσθετα έχουν την ικανότητα υψηλής ενεργειακής απορρόφησης που φτάνει μέχρι και χιλιάδες Joules. Η μεταβλητότητα τους αυτή, τα έχει καταστήσει ιδιαίτερα χρήσιμα στη βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος καθώς επίσης και στη βιομηχανία αγωγών.

Τα varistors υλικά από ZnO χρησιμοποιούνται σε μεγάλο εύρος στις συσκευές προστασίας κύματος (over-voltage). Το υλικό μπορεί να αντεπεξέλθει σε διάφορες τάσεις και καταστάσεις μεταβατικών φαινομένων. Ανάλογα με τον τομέα της χρήσης προωθούνται οι διαφορετικές ιδιότητες τους. Στο σχήμα 2.2 φαίνεται μια καλύπτρα κύματος από το μηχανισμό διανομής ηλεκτρικού ρεύματος της εταιρίας *ABB* που χρησιμοποιείται στην υψηλής τάσεως σειρά. Το Varistor συνδέεται παράλληλα με το προστατευμένο φορτίο. Στο σχήμα 2.3 φαίνεται ένας μετασχηματιστής ή ένας σταθμός ηλεκτρονόμων.





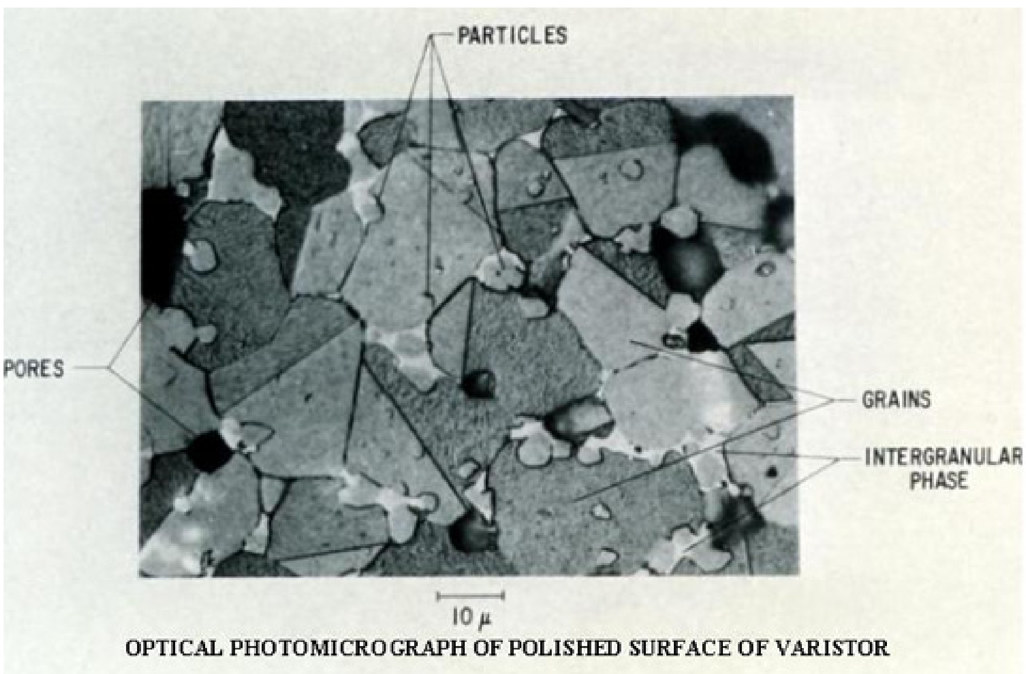
Σχήμα 2.2 Συμβολισμός μιας καλύπτρας κύματος.

Σχήμα 2.3. Άποψη ηλεκτρικού εξαρτήματος που εμπεριέχει υλικό Varistor.

2.3 ΥΛΙΚΑ

Αν και υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία στη στοιχειώδη σύνθεση των υλικών varistor ZnO, αυτά περιέχουν περίπου 90 mol.% ZnO και ένα ισορροπημένο μίγμα άλλων οξειδίων. Οι πιο κοινές πρόσθετες ουσίες είναι Bi_2O_3, Sb_2O_3, MnO και CoO. Διάφορες άλλες πρόσθετες ουσίες έχουν αναφερθεί και είναι το Mg, Ca, Sr, Ba, Sn, Pr, La, V, Nd, Sm, Cu, Ag, Si, Al, Ti, Zr [4-12].

Η συμπεριφορά των Varistor αποδίδεται στην μόνωση που παρουσιάζεται στην περιοχή των ορίων των κόκκων, όπου ένας αριθμός από ελεύθερα φορτία παγιδεύονται και προκαλούν τον πιθανό σχηματισμό εμποδίων. Η παρουσία πιθανών εμποδίων, παράγει στη συνέχεια τις κρίσιμες τάσεις για την διακοπή σε κάθε όριο κόκκων ενώ η συνολική τάση διακοπής της συσκευής γίνεται ανάλογη προς τον αριθμό τέτοιων ορίων κόκκων μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Αυτό το χαρακτηριστικό γνώρισμα της πολλαπλής επαφής των κόκκων των Varistors αποτελεί τον πυρήνα της ικανότητας απορρόφησης ενέργειας και επομένως οποιαδήποτε παροδική ενέργεια που απορροφάται, διανέμεται μεταξύ των πολλών επαφών των κόκκων του ZnO. Επομένως για να εξασφαλιστεί ένα καλό κεραμικό Varistor (υψηλή τάση διακοπής, απότομη αλλαγή στην ηλεκτρική συμπεριφορά από γραμμική σε μη γραμμική), είναι ουσιαστικό να υπάρχουν όρια κόκκων υψηλής απόδοσης με τα εξίσου σταθερά πιθανά εμπόδια σε όλο το δείγμα.



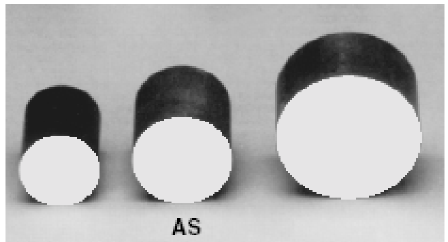
Σχήμα2.4: Άποψη της μικροδομής ενός υλικού Varistor.

Η εμφάνιση των κέντρων παγίδευσης που είναι αρμόδια για την Varistor συμπεριφορά, αν και δεν γίνεται εντελώς κατανοητή, έχει αποδειχτεί πως παρατηρείται μόνο με την προσθήκη μεγάλων ιόντων όπως είναι το βισμούθιο, το βάριο ή το πρασεοδήμιο, στη μήτρα του οξειδίου του Ψευδαργύρου. Η προσθήκη οξειδίου του κοβαλτίου και μαγγανίου απαιτείται για να ενισχυθεί η μη γραμμικότητα. Οι άλλες ουσίες που προστίθενται σε μικρά ποσά στη σκόνη του ZnO ουσίες αναπτύσσουν τη μη γραμμικότητα στη μήτρα του ZnO, με το να διανέμονται κατά προτίμηση στις περιοχές των κόκκων και των ορίων των κόκκων. Γεγονός που σημαίνει πως διαμορφώνονται καταστάσεις παγιδευμένων φορτίων αρμόδια για τον πιθανό σχηματισμό εμποδίων. Επομένως, ο ομοιόμορφος, πιθανός σχηματισμός των εμποδίων σε όλη τη μικροδομή απαιτεί την παραγωγή παρόμοιων κέντρων παγίδευσης στην περιοχή των εμποδίων, η οποία εξαρτάται από το σχέδιο της διανομής του υλικού πρόσμιξης σε κάθε σύνδεση των ορίων των κόκκων[44,45,46].

2.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ VARISTORS

2.4.1ΓΕΝΙΚΑ

Η διαδικασία της επεξεργασίας των varistors ZnO ακολουθεί ουσιαστικά τα ίδια βήματα με τις διαδικασίες για άλλες κεραμικές συσκευές. Η πρώτη ύλη είναι σκόνη διαφορετικών οξειδίων όπου τα συστατικά αναμιγνύονται, αλέθονται και στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία spray drying. Η υψηλή καθαρότητα και το λεπτό μέγεθος των κόκκων της σκόνης είναι επιθυμητά χαρακτηριστικά ώστε να πάρουμε ένα ομοιογενές προϊόν. Το μίγμα από τις σκόνες έπειτα συμπιέζεται σε ένα αποκαλούμενο πράσινο-σώμα. Στη συνέχεια πυροσσυσωματώνεται στις θερμοκρασίες μεταξύ 1000 ^{o}C και 1500 ^{o}C . Η πύρωση είναι το σημαντικότερο βήμα στη διαδικασία και έχει σοβαρές επιπτώσεις στις ηλεκτρικές ιδιότητες των varistors. Τα υλικά varistor από ZnO παρουσιάζουν περίπλοκη διαδικασία αντίδρασης κατά τη διάρκεια της πυροσσυσωμάτωσης[13] . Συνεπώς, ακόμη και η ίδια σύσταση των οξειδίων οδηγεί σε διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις και ηλεκτρικές ιδιότητες ανάλογα με τους διαφορετικούς όρους πυροσσυσωμάτωσης, την κατανομή θερμοκρασίας και την ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια τοποθετούνται στις κορυφαίες και κατώτατες επιφάνειες των δισκίων στρώματα ηλεκτροδίων, και τέλος προστίθεται ένα στρώμα μόνωσης στο εξωτερικό πλαίσιο. Στο τελευταίο βήμα, εξετάζονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες κάθε δισκίου [14-16].Το τελικό προϊόν μπορεί να φανεί στο σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.5: Το τελικό προϊόν varistor από ZnO.

2.4.2 ΓΕΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ

Οι κόκκοι του ZnO έχουν διάμετρο 10-20μm και αποτελούν το κύριο συστατικό στα συγκεκριμένα varistor υλικά από ZnO. Οι κόκκοι αυτοί διαφέρουν πολύ σε ότι αφορά τη γεωμετρία τους αλλά έχουν παρόμοια χημική σύνθεση. Το μέγεθος των κόκκων επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και το χρόνο της πυροσυσσωμάτωσης καθώς επίσης και από τις διαφορετικές πρόσθετες ουσίες. Συγκεκριμένα, η υψηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης και οι μεγαλύτεροι χρόνοι πυροσυσσωμάτωσης αυξάνουν το μέγεθος των κόκκων .[17,18,19]. Το Ti και το Be χρησιμοποιούνται για να ενισχύσουν την αύξηση των κόκκων ενώ το Sb και το Si χρησιμοποιούνται για την παρεμπόδιση της αύξησης των κόκκων . Τα μικρά ποσά των υλικών πρόσμιξης – πρώτιστα το Co και το Mn - βρίσκονται στους κόκκους του ZnO.

Οι κόκκοι του σπινέλιου ($Zn_7 Sb_2 O_{12}$) έχουν διάμετρο 2-4μm και ενεργούν, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης , ως ελεγκτές της αύξησης των κόκκων. Οι κόκκοι του σπινέλιου εμφανίζονται ως μονάδες ή σε συμπλέγματα που περιβάλλονται από τις πλούσιες σε Bi φάσεις αλλά και από τους εσωτερικούς κόκκους του ZnO. Οι κόκκοι του σπινέλιου διαμορφώνονται κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων της πυροσυσσωμάτωσης από την αντίδραση του ZnO με το ($Zn_2 Bi_3 Sb_3 O_{14}$) σύμφωνα με την εξίσωση (2.2) [13].

$$2\,Zn_2Bi_3Sb_3O_{14} + 17\,ZnO \leftrightarrow 3\,Zn_7Sb_2O_{12} + 3\,Bi_2O_3 \qquad (2.2)$$

Οι πρόσθετες ουσίες όπως το κοβάλτιο, το μαγγάνιο και το χρώμιο προωθούν το σχηματισμό των κόκκων του σπινέλιου. Οι κόκκοι είναι μονωτές και δεν έχουν καμία άμεση επιρροή στις μη-ωμικές varistor ιδιότητες [19]. Οι μάλλον υψηλές συγκεντρώσεις των υλικών πρόσμιξης για παράδειγμα του κοβαλτίου, του μαγγανίου και του χρωμίου μπορούν να ανιχνευθούν στους κόκκους του σπινέλιου. [21]

Οι πλούσιες φάσεις του βισμούθιου μπορούν να διαιρεθούν σε τρία μεγαλύτερα μέρη:

1. κρυσταλλικό Bi_2O_3
2. pyrochlore ($Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$)
3. άμορφη πλούσια σε βισμούθιο- φάση

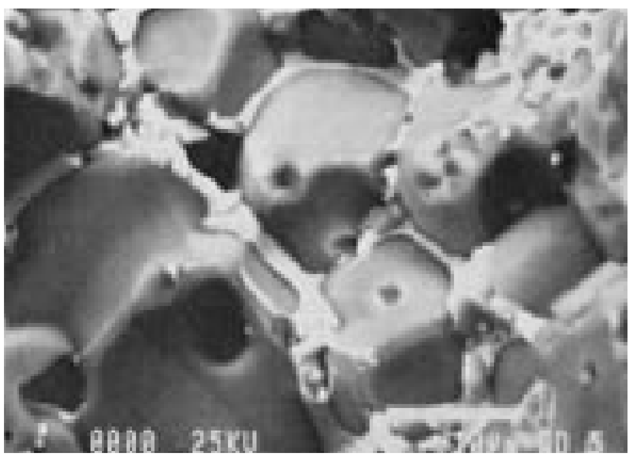
Αυτές οι φάσεις μαζί διαμορφώνουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο σε όλο τον όγκο του varistor [17].

Το κρυσταλλικό Bi_2O_3 βρίσκεται στις τριπλές και πολλαπλές συνδέσεις των κόκκων του ZnO και σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της ψύξης στη θερμοκρασία δωματίου. Η μορφολογία, μετά την πυροσυσσωμάτωση, εξαρτάται ουσιαστικά από τον ρυθμό ψύξης, τη θερμοκρασία της πυροσυσσωμάτωσης, τις συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης και τη σύνθεση. Το δ- Bi_2O_3 κρυσταλλώνεται σε σταθερά υψηλή θερμοκρασία [18,19]. Η δ-φάση μπορεί έπειτα να μετασχηματίσει σε σταθερά χαμηλή θερμοκρασία σε πολύμορφικό α- Bi_2O_3 ή στις μετασταθείς μορφές β και γ [22,23]. Η μη γραμμική συμπεριφορά των varistors από ZnO επηρεάζεται σημαντικά από τη φάση της σύνθεσης Bi_2O_3. Η παρουσία ορισμένων πρόσθετων ουσιών μεταλλικών στοιχείων σταθεροποιεί αυτές τις μετασταθείς μορφές καθώς επίσης και την υψηλή θερμοκρασία της δ μορφής στη θερμοκρασία δωματίου. Οι διασυνδέσεις των κρυσταλλικών φάσεων πλούσιων σε βισμούθιο θεωρούνται κρίσιμες για τη μεταφορά του οξυγόνου στο υλικό κατά τη διάρκεια της ανόπτησης .

Η διαδικασία σχηματισμού του $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ (pyrochlore) ποικίλλει στα διαφορα varistors από ZnO . Το Pyrochlore διαμορφώνεται αρχικά κατά τη διάρκεια της θέρμανσης στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Για παράδειγμα στο varistor που παράγεται από την ABB Switchgear, κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων της πυροσυσσωμάτωσης, το pyrochlore αντιδρά με το ZnO και σχηματίζεται σπινέλιος και ένα υγρό πλούσιο σε βισμούθιο. Το $Zn_2 Bi_3 Sb_3 O_{14}$ σχηματίζεται ξανά κατά τη διάρκεια της ψύξης στη θερμοκρασία δωματίου και η ποσότητα του είναι εξαρτώμενη του ρυθμού ψύξης.

Συγκεκριμένα η ποσότητα του $Zn_2 Bi_3 Sb_3 O_{14}$ αυξάνεται με την μείωση του ρυθμού ψύξης ενώ αυξάνεται επίσης με την μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης. Μικρές ποσότητες των μαγγανίου, κοβαλτίου και νικελίου μπορούν να ανιχνευθούν στο $Zn_2 Bi_3 Sb_3 O_{14}$.

Η άμορφη φάση πλούσια σε βισμούθιο βρίσκεται αρχικά στα όρια των κόκκων, ειδικά στις διεπαφές των ZnO/ZnO, γεγονός που θεωρείται μια εξήγηση για την εμφάνιση των εμποδίων Schottky στις συνδέσεις των ZnO/ZnO. Αυτή η φάση εξετάζεται λεπτομερέστερα στο επόμενο τμήμα [24].



Σχήμα 2.6: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής του συστήματος ZnO/Bi(varistor της ABB Switchgear).

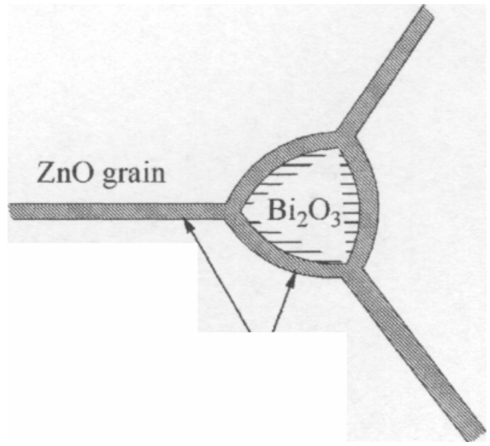
2.4.3ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ

Το εκτενέστερα μελετημένο τμήμα της μικροδομής στα varistor υλικά από ZnO είναι τα όρια των κόκκων. Έχει αποδειχτεί ότι τα όρια των κόκκων προκαλούν τη μη γραμμική χαρακτηριστική καμπύλη J-E, η οποία οφείλεται στο σχηματισμό εμποδίων ενάντίων της ηλεκτρικής διεξαγωγής. Γενικά, στα πολυκρυσταλλικά υλικά, η πλειοψηφία των ορίων των κόκκων αυξάνεται τυχαία χωρίς συμμετρικότητα. Σε πολλές περιπτώσεις, τα όρια των κόκκων δεν είναι ηλεκτρικά ενεργά ενώ συγχρόνως παρουσιάζουν μια μορφολογία αρκετά διαφορετική από το γενικό τύπο των ορίων. Μερικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα φαίνονται να είναι κοινά με τα όρια των κόκκων μεγάλης-γωνίας στους σύνθετους ημιαγωγούς ,για παράδειγμα [37]:

α. στη διεπαφή, διατηρείται η διαύγεια μεταξύ των δύο κρυστάλλων.
β. οι πυρήνες των ορίων των κόκκων παρουσιάζουν μια μειωμένη τοπική πυκνότητα και ένα αξιοσημείωτο ποσό δομικής χαλάρωσης.
γ. οι προσμίξεις διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της δομής των ορίων των κόκκων.
Δ. τα όρια των κόκκων τείνουν να μειώσουν την ενέργειά τους.

Τα παραπάνω συμπεράσματα ισχύουν για τα όρια των κόκκων που βρίσκονται στα varistor υλικά από ZnO. Στις πρώτες αναφορές σχετικά με τη μικροδομή αναφέρονταν ότι οι κόκκοι του ZnO περιβάλλονταν από μια κρυσταλλική φάση , αλλά σύμφωνα με τις πιο πρόσφατες μελέτες η πλούσια σε βισμούθιο κρυσταλλική φάση βρίσκεται κυρίως στις τριπλές και πολλαπλές συνδέσεις των κόκκων του ZnO . Τα όρια μεταξύ δύο κόκκων ZnO που βρίσκονται στα varistor υλικά από ZnO μπορούν να διαιρεθούν σε τουλάχιστον δύο διαφορετικούς τύπους με διαφορετικές δομικές ιδιότητες [37] :

I. διεπαφές που χαρακτηρίζονται από την ενσωμάτωση των προσμίξεων μέχρι δύο στρώματα.
II. διεπαφές με μια δεύτερη φάση που διαμορφώνεται μεταξύ δύο κόκκων. Αυτά τα στρώματα των διαπαφών είναι χαρακτηριστικά της τάξης των nm.



Σχήμα2.7:Σχηματική εικόνα μιας τριπλής σύνδεσης κόκκων στην θερμοδυναμική ισορροπία. Το κρυσταλλικό Bi_2O_3 είναι παρόν στην τριπλή σύνδεση των κόκκων, με μια λεπτή άμορφη ταινία πλούσια σε βισμούθιο και διανέμεται μεταξύ των κρυσταλλικών φάσεων στο υλικό. Αυτή η λεπτή ταινία βρίσκεται συνεχώς μεταξύ των κόκκων και έχει πάχος 1-2 nm. [28]

Οι πιο πρόσφατες μελέτες στηριζόμενες σε υψηλής τεχνολογίας ηλεκτρονικά μικροσκόπια και σε συνδυασμό με θερμοδυναμικούς υπολογισμούς προτείνουν σαν μορφολογία ισορροπίας στα όρια των κόκκων αυτή που περιγράφεται από τον τύπο II [21,25,26,27]. Στο σχήμα 2.7 παρουσιάζεται μια προτεινόμενη εικόνα που επεξηγεί τη μορφολογία ισορροπίας στις τριπλές συνδέσεις των κόκκων. Το κρυσταλλικό Bi_2O_3 περιβάλλεται από μια λεπτή άμορφη ταινία πλούσια σε βισμούθιο, η οποία επεκτείνεται επίσης στις διεπαφές των ZnO/ZnO. Αυτή η ταινία είναι κρίσιμη για την ανάπτυξη των ηλεκτρικά ενεργών διεπαφών στα varistor υλικά από ZnO [29,30].

2.4.4 ΜΙΚΡΟΔΟΜΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (ZnO/Bi).

Η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης είναι ένα σημαντικό βήμα στην παραγωγή των υλικών varistors από ZnO, δεδομένου ότι η διαδικασία της πυροσυσωμάτωσης καθορίζει κατά ένα μεγάλο μέρος τα varistor χαρακτηριστικά. Ο κύκλος πυροσσυσσωμάτωσης μπορεί να διαιρεθεί σε τέσσερα διαφορετικά στάδια. Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου – θέρμανση ως τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης - διαμορφώνεται μια υγρή φάση από την τήξη κάποιων κόνεων. Τα χαμηλού σημείου εύτηκτα ZnO, Bi_2O_3 και Sb_2O_3 διαμορφώνονται κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου και τα διαφορετικά υλικά πρόσμιξης διαλύονται σε αυτή τη μάζα του λειωμένου υλικού (το ευτηκτικό σύστημα ZnO-Bi παρουσιάζεται στο σχήμα 2.7). Ανάλογα με τις λεπτομέρειες, όπως ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας και η χημική σύνθεση, μπορούν να διαμορφωθούν κατά τη διάρκεια αυτού του πρώτου σταδίου επίσης άλλα συστατικά, όπως ο σπινέλιος ($Zn_7Sb_2O_{12}$) και το $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$. Το δεύτερο στάδιο – υγρή φάση στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης - είναι η φάση όπου εμφανίζεται η κύρια αύξηση των κόκκων του ZnO, επίσης συνεχίζεται η διάχυση των υλικών πρόσμιξης στους κόκκους. Ο χρόνος και η θερμοκρασία της πυροσυσσωμάτωσης επιλέγονται για να επιτευχθεί η επιθυμητή κατανομή του μεγέθους των κόκκων. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες πυροσσυσωμάτωσης και οι μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κόκκων. Κατά τη διάρκεια του τρίτου σταδίου – ελάττωση της θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης στους ~700^{o}C – πραγματοποιείται η κρυστάλλωση των δευτεροβάθμιων φάσεων από τις υγρές φάσεις πλούσιες σε βισμούθιο και η απόσυρση των υγρών φάσεων από τα όρια των κόκκων [21,25,27]. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου πραγματοποιείται και ο σχηματισμός των εμποδίων Schottky που επιδρούν ενάντια στην ηλεκτρική διεξαγωγή στις ενάρξεις των διεπαφών ZnO / ZnO . Η κύρια εξέλιξη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του υλικού varistor εμφανίζεται στο τέταρτο και τελευταίο στάδιο του κύκλου πυροσυσσωμάτωσης – ελάττωση της θερμοκρασίας από τους 700^{o}C στη θερμοκρασία δωματίου – [30].

2.5 Η ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ VARISTORS

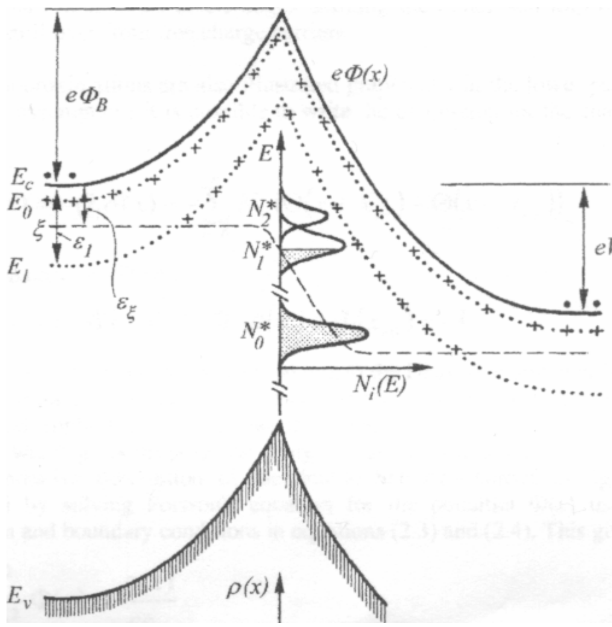
2.5.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών έχουν αναπτυχθεί διάφορα πρότυπα για το φραγμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των διεπαφών. Το πρώτο πρότυπο δημιουργήθηκε από τη Matsuoka το 1971 [4] και εξέτασε την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου με περιορίσμένα φορτία, σε στρώματα που είναι πλούσια σε βισμούθιο. Οι Levinson και Philipp πρότειναν αργότερα ένα λεπτό στρώμα ως μηχανισμό διεξαγωγής ενώ στα μέσα της δεκαετίας του '70 η ιδέα της διόδου μέσω ενός εμποδίου Schottky κέρδισε την αναγνώριση του μηχανισμού αγωγιμότητας στις διεπαφές ημιαγωγών. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου μισού εκείνης της δεκαετίας αναπτύχθηκαν διάφορα πρότυπα βασιζόμενα σε αυτήν την ιδέα [31,32,33].

Σήμερα, το πιο ευρύ πρότυπο για τα εμπόδια στις διεπαφές ημιαγωγών αναπτύχθηκε από τους Seager και Pike [34,35,36]και περιλαμβάνει την ιδέα του φορέα μειονότητας της επαγόμενης ηλεκτρικής διάσπασης . Αυτό το πρότυπο επαναπροσδιορίστηκε αργότερα από τους Greuter και Blatter [37,38,39]όπου παρουσίασαν ένα λεπτομερές πρότυπο του οποίου επίσης λαμβάνονται υπόψη οι βαθιές μαζικές παγίδες. Αυτό το πρότυπο προσφέρει μια καλή περιγραφή των ιδιαίτερα μη-ωμικών ιδιοτήτων, των υψηλών τιμών του **α**, της κατάστασης των φαινομένων των διεπαφών, των φαινομένων μαζικών παγίδων, του μηχανισμού δημιουργίας κενών, και των δυναμικών ιδιοτήτων . Αυτό το τμήμα ακολουθεί την πορεία που περιγράφεται από τους Greuter και Blatter , οι οποίοι λύνουν την εξίσωση Poisson για τη διεπαφή και υπολογίζουν την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου ρεύμα.

Η βασική ελλοχεύουσα έννοιας της δράσης των varistors είναι ότι η χαρακτηριστική καμπύλη J-E που καθορίζεται από την ύπαρξη των ηλεκτροστατικών εμποδίων στις διεπαφές μεταξύ των κόκκων. Η προέλευση αυτών των εμποδίων οφείλεται στο φορτίο των διεπαφών λόγω κακού συνδυασμού τους, λόγω των ατελειών και λόγω των υλικών πρόσμιξης στα όρια των κόκκων. Το φορτίο των διεπαφών, αλλάζει το επίπεδο Fermi στη γειτονική περιοχή του ορίου των κόκκων, με αποτέλεσμα την δημιουργία περιοχής καμπής. Τα ηλεκτρονικά φορτία που αποθηκεύονται σε μια διεπαφή αντιπροσωπεύουν μια αποκρουστική τάση για τους κύριους μεταφορείς - τα ηλεκτρόνια δηλαδή στην περίπτωση ενός n doped ημιαγωγού - πέρα από τη διεπαφή .

Σε ενεργειακό διάγραμμα ενός ημιαγωγού n τύπου αυτό αντιστοιχεί σε ένα διπλό εμπόδιο Schottky όπως παρουσιάζεται στο σχήμα(2.8)



Σχήμα 2.8: *Διάγραμμα ενέργειας-περιοχής (κορυφή) και διανομή φορτίων (κατώτατο σημείο) για ένα διπλό εμπόδιο Schottky που διαμορφώνεται σε μια διεπαφή. Συμπεριλαμβάνεται μόνο ένα βαθύ μαζικό επίπεδο παγίδων. Παρουσιάζεται επίσης η πυκνότητα των καταστάσεων διεπαφών* (N_0 *, N_1*...).Όλα τα σύμβολα καθορίζονται στο κείμενο. [37]*

Προκειμένου να υπολογιστεί η ηλεκτρική συμπεριφορά της διεπαφής, πρέπει ως πρώτο βήμα να βρούμε μια κατάλληλη περιγραφή για την έννοια του ηλεκτρικού εμποδίου .

Σαν αφετηρία, γίνονται οι ακόλουθες προσεγγίσεις για να απλοποιήσουν το πρότυπο:

1. με Qi ορίζεται το διδιάστατο πλάνο της διεπαφής με ένα δίκτυο φορτίου.
2. με αναφορά τους κόκκους, ορίζεται ένας ρηχός δότης (με ενέργεια E_v και την πυκνότητα N_v) και η βαθιές στείρες παγίδες (με ενέργεια E_v και την πυκνότητα N_v, v> 1)
3. ορίζονται αιχμηρά που καθορίζουν τις περιοχές δοτών και παγίδων.
4.

Αυτές οι προσεγγίσεις είναι επίσης διευκρινισμένες γραφικά στο χαμηλότερο μέρος του σχήματος 2.8.

Από αυτές τις υποθέσεις είναι δυνατό να γραφτεί η έκφραση για τη διανομή φορτίων :

$$\rho(X) = - Qi\ \delta(x) + e\sum Nv\ (\Theta(x + x_{lv}) - \Theta(x - x_{rv}\ )) \qquad (2.3)$$

Και οι όροι των ορίων των κόκκων.

$$\Phi(-\infty) = \Phi(-\chi 10)=0, \Phi(\infty)=\Phi(\chi_{ro})= -V \qquad (2.4)$$

Όπου *δ* δείχνει την συνάρτηση δέλτα Dirac και τα θ τις μονάδες βημάτων της συνάρτησης Heaviside, το ε είναι η διηλεκτρική σταθερά, ε_0 η διηλεκτρική σταθερά για ελεύθερο διάστημα, *το ε* είναι η μονάδα του φορτίου , και *το V* είναι η τάση που εφαρμόζεται έξω από τη διεπαφή. Η συνθήκη *e* = | *e* | χρησιμοποιείται σε αυτήν την παράγραφο και δίνει την πιθανή ενέργεια για ένα ηλεκτρόνιο ως *eΦ(χ).*

Μια ποσοτική περιγραφή του διπλού εμποδίου Schottky στο σχήμα 2.8 μπορεί να καθιερωθεί με την επίλυση της εξίσωσης Poisson για την τάση *eΦ(χ)* χρησιμοποιώντας τη διανομή φορτίου και τις συνθήκες των ορίων στις εξισώσεις (2.3) και (2.4).

Αυτό δίνει : $d^2/dx^2\ \Phi(\chi)=\rho(\chi)/\varepsilon\varepsilon_0 \quad (2.5)$

Η ασφαλής λύση για τις εξισώσεις *(2.3)-(2.5)* είναι δύσκολη όταν παρουσιάζονται βαθιές μαζικές παγίδες .Εντούτοις, η έκφραση για το ύψος $Φ_β$ των εμποδίων μπορεί να γραφτεί ως :

$$Φ_β=\frac{Vc}{4}\left[1-\frac{V}{Vc}\right]^2+\sum_{v=1}^{n}Nv(\varepsilon v-\varepsilon\xi)\left(e\sum_{v=0}^{n}Nv\right)^{-1} \qquad (2.6)$$

με την κρίσιμη τάση να ορίζεται ως :

$$Vc=Qi^2\left(2\varepsilon\varepsilon 0e\sum_{v=0}^{n}Nv\right)^{-1} \qquad (2.7)$$

όπου οι ενέργειες $\boldsymbol{\varepsilon}_v$ και $\boldsymbol{\varepsilon}_\xi$ καθορίζουν τις θέσεις των βαθιών μαζικών παγίδων και το μαζικό επίπεδο fermi που αφορά τη ζώνη *αγωγιμότητας* $\boldsymbol{\varepsilon}_c$ (όπως φαίνεται στο σχήμα 2.8). Όπως φαίνεται στις εξισώσεις (2.6) και (2.7) το εμπόδιο της τάσης $Φ_β$ εξαρτάται από το δίκτυο του φορτίου των διεπαφών Qi μέσω της κρίσιμης τάσης *Vc.* Το φορτίο των διεπαφών Qi εξαρτάται αφ' ετέρου από την εφαρμοσμένη τάση πόλωσης *V,* το ύψος των εμποδίων $Φ_β$ σύμφωνα με τη σχέση (2.8) είναι :

$$Qi=e\int_{\xi i^n}^{\infty} dE\ Ni(E)fi(E) \qquad (2.8)$$

όπου το *Ni (E)* είναι η ενεργειακή διανομή της κατάστασης διεπαφών, ξ_i^n είναι ένα φανταστικό επίπεδο Fermi και περιγράφει την *ουδέτερη* διεπαφή

$$fi(E)=\frac{1}{1+e^{(E-\xi i)/k_bT}} \qquad (2.9)$$

Η ολοκλήρωση της εξίσωσης *(2.8)* προχωρά από το επίπεδο fermi της ουδέτερης διεπαφής ξ_i^n η οποία επιτρέπει την πλήρωση μερικών παγίδων στο χαμηλότερο μέρος του κενού μεταξύ δύο ζωνών συχνοτήτων χωρίς να επιτρέπει την παραγωγή δικτύου φορτίων στις διεπαφές . Με μια εφαρμοζόμενη μηδενική κρίσιμη τάση, το επίπεδο Fermi για τη διεπαφή είναι ίσο με το επίπεδο fermi του μεγέθους (ξ_i (V= 0) = *ξ)),* ενώ για V > 0 το σχεδόν επίπεδο fermi ξ_i μετατοπίζεται δεξιά της διεπαφής όσον αφορά το μαζικό fermi επίπεδο *ξ* σύμφωνα με τη σχέση *(2.10).*

$$\Delta\xi=\xi-\xi i= k\beta\ T\ \ ln(2/(1+e-(eV/k\beta T) \qquad (2.10)$$

Η εξίσωση *(2.10)* καθορίζεται από τη συνθήκη ισορροπίας της διεπαφής, δηλαδή ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παγιδεύονται πρέπει να είναι ίσος με τον αριθμό εκείνων που εκπέμπονται από τη διεπαφή. [36]

Η εξάρτηση του φορτίου διεπαφής *Qi* στο ύψος των εμποδίων Φ_β οφείλεται στη σταθερή ενεργειακή θέση της πυκνότητας της κατάστασης *Ni(E)* όσον αφορά το χάσμα των ζωνών συχνοτήτων. Καθώς το Φ_β μειώνεται, το *Ni(E)* μετατοπίζεται προς τα κάτω προς το σχεδόν επίπεδο fermi, ενώ ένα επιπρόσθετο φορτίο παγιδεύεται στη διεπαφή. Και το ύψος των εμποδίων Φ_β και το φορτίο των διεπαφών, καθορίζονται από τις εξισώσεις *(2.6)* και *(2.8).*

Το πρώτο μέρος στην εξίσωση *(2.6)* επιδρά στην παράσταση και εξαρτάται έντονα από το φορτίο *Qi των* διεπαφών και την κρίσιμη τάσ*η V.* Το ύψος του εμποδίου Φ_β θα μειωθεί επίσης με την αύξηση της κρίσιμης τάσης *V*. Εντούτοις, εφ' όσον υπάρχουν παρούσες κενές καταστάσεις διεπαφών, η αυξανόμενη κρίσιμης τάσης *V* θα αυξήσει το φορτίο των διεπαφών και αυτό θα επιβραδύνει την ελάττωση του ύψους Φ_β των εμποδίων. Το εμπόδιο σταθεροποιείται από την προυσία των διεπαφών. Όταν όλες οι καταστάσεις διεπαφών γεμίζουν (και το φορτίο των διεπαφών ως εκ τούτου παραμένει σταθερό), το ύψους Φ_β του εμποδίου θα μειωθεί γρήγορα με την εφαρμοσμένη κρίσιμης τάσης *V.* Αυτή η ανάρτησης του ύψους εμποδίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βελτιστοποιήσει τις ιδιότητες των varistor. Η ανάρτηση εξαρτάται από το ποσό του φορτίου που μπορεί να παγιδευτεί στη διεπαφή και εξαρτάται επίσης από την πυκνότητα των διεπαφών *Nι (E)* ή την αναλογία μεταξύ της πυκνότητας διεπαφών και της συγκέντρωσης του δότη(*Ni(E)/No).*

Το ύψος των εμποδίων Φ_β εξαρτάται από τις βαθιές μαζικές παγίδες με δύο τρόπους: μια υψηλή συγκέντρωση των βαθιών παγίδων μειώνει τον πρώτο όρο στην εξίσωση (2.6), δεδομένου ότι μεγαλύτερος διαχωρισμός φορτίου μειώνει πάντα το ύψος των εμποδίων Φ_β (F = 0) και οδηγεί στη γρηγορότερη πλήρωση της κατάστασης των διεπαφών για $V > 0$. Ακόμα κι αν ο δεύτερος όρος στην εξίσωση (2.6) προσθέτει θετικά στο ύψος των εμποδίων Φ_β, η καθαρή επίδραση της εισαγωγής των βαθιών δοτών είναι πάντα μια μείωση του ύψους εμποδίων Φ_β. Για χαρακτηριστικές τιμές της πυκνότητας βαθιών παγίδων, το ύψος εμποδίων Φ_β μειώνεται κατά τουλάχιστον 100 meV περίπου. Αυτή η τιμή είναι μεγάλη σε σύγκριση με το $k_B T$ και ασκεί έτσι σημαντική επίδραση στη χαρακτηριστική καμπύλη τάσης/ έντασης της διεπαφής. Δεδομένου ότι το ύψος των εμποδίων Φ_β χαμηλώνει με την αύξηση της κρίσιμης τάσης *V*, οι ιονισμένες μαζικές παγίδες μετατοπίζονται κάτω από το επίπεδο fermi και δεν συμβάλλουν πλέον στο διαχωρισμό του φορτίου των διεπαφών.
Αυτή η ουδετεροποίηση της ατέλειας με e $\Phi_\beta \approx \varepsilon_v - \varepsilon_\xi$ οδηγεί σε μια παροδική σταθεροποίηση του εμποδίου.

Με τη λύση του Φ_β (*V*) για το πιθανό εμπόδιο στη διεπαφή, το ηλεκτρικό ρεύμα μέσω της διεπαφής μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας το θερμοιονικό πρότυπο εκπομπής. Το ηλεκτρικό ρεύμα που εκπέμπεται πέρα από το ύψος του εμποδίου Φ_β σε ένα θετικά πολωμένο κόκκο είναι :

$$j = A^* T^2 \, e^{-(E\Phi\beta(V)+\varepsilon\xi)/k\beta\, T} \quad (2.11)$$

όπου το A * δείχνει την ενεργό σταθερά Richardson. Η ενεργός σταθερά Richardson είναι μια σταθερά υλικών που ορίζεται ως το $A^* = 2\pi . ek_B . m^*/h^2$, όπου *το* μ^* είναι η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων.

Για να εξασφαλιστεί η καθαρή ροή συνεχούς ρεύματος (DC) πέρα από μια διεπαφή πρέπει επίσης να διορθωθεί η τρέχουσα ροή στην αντίθετη κατεύθυνση και για το ρεύμα που είναι παγιδευμένο και επαν-εκπεμπόμενο στη διεπαφή, το οποίο καταστέλλεται από έναν παράγοντα $\exp[-eV/k_B T]$. Η τελευταία διόρθωση εντούτοις θεωρείται ως αμελητέα για τα διαγώνια τμήματα σύλληψης των ηλεκτρονίων που βρίσκονται σε varistors ZnO . Η συνολική πυκνότητα ρεύματος χωρίς την τελευταία διόρθωση είναι :

$$J_{DC}=J(1-e^{-eV/k\beta T}) \qquad (2.12)$$

Για τις τάσεις $V >> k_B T$, η πυκνότητα του ρεύματος j_{DC} εξαρτάται εκθετικά από το $\Phi_\beta(V)$ που εξασθενεί απότομα στις αρκετά υψηλές τιμές της κρίσιμης τάσης *V*. Αυτό οδηγεί σε μια χαρακτηριστική αύξηση της πυκνότητας ρεύματος j_{DC}, δηλαδή παρατηρείται διακοπή. Η μέγιστη τιμή του συντελεστή μη γραμμικότητας *α* είναι έπειτα:

$$\alpha = \frac{d(\log j_{DC})}{d(\log V)} \approx -\left(\frac{eV}{k\beta \mathrm{T}}\right)\left(\frac{d\Phi\beta}{dV}\right) \qquad (2.13)$$

Η εξίσωση *(2.13)* δίνει έναν αριθμητικό μέγιστο συντελεστή μη γραμμικότητας ***α*** ≤40. Σε αυτό το πρότυπο το εμπόδιο καταρρίπτεται μόλις γεμίζουν όλες οι περιοχές των διεπαφών. Η τάση διακοπής ως εκ τούτου θα εξαρτηθεί λεπτομερώς από την ηλεκτρονική δομή της διεπαφής. Συμπεριλαμβανομένων των βαθιών παγίδων η εξασθένηση του εμποδίου με την αυξανόμενη τάση εξομαλύνεται και ο συντελεστής μη γραμμικότητας *α* καταστέλλεται.

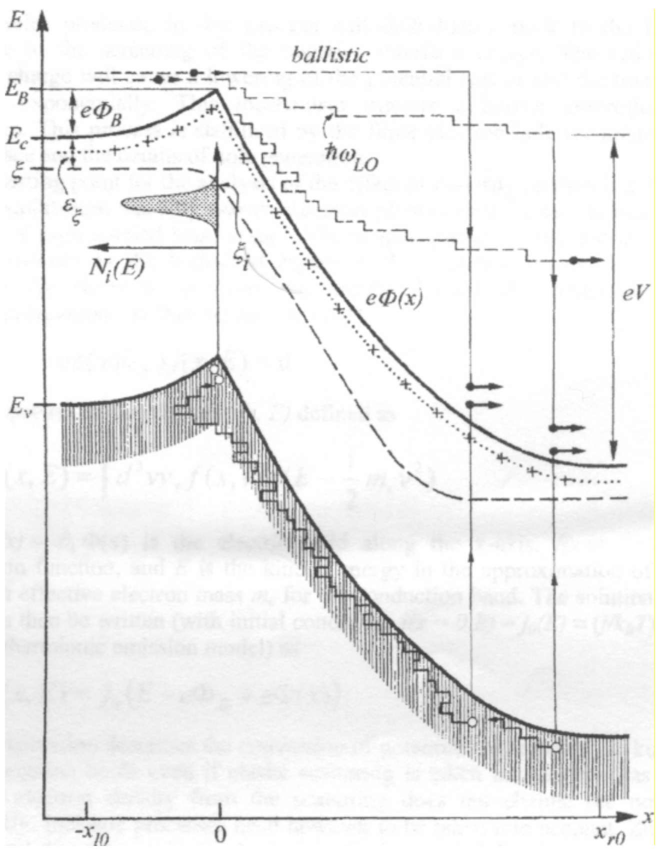
Με την εξασθένηση των εμποδίων, για τάσεις επάνω από την τάση μετατροπής, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η πεπερασμένη αγωγιμότητα των κόκκων. Αυτό αποτελεί την αποκαλούμενη "άνοδο" που εμφανίζεται για μεγάλες εφαρμοσμένες τάσεις ως ρεύμα περιορισμού που μετατοπίζεται από το πιθανό εμπόδιο στα όρια των κόκκων στον κόκκο που συσσωρεύει την αγωγιμότητα.

2.5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΦΟΡΕΩΝ ΜΕΙΟΝΟΤΗΤΑΣ (Breakdown)

Το πρότυπο των ορίων των κόκκων που περιγράφεται στο προηγούμενο τμήμα περιγράφει επαρκώς τη χαρακτηριστική καμπύλη J/E των υλικών varistors από ZnO για τις περισσότερες περιπτώσεις . Εντούτοις, υπάρχουν πρωτίστως δύο πειραματικά συμπεράσματα που δεν μπορούν να εξηγηθούν χρησιμοποιώντας μόνο αυτό το πρότυπο: Κατ' αρχάς, δεν μπορεί να εξηγηθεί το γεγονός της εναλλαγή μεταξύ υψηλής και χαμηλής ειδικής αντίστασης σε varistors από ZnO . Οι συντελεστές μη γραμμικότητας ***α*** για varistors μπορούν να παίρνουν τιμές μέχρι

100. Η τιμή του ***α*** εντούτοις για το μοντέλο που περιγράφτηκε παραπάνω είναι κάτω από 40.

Κατά δεύτερον , δεν μπορεί να εξηγηθεί το γεγονός ότι η τάση διακοπής είναι πάνω από το ενεργειακό χάσμα Eg για το ZnO. Η παρατηρηθείσα τάση για την διακοπή είναι $V_B \approx 3{,}5V$, η οποία είναι κοντά αλλά σαφώς πάνω από το χάσμα ζωνών που για το ZnO Eg $\approx 3{,}2V$.Επίσης , παρατηρούνται ορισμένες δυναμικές ιδιότητες του ορίου των κόκκων, όπως η μικρή περιεκτικότητα σήματος κοντά στην περιοχή διακοπής καθώς και η τάση που υπερανυψώνεται (overshoot) κάτω από τα φορτία παλμού, οι οποίες δεν μπορούν να εξηγηθούν με το προηγούμενο πρότυπο.



Σχήμα 2.9: *Διάγραμμα ζωνών που αντιστοιχεί σε εμπόδιο των ορίων των κόκκων στο καθεστώς διακοπής. Ο ιονισμός που προκαλείται από τα ηλεκτρόνια δημιουργεί ζευγάρια ηλεκτρόνιων-οπών, και τις οπές εκτροπής-διάχυσης στο όριο των κόκκων για να συμβάλει στο διαχωρισμό των αρνητικών φορτίων των διεπαφών.[37]*

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των μεταφορέων μειονότητας, αυτά τα πειραματικά συμπεράσματα μπορούν να εξηγηθούν με συνέπεια. Όπως σχηματικά παρουσιάζεται στο σχήμα 2.9, τα εισαγόμενα, στους θετικά τροφοδοτούμενους κόκκους, ηλεκτρόνια , μπορούν να αποκομίσουν ένα μεγάλο ποσό κινητικής ενέργειας στο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται στις περιοχές κοντά στα όρια των κόκκων.

Αυτός το πεδίο μπορεί να φθάσει μέχρι την τιμή των 100 MV/m για το βέλτιστα επίπεδα doping. Με μια πόλωση περίπου 3,5 V ανά όριο κόκκων, τα ηλεκτρόνια μπορούν να φθάσουν στις ενέργειες των $eV + e\Phi_{\beta} \sim 4{,}1$ eV ανά όριο κόκκων , το οποίο είναι επάνω από την κατώτατη ενέργεια ορίων $Eth \sim 3{,}7V$ για την παραγωγή φορέων μειονότητας από τον αντίκτυπο του ιονισμού των καταστάσεων σθένους. Αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται στην περιοχή κένωσης κοντά στο όριο των κόκκων και κερδίζουν αρκετή ενέργεια για να δημιουργήσουν τα ζευγάρια ηλεκτρόνιων-οπών μέσω του αντίκτυπου ιονισμού. Αυτή η επίδραση είναι διευκρινισμένη στο σχήμα 2.8.

Οι οπές που παράγονται σε αυτήν την διαδικασία θα διαχυθούν πίσω στη διεπαφή και θα συμβάλουν στο διαχωρισμό του αρνητικού φορτίου των διεπαφών. Η μείωση του καθαρού φορτίου των διεπαφών θα προκαλέσει ένα χαμήλωμα του πιθανού εμποδίου και το μεταβατικό ρεύμα αυξάνεται εκθετικά. Αυτός ο μηχανισμός προκαλεί ένα ελεγχόμενο εμπόδιο διακοπής χιονοστιβάδων(avalanche breakdown).Αυτή η διαδικασία σταθεροποιείται από το πεπερασμένο ποσοστό επανασυνδυασμού ηλεκτρονίων-οπών στις λεπτομέρειες των διεπαφών και της παραγωγής οπών.

Η αφετηρία για την ανάλυση της επίδρασης των φορέων μειονότητας είναι μια περιγραφή του μη ισορροπημένου μεταβατικού φαινομένου των φορέων μειονότητας κοντά στα όρια των κόκκων όταν εφαρμόζεται υψηλή τάση. Η επιδιωκόμενη ποσότητα είναι η συνάρτηση κατανομής για τα ηλεκτρόνια στην περιοχή υψηλού πεδίου της περιοχής μείωσης. Για απλότητα εξετάζουμε τα ηλεκτρόνια που κινούνται μέσω της περιοχής μείωσης. Η εξίσωση Boltzmann μπορεί να γραφτεί όπως

$$(\theta_{\chi} + e\varepsilon(\chi)\theta_{E}) j(x, E) = 0 \qquad (2.14)$$

με τη φασματική πυκνότητα ρεύματος *j(x, E)* ορισμένη ως :

$$j\,(x, E) = \int d^3 v\, v_x f(x, v) d(E-1/2m_c v^2) \quad (2.15)$$

όπου *ε (X)* = - *dx* το ο (X) είναι το ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος του X-άξονα, *το φ (X, β)* είναι η συνάρτηση κατανομής ηλεκτρονίων, και *το ε* είναι η κινητική ενέργεια στην προσέγγιση μιας παραβολικής ζώνης με την ενεργή μάζα ηλεκτρονίων, *mc,* για το εύρος αγωγιμότητας. Η λύση στην εξίσωση *(2.14)* μπορεί να γραφτεί (με τους αρχικές συνθήκες $j(x = 0,E) = jo(E) \sim (j/kB\,\tau) exp[-E/kB\,\tau\,]$ από το θερμοιονικό πρότυπο εκπομπής) :

$$j(x, E) = J_0(E - e\Phi_\beta + e\Phi(\chi)) \qquad (2.\,16)$$

Αυτή η έκφραση περιγράφει τη μετατροπή της πιθανής ενέργειας e Φ(X) στην κινητική ενέργεια *ε.* Αυτή η εξίσωση ισχύει ακόμα κι αν λαμβάνεται υπόψη η ελαστική διασπορά, εφ' όσον η ενισχυμένη πυκνότητα ηλεκτρονίων από τη διασπορά δεν αλλάζει σημαντικά το πιθανό Φ(χ). Πρέπει εντούτοις, να ληφθούν υπόψη οι ανελαστικές διαδικασίες. Το ZnO είναι ένα πολικό υλικό και επομένως η διασπορά από διαμήκη οπτικά phonons (LO) είναι η κυριότερη αιτία απώλειας ενέργειας. Στο ZnO η ενέργεια είναι ~72 meV και το ποσοστό διασκορισμού είναι της τάξης των 10^{14} s^{-1}. Η εκπομπή phonons LO οδηγεί στην ισχυρή ψύξη των ηλεκτρονίων, και η επίδραση phonons LO παρουσιάζεται στο σχήμα 2.9. Με μια μέση ελεύθερη πορεία $\lambda_o \approx 5$nm, η μέση ενεργειακή απώλεια μέσα στην περιοχή μείωσης ~100 nm είναι 1-2 eV. Ένας τρόπος να εξεταστεί η ανελαστική διασπορά είναι να εισαχθεί ένας όρος ενέργεια-απώλειας στην εξίσωση (2.14).

Χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση κατανομής για τα ηλεκτρόνια μπορεί να καθοριστεί ο παράγοντας για την παραγωγή $g=j_{holes}/j_{in}$ μεταφορέων μειονότητας στην περιοχή μείωσης. Η εξάρτηση του g στη συνολική πιθανή πτώση είναι με τη σειρά της εξαρτώμενη από το δότη πυκνότητας N_0.

Μέσα σε έναν πολύ σύντομο χρόνο ($\sim 10^{-10}$ S) οι οπές που παρήχθησαν στην περιοχή μείωσης θα μετακινηθούν πίσω στη διεπαφή. Στη διεπαφή θα παγιδευτούν στο πηγάδι που τις ελκύει, το οποίο είναι ακόμα βαθύ στην αρχή της διακοπής. Καθώς μια κατάσταση σταθερή επιτυγχάνεται, η παγίδευση θα ισορροπηθεί από την επαν-εκπομπή των οπών στο αρνητικά πολωμένο κόκκο και από τον επανασυνδυασμό ηλεκτρόνιο-οπών στη διεπαφή. Το ποια πορεία εξασθένησης για τις οπές στη διεπαφή θα επικρατήσει, εξαρτάται από ποια κατάσταση διακοπής εξετάζουμε. Ο επανασυνδυασμός θα είναι η κυρίαρχη διαδικασία στην αρχή της διακοπής και η επαν-εκπομπή στην κατάσταση διακοπής.

Βάση αυτής της θεώρησης, αναφορικά με την επίδραση των φορέων μειονότητα, μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι και τα ηλεκτρόνια και οι οπές συμβάλλουν στις παραμέτρους διακοπής V_B και α. Για τις περιπτώσεις όπου η παραγωγή οπών είναι μικρή - για παράδειγμα, λόγω μικρών τιμών του N_0, μικρού ύψους εμποδίου $\Phi_{B,}$ δυνατής ανελαστικής διασποράς ή υψηλού κατωφλίου ιονισμού E_{th}-, η τάση διακοπής μπορεί να διαφέρει σημαντικά από δείγμα σε δείγμα, όπως συνέβη στην περίπτωση διακοπής χωρίς παραγωγή φορέα μειονότητας που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα. Η εισαγωγή των φορέων μειονότητας στο πρότυπο αποτελεί έναν σταθερό και γρήγορο μηχανισμό διακοπής σύμφωνα με τα πειραματικά συμπεράσματα.

Ένας περιορισμός που χαρακτηρίζει το πρότυπο διπλών εμποδίων Schottky σε αυτή την ενότητα, είναι ότι περιγράφει την μετακίνηση φορέων φορτίων κατά μήκος μιας διεπαφής.

Όταν εξετάζεται όχι μόνο ένα όριο κόκκων αλλά ένα varistor συνολικά, πρέπει να λάβουμε υπόψη το γεγονός ότι τα varistor αποτελούνται από έναν μεγάλο αριθμό ορίων κόκκων με μεμονωμένες ιδιότητες. Τα όρια κόκκων παρουσιάζουν σαφείς μικροδομικές διαφορές μεταξύ τους, αλλά μπορούν οπωσδήποτε να διαιρεθούν σε περιορισμένο αριθμό κατηγοριών, όπου οι κατηγορίες χαρακτηρίζονται από το να έχουν, παραδείγματος χάριν, διαφορετικά ύψη εμποδίων .Προσομοίωση των varistors έχει πραγματοποιηθεί με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, όπου οι διαφορετικοί τύποι ορίων των κόκκων έχουν εισαχθεί στο πρότυπο ταυτόχρονα.

3. ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΕΝΙΚΑ.

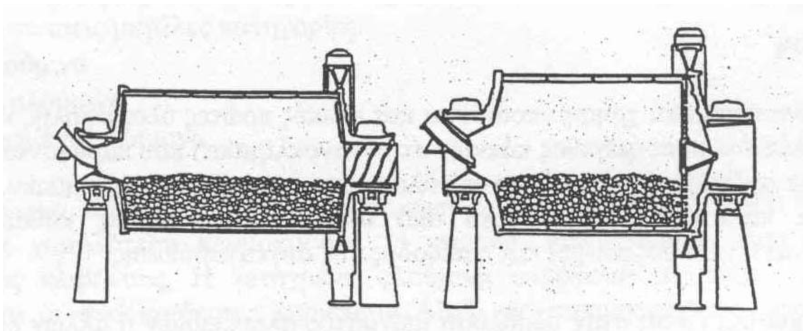
Η παραγωγική διαδικασία των κεραμικών περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: παραγωγή ή προμήθεια και χαρακτηρισμός των κόνεων, προετοιμασία των πρώτων υλών με λειοτρίβηση ή με τεχνικές που δημιουργούν ψευδόκοκκους επιθυμητής κοκκομετρίας, ανάμειξη των συστατικών, μορφοποίηση, ξήρανση, έψηση (πυροσυσσωμάτωση) και τελική κατεργασία. Στη συνέχεια αναπτύσσονται τα βασικά στάδια παραγωγής των κεραμικών προϊόντων.

3.1. ΜΕΙΩΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΤΩΝ ΚΟΚΚΩΝ-ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ

Την επιλογή των πρώτων υλών, ακολουθεί η προετοιμασία τους με σκοπό την επιτυχή παρασκευή του κεραμικού προϊόντος. Πρωταρχική διεργασία σε αυτή τη φάση είναι η λειοτρίβηση των πρώτων υλών, η οποία συνήθως ακολουθείται από ταξινόμηση κατά μέγεθος. Σκοπός της κατάτμησης είναι η αποφυγή των συσσωματωμάτων που έχουν ενδεχόμενα σχηματισθεί και η ελάττωση του αριθμού των ανεπιθύμητων μεγάλων σωματιδίων με μέγεθος πάνω από ένα όριο καθώς και, κυρίως, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας και η ενεργοποίησή της, παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα του προϊόντος που θα ληφθεί κατά το στάδιο της έψησης .

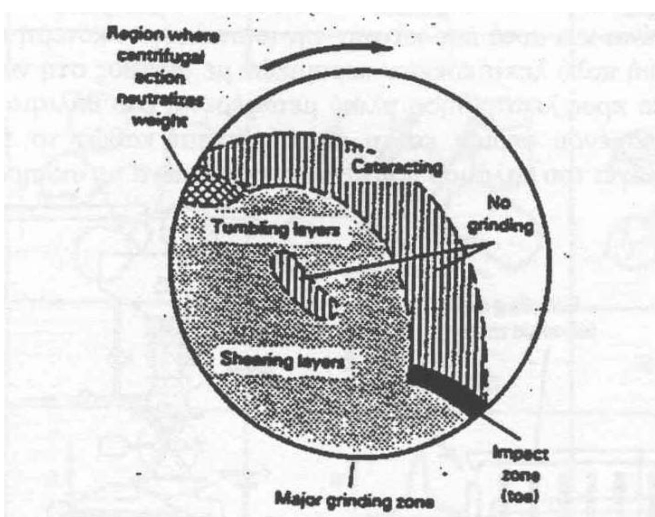
Έχει αποδειχτεί ότι για την παραγωγή προϊόντων υψηλών προδιαγραφών και σταθερής ποιότητας απαιτούνται λεπτόκοκκες πρώτες ύλες, με μέγεθος κόκκων που μπορεί να είναι και μικρότερο του 1 μm.

Η λειοτρίβηση γίνεται αρχικά με ξηρή και στη συνέχεια όσο μειώνεται το μέγεθος με υγρή λειοτρίβηση σε ειδικούς σφαιρόμυλους (ball milling) (σχήμα 3.1). Η υγρή λειοτρίβηση γίνεται αφού παρασκευάσουμε ένα αιώρημα της σκόνης σε κατάλληλο υγρό -συνήθως νερό- με προσθήκη διασπορέα ή αποκροκιδοποιητή. Στο μείγμα προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα από σφαίρες ενός σκληρού κεραμικού, συνήθως αλουμίνας ή ζιρκονίας έτσι ώστε να αποφευχθεί η μόλυνση του υλικού από τα αλεστικά μέσα ή τα τοιχώματα του σφαιρόμυλου. Γι ' αυτό συνήθως επιλέγονται ως αλεστικά μέσα σκληρά κεραμικά με σκληρότητα μεγαλύτερη από αυτήν του προς λειοτρίβηση υλικού, ενώ τα εσωτερικά τοιχώματα του σφαιρόμυλου είναι επενδεδυμένα με ένα ανθεκτικό πλαστικό, αφού τυχόν μόλυνση με αυτό απομακρύνεται πλήρως κατά την έψηση .



Σχήμα 3.1: Συμβατικοί τύποι τριβείων υγρής και ξηρής λειοτρίβησης [40].

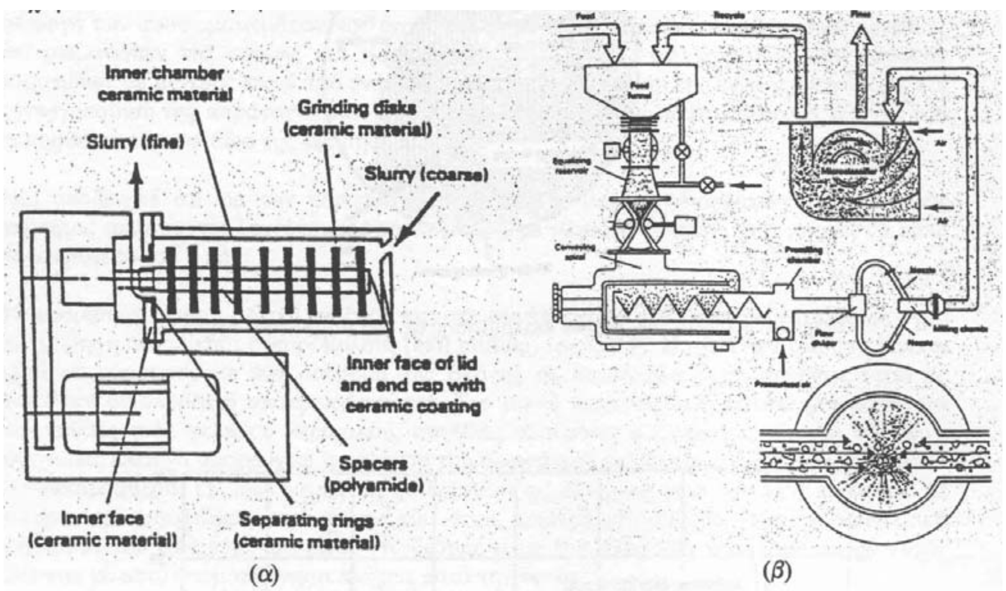
Στο σχήμα 3.2 απεικονίζεται σχηματικά η κίνηση των λειαστικών μέσων σε ένα συμβατικό σφαιρόμυλο. Οι δυνατότητες της απλής υγρής λειοτρίβησης σε σφαιρόμυλο για μείωση μεγέθους είναι περιορισμένες και συνήθως το κάτω όριο μεγέθους κόκκων το οποίο μπορεί να επιτευχθεί, δεν είναι μικρότερο των 2 μm.



Σχήμα 3.2: Κίνηση των μέσων λειοτρίβησης σε ένα συμβατικό τριβείο .

Πιο αποτελεσματική λειοτρίβηση επιτυγχάνεται με εξελιγμένους σφαιρόμυλους δονητικής ή πλανητικής κίνησης ή και με τα πολύ υψηλής ενέργειας τριβεία (agitation mill), όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3, όπου συγκρίνονται η αποτελεσματικότητα των διαφόρων αυτών τύπων τριβείων ως προς την αποτελεσματικότητά τους στη μείωση του μεγέθους των κόκκων και άρα στη αύξηση της ειδικής επιφάνειας των υλικών [40].

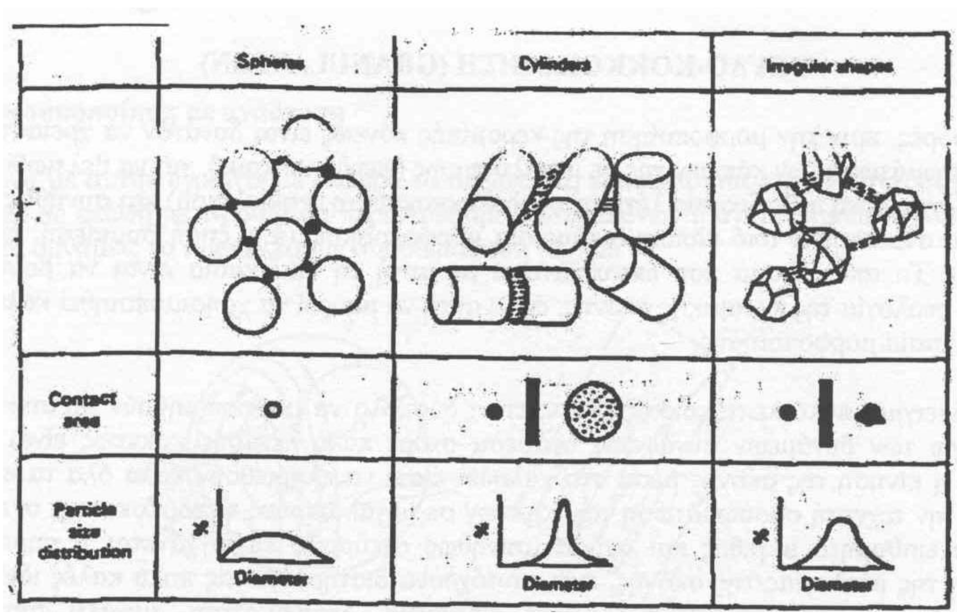
Στο σχήμα 3.3 απεικονίζονται δύο τύποι τριβείων υψηλής ενέργειας (agitation mill και fluid energy mill), τα οποία είναι και αυτά που κάνουν την αποτελεσματικότερη λειοτρίβηση, όταν πρόκειται για παρασκευή πολύ λεπτόκοκκων κεραμικών με μέγεθος στη νανοκλίμακα. Στην τελευταία περίπτωση το προς λειοτρίβηση υλικό μεταφέρεται στο θάλαμο λειοτρίβησης με τη βοήθεια ενός πεπιεσμένου αερίου, και η άλεση γίνεται καθώς το υλικό κτυπά στα τοιχώματα και στα πτερύγια του θαλάμου που είναι επενδεδυμένα με σκληρό κεραμικό .



Σχήμα 3.3: Τριβεία υψηλής ενέργειας: α) Agitation mill,
β) Fluid energy mill.

Στα τριβεία που η λειοτρίβηση γίνεται με κεραμικά αλεστικά μέσα όπως στους διάφορους τύπους των σφαιρόμυλων, η σωστή επιλογή του σχήματος και του υλικού αυτών, έχει ιδιαίτερη σημασία για την τελική κοκκομετρική κατανομή της κεραμικής κόνεως. Γενικά, όπως αναφέρθηκε, οι σφαίρες στο σφαιρόμυλο πρέπει να είναι από κάποιο σκληρό κεραμικό ώστε να αυξάνεται η αποτελεσματικότητα της λειοτρίβησης, αλλά και να περιορίζεται η μόλυνση της σκόνης από το υλικό των αλεστικών. Το σχήμα επίσης των αλεστικών, παίζει καθοριστικό ρόλο. Οι σφαίρες οδηγούν στην παραγωγή πολύ ευρείας κατανομής μεγέθους κόκκων, λόγω της πολλαπλής κατάτμησης που υφίστανται οι κόκκοι του υλικού με τη κίνηση των σφαιρών. Το εύρος αυτής της κατανομής μπορεί να περιοριστεί σημαντικά αν επιλεγεί το σχήμα των αλεστικών να είναι κυλινδρικό (σχήμα 3.4).

Η υγρή λειοτρίβηση γίνεται με τη παρασκευή αιωρημάτων της σκόνης με την προσθήκη κάποιου διασπορέα. Είναι δυνατόν κατ' αυτήν τη φάση να προστεθούν και διάφορα άλλα πρόσθετα που χρειάζονται τόσο για τη λειοτρίβηση, όσο και για την πυροσυσσωμάτωση του κεραμικού προϊόντος , όπως θα φανεί αργότερα.



Σχήμα 3.4: Επίδραση του σχήματος των μέσων λειοτρίβησης στην κοκκομετρική κατανομή του υλικού μετά την άλεσή του .

3.2. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ

Οι μέθοδοι μορφοποίησης των κεραμικών είναι πολυάριθμες. Όλες οι μέθοδοι μπορούν να διαιρεθούν σε τρεις κατηγορίες:

- Ξηρές (η σκόνη είναι η κύρια φάση).
- Υγρές (η σκόνη είναι διεσπαρμένη σε μια υγρή φάση).

- Ημι-υγρές ή πλαστικές (η σκόνη έχει δημιουργήσει μια εύπλαστη μάζα).

Στις ξηρές μεθόδους περιλαμβάνονται η μονοαξονική συμπίεση, η ισοστατική συμπίεση και η συμπίεση εν θερμώ (μονοαξονική και ισοστατική), στις υγρές η υγρή χύτευση (slip casting) και η χύτευση σε λεπτά φύλλα (tape casting), ενώ στις πλαστικές μεθόδους περιλαμβάνονται η εξώθηση και η έγχυση (injection molding). Η μέθοδος μορφοποίησης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν η εξώθηση και η μονοαξονική συμπίεση η οποίες θα αναπτυχθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

Τα κριτήρια με τα οποία επιλέγεται η σωστή τεχνική για τη διαμόρφωση του σχήματος είναι:

- Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του σχήματος.
- Η ρεολογία της σκόνης.
- Το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων.
- Η χημεία της επιφανείας.

Για την μορφοποίηση των κόνεων στο επιθυμητό σχήμα στις πλαστικές μεθόδους μορφοποίησης, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν διάφορα προσθετικά, τα οποία περιγράφονται στη συνέχεια.

3.3 ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΑ

Ανάλογα με τη λειτουργία που επιτελούν στην κεραμική διεργασία, τα προσθετικά ταξινομούνται στις ακόλουθες κατηγορίες :

- Υγρά – Διαλύτες.
- Συνδέτες (βελτιώνουν την αντοχή του υγρού αλλά και του άψητου μορφοποιημένου σώματος).
- Διασπορείς (ενεργοποιητές επιφανείας - βελτιώνουν την ικανότητα διαβροχής των κόκκων από την υγρή φάση).

- Κροκιδοποιητές - Αποκροκιδοποιητές (ευνοούν ή εμποδίζουν την δημιουργία συσσωματωμάτων αντίστοιχα).
- Πηκτικά (αυξάνουν σημαντικά το ιξώδες της υγρής φάσης).
- Πλαστικοποιητές (βελτιώνουν την πλαστικότητα του κεραμικού μείγματος).
- Συντηρητικά.

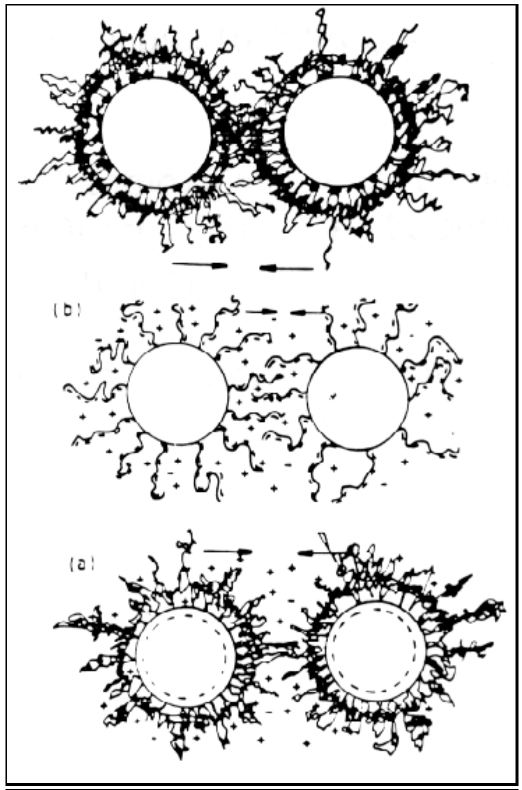
Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι κάθε ένα προσθετικό ξεχωριστά είναι δυνατό να επιτελέσει περισσότερες από μία λειτουργίες μέσα σε μία κεραμική διεργασία. Π.χ. οι συνδέτες (μεθυλοκυτταρίνες) που χρησιμοποιούνται για την εξώθηση λειτουργούν ταυτόχρονα και ως λιπαντικά των κόκκων. Επίσης ένα συγκεκριμένο προσθετικό βρίσκει διαφορετικές εφαρμογές σε διαφορετικές διεργασίες. Π.χ. οι μεθυλοκυτταρίνες χρησιμοποιούνται ως συνδέτες στην εξώθηση και ως σταθεροποιητές αιωρημάτων στη χύτευση ταινιών ενώ οι ρητίνες ως συνδέτες στην μονοαξονική συμπίεση.

Η μελέτη της χημείας της επιφανείας των κεραμικών κόνεων καθώς και της επίδρασης του κάθε προσθετικού ξεχωριστά πάνω στις δυνάμεις ανάμεσα στους κόκκους είναι απαραίτητη. Ένας χρυσός κανόνας είναι να χρησιμοποιούνται τα κατάλληλα υλικά στις μικρότερες δυνατές ποσότητες. Η συγκέντρωση των προστιθέμενων συνδετών εξαρτάται από τη διάταξη των κόκκων και το ποσοστό των κολλοειδών σωματιδίων στη μάζα[41].

3.3.1.ΔΙΑΣΠΟΡΕΙΣ –ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Οι σκόνες των πρώτων υλών έχουν την τάση κατά την παρασκευή των πολφών να δημιουργήσουν συσσωματώματα λόγω της επιφανειακής προσρόφησης υγρασίας και των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων (Van der Waals). Το φαινόμενο αυτό αποφεύγεται στην πράξη με την προσθήκη χημικών ουσιών οι οποίες λέγονται διασπορείς. Η λειτουργία ενός συστήματος διασπορέα είναι: α) να διαβρέξει τις οξειδωμένες επιφάνειες έτσι ώστε οι ελκτικές δυνάμεις να υπερνικηθούν και β) να μεταβάλλει τις επιφανειακές ιδιότητες έτσι ώστε οι απωστικές δυνάμεις να διατηρούνται μεγαλύτερες από τις ελκτικές και τα σωματίδια να μην συσσωματώνονται. Στην πράξη οι διασπορείς προστίθενται σε μικρά ποσοστά στην μάζα του πολφού. Υπάρχουν κάποιου τύπου αντιδραστήρια που έχουν παρόμοια δράση με τους διασπορείς και ονομάζονται αποκροκιδοποιητές. Έτσι σε μία σκόνη που έχει διαβραχεί πλήρως και βρίσκεται σε διασπορά, αυτοί δρουν ως μέσο ώστε να εμποδίσουν την επανασυσσωμάτωση των σωματιδίων. Η διαφορά μεταξύ του όρου διασπορέα και αποκροκιδοποιητή δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως στην πανεπιστημιακή κοινότητα αν και ο όρος διασπορέας δίνεται για οργανικά μακρομόρια, ενώ ο όρος αποκροκιδοποιητής αναφέρεται περισσότερο σε απλούς μη οργανικούς πολυηλεκτρολύτες.

Αν και δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως ο τρόπος με τον οποίο δρουν οι διασπορείς, μέσα από πολλές μελέτες έχουν καταλήξει ότι οι μηχανισμοί με τους οποίους σταθεροποιούν ένα αιώρημα οι διασπορείς, είναι τρεις: ο ηλεκτροστατικός, ο στερεοχημικός και ο ηλεκτροστερεοχημικός (μικτός). Ο ηλεκτροστατικός μηχανισμός δρα ως εξής: Ο διασπορέας προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων και τα φορτίζει ομώνυμα με αποτέλεσμα μεταξύ τους να ασκούνται απωστικές δυνάμεις και τελικά να παραμένουν σε διασπορά. Ο στερεοχημικός μηχανισμός συνίσταται στην προσρόφηση του διασπορέα στην επιφάνεια των σωματιδίων και την δημιουργία ενός προστατευτικού καλύμματος το οποίο εμποδίζει την συσσωμάτωση των σωματιδίων. Τέλος ο ηλεκτροστερεοχημικός μηχανισμός είναι ο συνδυασμός των δυο προηγουμένων. Σχηματικά οι μηχανισμοί σταθεροποίησης εμφανίζονται στο σχήμα 3.5:



Σχήμα 3.5: Μηχανισμοί σταθεροποίησης: α) Ηλεκτροστατικός,
β) Στερεοχημικός, γ) Ηλεκτροστερεοχημικός[40].

Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι οι διασπορείς κατατάσσονται ανάλογα με τον μηχανισμό σταθεροποίησης τον οποίο χρησιμοποιούν. Έτσι υπάρχουν οι διασπορείς που δρουν βάσει του ηλεκτροστατικού μηχανισμού και είναι μόρια τα οποία αποτελούνται από μία υδρογονανθρακική αλυσίδα και ένα πολικό ιονικό τμήμα. Το υδρογονανθρακικό κομμάτι είναι υδρόφοβο ενώ το πολικό ή ιονικό τμήμα είναι το υδρόφιλο το οποίο είναι και ευδιάλυτο στο νερό. Τα πιο κοινά υδροφιλικά τμήματα είναι τα OH^-, $-COOH$, $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-NH_2^-$, NH_4^+ κλπ. Ειδικότερα οι διασπορείς μπορούν να χωριστούν σε μη ιονικούς, ανιονικούς, κατιονικούς και επαμφοτερίζοντες, που έχουν και τα δύο φορτία (αρνητικό, θετικό). Οι στερεοχημικοί διασπορείς δρουν βάσει του στερεοχημικού μηχανισμού σταθεροποίησης.

Ο στερεοχημικός μηχανισμός είναι πολύ πιο συνήθης σε οργανικούς διαλύτες όπως έχει αποδειχθεί από πολλές μελέτες και για αυτό τον λόγο πλέον έχουν ονομαστεί στερεοχημικοί διασπορείς όλοι οι μη υδατικοί διασπορείς. Τέλος υπάρχουν και οι διασπορείς που δρουν με βάση τον ηλεκτροστερεοχημικό μηχανισμό σταθεροποίησης. Τέτοιοι διασπορείς είναι οι πολυηλεκτρολύτες. Η χρήση αυτών των διασπορέων στην κοινή πρακτική είναι για σταθεροποίηση υδατικών κεραμικών αιωρημάτων για υγρή χύτευση. Οι πιο ευρέως γνωστοί οργανικοί πολυηλεκτρολύτες είναι άλατα οργανικών τανικών οξέων, χουμικών οξέων και πολυκαρβονικών οξέων.

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι η αξιολόγηση ενός διασπορέα γίνεται βάσει των εξής κριτηρίων: α) Πρέπει να είναι ευδιάλυτος στο σύστημα συνδέτη-διαλύτη, β) Πρέπει να έχει μέγιστη προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων ανάλογα με τον τύπο που θα χρησιμοποιηθεί (ανιονικός, κατιονικός ή μη ιονικός) για την κάθε επιφάνεια, γ) Πρέπει να προσδίδει το ελάχιστο ιξώδες σε μεγάλες περιεκτικότητες στερεών (60-70% κ.β.), δ) Να εξασφαλίζει ελάχιστα ποσοστά καταβύθισης και ε) αν όλα τα παραπάνω έχουν εξασφαλιστεί, ελέγχεται η συμβατότητα του διασπορέα με τον συνδέτη.

3.3.2. ΣΥΝΔΕΤΕΣ

Οι συνδέτες προστίθενται στους πολφούς για να προσδώσουν αντοχή στα ωμά δοκίμια που παράγονται με τις υγρές μεθόδους μορφοποίησης, έτσι ώστε να είναι εύκολο να χειριστούν και να αποθηκευτούν. Ο συνδέτης παραμένει στο ωμό δοκίμιο ακόμα και όταν ο διαλύτης έχει εξατμιστεί. Η προσθήκη του συνδέτη στον πολφό συνοδεύεται από μια σειρά αλλαγών στην μορφή του πολφού. Έτσι με την προσθήκη του αυξάνεται η ικανότητα διαβροχής των σωματιδίων, καθυστερείται η καταβύθιση τους και αυξάνεται το ιξώδες του πολφού.

Οι προϋποθέσεις για την σωστή επιλογή του συνδέτη βασίζονται στις παρακάτω παρατηρήσεις. Πρέπει το κόστος του να είναι τέτοιο ώστε να συμφέρει η προσθήκη του για την παραγωγή κάποιου συγκεκριμένου προϊόντος. Επίσης πρέπει να είναι γνωστές οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες που προσδίδει ο συγκεκριμένος συνδέτης, για να κριθεί αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην δεδομένη μέθοδο μορφοποίησης. Ακόμη είναι αναγκαία η γνώση της περιοχής θερμοκρασιών που μπορεί να δουλέψει ο συγκεκριμένος συνδέτης. Τέλος πρέπει να ερευνηθεί η συμβατότητά του με την συγκεκριμένη σκόνη που θα αναμειχθεί ώστε να ληφθούν τα βέλτιστα αποτελέσματα στο τελικό προϊόν.

Υπάρχουν πολλοί τύποι συνδετών είτε φυσικοί είτε συνθετικοί, που χρησιμοποιούνται στα κεραμικά συστήματα, όπως δεξτρίνες, αλκοόλες κυτταρίνες κ.α. Για παράδειγμα οι κολλοειδείς συνδέτες οργανικοί ή ανόργανοι (μικροκρυσταλλική κυτταρίνη, αργιλλικά ορυκτά) χρησιμοποιούνται στις διεργασίες μορφοποίησης κλασικών κεραμικών αλλά και σε ορισμένα τεχνικά κεραμικά (πίνακας 3.1). Επίσης χρησιμοποιούνται μοριακοί συνδέτες, οι οποίοι ποικίλουν σε σύσταση και σε ιδιότητες. Οι οργανικοί μοριακοί συνδέτες εισάγονται στο κεραμικό μίγμα είτε σαν κόνεις είτε σαν διάλυμα υδατικό ή μη. Οι ανόργανοι μοριακοί συνδέτες συνήθως εισάγονται στο κεραμικό μίγμα ως υδατικό διάλυμα ή sol.

3.3.3 ΚΑΥΣΗ ΣΥΝΔΕΤΩΝ

Η καύση των οργανικών συνδετών είναι ένα κρίσιμο βήμα στη διαδικασία παρασκευής κεραμικών και πρέπει να βρίσκεται κάτω από έλεγχο ώστε να πάρουμε τα επιθυμητά αποτελέσματα. Αν ο ρυθμός θέρμανσης είναι υπερβολικά γρήγορος είναι πιθανός ο σχηματισμός ατελειών, όπως ρωγμές, πόροι και κενά .

Μία πιθανή πηγή των ατελειών αυτών είναι ο σχηματισμός φυσαλίδων. Οι φυσαλίδες δημιουργούνται από τα πτητικά προϊόντα της καύσης των οργανικών αυτών ενώσεων. Μπορούν επίσης να δημιουργηθούν από εναπομένοντα διαλυμένο αέρα ή φυσαλίδες αέρα παγιδευμένες στη δομή στερεού - πολυμερούς κατά την μορφοποίηση του σώματος.

Κατά συνέπεια πρέπει να αποφεύγονται υψηλοί ρυθμοί δημιουργίας πτητικών ενώσεων. Οι διεργασίες που λαμβάνουν μέρος στη θερμόλυση των οργανικών συνδετών είναι :

- Χημικές δράσεις που αφορούν το ρυθμό σχηματισμού πτητικών προϊόντων και τη
  διαδικασία ελαχιστοποίησης του εναπομένοντος άνθρακα στο κεραμικό σώμα.
- Φυσικές δράσεις, που σχετίζονται με τη μεταφορά μάζας και θερμότητας μέσα στο σώμα
  και την αλλαγή της διάταξης των σωματιδίων.

Αύξηση των φυσικών δράσεων και ειδικότερα αύξηση των τριχοειδών δυνάμεων δίνει συγκεκριμένα θετικά αποτελέσματα :

- Ο συνδέτης απομακρύνεται ομοιόμορφα.
- Αποφεύγονται μεγάλες βαθμώσεις στις εσωτερικές τάσεις

Στην πράξη για την αύξηση του τριχοειδούς δικτύου διαφυγής των πτητικών προϊόντων χρησιμοποιούνται συστήματα συνδετών, που αποτελούνται από συστατικά με διαφορετικές πτητικότητες.

4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΩΘΗΣΗ

Η διαδικασία της εξώθησης ανήκει στη κατηγορία της πλαστικής διαμόρφωσης σχήματος και χρησιμοποιείται στη μορφοποίηση σωμάτων με σταθερή διατομή. Η εξώθηση χρησιμοποιείται για πολλά χρόνια με επιτυχία κυρίως στις βιομηχανίες της πορσελάνης και του καολίνη, για την παραγωγή τούβλων, κεραμιδιών και σωλήνων. Επίσης έχει αποδειχθεί πολύτιμη στη χημική βιομηχανία, καθώς καταλύτες και φορείς καταλυτών παρασκευάζονται με τη μέθοδο της εξώθησης. Πρόσφατα χρησιμοποιείται στη μορφοποίηση τεχνικών κεραμικών, όπως καρβιδίων και νιτριδίων του πυριτίου, για εξαρτήματα μηχανών κ.τ.λ. Η ικανότητα εξώθησης ορισμένων αντικειμένων έχει επεκταθεί από απλές ράβδους και σωλήνες σε περίπλοκες διατομές, όπως φύλλα και υμένια. Μια γρήγορα αναπτυσσόμενη αγορά ανοίγεται με την εξώθηση κεραμικών μαζών για τη μικροηλεκτρονική βιομηχανία. Η μορφοποίηση με εξώθηση βρίσκει εφαρμογές και σε άλλα υλικά, όπως π.χ. τρόφιμα, αγροτικά, χημικά και φαρμακευτικά προϊόντα **.**

Η διαδικασία της εξώθησης αφορά τη συμπίεση κεραμικής σκόνης, με την προσθήκη ποσοστού υγρασίας, μέσα από μία μήτρα. Όταν σχεδιάζεται μία τέτοια διαδικασία πολλοί παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη. Οι πιο σημαντικοί είναι:

α) Οι ιδιότητες της σκόνης.
β) Το είδος και η ρεολογία της υγρής φάσης.
γ) Ο χρησιμοποιούμενος εξοπλισμός (τύπος εξωθητή), καθώς και η σχεδίαση της μήτρας.

4.2 ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ

Η υγρή φάση προστίθεται για να επιτρέψει την μορφοποίηση του σώματος διαμέσου μήτρας και τη διατήρηση του σχήματος αυτού μετά την εξώθηση. Εκτός από την προστιθέμενη υγρασία (δηλαδή το νερό) χρησιμοποιούνται υλικά, τα οποία δεν λαμβάνουν μέρος στο σχηματισμό των προϊόντων αλλά είναι ουσιαστικής σημασίας, επειδή οι κεραμικές σκόνες έχουν γενικά φτωχές ρεολογικές ιδιότητες . Οι κύριοι λόγοι της χρήσης τους είναι οι εξής:

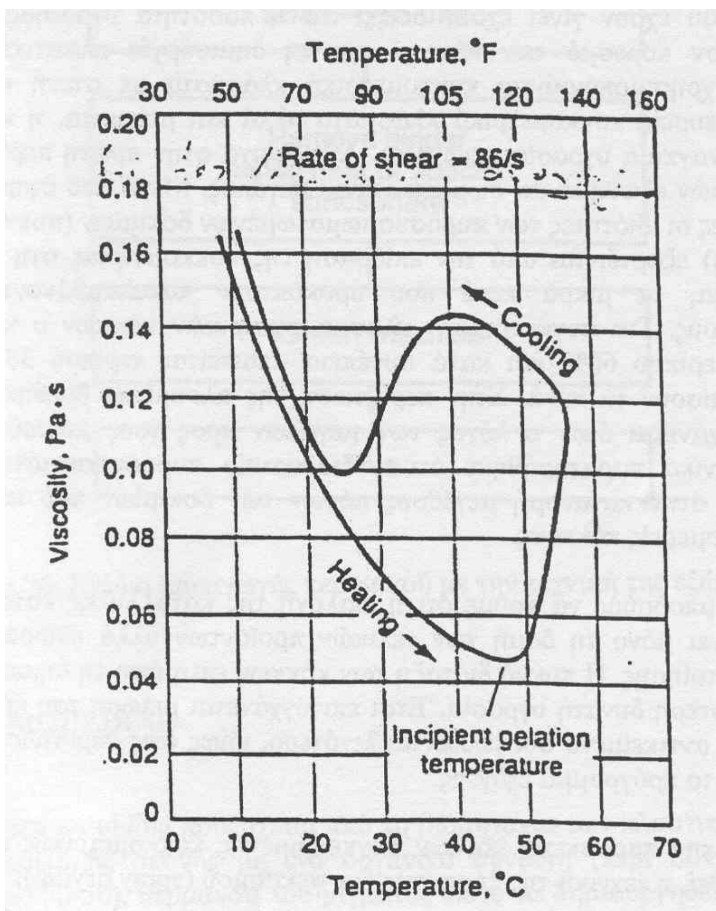
α) Βελτιστοποιούν την επεξεργασία των κόνεων. Για παράδειγμα, εμποδίζουν την συσσωμάτωση των κόνεων κατά το στάδιο της λειοτρίβησης ή επιτρέπουν την αύξηση του ποσοστού στερεών σε ένα αιώρημα χωρίς την συνεπαγόμενη αύξηση του ιξώδους του.

β) Διευκολύνουν την μορφοποίηση των κεραμικών κόνεων. Χωρίς προσθετικά είναι αδύνατη η μορφοποίηση μη αργιλλικών κόνεων. Βελτιώνουν τις ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων και λειτουργούν και ως λιπαντικά.

γ) Βελτιώνουν την ποιότητα των μορφοποιημένων προϊόντων προσδίδοντας ομοιογένεια στα ωμά σώματα. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγονται ατέλειες, τα οποία θα έχουν καταστροφικές συνέπειες κατά τα επόμενα στάδια της ξήρανσης και της έψησης.

δ) Συνδέουν τους κόκκους των κεραμικών κόνεων προσδίδοντας έτσι στα ωμά αντικείμενα υψηλές σχετικά αντοχές. Με αυτόν τον τρόπο καθίσταται δυνατή τόσο η μεταφορά, όσο και κάποια τυχόν δευτερεύουσα επεξεργασία του σχήματος των ωμών προϊόντων. [74-78]

Οι παράμετροι που καθορίζουν την επιλογή ή το σχεδιασμό της υγρής φάσης είναι πολλοί. Εκτός από την κολλοειδή φύση της φάσης αυτής, υπάρχουν πολλοί ρεολογικοί παράγοντες που πρέπει να υπολογιστούν και να βελτιστοποιηθούν. Για να αποφευχθεί διαχωρισμός της υγρής από τη στερεά φάση κάτω από την πίεση που υποβάλλονται κατά τη διάρκεια της εξώθησης, είναι απαραίτητο το υψηλό ιξώδες σε χαμηλές τάσεις. Αντίθετα, όταν λαμβάνει χώρα συμπίεση της πλαστικής μάζας μέσα στη μήτρα, απαιτείται χαμηλό ιξώδες, ώστε να μειωθεί η επιβαλλόμενη πίεση. Μετά την εξώθηση το μεγάλο ιξώδες είναι ξανά απαραίτητο για τη διατήρηση του σχήματος, ενώ αντίθετα το μικρό ιξώδες διευκολύνει την ξήρανση με την ευκολότερη απομάκρυνση της υγρασίας. Οι συνδέτες που επιλέγονται για την εξώθηση είναι συνήθως μεθυλοκυτταρίνες ή υδροξυμεθυλοκυτταρίνες διαφορετικού βαθμού πολυμερισμού ενώ για την μονοαξονική συμπίεση φαινόλες φορμαλδεΰδες . Η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα που παρουσιάζουν αυτοί οι συνδέτες, είναι η μεγάλη μεταβολή του ιξώδους των υδατικών διαλυμάτων τους, για μικρές θερμοκρασιακές μεταβολές (σχήμα 4.1). Αυτό δίνει μεγάλη ευελιξία κατά την μορφοποίηση και διευκολύνει ιδιαίτερα τη διαδικασία της ξήρανσης, γιατί με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας μετά την εξώθηση, καθίσταται δυνατό λόγω του υψηλού ιξώδους της μάζας να διατηρηθεί το σχήμα του αντικειμένου, ώστε να διευκολυνθεί η ξήρανση και ταυτόχρονα να αποκτήσει το αντικείμενο κάποιες αντοχές ενόσω είναι ωμό.



Σχήμα 4.1: Μεταβολή του ιξώδους των μεθυλοκυτταρινών με τη θερμοκρασία.[40]

4.3 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΕΞΩΘΗΣΗΣ

Η πλαστική μάζα παρασκευάζεται με κατευθείαν ανάμειξη των πρώτων υλών και των προσθετικών σε αναμείκτη υψηλής διάτμησης (high shear rate mixer). Ανάμιξη επίσης μπορεί να γίνει σε ειδικό μύλο παρόμοιο με κοχλιωτό εξωθητή, όπου αναδευτήρες ή και κοχλίας αναμειγνύουν την τροφοδοσία και την ωθούν σε θάλαμο κενού. Το απαεριωμένο υλικό αποτελεί την τροφοδοσία του κοχλιωτού εξωθητή. [47,42]

Η επιλογή του κατάλληλου εξωθητή παίζει κυρίαρχο ρόλο στο σχεδιασμό της πλαστικής μάζας και κατ' επέκταση στη σωστή μορφοποίηση των κεραμικών αντικειμένων . Τα βασικά κριτήρια της επιλογής αυτής δίνονται παρακάτω:

α) Ιδιαίτερη σημασία έχουν τόσο το προγενέστερο στάδιο της ανάμειξης, όσο και το μετέπειτα στάδιο του χειρισμού των εξωθημένων αντικειμένων. Αν αυτά τα στάδια είναι συνεχούς ή διακοπτόμενης λειτουργίας ο εξωθητής πρέπει αντίστοιχα να ανταποκρίνεται σε αυτά - δηλαδή να είναι συνεχούς (π.χ. κοχλιωτός) ή διαλείποντος έργου (π.χ. εμβολικός).

β) Το σχήμα και οι διαστάσεις του εξωθημένου αντικειμένου παίζουν ιδιαίτερο ρόλο για την επιλογή του κατάλληλου εξωθητή. Παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι οι ανοχές και οι επιτρεπόμενες αποκλίσεις από τις καθορισμένες διαστάσεις, το αν το εξωθημένο αντικείμενο πρέπει να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία του σχήματός του κ.α.

γ) Κάποιες άλλες παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι η δυνατότητα κοπής των αντικειμένων πριν ή μετά τη ξήρανσή τους, ο διαθέσιμος χώρος τοποθέτησης του εξωθητή, αλλά και γενικότερα της γραμμής παραγωγής κ.α.

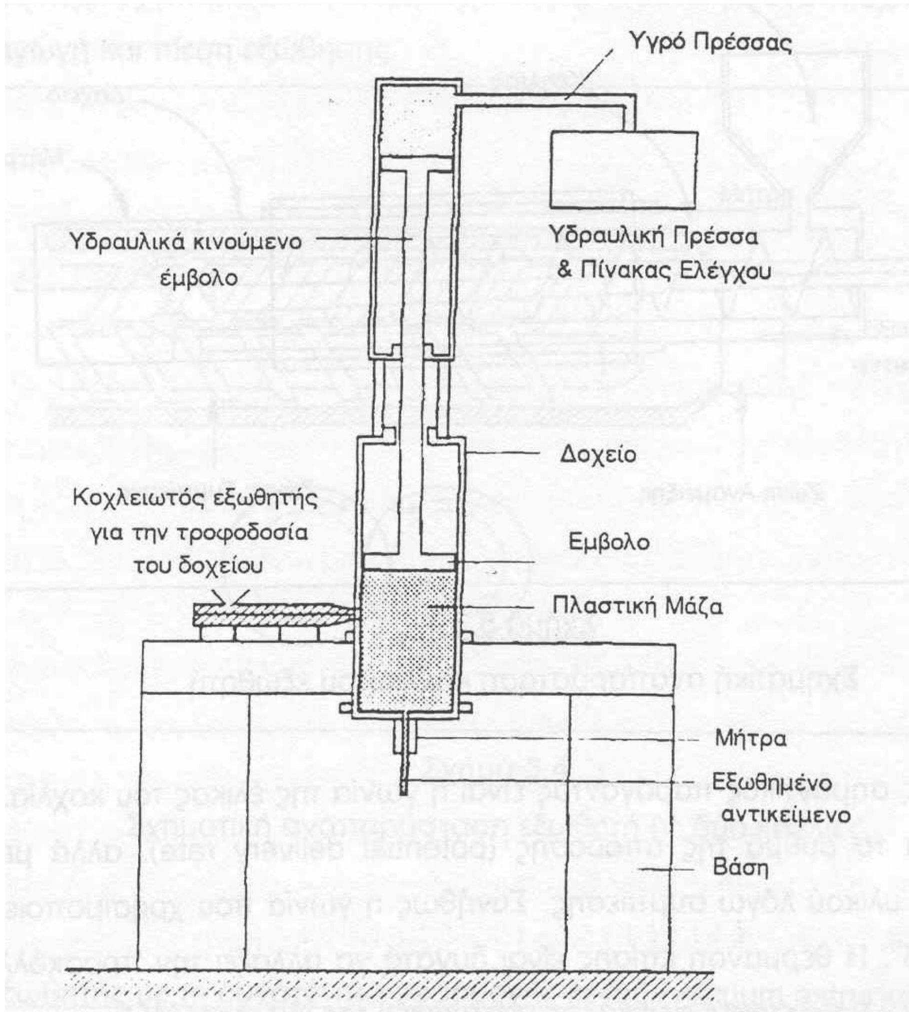
Στη συνέχεια αναλύονται τα κυριότερα μέρη του εξωθητή εμβολικού τύπου που χρησιμοποιήθηκε.

4.4 ΕΞΩΘΗΤΗΣ ΕΜΒΟΛΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ (plunger – type extruder)

Η κεραμική μάζα πιέζεται μέσα από τη μήτρα με την επιβαλλόμενη δύναμη ενός εμβόλου (σχήμα 4.2). Ο εξωθητής αυτός είναι εξοπλισμένος με υδραυλική αντλία, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανάπτυξης υψηλών πιέσεων. Λόγω του απλού σχεδιασμού του εμβόλου, η φθορά που παρουσιάζει εξαιτίας χονδρόκοκκων υλικών είναι πολύ περιορισμένη στον κύλινδρο. Μειονεκτεί όμως στο ότι είναι μηχάνημα διαλείποντος έργου (batch machine) με αποτέλεσμα να παίρνει περιορισμένη ποσότητα υλικού. Η ανατροφοδοσία του κυλίνδρου με υλικό μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στη μορφή της ροής μέσα στον κύλινδρο και στη μήτρα, καθώς και παγίδευση αέρα. Ο αέρας με τη σειρά του θα προκαλέσει αλλαγές στην εξωθητική συμπεριφορά της πλαστικής μάζας και σφάλματα στα ωμά αντικείμενα .

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία της εμβολικής εξώθησης είναι:

α) Η ταχύτητα εξώθησης
β) Η πίεση εξώθησης
γ) Η περιεχόμενη υγρασία



Σχήμα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση εμβολικού εξωθητή .

Με τη μείωση της υγρασίας (αύξηση της περιεκτικότητας σε στερεά) το κεραμικό γίνεται πιο δύσπλαστο. Η αύξηση αυτή του σημείου πλαστικότητας έχει σαν συνέπεια την αύξηση της απαιτούμενης πίεσης για την έναρξη της εξώθησης και γενικότερα την αύξηση της πίεσης κατά τη διάρκεια της εξώθησης. Κατά συνέπεια η βέλτιστη ταχύτητα εξώθησης βρίσκεται με αυξημένη συγκέντρωση υγρασίας. Υπάρχει όμως ένα όριο σε αυτό, καθώς το εξωθημένο σώμα πρέπει να διατηρεί το σχήμα του και να μην υποχωρεί κάτω από το βάρος του μετά την έξοδό του από τη μήτρα .

4.5 ΞΗΡΗ ΣΥΜΠΙΕΣΗ.

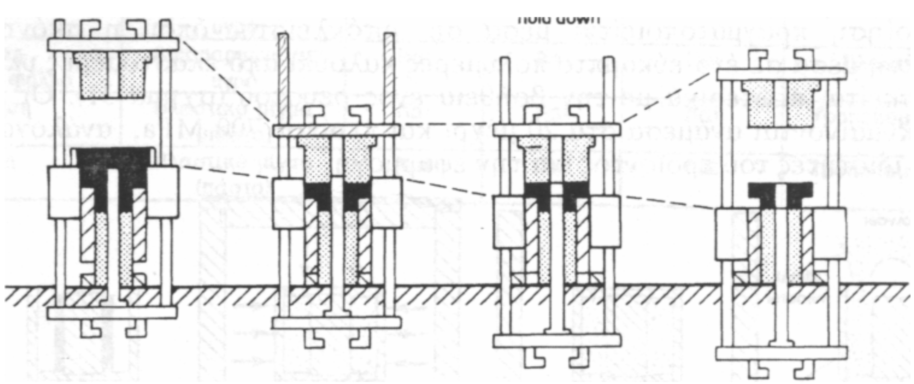
Ξηρή συμπίεση είναι η διεργασία με την οποία κεραμικές σκόνες σχηματοποιούνται εντός καλουπιού με τη βοήθεια εφαρμοζόμενης πίεσης. Συνήθως η δύναμη ασκείται σε έναν άξονα οπότε η τεχνική καλείται μονοαξονική συμπίεση, μπορεί όμως να εφαρμοστεί ισοστατικά από όλες τις διευθύνσεις οπότε η μέθοδος αναφέρεται ως ισοστατική συμπίεση (ψυχρή ή θερμή ισοστατική συμπίεση). Γενικά με τη μέθοδο της ξηρής συμπίεσης μπορούν να παραχθούν αντικείμενα από απλό έως πολύπλοκο σχήμα, ενώ υπάρχει η δυνατότητα κατεργασίας των μορφοποιημένων σχημάτων για να αποκτήσουν το τελικό τους σχήμα.

4.5.1 ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗ ΣΥΜΠΙΕΣΗ

Σε αυτή την περίπτωση το τελικό προιόν σχηματοποιείται με συμπίεση της κεραμικής κόνεως μέσα σε ένα καλούπι κατά μία διεύθυνση. Ανάμεσα στα προϊόντα που παρασκευάζονται με αυτή τη μέθοδο μορφοποίησης είναι τα κεραμικά πλακίδια, πυρίμαχα, προηγμένα κεραμικά. Ο ρυθμός παράγωγης εξαρτάται από την πολυπλοκότητα του επιθυμιτού σχήματος αλλά και από τον τύπο της μηχανής συμπίεσης. Γενικά μεγάλα και πολύπλοκα σχήματα μπορούν να έχουν ρυθμούς παραγωγής που να κυμαίνονται ανάμεσα στο 1-15 κομμάτια το λεπτό. Απλούστερα ή μικρότερα αντικείμενα, όπως μικρά ακροφύσια, μπορεί να φθάνουν ρυθμούς παραγωγής της τάξεως των εκατοντάδων κομματιών το λεπτό. Οι πιέσεις που χρησιμοποιούνται κυμαίνονται ανάλογα με το είδος του αντικειμένου που πρόκειται να παραχθεί ανάμεσα σε 20 έως και μερικά εκατοντάδες MPa. Χαμηλές πιέσεις χρησιμοποιούνται στην περίπτωση των αργιλούχων υλικών, ενώ για κεραμικά υψηλής τεχνολογίας απαιτούνται υψηλές πιέσεις. Γενικά, ο βαθμός συμπίεσης επηρεάζει το βαθμό πυροσυσσωμάτωσης και την τελική πυκνότητα του αντικειμένου. Όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση που ασκείται σε μια κεραμική σκόνη τόσο πιο πυκνό αντικείμενο θα προκύψει. Εξαιτίας της ευελιξίας της μεθόδου και του χαμηλού της κόστους, η ξηρή συμπίεση είναι η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη μορφοποίηση των

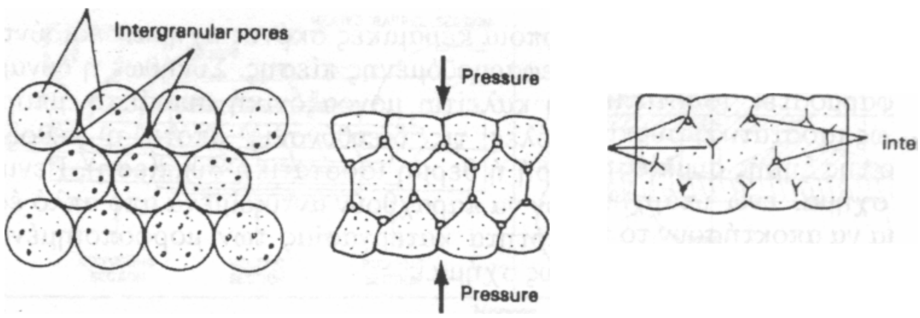
κεραμικών υψηλής πυκνότητας. Γενικά οι σκόνες που χρησιμοποιούνται έχουν ένα μικρό ποσοστό υγρασίας της τάξης του 4 % και κατά προτίμηση έχουν περάσει από μια διεργασία spray drying ώστε να βελτιωθεί η ρεολογική τους συμπεριφορά.

Είναι δυνατόν να γίνει συμπίεση κόνεων που περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας (μέχρι 15 %), αλλά τότε πρόκειται για μέθοδο υδροπλαστικής μορφοποίησης.[40]



Σχήμα4.3:Μονοαξονική συμπίεση.

Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση της ξηρής συμπίεσης είναι σε μικρή περιεκτικότητα και μπορεί να είναι συνδέτες, λιπαντικά ή και διασπορείς. Ο λόγος της χρησιμοποίησης τους είναι να διευκολύνουν την ροή της σκόνης μέσα στο καλούπι και να επιτευχθεί επομένως το καλύτερο δυνατό γέμισμα του καλουπιού .Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η συμπίεση δεν είναι ομοιόμορφη σε όλα τα σημεία της μάζας του υλικού με αποτέλεσμα το τελικό αντικείμενο να χαρακτηρίζεται από ανισοτροπία των μηχανικών του ιδιοτήτων. Το πρόβλημα διορθώνεται μερικώς με συμπίεση και από τις δύο κατευθύνσεις του άξονα συμπίεσης ταυτόχρονα (συμπίεση από πάνω και από κάτω). Βέβαια, υπάρχουν περιορισμοί της μεθόδου ως προς το σχήμα και τις μέγιστες διαστάσεις του αντικειμένου.



Σχήμα 4.4 Μορφοποίηση κεραμικής μάζας με την τεχνική της μονοαξονικής συμπίεση.[40]

5. ΞΗΡΑΝΣΗ (drying)

Την μορφοποίηση ακολουθεί η διαδικασία της ξήρανσης. Το μορφοποιημένο αντικείμενο, ανάλογα με τη μέθοδο μορφοποίησης, περιέχει διάφορα ποσοστά υγρασίας που θα πρέπει να απομακρυνθούν πριν την έψηση με μια διαδικασία ξήρανσης.

Ξήρανση είναι η απομάκρυνση του υγρού διαλύτη από πορώδες σώμα με την μεταφορά και εξάτμιση του στο περιβάλλον. Η διαδικασία της ξήρανσης αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό στάδιο πριν την έψηση των προϊόντων της πλαστικής μορφοποίησης .

Η εξάτμιση των υγρών διαλυτών απαιτεί σχετικά μεγάλα ποσά ενέργειας και η απόδοση της είναι σημαντική παράμετρος για την ελαχιστοποίηση του ενεργειακού κόστους. Πρέπει να γίνεται κάτω από καλό έλεγχο, γιατί τάσεις που δημιουργούνται λόγω ανομοιόμορφης συστολής ή πίεσης υδρατμών στην επιφάνεια ή μέσα στο κεραμικό σώμα μπορούν να προκαλέσουν ελαττώματα σε αυτό.

5.1ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΞΗΡΑΝΣΗΣ

Η ξήρανση σχετίζεται με τη μεταφορά ενέργειας μέσα στο σώμα του κεραμικού. Το υγρό μεταφέρεται διαμέσου των πόρων στην επιφάνεια όπου εξατμίζεται. Επειδή η εξάτμιση αφορά την απομάκρυνση των μορίων με τη μεγαλύτερη κινητική ενέργεια, αυτή είναι η διαδικασία ψύξης και είναι απαραίτητη η επιβολή θερμότητας για τη διατήρηση μίας ισοθερμοκρασιακής κατάστασης. Η διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στο περιβάλλον ξήρανσης και στην επιφάνεια του κεραμικού σώματος μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί.

Ο ρυθμός εξάτμισης του νερού σε αέρα, όταν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι κάτω από το σημείο βρασμού, μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία και την επιφάνεια του υγρού και αντιστρόφως ανάλογα με τη συγκέντρωση του υγρού στον αέρα. Πάνω από το σημείο βρασμού ο ρυθμός εξάτμισης εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης και είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του υγρού στον αέρα. Σημαντική παράμετρος είναι επίσης η σχετική υγρασία του αέρα. Επίσης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία η περιεκτικότητα του υγρού σε άλατα καθώς και οι δεσμοί του υγρού πάνω στην επιφάνεια του στερεού επιδρούν έμμεσα στο ρυθμό εξάτμισης.

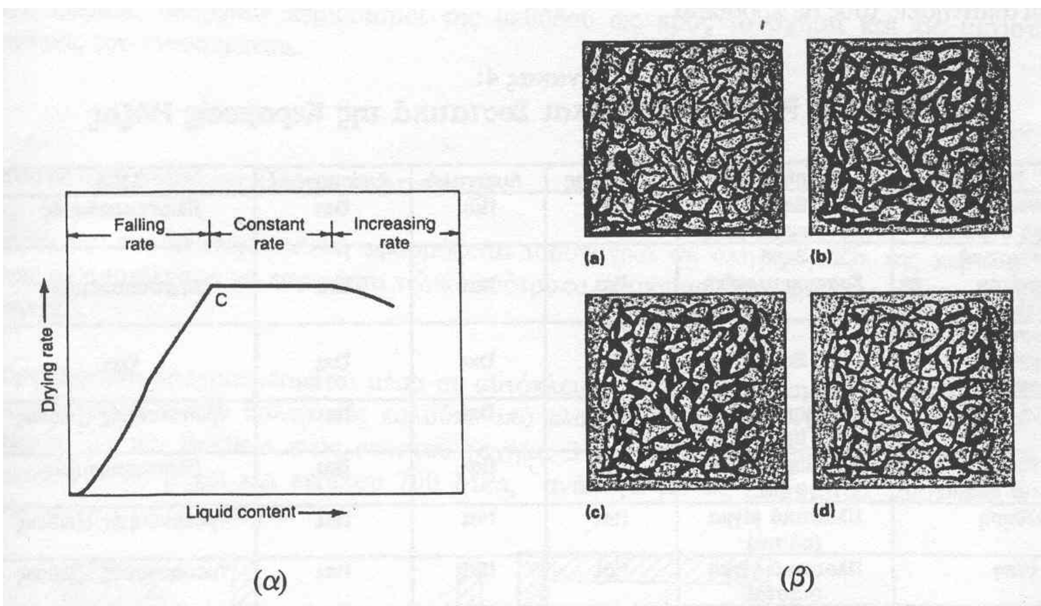
5.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΞΗΡΑΝΣΗΣ

Η διαδικασία της ξήρανσης αποτελείται από τρία στάδια, που αντιστοιχούν σε αυξανόμενο, σταθερό και μειούμενο ρυθμό ξήρανσης.

Σε ένα κορεσμένο σώμα το υγρό αρχικά απομακρύνεται με εξάτμιση από την εξωτερική επιφάνεια. Ο ρυθμός ξήρανσης αυξάνει με τη θέρμανση όταν η σχετική υγρασία είναι μικρότερη από 100%. Το εξατμισμένο υγρό της επιφάνειας αντικαθίσταται από υγρό το οποίο μεταφέρεται από το εσωτερικό του σώματος στην επιφάνεια με γρήγορη διάχυση μέσω τριχοειδούς ροής. Η ελάττωση του υγρού ανάμεσα στα σωματίδια και οι τριχοειδείς τάσεις που αναπτύσσονται μπορεί να προκαλέσουν συρρίκνωση στις διαστάσεις.

Εξάτμιση του υγρού από τους πόρους αρχίζει όταν ο ρυθμός μεταφοράς του υγρού γίνει μικρότερος από το ρυθμό εξάτμισης και όταν οι πόροι του σώματος δεν είναι πια κορεσμένοι. Η θερμοκρασία στην επιφάνεια του σώματος μπορεί να αυξηθεί ιδιαίτερα στις περιοχές όπου η επιφάνεια εξάτμισης εισχωρεί μέσα στους πόρους. Η διάχυση της θερμότητας καθυστερεί από την κατανάλωση της θερμότητας για την δημιουργία ατμών. Κατά συνέπεια αυξάνεται η μεταφορά των ατμών με διάχυση μέσα από τους πόρους. Οι μεγαλύτεροι πόροι αδειάζουν πρώτοι και απαιτούνται αυξημένα ποσά ενέργειας για την απομάκρυνση του νερού από τους μικρότερους πόρους ή τις επαφές των σωματιδίων .

Στο σχήμα 5.1 φαίνεται πώς μεταβάλλεται ο ρυθμός ξήρανσης με την περιεκτικότητα σε υγρασία, καθώς επίσης απεικονίζεται σχηματικά η εξέλιξη του φαινομένου της απομάκρυνσης της υγρασίας που περιβάλλει τους κόκκους του υλικού.



Σχήμα 5.1: (α) Μεταβολή του ρυθμού ξήρανσης με την περιεκτικότητα σε υγρασία, (β) Σχηματική απεικόνιση της εξέλιξης του φαινομένου της απομάκρυνσης της υγρασίας που περιβάλλει τους κόκκους ενός υλικού.[40]

Είναι ακόμη δυνατόν, το μορφοποιημένο αντικείμενο να περιέχει φυσαλίδες αέρα, οι οποίες θα πρέπει να απομακρυνθούν με μια διαδικασία απαερίωσης. Αν επιπλέον στη μάζα περιέχονται οργανικά πρόσθετα σε μεγάλη περιεκτικότητα, θα πρέπει επίσης να γίνει προσεκτική απομάκρυνσή τους .

6. ΕΨΗΣΗ-ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

6.1 ΕΨΗΣΗ

Η έψηση είναι το στάδιο στο οποίο ένα άψητο (green), χωρίς αντοχές, πρόσφατα διαμορφωμένο αντικείμενο μετασχηματίζεται σε ένα ανθεκτικό προϊόν. Είναι επίσης το μέρος της επεξεργασίας στο οποίο οι ρωγμές ή οι διάφορες ατέλειες, που μπορεί να μην είναι αξιοπρόσεχτες κατά τη διάρκεια της κατασκευής, συνήθως θα φανερωθούν.

Υπάρχουν διάφορες ευδιάκριτες περιοχές σε μια χαρακτηριστική καμπύλη έψησης που είναι κρίσιμες και πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας. Η σύνθεση του προς κατεργασία κεραμικού συνήθως καθορίζει ποια περιοχή της καμπύλης είναι η κρισιμότερη. Μερικές από τις αντιδράσεις που πρέπει να αξιολογηθούν για την ανάπτυξη μιας αποδοτικής καμπύλης έψησης, είναι η εξάτμιση του νερού που υπάρχει ανάμεσα στους κόκκους και του κρυσταλλικού νερού. Άλλες κοινές αντιδράσεις περιλαμβάνουν την εξάτμιση των διασπορέων που εισάγονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κατασκευής, η οξείδωση των οργανικών υλικών και οι μετασχηματισμοί φάσεων.

6.2 ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναλυθούν οι αλλαγές, που συμβαίνουν κατά τη διαδικασία της έψησης των κεραμικών αντικειμένων και οι οποίες σχετίζονται με αλλαγές στο μέγεθος και το σχήμα των κόκκων καθώς και με αλλαγές στο μέγεθος και το σχήμα των πόρων. Ο μετασχηματισμός μίας πορώδους συμπαγούς κόνεως (25-60% πορώδες) σε συμπαγή όγκο καλείται πυροσυσσωμάτωση.

Η αύξηση της πυκνότητας ενός κεραμικού σώματος κατά την έψηση του κεραμικού μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς την παρουσία υγρής φάσης. Σε αυτή την περίπτωση λαμβάνει χώρα πυροσυσσωμάτωση σε στερεά κατάσταση. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις κατά τις οποίες δημιουργούνται εύτηκτες φάσεις, οι οποίες προωθούν τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης. Τότε λαμβάνει χώρα πυροσυσσωμάτωση παρουσία υγρής φάσης.

Παρακάτω δίνονται οι δύο τρόποι πυροσυσσωμάτωσης αναλυτικά.

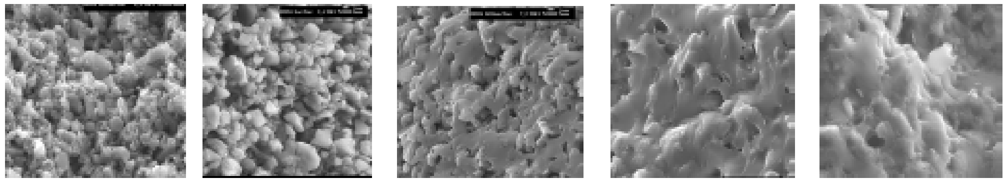
6.2.1 ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.

Με τον όρο πυροσυσσωμάτωση σε στερεά κατάσταση εννοούμε την αύξηση της πυκνότητας του υλικού, όταν αυτό θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, τέτοια που να μην εμφανίζεται υγρή φάση.[48]

Σύμφωνα με τους ερευνητές μερικά πρακτικά προβλήματα, που πρέπει να αντιμετωπιστούν, είναι η πυκνότητα, το μέγεθος των κόκκων, το ποσό των δεύτερων φάσεων που πρέπει να τεθούν υπό έλεγχο, η συρρίκνωση, το μέγεθος των πόρων και η θέση τους (π.χ. όρια των κόκκων). Για τη βελτιστοποίηση των τελικών ιδιοτήτων, όπως π.χ. η θερμική αγωγιμότητα ή η varistor συμπεριφορά, πρέπει να ελαττωθεί το πορώδες όσο το δυνατόν περισσότερο. Άλλες φορές όμως είναι επιθυμητή η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων αυτών χωρίς την παράλληλη μείωση της διαπερατότητας του σώματος από τα αέρια.

Η ωθούσα δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση μίας κόνεως είναι η ελάττωση της συνολικής επιφανείας των σωματιδίων και η μείωση των διεπιφανειακών ενεργειών με την μείωση των διεπιφανειών στερεού - αερίου. Αυτό συμβαίνει συνήθως με το τυχαίο σχηματισμό νέων αλλά χαμηλότερης ενέργειας διεπιφανειών στερεού-στερεού. Στο φαινόμενο μπορούμε να διακρίνουμε τρία στάδια:

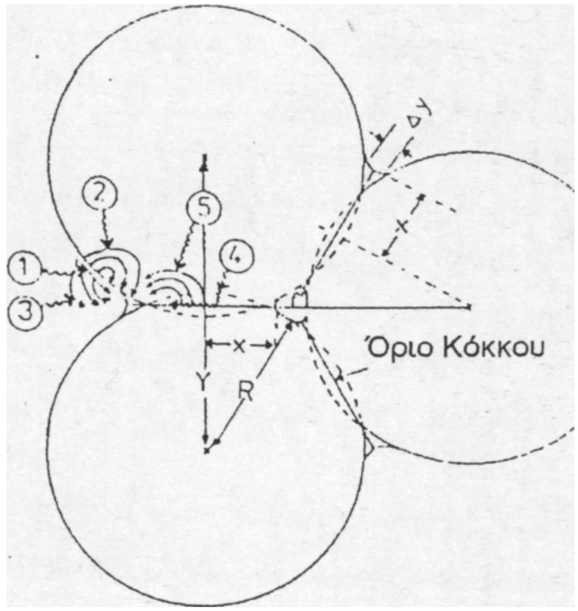
- Στο αρχικό στάδιο οι κόνεις συσσωματώνονται μεταξύ τους και σχηματίζονται λαιμοί στα σημεία επαφής. Η πυκνότητα κυμαίνεται από 50% έως 60%. Επίσης μπορεί να λάβει χώρα μερική αναδιάταξη των κόκκων.
- Στο ενδιάμεσο στάδιο η φάση των πόρων και οι συμπαγείς κόνεις σχηματίζουν ένα διασταυρούμενο δίκτυο με την πρώτη φάση να βρίσκεται στα όρια των κόκκων της δεύτερης. Αφού η επιφάνεια του λαιμού έχει μαλακώσει από τη διεύρυνση του, η παρεμπόδιση της κίνησης των ορίων μειώνεται έως ότου γίνει δυνατή η ανάπτυξη των κόκκων. Η φάση των πόρων ελαττώνεται ακόμα περισσότερο έως ότου τα κανάλια σύνδεσης αυτών εξαφανιστούν και σχηματιστούν ξεχωριστοί πόροι. Αυτό συμβαίνει σε πυκνότητα 92...95%. Η διάσπαση του δικτύου των πόρων και ο σχηματισμός αυτόνομων λίγο ή πολύ σφαιρικών πόρων πυροδοτεί το τέλος του ενδιάμεσου και την αρχή του τελικού σταδίου.
- Στο τελικό στάδιο οι πόροι είναι ξεχωριστές σφαίρες, οι οποίες μπορεί να περιέχουν αέριο. Εδώ ολοκληρώνεται η ανάπτυξη των κρυστάλλων. Αν οι πόροι αποχωριστούν από τα όρια των κόκκων, παρατηρείται ανώμαλη ανάπτυξη των κόκκων. Είναι επίσης δυνατή η συγχώνευση των πόρων με άμεση συνέπεια την ανάπτυξη τους.



Σχήμα6.1 : Η εξέλιξη της μικροδομής κατά την πυροσυσσωμάτωση.

Η ανάπτυξη λαιμού λαμβάνει χώρα με διάχυση, όταν υπάρχει διαφορά στη συγκέντρωση κενών κρυσταλλικών θέσεων (vacancies) σε καμπύλες επιφάνειες. Η συγκέντρωση των κενών αυτών θέσεων είναι αυξημένη στην επιφάνεια του λαιμού, συγκρινόμενη με το εσωτερικό ή ακόμα καλύτερα με την επιφάνεια των κόκκων. Αυτές οι κενές θέσεις μπορεί τελικά να μεταναστεύσουν στην επιφάνεια ενός πόρου, όπου και εκμηδενίζονται. Η ανάπτυξη λαιμού μπορεί να λάβει χώρα με πέντε διαφορετικούς μηχανισμούς, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.2.

1. Επιφανειακή διάχυση
2. Διάχυση του πλέγματος από την επιφάνεια του κόκκου
3. Διάχυση αερίων από την επιφάνεια του κόκκου
4. Διάχυση των ορίων του κόκκου
5. Κρυσταλλική διάχυση από τα όρια των κόκκων

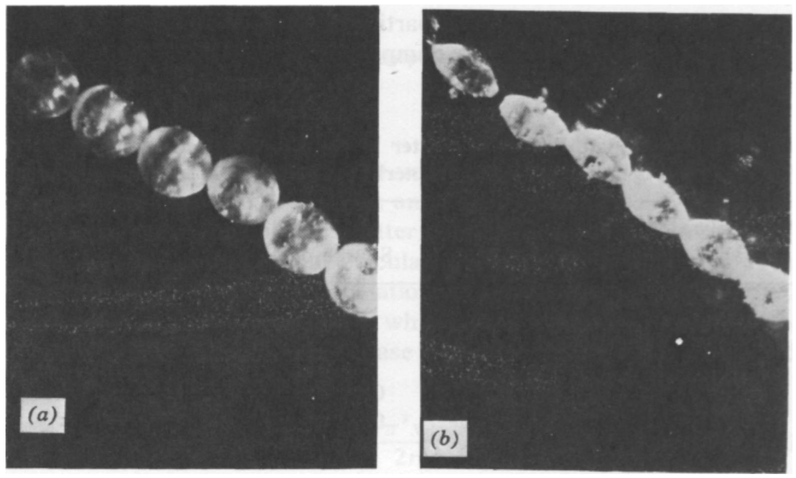


Σχήμα6.2: Μηχανισμοί πυροσυσσωμάτωσης.[48]

Με τους τρεις πρώτους μηχανισμούς - διάχυση επιφανείας, κρυσταλλικού πλέγματος ή αερίου από την επιφάνεια στο λαιμό - παρατηρείται μείωση της επιφανείας χωρίς ταυτόχρονη αύξηση της πυκνότητας. Αυτό μπορεί να περιγραφεί ως μεταφορά υλικού από την επιφάνεια του κόκκου στο λαιμό. Εναλλακτικά, κενές κρυσταλλικές θέσεις μπορούν να μετακινηθούν από το λαιμό στα όρια των κόκκων, όπου απορροφούνται, και κατά συνέπεια να μετακινηθούν ατομικά στρώματα. Η ροή του υλικού αυτή τη φορά έχει κατεύθυνση από τα όρια των κόκκων στο λαιμό (μηχανισμοί 4 και 5).

Σε αυτή την περίπτωση μειώνονται οι αποστάσεις των κέντρων των κόκκων με συνέπεια την αύξηση της πυκνότητας.

Η ανάπτυξη των κόκκων ελέγχεται από τη κινητικότητα των πόρων, η οποία περιορίζεται από τη μεταφορά επιφανείας, αερίων ή κρυσταλλικών πλεγμάτων. Οι μελετητές αναφέρουν ότι υπάρχει συσχέτιση της ανάπτυξης κρυστάλλων με τη συστολή του σώματος. Πρέπει να τονιστεί ότι η συστολή σταματά όταν οι πόροι αποχωριστούν από τα όρια των κρυστάλλων.



Σχήμα6.3: Δημιουργία λαιμών κατά την πυρωσυσσωμάτωση του NaCl στους 750°C.[48]

Όταν οι πόροι βρίσκονται στα όρια των κόκκων ελέγχουν την κίνηση των ορίων αυτών και κατά συνέπεια την ανάπτυξη τους. Καθώς όμως τα όρια αυτά μετακινούνται, οι πόροι μετακινούνται και αυτοί. Πρέπει να τονιστεί ότι οι μικροί πόροι μετακινούνται κατά μήκος των ορίων, ενώ οι μεγάλοι τα οριοθετούν. Η πιθανότητα να μεγαλώσουν οι μεγάλοι πόροι σε βάρος των μικρών είναι πολύ μικρή καθώς τα όρια των κόκκων θεωρούνται ως τέλεια σημεία απορρόφησης κενών. Όταν όμως η ανάπτυξη των κόκκων είναι πιο γρήγορη από άλλες αλλαγές, μπορεί να λάβει χώρα συγχώνευση των πόρων κατά την ελάττωση των μικρών κόκκων.

Για ομαλή ανάπτυξη των κόκκων πρέπει οι πόροι να παραμείνουν στα όρια αυτών των κόκκων παρά να αποχωριστούν από αυτά. Η συρρίκνωση των πόρων πραγματοποιείται με διάχυση είτε των ορίων των κόκκων είτε του κρυσταλλικού πλέγματος, και η μετακίνηση των πόρων με διάχυση είτε του κρυσταλλικού πλέγματος είτε της επιφανείας είτε με το φαινόμενο της εξάχνωσης

-συμπύκνωσης. Σε υψηλές θερμοκρασίες η μετακίνηση των πόρων πραγματοποιείται και με διάχυση αερίων, αλλά αυτός ο μηχανισμός κυριαρχεί μόνο σε λίγες περιπτώσεις.

Παράλληλα, η αύξηση της πυκνότητας είναι αποτέλεσμα μεταφοράς υλικού διαμέσου των ορίων των κόκκων και των πόρων με διάχυση πλεγμάτων ή ορίων. Η μεταφορά της μάζας επηρεάζεται από τη διαφορά στην πίεση και από αλλαγές στην ελεύθερη ενέργεια κατά μήκος των καμπυλωτών επιφανειών. Αν το μέγεθος των σωματιδίων, και κατ' επέκταση η ακτίνα της καμπυλότητας, είναι μικρό αυτές οι επιρροές μπορεί να έχουν αξιοσημείωτο μέγεθος. Αυτός είναι ένας από τους σημαντικότερους λόγους, για τους οποίους η τεχνολογία των κεραμικών βασίζεται και εξαρτάται από τη χρήση καλά λειοτριβημένων υλικών. Κατ' επέκταση η επίδραση της κοκκομετρίας στην ομαλή ανάπτυξη των κόκκων βασίζεται σε τέσσερις παρατηρήσεις:

- Σχετικά στενή κατανομή μεγέθους κόκκων δίνει πολύ ομοιόμορφη εμφάνιση στην κρυσταλλική δομή.

- Η ομοιομορφία αυτή διατηρείται κατά την πυροσυσσωμάτωση.
- Η μικροδομή παραμένει σταθερή ενάντια σε διαταραχές, όπως πρόσμιξης, αλλαγές στην κρυσταλλική δομή κ.α.
- Ο λογάριθμος της διαμέτρου των κόκκων, ο αριθμός των πλευρών σε μία επίπεδη τομή και ο αριθμός των μετώπων είναι κανονικές κατανομές του Gauss..

Προσοχή λοιπόν πρέπει να δίνεται στην ποιότητα των κόνεων, καθώς παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η κατανομή μεγέθους αυτών, ο βαθμός συσσωμάτωσης και η έκταση της χημικής ομοιογένειας, επηρεάζουν ενεργά την επίτευξη υψηλής πυκνότητας. Γενικά μικρό μέγεθος σωματιδίων δίνει μεγαλύτερη επιφάνεια και κατ' επέκταση μεγαλύτερη ωθούσα δύναμη. Στενή κατανομή μεγέθους κόκκων θα έχει ως συνέπεια μεγαλύτερη ομοιογένεια. Σε αντίθετη περίπτωση, θα προκύψουν ανομοιογένειες κατά τη πυροσυσσωμάτωση. Πρέπει να σημειωθεί ότι κόνεις με ανομοιόμορφο μέγεθος σωματιδίων θα δώσουν μικρή πυκνότητα στο ωμό σώμα.

Από την άλλη πλευρά όμως, λεπτομερείς κόνεις είναι άχρηστες αν δεν είναι δυνατός ο έλεγχος του βαθμού συσσωμάτωσης. Έντονα συσσωματωμένες κόνεις θα δώσουν μεγάλους πόρους στο αρχικό συμπαγές σώμα και τελικά χαμηλή πυκνότητα. Ένα δεύτερο μειονέκτημα της χρησιμοποίησης λεπτομερών κόνεων είναι ότι χρειάζονται προσεκτικό έλεγχο και μπορεί να καταστούν πολύ ακριβές. Κόνεις με καλές ιδιότητες πυροσυσσωμάτωσης μπορεί να είναι μέχρι και 100 φορές πιο ακριβές από τις κοινά θραυσμένες κόνεις.

Μία δεύτερη μεταβλητή, που παίζει σημαντικό ρόλο, είναι η θερμοκρασία και το πρόγραμμα έψησης. Το πιο συνηθισμένο πρόγραμμα αφορά τη σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας και την διατήρηση της στη μέγιστη θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρόνο μέχρι να επιτευχθεί το μέγιστο αποτέλεσμα.

Πολύ συμπαγείς κόνεις αποκτούν μέγιστη πυκνότητα κατά τη διάρκεια της αύξησης της θερμοκρασίας.

Υπάρχει επίσης και η διαδικασία της ζώνης υψηλής θέρμανσης. Η συμπαγής κόνις εισέρχεται μέσα σε μία θερμή ζώνη όπου πυροσυσσωματώνεται για: μικρό χρονικό διάστημα σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η διαδικασία ευνοεί διεργασίες με υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης και περιορίζει την ανάπτυξη των κόκκων λόγω του μικρού χρόνου παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία.

Η ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης επηρεάζει την αύξηση της πυκνότητας και την ανάπτυξη της μικροδομής με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

- Αν η πυροσυσσωμάτωση λαμβάνει χώρα σε ατμόσφαιρα αερίου, το οποίο δεν είναι διαλυτό στο υλικό, μπορεί το αέριο να παγιδευτεί μέσα στο σώμα και να εμποδίσει περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας.

- Η ατμόσφαιρα πυροσυσσωμάτωσης επηρεάζει τα οξειδωτικά στάδια.
- Μεταβολή της μερικής πίεσης του οξυγόνου επηρεάζει τη χημεία των ατελειών του υλικού. Στα οξείδια, όπου το ιόν του οξυγόνου διαχέεται αργά και κατά συνέπεια ελέγχει τις διεργασίες, ενδεχόμενη μείωση της μερικής πίεσης του οξυγόνου αυξάνει τις κενές θέσεις που αντιστοιχούν στο ιόν του οξυγόνου και επίσης είναι δυνατόν να προωθήσει την αύξηση της πυκνότητας.

Η χρήση προσθετικών επίσης διευκολύνει την πυροσυσσωμάτωση. Οι τρόποι με τους οποίους δρουν τα προσθετικά είναι οι ακόλουθοι:

- Δημιουργούν εύτηκτες φάσεις (πυροσυσσωμάτωση παρουσία υγρής φάσης)

- Σχηματίζουν δευτερεύουσες στερεές φάσεις στα όρια των κόκκων εμποδίζοντας έτσι την ανάπτυξη τους.
- Κατακρημνίζονται στα όρια των κόκκων.
- Επιδρούν στις σταθερές διάχυσης με συνέπεια την μείωση της ανάπτυξης των κόκκων ή την επιτάχυνση του ρυθμού αύξησης της πυκνότητας. Για να ενεργήσει ένα προσθετικό με αυτό τον τρόπο πρέπει να έχει διαφορετικό σθένος και παρόμοιο μέγεθος με αυτό του μητρικού ιόντος.Πρέπει να εισαχθεί στην κεραμική κονη σε συγκέντρωση κοντά στο όριο διαλυτότητας για να είναι πιο ενεργό.

- Μεταβάλλουν το λόγο της ενέργειας των ορίων προς την ενέργεια της επιφανείας των κόκκων.

6.2.2 ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΥΓΡΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Γενικά η πυροσυσσωμάτωση σε στερεά κατάσταση λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες σχετικά με τις τελικές ορυκτολογικές φάσεις αλλά και τις ιδιότητες των τελικών κεραμικών σωμάτων (επίτευξη επιθυμητής πυκνότητας, μέγιστης μηχανικής αντοχής κ.α.). Μικρές προσθήκες εύτηκτων προσθετικών μπορούν να επαυξήσουν την κινητική της αύξησης πυκνότητας με πυροσυσωμάτωση παρουσία υγρής φάσης.

Κατά τη "πυροσυσσωμάτωση παρουσία υγρής φάσης" η υγρή φάση συνυπάρχει με το στερεό στη θερμοκρασία της πυροσυσσωμάτωσης. Οι τριχοειδείς δράσεις της υγρής φάσης περικλείουν μεγάλη εσωτερική ενέργεια, ώστε εξωτερικές πιέσεις πάνω στο συγκεκριμένο στερεό να μην είναι απαραίτητες. Το μέγεθος των τριχοειδών δυνάμεων είναι ισοδύναμο με πολύ ισχυρές εξωτερικές πιέσεις.

Τα πλεονεκτήματα της πυροσυσσωμάτωσης παρουσία υγρής φάσης είναι τα ακόλουθα:

- Η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης ολοκληρώνεται σε πολύ λιγότερο χρόνο.

- Η ατομική διάχυση είναι σαφώς ταχύτερη.

- Η διαβροχή του στερεού από το υγρό και οι κατά συνέπεια τριχοειδείς έλξεις προκαλούν γρήγορη αύξηση της πυκνότητας της συμπαγούς κόνεως.

- Λόγω της ύπαρξης υγρής φάσης μειώνονται οι τριβές ανάμεσα στα σωματίδια με συνέπεια την ταχεία αναδιάταξη των στερεών αυτών σωματιδίων.

- Η διάλυση αιχμηρών ακμών και γωνιών των σωματιδίων στο υγρό δίνει μία πιο αποτελεσματική τελική διάταξη.

- Είναι δυνατός ο έλεγχος του μεγέθους των κόκκων. Κατά συνέπεια μπορεί να κατευθυνθεί η μικροδομή προς τις βέλτιστες ιδιότητες.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα αυτής της διαδικασίας δίνονται ακολούθως:

- Όταν σχηματιστεί υγρή φάση είτε σε μεγάλη ποσότητα είτε με μεγάλη ταχύτητα είναι δυνατή η κατάρρευση του συμπαγούς στερεού (καταστροφή του σχήματος).
- Οι παράμετροι που ελέγχουν τη μικροδομή του πυροσυσσωματωμένου σώματος συχνά ελέγχουν και τις τελικές ιδιότητες. Κατά συνέπεια ο διαχωρισμός των επιδράσεων των παραμέτρων αυτών είναι πολύ δύσκολος.
- Στο αρχικό συμπαγές σώμα υπάρχουν τουλάχιστον τρεις φάσεις: αέριο, υγρό και στερεό. Υπάρχουν έτσι πολλές συσχετιζόμενες ενδοφασικές επιφάνειες και ενέργειες.
- Καθώς η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης παρουσία υγρής φάσης είναι ταχεία, οι διεργασίες που σχετίζονται με αυτήν είναι συγχρόνως πολύ γρήγορες.

Παράμετροι της διεργασίας, που εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του υλικού, είναι:

- Το στερεό μπορεί να είναι ευδιάλυτο ή αδιάλυτο στο υγρό. Αυτό επιδρά στο ρυθμό της πυροσυσσωμάτωσης και στην εξέλιξη της μικροδομής.

- Οι ενδοφασικές ενέργειες ανάμεσα στο υγρό και τις στερεές φάσεις (διαβρέχον ή μη υγρό) και η σχετική διείσδυση του υγρού κατά μήκος των ορίων στερεού-στερεού.
- Το μέγεθος των σωματιδίων.
- Η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης.
- Ο χρόνος πυροσυσσωμάτωσης.
- Η ατμόσφαιρα
- Η πυκνότητα του ωμού στερεού.

Τα στάδια, από τα οποία αποτελείται η διεργασία αυτή είναι:

Ανακατάταξη.

Σχηματίζεται υγρό, το οποίο διαβρέχει το στερεό. Οι τριχοειδείς δυνάμεις, που προέρχονται από το διαβρέχον υγρό, προκαλούν ταχεία αρχική αύξηση της πυκνότητας. Η ελαχιστοποίηση της επιφανειακής ενέργειας οδηγεί σε μείωση του πορώδους και σε αύξηση της πυκνότητας του συμπαγούς σώματος. Κατά συνέπεια ο ρυθμός της αναδιάταξης συνεχώς μειώνεται. Το ποσό της πυκνότητας, που επιτυγχάνεται με αναδιάταξη, εξαρτάται από την ποσότητα του υγρού, το μέγεθος των σωματιδίων και την διαλυτότητα του στερεού στο υγρό. Λεπτομερή σωματίδια δίνουν καλύτερη ανακατάταξη.

Η ανακατάταξη μπορεί να παρεμποδιστεί από τυχόν αρχική υψηλή πυκνότητα ωμού στο άψητο αντικείμενο ή από το ακανόνιστο σχήμα των σωματιδίων λόγω τριβών. Λόγω της κοντινής γειτνίασης των σωματιδίων είναι πιθανή η δημιουργία δεσμών στερεάς κατάστασης κατά το στάδιο αυτό, οι οποίοι εμποδίζουν την ανακατάταξη των σωματιδίων.

Διάλυση -κατακρίμνηση.

Εξαιτίας της κατανομής των μεγεθών των κόκκων λαμβάνει χώρα μία μεγέθυνση της μικροδομής. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι οι μικροί κόκκοι παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα μέσα στην υγρή φάση από τους μεγάλους κόκκους. Η διαφορά στη διαλυτότητα δημιουργεί βάθμωση της συγκέντρωσης στο υγρό, η οποία με τη σειρά της προκαλεί μεταφορά υλικού από τους μικρούς προς τους μεγάλους κόκκους με διάχυση. Έτσι σταδιακά δημιουργείται η ανάπτυξη των κόκκων.

Το στάδιο αυτό συνεισφέρει στην αύξηση της πυκνότητας. Το σχήμα των κόκκων μπορεί να αλλάξει με διάχυση. Παρατηρείται μία πιο κλειστή διάταξη των κόκκων, η οποία επιφέρει μείωση του πορώδους.

Η ποσότητα του υγρού επηρεάζει την απόσταση διάχυσης και το σχήμα των συνυπαρχόντων κόκκων. Η διαλυτότητα του στερεού στο υγρό και η μεταφορά με διάχυση αποτελούν τις κρίσιμες παραμέτρους του σταδίου αυτού. Το πραγματικό μέγεθος των κόκκων καθορίζεται από τις σχετικές διεπιφανειακές ενέργειες στερεού – υγρού και στερεού - στερεού, την ποσότητα του υγρού και την ανισοτροπία της επιφανειακής ενέργειας.

Τελική απομάκρυνση των πόρων.

Χαρακτηριστικά του σταδίου αυτού είναι η παρουσία ενός στερεού σκελετού και η αργή αύξηση της πυκνότητας. Η σημασία του δεν γίνεται αισθητή, παρά μόνο αργά στον κύκλο της πυροσυσσωμάτωσης. Η ακαμψία του στερεού σκελετού εμποδίζει την περαιτέρω ανακατάταξη. Παράλληλα συνεχίζεται η μεγέθυνση της μικροδομής με διάχυση. Οι εναπομείναντες πόροι θα μεγεθυνθούν αν περιέχουν παγιδευμένα αέρια, με άμεση συνέπεια τη μείωση της πίεσης μέσα σε αυτούς.

Γενικά έχει παρατηρηθεί μία υποβάθμιση των τελικών ιδιοτήτων των περισσότερων πυροσυσσωματωμένων -παρουσία υγρής φάσης- σωμάτων όταν παρατείνεται το τελικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης. Κατά συνέπεια προτιμούνται μικροί χρόνοι πυροσυσσωμάτωσης.[48]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας υπήρξε η μελέτη των παραμέτρων παρασκευής κεραμικών Varistors από οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) με τελικό στόχο την ανάπτυξη κεραμικών με συγκεκριμένα φυσικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά. Τα varistors μεταλλικών οξειδίων του ψευδαργύρου είναι κεραμικές συσκευές ημιαγωγών με μη γραμμική χαρακτηριστική καμπύλη έντασης-τάσης ρεύματος. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 30 ετών αυτές οι varistor συσκευές προτιμούνται σε ότι αφορά την προστασία των ηλεκτρονικών, ηλεκτρικών κυκλωμάτων διανομής ισχύος και μετάδοσης, από τα καταστρεπτικά επίπεδα τάσης που προκαλούνται από τις έλξεις αστραπής ή τα κύματα αλλαγής. Εκτός από την προστασία του ηλεκτρονικού εξοπλισμού, μια σημαντική εφαρμογή των varistors από ZnO είναι η προστασία των συστημάτων διανομής ηλεκτρικής ενέργειας και μετάδοσης.

Τα κεραμικά varistors από ZnO θεωρούνται απλά υλικά, τα οποία με οικονομικώς αποδοτικό τρόπο μπορούν να προστατεύσουν τα ηλεκτρικά συστήματα από τα μεταβατικά κύματα τάσης. Λόγω της κεραμικής φύσης τους, μπορούν να κατασκευαστούν σε ποικίλα μεγέθη και μορφές, και αυτό το χαρακτηριστικό γνώρισμα διευκολύνει σε υψηλό βαθμό την ευελιξία χρήσης τους. Στις Varistor συσκευές με πολλαπλές διεπαφές στα όρια των κόκκων, οποιαδήποτε απορροφούμενη μεταβατική ενέργεια κύματος λάμβάνει χώρα- όταν η συσκευή λειτουργεί υπό συνθήκες προστασίας- κατανέμεται στις άφθονες ZnO διεπαφές των κόκκων.

Για την πραγματοποίηση του σκοπού αυτού, οι πειραματικές εργασίες εστιάστηκαν στις εξής κύριες περιοχές μελέτης :

1.Η επίδραση των συνθηκών μορφοποίησης στις ιδιότητες του τελικού κεραμικού σώματος (δομή ορυκτολογικές φάσεις, πορώδες, κατανομή μεγέθους πόρων, ηλεκτρικές ιδιότητες) αποτελεί το πρωταρχικό στάδιο της παρούσας εργασίας. Οι τρόποι μορφοποίησης που μελετήθηκαν ήταν η μονοαξονική συμπίεση και η εξώθηση. Οι παράμετροι που τροποποιήθηκαν ήταν τόσο οι χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες (κεραμικές κόνεις, διάφορα προσθετικά, νερό, συνδέτες) όσο και οι θερμοκρασίες έψησης. Τα στάδια της μελέτης αυτής αφορούν:

- Το πρώτο στάδιο αναφέρεται στη δημιουργία πλαστικής μάζας για την εξώθηση ή κατάλληλης σκόνης για την μονοαξονική συμπίεση. Οι αρχικές εργασίες είχαν ως συνέπεια την εξαγωγή ιδιαίτερα σημαντικών παρατηρήσεων σχετικά με την πλαστικότητα που προσδίδουν στο κεραμικό μίγμα τα διάφορα προσθετικά.
- Το δεύτερο στάδιο αποτελείται από την εξώθηση ή την μονοαξονική συμπίεση, την ξήρανση και την πυροσυσσωμάτωση των κεραμικών μαζών.

2. Η μελέτη της varistor συμπεριφοράς των κεραμικών από ZnO .

Γενικά η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε κατά τις δύο κύριες περιοχές μελέτης είναι η εξής:

1. Χαρακτηρισμός των κεραμικών κόνεων από πλευράς κατανομής μεγέθους κόκκων και χημικής ανάλυσης στην περίπτωση των μη καθαρών πρώτων υλών.
2. Ανάμιξη των κόνεων με την προσθήκη οργανικών συνδετών και της κατάλληλης ποσότητας νερού με σκοπό την μορφοποίηση τους μονοαξονικά ή με εξώθηση.
3. Σχεδιασμός του θερμικού κύκλου ΄εψησης (ρυθμός θέρμανσης, θερμοκρασία παραμονής, χρόνος παραμονής)
4. Πυροσυσσωμάτωση των κεραμικών αντικειμένων ακολουθώντας διάφορους κύκλους έψησης.
5. Χαρακτηρισμός των πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων ως προς τις ορυκτολογικές φάσεις και τη μικροδομή (περίθλαση ακτίνων Χ, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης), καθώς και την πορώδη δομή τους (πορωσιμετρία υδραργύρου).
6. Μέτρηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των δοκιμίων.

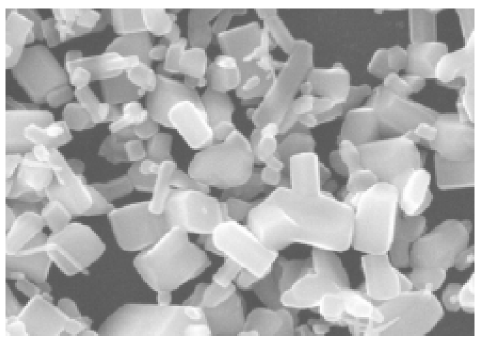
Τα κεφάλαια που ακολουθούν περιλαμβάνουν :

- Αναλυτική περιγραφή των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και των τεχνικών χαρακτηριστικών τους.
- Περιγραφή των μεθόδων μορφοποίησης καθώς και των μηχανημάτων και εξαρτημάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σε κάθε στάδιο της μελέτης.
- Τέλος περιγράφονται οι μέθοδοι και οι τεχνικές χαρακτηρισμού και ανάλυσης των τελικών προϊόντων.

2. ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΣΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

2.1 ΣΚΟΝΕΣ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των κεραμικών βαρίστορων περιλαμβάνουν: καθαρή σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) και συνθετική σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO). Για την παρασκευή κεραμικών δοκιμίων με την διαδικασία της εξώθησης χρησιμοποιήθηκε οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) της εταιρίας ZCA (ZINC CORPORATION OF AMERICA) ενώ για την παρασκευή δισκίων με τη διαδικασία της μονοαξονικής συμπίεσης χρησιμοποιήθηκε οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) της εταιρίας ALFA Aesar.



Σχήμα2.1: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) που παρουσιάζει του σχήμα των κόκκων του ZnO.

Επιπλέον για την ενίσχυση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των παραπάνω κεραμικών χρησιμοποιήθηκε η προσθήκη μικρών ποσοτήτων άλλων οξειδίων (doping). Οι κόνεις με τις οποίες έγινε doping ήταν οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) εξαιρετικά υψηλής καθαρότητας που προσεγγίζει το 100% και το οξείδιο του μαγγανίου (MnO) των οποίων τα ποσοστά στη συνολική μάζα ήταν της τάξης του 1% κατά βάρος.

Στον πίνακα 2.1 περιγράφονται συνοπτικά οι κεραμικές κόνεις που χρησιμοποιήθηκαν σύμφωνα με την προέλευση αλλά και την χρήση τους. Ο χαρακτηρισμός των κόνεων πραγματοποιήθηκε με αναλυτή μεγέθους σωματιδίων της εταιρίας Malvern(laser Mastersizer S) η λειτουργία του οποίου βασίζεται στη σκέδαση ακτίνας laser.

Πίνακας 2.1:Χρησιμοποιούμενες κεραμικές πρώτες ύλες

<u>Βιομηχανικές πρώτες ύλες</u>	***<u>Χρησιμότητα</u>***
ZnO της εταιρίας **ZCA (5,1μm)**	**Για την παρασκευή πλαστικής κεραμικής μάζας ώστε να μορφοποιηθεί με τη διαδικασία της εξώθησης**
MnO της εταιρίας **Riedel-de Haen (15,85μm)**	**Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο (dopant) στο ZnO**
<u>Καθαρές πρώτες ύλες</u>	
ZnO της εταιρίας **ALFA Aesar(3,12μm)**	**Για την παρασκευή κεραμικής μάζας ώστε να μορφοποιηθεί με τη διαδικασία της μονοαξονικής συμπίεσης**
Αλουμίνα(Al_2O_3) της εταιρίας **Mandoval Ltd AKP30 (4,13μm)**	**Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο (dopant) στο ZnO**

2.2 ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΑ

Για την σωστή μορφοποίηση των κεραμικών κόνεων είναι αναγκαία η προσθήκη διάφορων προσθετικών, οργανικών ή ανόργανων. Τα προσθετικά αυτά διαφέρουν ανάλογα με την επιλογή του τρόπου μορφοποίησης της κεραμικής πλαστικής μάζας καθώς και ως προς το ρόλο που καλούνται να επιτελέσουν. Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα προσθετικά, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, καθώς και η εφαρμογή που βρίσκουν σε κάθε στάδιο της μελέτης.

Πίνακας 2.2:Χρησιμοποιούμενα προσθετικά .

Είδος προσθετικού	***Τρόπος μορφοποίησης***	***Λειτουργία***
Στεατικό νάτριο	**Εξώθηση**	**Διασπορέας (επιφανειοδρατική ουσία)**
Κυτταρίνη MHPC 20000	**Εξώθηση**	**Συνδέτης**
Darvan C προιόν της εταιρίας Vanderbilt	**Εξώθηση**	**Διασπορέας (βοηθά στην παρασκευή αιωρήματος)**
Απιονισμένο νερό	**Εξώθηση/ Μονοαξονική συμπίεση**	**Βοηθά την ενεργοποίηση των υπολοίπων συστατικών**
Ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεϋδης	**Μονοαξονική συμπίεση**	**Συνδέτης**
Αλκοόλη	**Μονοαξονική συμπίεση**	**Βοηθά στην αραίωση της ρητίνης**

2.3 ΔΙΑΣΠΟΡΕΙΣ

Λέγοντας διασπορέα αναφερόμαστε στο είδος εκείνο του προσθέτου, το οποίο προστίθεται στο εκάστοτε μίγμα με σκοπό την αποφυγή της συσσωμάτωσης. Η αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων συνήθως αποτρέπει την ύπαρξη μεγάλων πόρων στο υλικό.

Για την δημιουργία μαζών χρησιμοποιήθηκε ως διασπορέας το στεατικό νάτριο και το Darvan C. Το Darvan C είναι προϊόν της εταιρείας Vanderbilt και ουσιαστικά πρόκειται για το αμμωνιακό άλας του πολυμεθακρυλικού οξέος που έχει τον εξής χημικό τύπο:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (–CH_2–C–CH_2–)_n \\ | \\ C{=}O \\ | \\ OH \end{array}$$

Το Darvan C είναι πλήρως διαλυτό στο νερό και το pH του κυμαίνεται από 7,5 έως 9. Προστιθέμενο στο νερό, διίσταται σε ένα αμμωνιακό κατιόν και ένα πολυανιόν. Το πολυανιόν προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων φορτίζοντας τα ομώνυμα με αποτέλεσμα αυτά να απωθούνται και να παραμένουν σε διασπορά εν αιώρηση ώστε να επιτευχθεί σταθερό αιώρημα. Το Darvan C έχει μοριακό βάρος από 10 έως 16.000, μικρή τάση προς αφρισμό και χαμηλό ιξώδες.

2.4 ΣΥΝΔΕΤΕΣ

Σε αρκετές περιπτώσεις εξώθησης προηγμένων κεραμικών κόνεων, οι κόνεις δεν έχουν πλαστικά χαρακτηριστικά αλλά και η προσθήκη αργίλου για επίτευξη πλαστικότητας κρίνεται ανεπιθύμητη. Το άψητο σώμα τότε δεν μπορεί να διατηρήσει το επιθυμητό σχήμα ή να αποκτήσει την επαρκή αντοχή. Έτσι τα κεραμικά μίγματα συμπληρώνονται με συνδέτες οι οποίοι καίγονται σε θερμοκρασίες 300-500 ^oC, έτσι ώστε να μην επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα.

Οι συνδέτες έχουν ισχυρή επίδραση στις ιδιότητες του κόκκου, όπως η πυκνότητα του κυρίως όγκου, η ρεολογική συμπεριφορά και η συμπεριφορά κατά την συμπίεση. Ο όγκος που καταλαμβάνει η φάση του συνδέτη στη μάζα προκαλεί διαχωρισμό των μορίων της κεραμικής σκόνης, οδηγώντας έτσι στην παρατηρούμενη μείωση πυκνότητας με την προσθήκη του συνδέτη. Οι συνδέτες βελτιώνουν την αντοχή του υγρού αλλά και του άψητου μορφοποιημένου σώματος. Έτσι είναι δυνατή τόσο η μεταφορά όσο και η τυχόν δευτερεύουσα επεξεργασία του σχήματος των ωμών προϊόντων.

Στην εξώθηση χρησιμοποιείται σαν συνδέτης της μάζας η κυτταρίνη MHPC 20000. Η κυτταρίνη αυτή είναι μια μέθυλ – υδρόξυ – προπυλοκυτταρίνη η οποία χαρακτηρίζεται από το ιξώδες υδατικού διαλύματος με περιεκτικότητα 2% στην κυτταρίνη. Το ιξώδες αυτό για την κυτταρίνη που χρησιμοποιούμε ήταν 20000cps.Στην μονοαξονική συμπίεση χρησιμοποιείται σαν συνδέτης ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΰδης η οποία αραιώθηκε με αλκοόλη σε ποσοστό 50% κατά όγκο.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

3.1ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΑΖΩΝ:

3.1.1ΕΞΩΘΗΣΗ

3.1.1.1 ΥΓΡΗ ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ

Για την παρασκευή των κεραμικών βαρίστορων από οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκαν λεπτόκοκκη σκόνη (ZnO) η οποία ενισχύθηκε στην κατάλληλη αναλογία με doping οξειδίου του μαγγανίου (MnO) και doping αλουμίνας (Al_2O_3).Η επιθυμητή περιεκτικότητα οξειδίου του μαγγανίου (MnO) και οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3) για doping στην κεραμική κόνη οξειδίου του ψευδαργύρου είναι 1% κατά βάρος.

Η πειραματική τεχνική που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων κεραμικών κόνεων, ήταν η παρασκευή ενός υδατικού αιωρήματος, στο οποίο η ανάμειξη των συστατικών έγινε με υγρή λειοτρίβηση με σφαιρίδια ζιρκονίας ή σφαιρίδια αλουμίνας (ball milling). Για την παρασκευή του υδατικού αιωρήματος ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα: Αρχικά, τοποθετούνται στο δοχείο λειοτρίβησης ως αλεστικό μέσο σφαίρες ζιρκονίας ή αλουμίνας, όγκου ίσου περίπου με το μισό του όγκου του τελικού αιωρήματος που θα παρασκευαστεί. Οι σφαίρες αυτές πρέπει να είναι ξηρές και καθαρές. Ο σκοπός που προστίθενται αυτές οι σφαίρες είναι για να βοηθήσουν στο επόμενο στάδιο την ομογενοποίηση του πολφού. Στην συνέχεια τοποθετείται το απιονισμένο νερό και η απαιτούμενη ποσότητα διασπορέα.

Παρασκευάστηκαν συνολικά τρεις μάζες εκ των οποίων η πρώτη ήταν κεραμική μάζα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) χωρίς doping, η δεύτερη ήταν κεραμική μάζα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του μαγγανίου (MnO) και η τρίτη ήταν κεραμική μάζα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3).

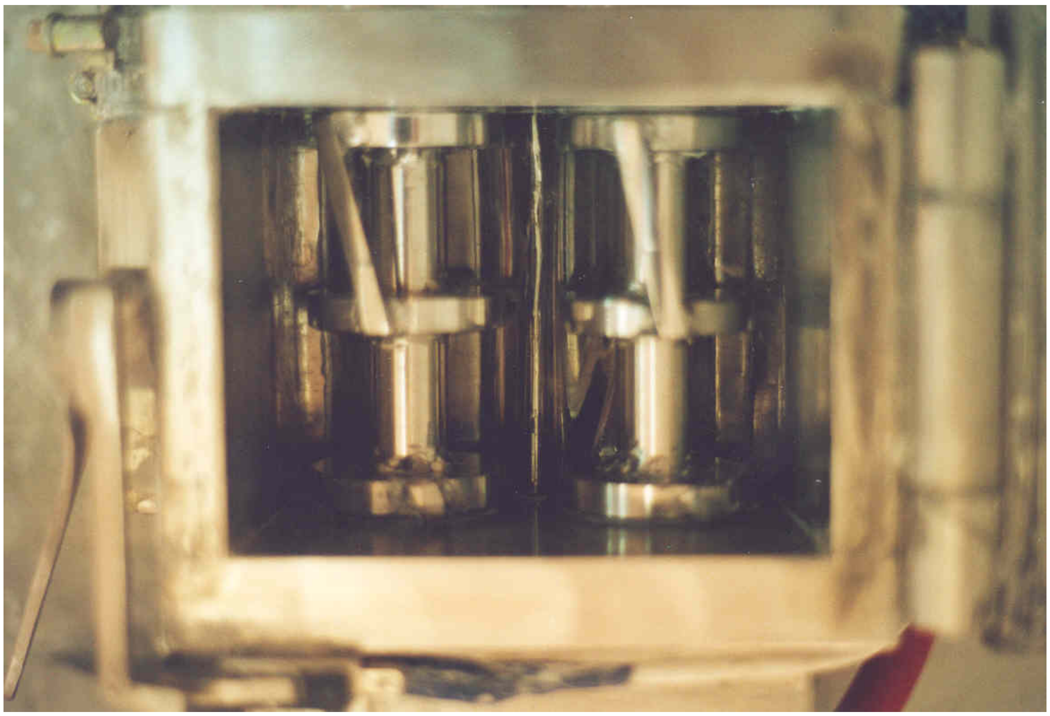
Ύστερα από πολλές πειραματικές δοκιμές για καθεμιά από τις τρεις παραπάνω περιπτώσεις παρασκευάστηκαν τα παρακάτω υδατικά αιωρήματα:

- Για την δημιουργία υδατικού αιωρήματος οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) χωρίς doping τοποθετήθηκαν στο δοχείο λειοτρίβησης σκόνη ZnO, 0,6% κατά βάρος επί της σκόνης διασποράς που συγκεκριμένα ήταν το Darvan C και τέλος 19% κατά βάρος απιονισμένο νερό.
- Για την δημιουργία υδατικού αιωρήματος οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του μαγγανίου (MnO), τοποθετήθηκαν στο δοχείο λειοτρίβησης σκόνη ZnO,1% κατά βάρος επί της σκόνης MnO, 0,6% κατά βάρος διασποράς που συγκεκριμένα ήταν το Darvan C και τέλος 21,5% κατά βάρος απιονισμένο νερό.
- Για την δημιουργία υδατικού αιωρήματος οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3), τοποθετήθηκαν στο δοχείο λειοτρίβησης σκόνη ZnO,1% κατά βάρος σκόνη Al_2O_3, 0,6% κατά βάρος διασποράς που συγκεκριμένα ήταν το Darvan C και τέλος 21,5% κατά βάρος απιονισμένο νερό.

Μετά τη δημιουργία του υδατικού αιωρήματος στο δοχείο λειοτρίβησης, το μίγμα αναδεύτηκε για 1-2 λεπτά, έτσι ώστε να γίνει ομοιόμορφη διασπορά του αντιδραστηρίου σε όλο τον όγκο του νερού. Τέλος, το υδατικό αιώρημα αναδεύτηκε για 2 ώρες (υγρή λειοτρίβηση) ώστε να ομογενοποιηθεί.

3.1.1.2 ΑΝΑΜΙΞΗ

Η ανάμιξη αποτελεί μια ιδιαίτερα σημαντική διαδικασία της παραγωγής ομοιογενούς μάζας απαλλαγμένης από συσσωματώματα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα αναμικτήριο τύπου Z-blaze του εργαστηρίου Κεραμικών και Ύαλου (Σχήμα 3.1). Το αναμικτήριο τύπου Z-blaze αποτελείται από δύο κοχλίες που σχηματίζουν τη μορφή Z. Το όλο σύστημα μπορεί να λειτουργεί υπό κενό γεγονός που σημαίνει καλύτερη ανάμιξη της κεραμικής μάζας απαλλαγμένης από φυσαλίδες αέρα, οι οποίες όταν υφίστανται στη μάζα προκαλούν κατά την εξώθηση ελαττώματα στη μάζα των δοκιμίων .



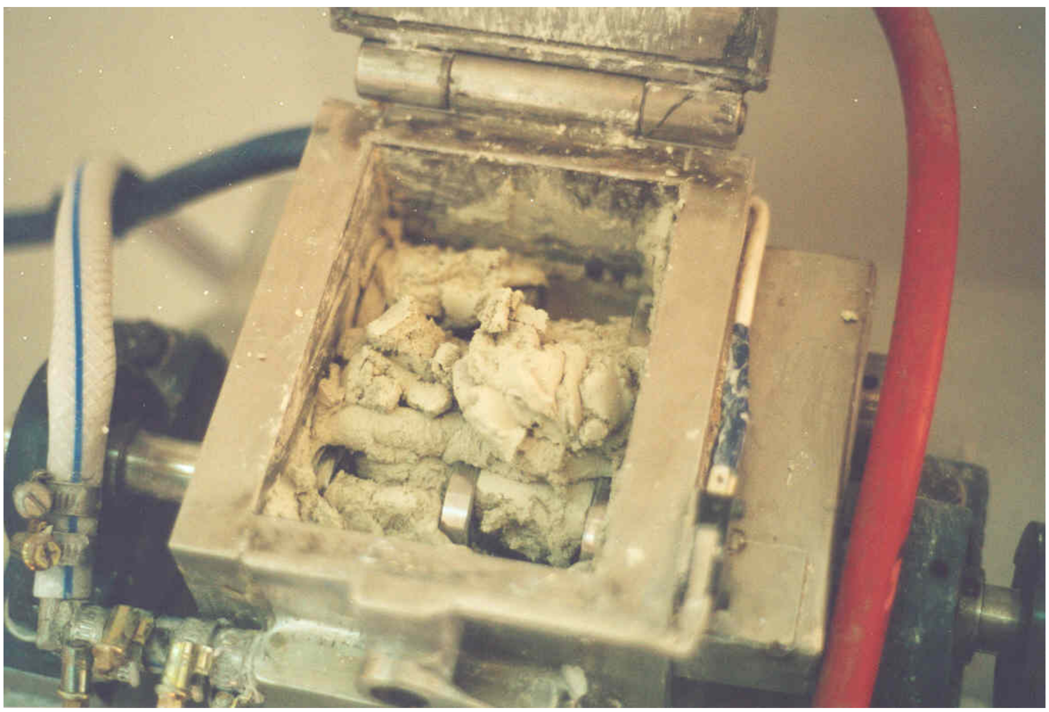
Σχήμα3.1: Αναμικτήριο τύπου Z-blaze.

Το αναμικτήριο τη εικόνας έχει μήκος διατομής 13 cm,πλάτος 9.7 cm και βάθος 10.5 cm που στη συμβολή των κοχλιών είναι 8,3 cm.Το συγκεκριμένο αναμικτήριο τύπου Z-blaze είναι ιδιοκατασκευή του εργαστηρίου.

Η διαδικασία της ανάμιξης απαρτίζεται από τα ακόλουθα στάδια:

- Αρχικά οι πρώτες ύλες ζυγίζονται στις απαιτούμενες αναλογίες με βάση τη χημική τους σύσταση αλλά και την επίδραση τους στη δημιουργία ομοιογενούς πλαστικής κεραμικής μάζας.

- Στη συνέχεια έγινε η παρασκευή ενός υδατικού αιωρήματος, στο οποίο η ανάμειξη των συστατικών έγινε με υγρή λειοτρίβηση με σφαιρίδια ζιρκονίας ή σφαιρίδια αλουμίνας.
- Στη συνέχεια τοποθετούνται στο αναμικτήριο το υδατικό αιώρημα της υγρής λειοτρίβησης στο οποίο και προστίθενται αργά αλλά σταθερά οι στερεές πρώτες ύλες, δηλαδή η κυτταρίνη και ο στερεός ηλεκτρολύτης, το στεατικό νάτριο.
- Τέλος η ανάμιξη συνεχίζεται μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενής μάζα ενώ συγχρόνως εφαρμόζεται κενό για την επίτευξη της πλήρους ομοιογένειας και της τέλειας απαερίωσης της μάζας.



Σχήμα 3.2: Άποψη του εσωτερικού του αναμικτηρίου.

Οι κεραμικές πλαστικές μάζες που παρασκευάστηκαν είναι το αποτέλεσμα της ανάμιξης της κάθε σκόνης με τα διάφορα προσθετικά . Οι μάζες δεν πρέπει να είναι ούτε πολύ μαλακές, ώστε να είναι συμπαγείς, ούτε όμως πολύ σκληρές, ώστε να μην απαιτούνται υπερβολικά μεγάλες πιέσεις για την εξώθησή τους. Συγκεκριμένα, οι μάζες που παρασκευάστηκαν κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- <u>Κεραμική μάζα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) χωρίς doping</u> Αποτελείται από σκόνη ZnO, 0,6% κ.β. διασπορέα που συγκεκριμένα είναι το Darvan C ,19% κ.β. απιονισμένο νερό,7% κ.β. κυτταρίνη και τέλος 1,4% κ.β. στεατικό νάτριο.

- <u>Κεραμική μάζα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του μαγγανίου (MnO)</u> Αποτελείται από σκόνη ZnO, 1% κ.β. σκόνη MnO, 0,6% κ.β. διασπορέα που συγκεκριμένα είναι το Darvan C, 21,5% κ.β. απιονισμένο νερό,7% κ.β. κυτταρίνη και τέλος 1,4% κ.β. στεατικό νάτριο.

- <u>Κεραμική μάζα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3)</u> Αποτελείται από σκόνη ZnO, 1% κ.β. σκόνη (Al_2O_3), 0,6% κ.β. διασπορέα που συγκεκριμένα είναι το Darvan C, 21,5% κ.β. απιονισμένο νερό, 8% κ.β. κυτταρίνη και τέλος 1,4% κ.β. στεατικό νάτριο.

Οι παραπάνω κεραμικές πλαστικές μάζες εξωθήθηκαν σε ραβδάκια μήκους πάνω από 10cm και διαμέτρου περίπου 1cm, με την βοήθεια ενός εμβολικού τύπου εξωθητή ο οποίος είναι ιδιοκατασκευή του εργαστηρίου Κεραμικών και Ύαλου .

3.1.2 ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗ ΣΥΜΠΙΕΣΗ

3.1.2.1 ΑΝΑΜΙΞΗ

Εδώ η διαδικασία της ανάμιξης των κεραμικών κόνεων με τα διάφορα προσθετικά είναι απλούστερη σε σχέση με την ανάμιξη που αφορά την εξώθηση. Εν τούτοις όμως είναι ιδιαίτερα σημαντική για την παρασκευή ομοιογενούς σκόνης. Όσο πιο ομοιογενής είναι η σκόνη τόσο πιο εύκολη θα είναι η ροή της μέσα στο καλούπι και επομένως θα επιτευχθεί το καλύτερο δυνατό και ομοιόμορφο γέμισμα του καλουπιού.

Η διαδικασία της ανάμιξης απαρτίζεται από τα ακόλουθα στάδια:

- Αρχικά οι πρώτες ύλες ζυγίζονται στις απαιτούμενες αναλογίες με βάση τη χημική τους σύσταση και ακολουθεί ανάμιξη των στερεών πρώτων υλών όπου αυτή απαιτείται.
- Στη συνέχεια αραιώνεται ο συνδέτης ο οποίος σ' αυτή την περίπτωση είναι ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΰδης με αλκοόλη σε ποσοστό 50% κατά όγκο.
- Το επόμενο βήμα είναι η διαβροχή των στερεών πρώτων υλών με τη ρητίνη που προστίθεται αργά αλλά σταθερά καθώς και με ένα πολύ μικρό ποσοστό απιονισμένου νερού. Η ανάμιξη γίνεται αρχικά σε κεραμικό δοχείο και στη συνέχεια η προκύπτουσα σκόνη περνά από κόσκινο ώστε να δημιουργηθούν ψευδόκοκκοι ομοιόμορφης τάξης μεγέθους.

Στόχος αυτής της εργασίας όπως έχει προαναφερθεί είναι η παρασκευή ενός ιδιαιτέρως συμπαγούς κεραμικού η χρήση του οποίου θα παρεμποδίζει τις ανεπιθύμητες, υψηλές τάσεις ρεύματος. Αυτό το γεγονός σημαίνει πως πρέπει να γίνουν πολλές πειραματικές δοκιμές ανάμιξης με διάφορα ποσοστά ρητίνης για καθεμιά από τις τρεις παρακάτω περιπτώσεις:

1) Κεραμική σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) χωρίς doping.
2) Κεραμική σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του μαγγανίου (MnO).
3) Κεραμική σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3).

Οι κεραμικές σκόνες προς συμπίεση που τελικά παρασκευάστηκαν για καθεμιά από τις τρεις παραπάνω περιπτώσεις συμπεριλαμβανομένων και των διαφόρων ποσοστών ρητίνης που χρησιμοποιήθηκαν, ακολουθούν παρακάτω:

Δείγματα κεραμικής σκόνης οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) χωρίς doping τα οποία περιλαμβάνουν τα παρακάτω ποσοστά:

1. σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), 2% κ.β. απιονισμένο νερό και αραιωμένη ρητίνη σε ποσοστό **10%** κ.β.
2. σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), 2% κ.β. απιονισμένο νερό και αραιωμένη ρητίνη σε ποσοστό **15%** κ.β.
3. σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), 2% κ.β. απιονισμένο νερό και αραιωμένη ρητίνη σε ποσοστό **18%** κ.β.

Δείγματα κεραμικής σκόνης οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του μαγγανίου (MnO) τα οποία περιλαμβάνουν τα παρακάτω ποσοστά:

1. σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), 1% κ.β. οξειδίου του μαγγανίου (MnO), 2% κ.β. απιονισμένο νερό και αραιωμένη ρητίνη σε ποσοστό **10%** κ.β.
2. σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), 1% κ.β. οξειδίου του μαγγανίου (MnO), 2% κ.β. απιονισμένο νερό και αραιωμένη ρητίνη σε ποσοστό **15%** κ.β.
3. σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO),1% κ.β. οξειδίου του μαγγανίου (MnO), 2% κ.β. απιονισμένο νερό και αραιωμένη ρητίνη σε ποσοστό **18%** κ.β.
4. σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), 1% κ.β. οξειδίου του μαγγανίου (MnO), 2% κ.β. απιονισμένο νερό και αραιωμένη ρητίνη σε ποσοστό **20%** κ.β.
5. σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), 1% κ.β. οξειδίου του μαγγανίου (MnO), 2% κ.β. απιονισμένο νερό και αραιωμένη ρητίνη σε ποσοστό **28%** κ.β.

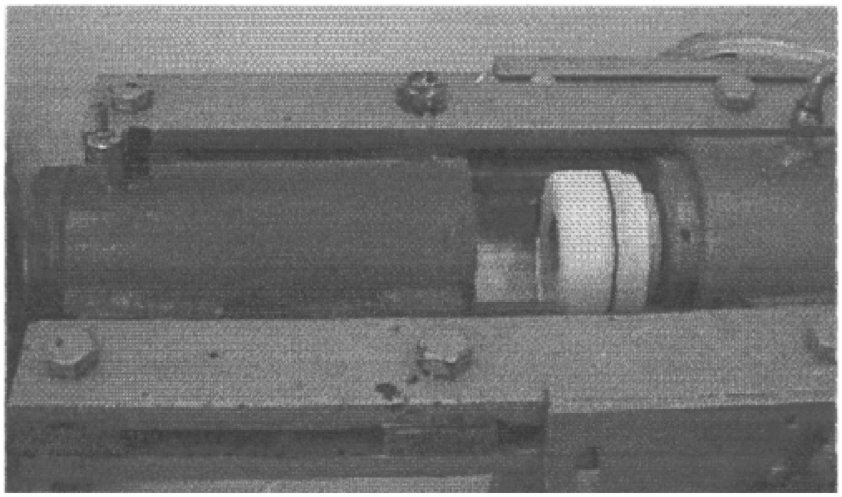
Δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) τα οποία περιλαμβάνουν τα παρακάτω ποσοστά:

1. σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), 1% κ.β. οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), 2% κ.β. απιονισμένο νερό και αραιωμένη ρητίνη σε ποσοστό **10%** κ.β.
2. σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), 1% κ.β. οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), 2% κ.β. απιονισμένο νερό και αραιωμένη ρητίνη σε ποσοστό **15%** κ.β.
3. σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) 100% κατά βάρος,1% κ.β οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), 2% κ.β. απιονισμένο νερό και αραιωμένη ρητίνη σε ποσοστό **18%** κ.β.
4. σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) 100% κατά βάρος,1% κ.β οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), 2% κ.β. απιονισμένο νερό και αραιωμένη ρητίνη σε ποσοστό **20%** κ.β.

Αφού ολοκληρώθηκε η παρασκευή των κεραμικών κόνεων ακολούθησε η ξήρανση τους η οποία πραγματοποιήθηκε σε πυριαντήριο ξεκινώντας από την θερμοκρασία των 60^oC και φτάνοντας σταδιακά στη θερμοκρασία των 110^oC όπου και παρέμειναν για 15 ώρες περίπου. Μετά την προαναφερθείσα διαδικασία οι κεραμικές κόνεις ήταν έτοιμες για την μορφοποίηση τους με την μονοαξονική συμπίεση.

3.2 ΕΞΩΘΗΣΗ –ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΕΞΩΘΗΣΗΣ

Για την εξώθηση χρησιμοποιήθηκε εξωθητής εμβολικού τύπου οποίος αποτελεί ιδιοκατασκευή του Εργαστηρίου Κεραμικών και Ύαλου του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο εξωθητής φαίνεται στο σχήμα 3.3.



Σχήμα3.3: Εξωθητής εμβολικού τύπου.

Ο συγκεκριμένος εξωθητής αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο όπως φαίνεται και στην παραπάνω φωτογραφία του οποίου η εσωτερική διάμετρος είναι 9,80cm ενώ το μήκος του είναι 30,80 cm. Αρχικά στο εσωτερικό του κυλινδρικού αυτού δοχείου τοποθετείται η προς εξώθηση πλαστική μάζα και στη συνέχεια το δοχείο συνδέεται με ειδική υποδοχή με αντλία κενού. Με αυτόν τον τρόπο απαεριώνεται ο χώρος του δοχείου. Από τη μια πλευρά προσαρμόζεται κωνική κεφαλή στην οποία είναι βιδωμένη η μήτρα. Οι μήτρες με τις κεφαλές που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στο σχήμα 3. 4.

Σχήμα 3.4: Μήτρα που χρησιμοποιήθηκε στην εξώθηση κεραμικής πάστας για κυλινδρικά ραβδάκια.

Από την άλλη πλευρά κινείται το έμβολο το οποίο ωθεί την πλαστική μάζα προς τη μήτρα με τη βοήθεια υδραυλικού συστήματος. Η ονομαστική πίεση λειτουργίας του εμβόλου φτάνει τα 6000psi (413,68bar). Πρέπει να σημειωθεί πως το παραμικρό σφάλμα στην δημιουργία κενού θα έχει ως συνέπεια την εξώθηση δομών με ελαττώματα καθώς δεν θα είναι δυνατή η πλήρης συνένωση του υλικού.

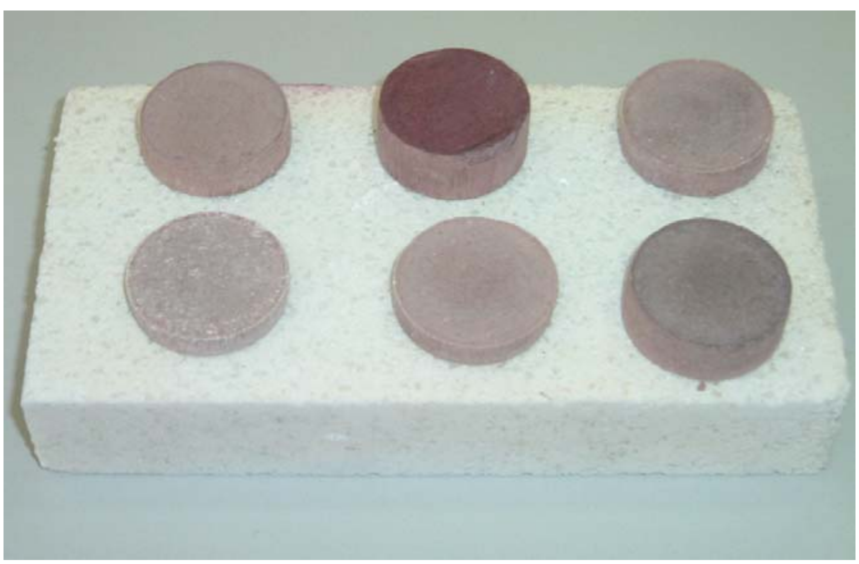
3.3 ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗ ΣΥΜΠΙΕΣΗ-ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Η αρχή αυτής της μεθόδου βασίζεται στην συμπίεση της κεραμικής σκόνης μέσα σε ένα καλούπι μονοαξονικά, δηλαδή κατά μια διεύθυνση. Η επιβολή φορτίου με μονοαξονική θλίψη έγινε με τη μηχανή φόρτισης MTS 815 του Εργαστηρίου της Μηχανικής Πετρωμάτων. Το συγκεκριμένο μηχάνημα έχει τη δυνατότητα αύξησης της δύναμης μέχρι τα 1400KN.

Σχήμα 3.5: Άποψη της μηχανής φόρτισης MTS 815 του Εργαστηρίου της Μηχανικής Πετρωμάτων.

Το μίγμα των κεραμικών κόνεων , μετά την προσθήκη του κατάλληλου συνδέτη τοποθετείται σε μεταλλικά κυλινδρικά καλούπια (σχήμα3.5) τα οποία στη συνέχεια τοποθετούνται στη μηχανή φόρτισης όπου και συμπιέζονται με δύναμη που φτάνει τα 100KN. Η δύναμη αυξάνεται σταδιακά με ρυθμό 0,5KN ανά δευτερόλεπτο. Όταν η δύναμη φόρτισης φτάσει την επιθυμητή τιμή των 100KN (τάση φόρτισης 137Mpa) τότε παραμένει σταθερή για το χρονικό διάστημα του ενός λεπτού. Στη συνέχεια ακολουθεί η αποφόρτιση του καλουπιού και η εξαγωγή του δοκιμίου από το καλούπι. Άμεση συνέπεια της φόρτισης είναι η συμπίεση της κεραμικής σκόνης και κατά συνέπεια η δημιουργία ωμών αλλά συμπαγών σχημάτων δοκιμίων, ανάλογα με το σχήμα που έχει το καλούπι. Τα δοκίμια που προέκυψαν έχουν σχήμα κυλινδρικό με διάμετρο 30,50 mm και πάχος 4cm, των οποίων στη συνέχεια το πάχος μειώθηκε με τη βοήθεια ειδικού κοπτικού εργαλείου, σε 0,5 cm περίπου. Η μείωση του αρχικού πάχους των δοκιμίων έγινε με σκοπό την αποφυγή δημιουργίας μικρορωγμών κατά την έψηση, γεγονός που παρατηρήθηκε σε δοκίμια μεγάλου πάχους. Επιπλέον με την παραπάνω διαδικασία επιτεύχθηκε η αύξηση του αριθμού των δειγμάτων.

Σχήμα 3.5: Άποψη μεταλλικού κυλινδρικού καλουπιού.



Σχήμα 3.6: Άποψη των δισκίων που προέκυψαν από την μονοαξονική συμπίεση.

3.4ΞΗΡΑΝΣΗ

Λέγοντας ξήρανση αναφερόμαστε την διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιείται η απομάκρυνση του υγρού διαλύτη από πορώδες σώμα με την μεταφορά και εξάτμιση του στο περιβάλλον. Αυτό το στάδιο είναι σημαντικό στην επεξεργασία, γιατί αν το νερό αποβληθεί με μεγάλη ταχύτητα, η μορφοποιημένη μάζα μπορεί να αποκτήσει μικρορωγμές λόγω της γρήγορης αφυδάτωσης, και το αντικείμενο κατά πάς πιθανότητα θα παραμορφωθεί. Οι ατέλειες αυτές θα μεγαλώσουν κατά την έψηση, οπότε οι τελικές ιδιότητες του κεραμικού θα υποβαθμιστούν.

Τα ραβδάκια που προέκυψαν από την εξώθηση ξηράθηκαν αρχικά για δύο μέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και στη συνέχεια στο πυριαντήριο σταδιακά από τους 50 μέχρι και τους 110^{o}C .Η παραμονή των δειγμάτων αυτών στο πυριαντήριο ήταν 2 ώρες. Στο διάστημα αυτό δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στο σχήμα τους.

Οι ταμπλέτες που προέκυψαν από την διαδικασία της μονοαξονικής συμπίεσης, ξηράθηκαν στο πυριαντήριο σταδιακά από τους 50 μέχρι και τους 180^{o}C .Η παραμονή των δειγμάτων αυτών στο πυριαντήριο ήταν 2 ώρες. Στο διάστημα αυτό δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στο σχήμα τους.

3.5΄ΕΨΗΣΗ

Τα δοκίμια (ραβδάκια) που μορφοποιήθηκαν με την εξώθηση στη συνέχεια ψήθηκαν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες και παρέμειναν στη μέγιστη θερμοκρασία για δυο ώρες ώστε να έχουμε μια πλήρη εικόνα του φαινομένου της πυροσυσσωμάτωσης. Αρχικά, ψήθηκαν οι συνθέσεις:

Κεραμική μάζα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) χωρίς doping ,κεραμική μάζα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του μαγγανίου

(MnO) και τέλος κεραμική μάζα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping αλουμίνας (Al_2O_3) στους1200^oCκαι στη συνέχεια μελετήθηκε το πορώδες και του μέσο μέγεθος των πόρων. Το αποτέλεσμα δεν ήταν ικανοποιητικό μιας και το πορώδες ήταν αρκετά μεγάλο, γι αυτό το λόγο αυξήθηκε η θερμοκρασία έψησης στους 1300^oC.

Τα δοκίμια (ταμπλέτες) που μορφοποιήθηκαν με την μονοαξονική συμπίεση στη συνέχεια ψήθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες και παρέμειναν στη μέγιστη θερμοκρασία για δυο ώρες ώστε να έχουμε επίσης μια πλήρη εικόνα του φαινομένου της πυροσυσσωμάτωσης. Ψήθηκαν οι συνθέσεις:Κεραμική μάζα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) χωρίς doping με ποσοστά ρητίνης 10%,15%,18% ,κεραμική μάζα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του μαγγανίου (MnO) με ποσοστά ρητίνης 10%,15%,18%,20%,28% και τέλος κεραμική μάζα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3) ποσοστά ρητίνης 10%,15%,18%,20% στους1200^oC,1300 ^oC,1500 ^oC.

Χρησιμοποιήθηκαν δύο ηλεκτρικά θερμαινόμενοι κλίβανοι του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας. Ο ένας εκ των δύο έχει μέγιστη θερμοκρασία τους 1200^oC ενώ ο δεύτερος τους 1800 ^oC . Ο επιθυμητός ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας στο φούρνο είναι 3^oC/min. Αξίζει να σημειωθεί πως σε ένα από τα δείγματα (ZnO με doping MnO) ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ρυθμίσθηκε σε 1^oC/min. Η διατήρηση σταθερού ρυθμού δεν ήταν εφικτή γιατί ο μόνος τρόπος ελέγχου της θερμοκρασίας ήταν μέσω της παρεχόμενης έντασης του ρεύματος. Ο συνολικός χρόνος παραμονής στον φούρνο, ανάλογα με την θερμοκρασία έψησης, κυμαινόταν από 7 μέχρι 9 ώρες, με την ένταση του ρεύματος να έχει ρυθμιστεί στα 100 A. Το ποσοστό συρρίκνωσης της διαμέτρου των δοκιμίων κυμάνθηκε, ανάλογα με την θερμοκρασία έψησης και τη σύσταση.

Σχήμα 3.7: Έψηση των δοκιμίων στον ειδικό κλίβανο.

4. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ-ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ LASER

Λόγω του ότι οι σκόνες ήταν πολύ λεπτόκοκκες και υπήρχε σημαντικό ποσοστό με μέγεθος κάτω από 90μm, πραγματοποιήθηκε η κοκκομέτρηση του συγκεκριμένου κλάσματος με ακτίνες laser. Με την μέθοδο αυτή μετράται η ισοδύναμη διάμετρος σφαίρας με όγκο ίσο με αυτόν του σωματιδίου (dv). Αντίθετα στην κλασσική κοσκίνιση, μετράται η ισοδύναμη διάμετρος σφαίρας (da) που έχει την ίδια προβαλλόμενη επιφάνεια σε οριζόντιο επίπεδο με το υπό εξέταση σωματίδιο. Επίσης, το εύρος μεγεθών που μπορεί να μετρηθεί με δέσμη laser είναι 50 - 0,1 μm, και αναφέρεται σε πολύ λεπτά σωματίδια που δεν υπολογίζονται εύκολα με τις γνωστές μεθόδους. Αντίθετα, στην κοσκίνιση το εύρος μεγεθών που μπορεί να μετρηθεί κυμαίνεται μεταξύ 500000 και 75μm [83].

Η μέθοδος στηρίζεται στη διάθλαση των ακτίνων σε αιωρούμενα σωματίδια. Αναλυτικά λοιπόν, καθώς η ακτίνα laser διέρχεται από το προς ανάλυση δείγμα σκεδάζεται σχηματίζοντας ένα μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με τον ανιχνευτή που βρίσκεται απέναντι. Το εύρος των γωνιών ποικίλλει ανάλογα με

το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονται. Εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων, η διέλευση της ακτίνας εξαρτάται και από την πυκνότητα τους.
Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε (Malvern Mastersizer S) αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Πηγή laser, ως πηγή φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η ακτίνα laser είναι τύπου He-Ne (λ=0,63μm) και είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, καθώς προσφέρει ακρίβεια και μικρότερο σήμα θορύβου από ότι οι ακτίνες laser μεγαλύτερου μήκους κύματος.
- Ανιχνευτής. Συνήθως υπάρχει ένα κομμάτι από φωτοευαίσθητη σιλικόνη με έναν αριθμό μη συνεχόμενων ανιχνευτών. Υπάρχει ένας βέλτιστος αριθμός ανιχνευτών, χωρίς να σημαίνει ότι μεγάλος αριθμός δηλώνει καλύτερη ανάλυση.

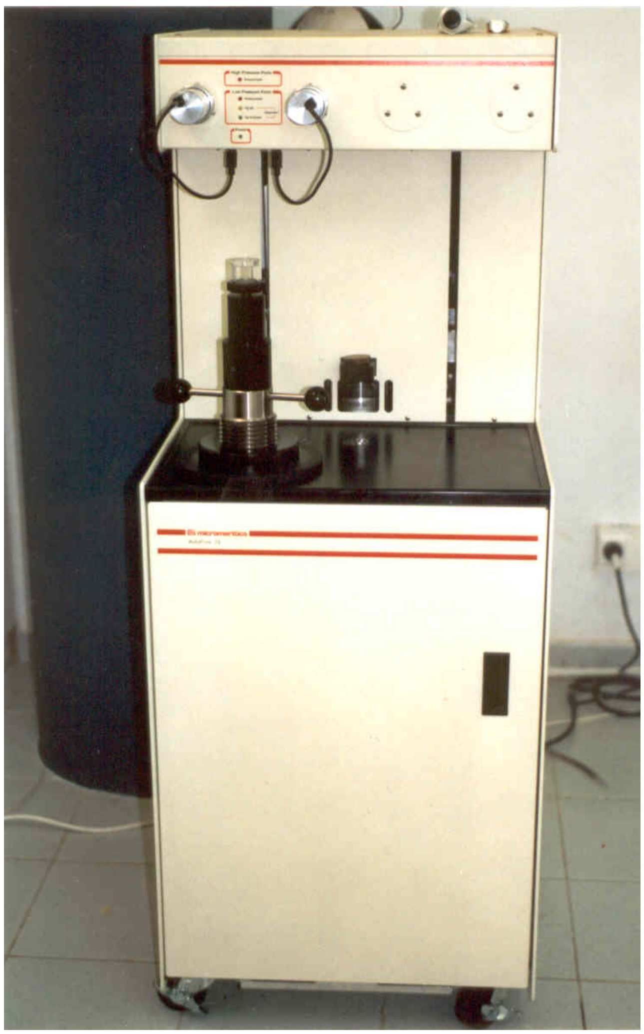
5.ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ποροσιμετρίας υδραργύρου με ειδικό όργανο το ποροσίμετρο Micromeritics Autopore IV 9500 του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου (σχήμα 5.1). Το μέσο που εισχωρεί στους πόρους είναι ο υδράργυρος. Επειδή ο υδράργυρος δεν διαβρέχει τα περισσότερα στερεά, απαιτείται εφαρμογή υψηλής πίεσης προκειμένου να εισχωρήσει μέσα στους πόρους του στερεού, και μάλιστα όσο πιο μικροί είναι αυτοί οι πόροι, τόσο πιο μεγάλη πίεση απαιτείται . Γενικά το ποροσίμετρο υδραργύρου μπορεί να ασκήσει πίεση μέχρι 228 MPa (33.000 psia) οπότε ο υδράργυρος διεισδύει σε πόρους μέχρι 0,005 μm διάμετρο. Η εξίσωση που συσχετίζει την εφαρμοζόμενη πίεση ΔP με την ακτίνα r των πόρων, θεωρώντας ότι οι πόροι είναι κυλινδρικοί, είναι η εξίσωση Washburn:

$$\Delta P = 2\gamma \cos\theta / r$$

όπου γ η επιφανειακή τάση του υδραργύρου και θ η γωνία διαβροχής του υδραργύρου με το δείγμα, που λαμβάνεται ίση με 140^{o} για τα περισσότερα στερεά υλικά.

Πριν αναλυθεί το δείγμα πρέπει να ζυγιστεί όπως επίσης και το πενετρόμετρο (δειγματοφορέας του οργάνου),το βάρος του δείγματος πρέπει να είναι περίπου 2gr. Μέσω ειδικού λογισμικού καταχωρούνται τα δεδομένα του δείγματος και ρυθμίζονται διάφοροι παράμετροι της ανάλυσης.



Σχήμα 5.1 : Άποψη του ποροσίμετρου Micromeritics Autopore IV 9500.

Η ανάλυση αρχίζει με την εισαγωγή του πενετρόμετρου στην θύρα χαμηλής πίεσης. Η πρώτη φάση της ανάλυσης με χαμηλή πίεση περιλαμβάνει την δημιουργία κενού, ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας από τους πόρους, και κατόπιν την εφαρμογή πίεσης ώστε να εισέλθει ο υδράργυρος στους πόρους . Η μέγιστη πίεση που ασκείται είναι 207 kPa (30 psia). Μόλις ολοκληρωθεί η ανάλυση χαμηλής πίεσης το πενετρόμετρο ζυγίζεται ξανά ώστε να καταγραφεί το βάρος του μαζί με τον υδράργυρο και τοποθετείται στην θύρα υψηλής πίεσης. Η μέγιστη τιμή της πίεσης αυτού του τμήματος της ανάλυσης είναι 228 MPa (33.000 psia). Το όργανο διαθέτει δυο θύρες χαμηλής πίεσης και μια υψηλής.

Ο όγκος των πόρων υπολογίζεται από τον όγκο του υδραργύρου που έχει παραμείνει στο στέλεχος του πενετρόμετρου (penetrometer stem). Με την αύξηση της πίεσης, ο υδράργυρος εισχωρεί στους πόρους του δείγματος αδειάζοντας το στέλεχος. Όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση τόσο μικρότερη είναι η διάμετρος του πόρου που διεισδύει. Με γνωστή την γωνία επαφής και την ακτίνα καμπυλότητας του υδραργύρου υπολογίζεται η διάμετρος του πόρου στο οποίο έχει διεισδύσει ο υδράργυρος σε δεδομένη πίεση.

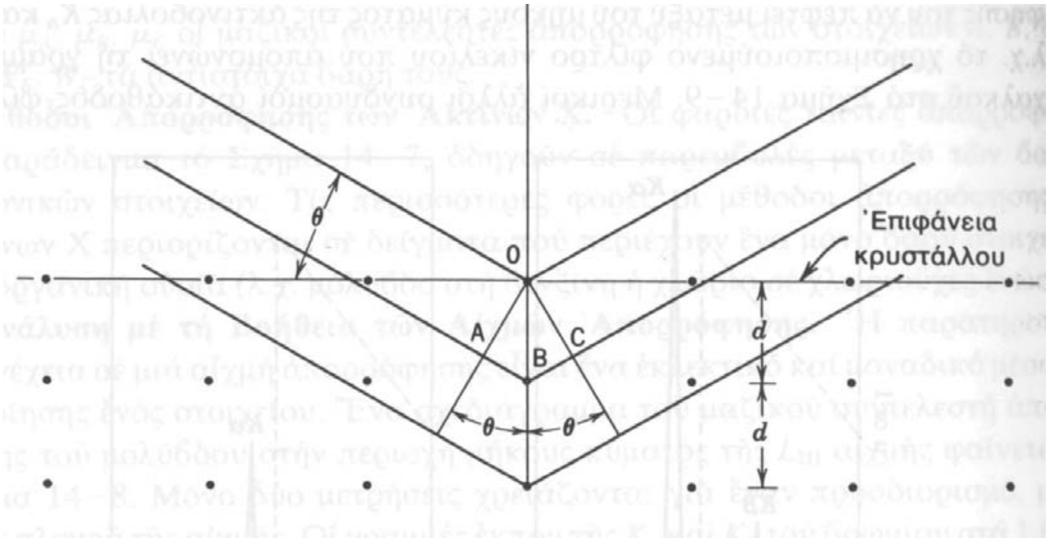
Ο όγκος του υδραργύρου στο στέλεχος μετράται μέσω της ηλεκτρικής χωρητικότητας του πενετόμετρου. Χωρητικότητα είναι το σύνολο του ηλεκτρικού φορτίου που έχει αποθηκευτεί ανά μονάδα τάσης του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Η χωρητικότητα του πενετρόμετρου αλλάζει ανάλογα με το μήκος του στελέχους που είναι γεμάτο με υδράργυρο. Με την αύξηση της πίεσης ο υδράργυρος διεισδύει στους πόρους του δείγματος οπότε μειώνεται ο όγκος του υδραργύρου μέσα στο στέλεχος. Αυτή η μείωση του μήκους του στελέχους του πενετρόμετρου που είναι καλυμμένο με υδράργυρο προκαλεί μείωση στην χωρητικότητά του. Το λογισμικό του οργάνου αναλαμβάνει να μετατρέψει τις μετρήσεις χωρητικότητας σε μέτρηση διαμέτρου πόρων.

6. ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ

Για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων και την εύρεση τυχόν προσμίξεων στα υλικά χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων X (X-Ray Diffraction). 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 .

6.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ – X

Η περίθλαση των ακτίνων – X στους κρυστάλλους ερμηνεύτηκε κατά τον W.L. Bragg σαν την 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. Έτσι, όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.1, η προσπίπτουσα στον κρύσταλλο δέσμη των ακτίνων – X, εξαιτίας της μεγάλης ικανότητας διείσδυσης, διαπερνά έναν πολύ μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων πριν να απορροφηθεί .



Σχήμα 6.1: Περίθλαση ακτίνων – Χ από κρύσταλλο .

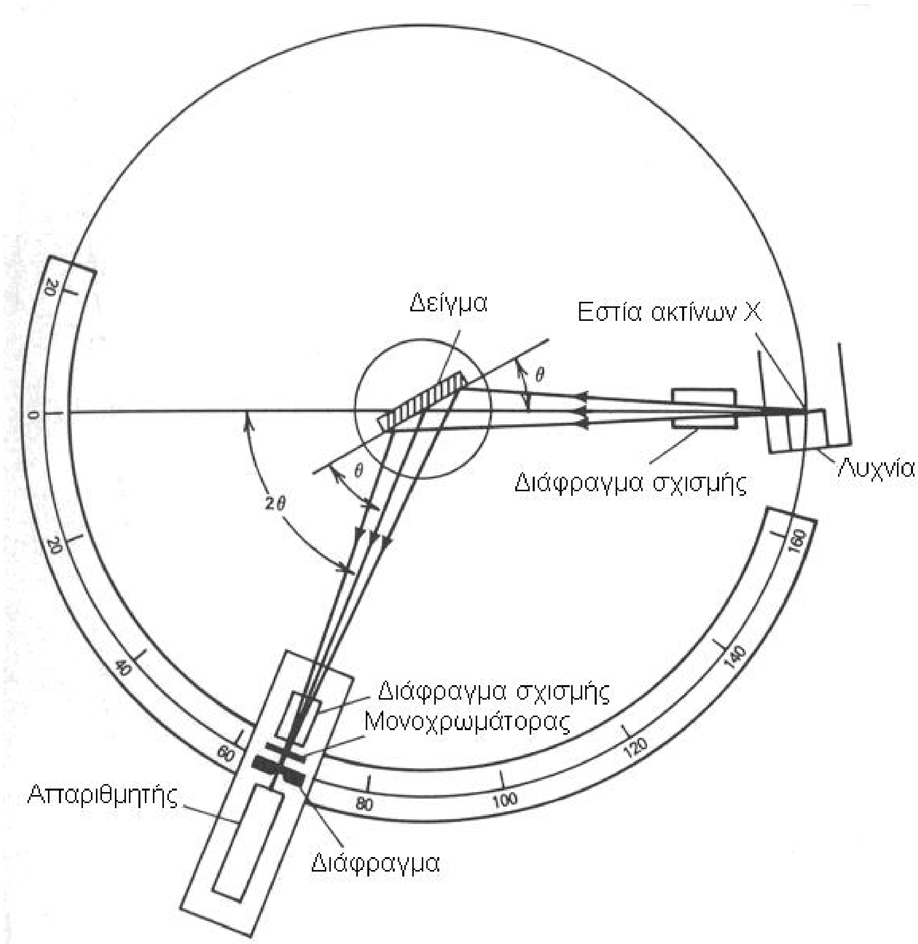
Η απαίτηση για να έχουμε συμβολή εκφράζεται με τη σχέση:

$$\left.\begin{array}{l} AB + BC = n\lambda \\ AB = BC = d\eta\mu\theta \end{array}\right\} \Rightarrow n\lambda = 2d\eta\mu\theta$$

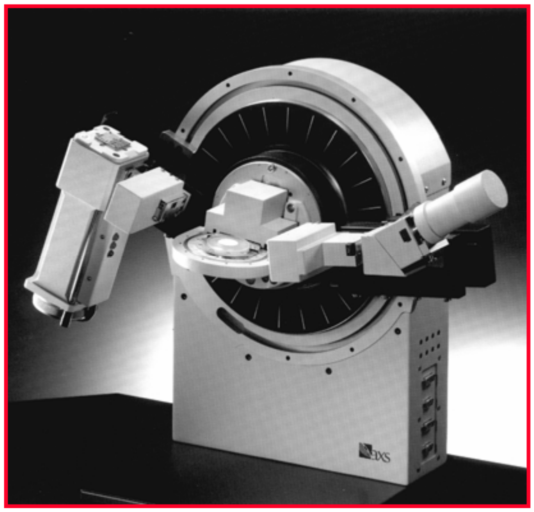
πού είναι γνωστή και ως εξίσωση του Bragg.

Ποσότητα σκόνης της εξεταζόμενης ουσίας βάρους περίπου 1 g τοποθετείται στην κοιλότητα του δειγματοφορέα με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Στην συνέχεια ο δειγματοφορέας που έχει μορφή πλακιδίου τοποθετείται στην υποδοχή του γωνιομέτρου (σχήμα 6.2) του περιθλασίμετρου η οποία παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων – Χ, και μάλιστα βρίσκεται πάντα κάθετα προς το επίπεδο του κύκλου. 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 Χ της λυχνίας. Στο σχήμα 6.2. παριστάνεται το διάγραμμα της γεωμετρίας ενός περιθλασίμετρου ακτίνων – Χ.

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



Σχήμα 6.2: Διάγραμμα της γεωμετρίας ενός περιθλασίμετρου ακτίνων – X .



Σχήμα 6.3: Φωτογραφία ενός σύγχρονού περιθλασίμετρου ακτίνων – Χ .

7.ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

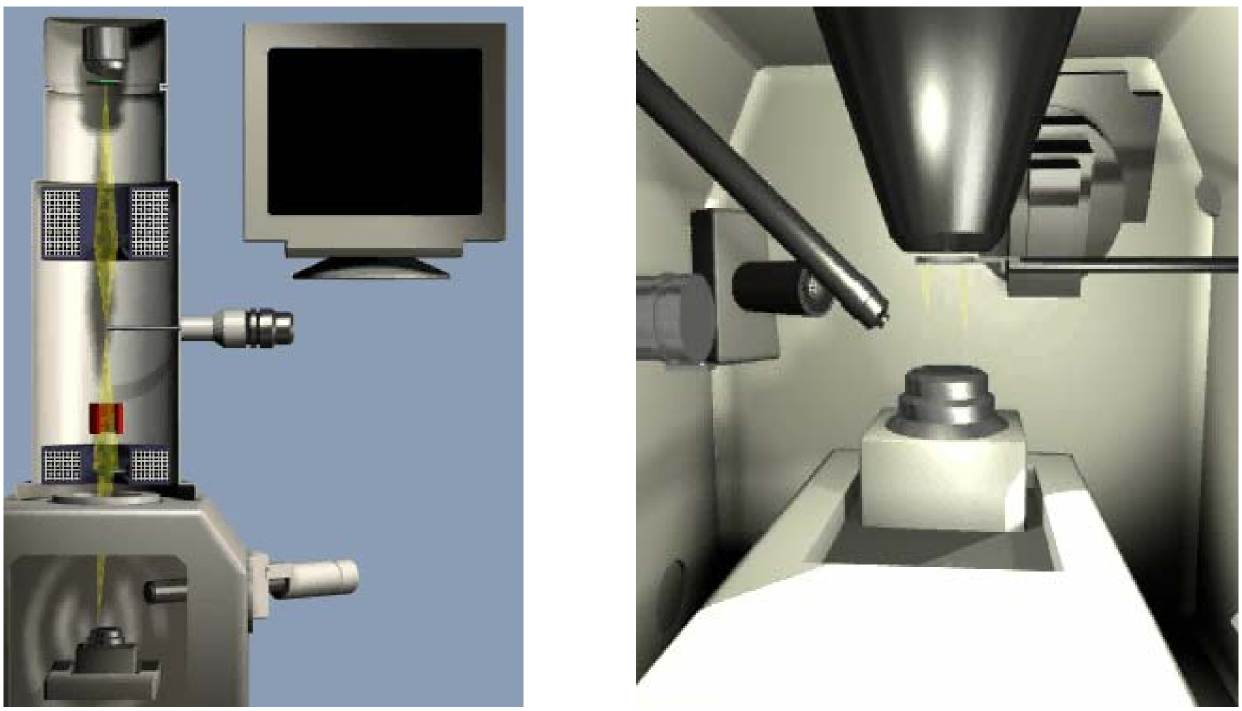
Η μικροδομή των πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων μελετήθηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.Συγκεκριμένα το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το JSM – 6300 της εταιρείας JOEL της Εταιρείας Κεραμικών και Πυριμάχων (Ε.ΚΕ.ΠΥ. Α.Ε.). Είναι ικανό για μεγεθύνσεις από 50 έως 100.000 φορές, έχει διακριτική ικανότητα 4 nm και τάση επιτάχυνσης από 0,2 έως 30 KV.

Σχήμα 7.1:Άποψη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου JSM – 6300 της εταιρείας JOEL.

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

Η βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope) είναι η σάρωση του δείγματος με μια δέσμη ηλεκτρονίων καλά εστιασμένη. Καθώς η δέσμη σαρώνει το δείγμα, ηλεκτρόνια ανακρούονται από αυτό και συγκεντρώνονται σε 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. Ο καθοδικός σωλήνας παρουσιάζει έτσι ένα πολύ μεγεθυσμένο είδωλο του αντικειμένου.

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



Σχήμα7.2 :Άποψη του εσωτερικού του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) .

εισχωρεί σε ένα βάθος της τάξεως του 1μm προκαλεί την εκπομπή νέων ηλεκτρονίων, αλλά και ακτίνων – Χ από το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα διακρίνονται σε δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered). Η κλασσική εικόνα που συνήθως λαμβάνεται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και βάσει της οποίας γίνεται η μελέτη των δειγμάτων σχηματίζεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες – Χ δίνουν πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος.

Η πρόσκρουση ενός ηλεκτρονίου πάνω στα άτομα του δείγματος μπορεί να προκαλέσει την απομάκρυνση από αυτά εκατοντάδων δευτερογενών ηλεκτρονίων. Μόνο όμως όσα εκπέμπονται σε βάθος μικρότερο από 10nm από την επιφάνεια του υλικού διαφεύγουν στο κενό και μπορούν να ανιχνευθούν. Η ποσότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων, που εκπέμπονται 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, ECP). Η ανίχνευση των φαινομένων αυτών δίνει πληροφορίες για το είδος των κρυστάλλων, τον προσανατολισμό τους και τις τοπικές τους δομικές ατέλειες.

Η διέγερση εξάλλου, ηλεκτρονίων 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 αυτών 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 Α 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 της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας είναι η ταχύτητα, η ικανότητα ταυτόχρονης ανίχνευσης όλων των στοιχείων και η ανυπαρξία κινητών εξαρτημάτων (η φασματοσκοπία διαχεόμενου μήκους κύματος απαιτεί συνεχείς μετακινήσεις του κρυστάλλου ή και αλλαγή κρυστάλλων). Από την άλλη πλευρά όμως, η φασματοσκοπία διαχεόμενου μήκους κύματος έχει πολύ μεγαλύτερη ευαισθησία και ακρίβεια (διακριτική ικανότητα 20 eV, έναντι 150 eV της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας, 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 περισσοτέρων στοιχείων στο δείγμα.

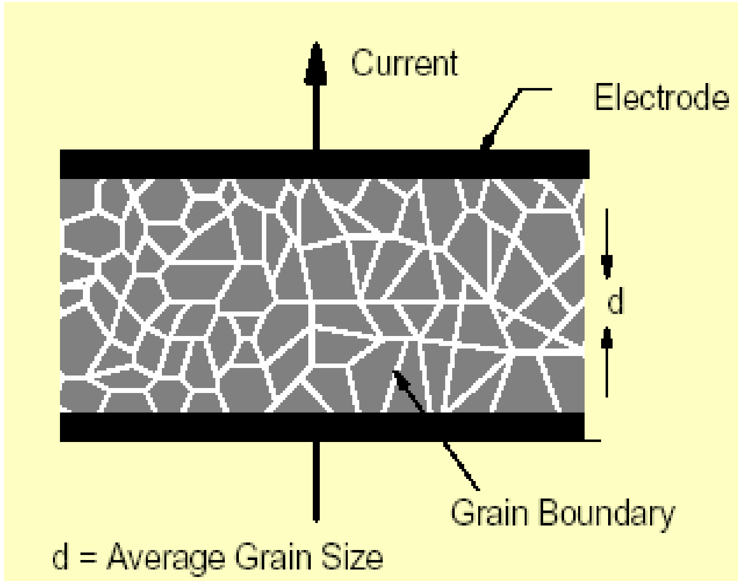
Το δείγμα μπορεί να είναι παχύ σε σχέση με τα κοινά ηλεκτρονικά μικροσκόπια, αφού η δέσμη δεν χρειάζεται να περάσει δια μέσου αυτού. Επίσης, η παραγωγή των ανακρουόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης στην επιφάνεια. Συνεπώς, οι μικρογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης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

8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Η μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των κεραμικών υλικών από οξείδιο του ψευδαργύρου έγινε με την παρακάτω διαδικασία:

Τα δείγματα αρχικά λειάνθηκαν καλά και από τις δύο πλευρές τους. Η διαδικασία για την μέτρηση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς ων υλικών είναι απλή. Ως πηγή τάσης χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόμετρο(μοντέλο Keithley 617) ενώ για τη μέτρηση του ρεύματος χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο συσκευής Keithley 6514. Για τις τιμές των ρευμάτων οι οποίες ξεπερνούσαν τα 2,5mA χρησιμοποιήθηκε ένα προγραμματιζόμενο τροφοδοτικό (μοντέλο Hameg 814).

Στο είδη λειασμένο κεραμικό δείγμα, στη συνέχεια, εφάπτονται δύο ελατήρια τα οποία φέρουν ηλεκτρόδια επιχρυσωμένα (στην πάνω και κάτω βάση του δισκίου) (σχήμα 8.1). Τα δύο ελατήρια βοηθούν στη συλλογή μετρήσεων ακόμη και στην περίπτωση κατά την οποία οι δύο έδρες (βάσεις) του δισκίου δεν είναι παράλληλες μεταξύ τους. Η μέτρηση του ρεύματος λαμβάνεται στο μοντέλο συσκευής Keithley 6514 όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο από το μοντέλο συσκευής Keithley 617. Μετά την συλλογή των μετρήσεων της τάσης και της έντασης του ρεύματος που διαρρέει το κεραμικό υλικό κατασκευάζονται οι γραφικές παραστάσεις (ένταση ηλεκτρικού πεδίου-πυκνότητα ρεύματος) των οποίων η ερμηνεία θα χαρακτηρίσει την τυχόν varistor συμπεριφορά τους.



Σχήμα 8.1: Σχηματική διάταξη της πειραματικής διαδικασίας ηλεκτρικών μετρήσεων.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

1.ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΥΚΝΟΥ ΚΕΡΑΜΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΑΠΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

Βασιζόμενοι στην θεωρία της συμπεριφοράς των κεραμικών Varistors κρίθηκε αναγκαία η παρασκευή ενός κεραμικού υλικού που θα χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη μεγάλου πλήθους εμποδίων. Γνωρίζοντας πως η εμφάνιση αυτών των εμποδίων παρατηρείται στα όρια των κόκκων, έπρεπε να δημιουργηθούν όσο το δυνατόν περισσότερα όρια. Μειώνοντας λοιπόν το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται ο αριθμός των διεπαφών επομένως και ο αριθμός των εμποδίων. Ένα τέτοιο υλικό χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλή πυκνότητα και κατά συνέπεια χαμηλό πορώδες.

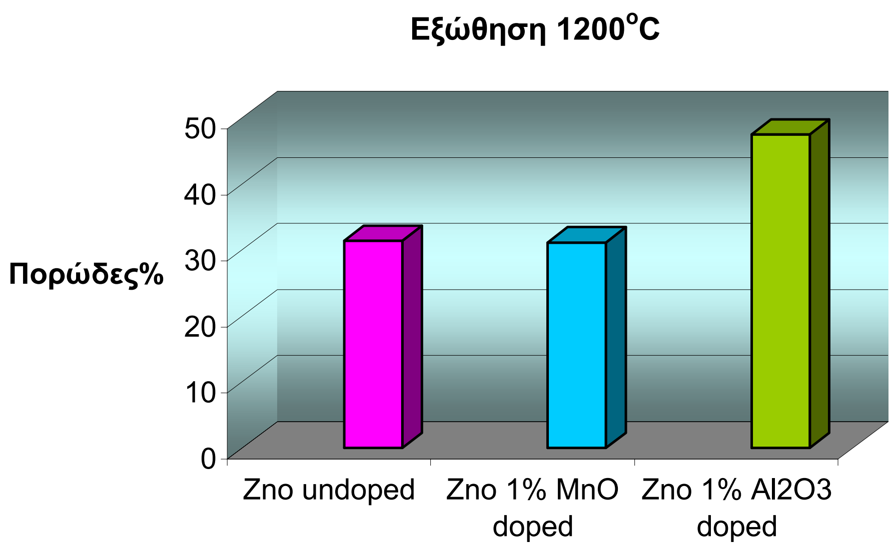
Ως πρώτος στόχος της παρούσας εργασίας τέθηκε η παρασκευή ενός πολύ πυκνού κεραμικού από οξείδιο του ψευδαργύρου, το οποίο ενισχύθηκε με προσθήκη (doping) οξειδίου του μαγγανίου και αλουμίνας για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω. Για την επίτευξη αυτού του στόχου πραγματοποιήθηκε ένας σημαντικός αριθμός πειραματικών δοκιμών με δύο διαφορετικές μεθόδους μορφοποίησης, αυτών της εξώθησης και της μονοαξονικής συμπίεσης.

Τα κεραμικά δοκίμια που προέκυψαν από την εξώθηση πυροσυσσωματώθηκαν στις θερμοκρασίες των 1200 και 1300^{o}C και στη συνέχεια υπολογίστηκε το πορώδες τους και το μέσο μέγεθος των πόρων τους με τη βοήθεια του ποροσιμέτρου υδραργύρου. Τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα 1.1.

Πίνακας1.1:Συνοπτικά αποτελέσματα της ποροσιμετρίας υδραργύρου που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα ZnO προερχόμενα από τη διαδικασία της εξώθησης, στις διάφορες θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης.

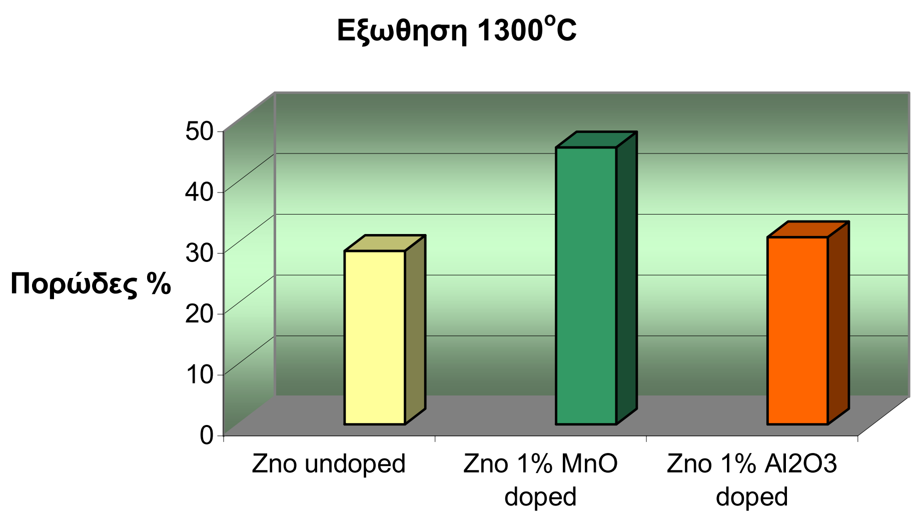
Είδος δείγματος		***Μέσο μέγεθος πόρων (μm)***	***Πορώδες %***
ZnO undoped	**1200°C**	**1,3**	**31,4**
ZnO 1%MnO doped	**1200°C**	**1,2**	**31,1**
ZnO 1%Al_2O_3 doped	**1200°C**	**1,1**	**47,5**
ZnO undoped	**1300°C**	**1**	**28,5**
ZnO 1%MnO doped	**1300°C**	**1**	**45,5**
ZnO 1%Al_2O_3 doped	**1300°C**	**1**	**30,7**

Η διαδικασία της εξώθησης δεν έφερε τα προσδοκώμενα αποτελέσματα όσον αφορά στην πυκνότητα του υλικού και στις δύο θερμοκρασίες έψησης. Πιο συγκεκριμένα το πορώδες του undoped ZnO ελαττώθηκε κατά τρεις μονάδες περίπου αυξάνοντας τη θερμοκρασία από 1200 σε 1300^{o}C παραμένοντας όμως πάλι σε υψηλά επίπεδα. Το αντίθετο συνέβη με το πορώδες του ZnO 1%MnO doped του οποίου η τιμή αυξήθηκε δεκατέσσερις μονάδες περίπου αυξάνοντας τη θερμοκρασία από 1200 σε 1300^{o}C. Και τέλος η τιμή του πορώδους του ZnO 1%Al_2O_3 doped ελαττώθηκε επτά μονάδες περίπου για τις προαναφερθείσες θερμοκρασίες. Και στις τρεις περιπτώσεις το πορώδες ήταν ιδιαίτερα υψηλό και γι αυτό το λόγο δεν μελετήθηκαν περαιτέρω τα δείγματα που προέκυψαν από τη διαδικασία της εξώθησης. Στο σχήμα 1.1 και σχήμα 1.2 παρουσιάζεται η επίδραση των ενισχυτικών doping και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης (1200^{o}C και 1300^{o}C)στην τιμή του τελικού πορώδους.



Σχήμα1.1: Επίδραση των ενισχυτικών doping και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης (1200^{o}C) στην τιμή του τελικού πορώδους.

Συγκεκριμένα, στη θερμοκρασία των 1200^{o}C το υψηλότερο πορώδες αντιστοιχεί στη σύνθεση του ZnO 1%Al_2O_3 doped ενώ το χαμηλότερο πορώδες αντιστοιχεί στη σύνθεση του ZnO 1%MnO doped. Ενώ αντίθετα στη θερμοκρασία των 1300^{o}C το υψηλότερο πορώδες αντιστοιχεί στη σύνθεση του ZnO 1%MnO doped και το χαμηλότερο πορώδες αντιστοιχεί στη σύνθεση του undoped ZnO. Σύμφωνα με τα προλεγόμενα απορρέει το συμπέρασμα πως εκτός της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης σημαντική είναι η επίδραση των διαφορετικών μεταλλικών οξειδίων και της κοκκομετρίας τους στο τελικό πορώδες.



Σχήμα1.2: Επίδραση των ενισχυτικών doping και της θερμοκρασίας πυροσισσωμάτωσης (1300^{o}C)στην τιμή του τελικού πορώδους.

Μετά τις υψηλές τιμές πορώδους που επέφερε η διαδικασία της εξώθησης επικεντρωθήκαμε στη πραγματοποίηση πειραματικών δοκιμών με την διαδικασία της μονοαξονικής συμπίεσης. Έγιναν πειραματικές δοκιμές με διάφορα ποσοστά προσθετικής ρητίνης ώστε να προκύψει το επιθυμητό κεραμικό υλικό υψηλής πυκνότητας. Τα δείγματα πυροσυσσωματώθηκαν στις θερμοκρασίες των 1200^{o}C, 1300^{o}C και 1500^{o}C.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του μαγγανίου (MnO) προερχόμενα από τη διαδικασία της επιβολής φορτίου με μονοαξονική θλίψη, στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης και με τα διάφορα ποσοστά προσθετικής ρητίνης.

Πίνακας 1.2:Αποτελέσματα πειραμάτων ποροσιμετρίας σε δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του μαγγανίου (MnO) στις τρεις θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης.

Είδος δείγματος		*Μέσο μέγεθος πόρων (μm)*	*Πορώδες %*
ZnO 1%MnO doped με 10% ρητίνη	**1200^{o}C**	**0,2**	**0,1**
ZnO 1%MnO doped με 15% ρητίνη	**1200^{o}C**	**---**	**0**
ZnO 1%MnO doped με 18% ρητίνη	**1200^{o}C**	**1,5**	**1**
ZnO 1%MnO doped με 20% ρητίνη	**1200^{o}C**	**10,5**	**1,2**
ZnO 1%MnO doped με 28% ρητίνη	**1200^{o}C**	**2,5**	**3**
ZnO 1%MnO doped με 10% ρητίνη	**1300^{o}C**	**0,2**	**31,5**

Πίνακας 1.2: Αποτελέσματα πειραμάτων ποροσιμετρίας συνέχεια.

Είδος δείγματος		*Μέσο μέγεθος πόρων (μm)*	*Πορώδες %*
ZnO 1%MnO doped με 15% ρητίνη	**1300°C**	**0,2**	**38**
ZnO 1%MnO doped με 18% ρητίνη	**1300°C**	**0,1**	**30**
ZnO 1%MnO doped με 20% ρητίνη	**1300°C**	**0,2**	**40**
ZnO 1%MnO doped με 10% ρητίνη	**1500°C**	**0,2**	**30**
ZnO 1%MnO doped με 15% ρητίνη	**1500°C**	**0,2**	**30**
ZnO 1%MnO doped με 18% ρητίνη	**1500°C**	**0,2**	**21**
ZnO 1%MnO doped με 20% ρητίνη	**1500°C**	**0,2**	**32,5**

Σε αντίθεση με τις υψηλές τιμές πορώδους των δοκιμίων οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του μαγγανίου (MnO) της εξώθησης σε θερμοκρασία έψησης 1200°C, εδώ το πορώδες έχει σχεδόν μηδενιστεί.

Το πιο πυκνό δοκίμιο αντιστοιχεί σε ποσοστό ρητίνης 15%. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο και στις θερμοκρασίες έψησης των 1300^oC και1500^oC όπου το πορώδες αυξήθηκε σε μεγάλο βαθμό. Γεγονός αναμενόμενο μιας και η συρρίκνωση εξαρτάται από το ρυθμό με τον οποίο ελαττώνεται το μέγεθος των πόρων, στον οποίο η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης έχει σημαντικό ρόλο.

Πίνακας 1.3:Αποτελέσματα πειραμάτων ποροσιμετρίας σε δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) στις διάφορες θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης.

Είδος δείγματος		***Μέσο μέγεθος πόρων (μm)***	***Πορώδες %***
ZnO 1%Al_2O_3 doped με 10% ρητίνη	**1200^oC**	**7**	**1,8**
ZnO 1%Al_2O_3 doped με 15% ρητίνη	**1200^oC**	**56**	**4,5**
ZnO 1%Al_2O_3 doped με 18% ρητίνη	**1200^oC**	**36**	**4,1**
ZnO1%Al_2O_3 doped με 20% ρητίνη	**1200^oC**	**53**	**2,5**
ZnO 1%Al_2O_3 doped με 10% ρητίνη	**1300^oC**	**0,1**	**32**
ZnO 1%Al_2O_3 doped με 15% ρητίνη	**1300^oC**	**0,2**	**41**

Πίνακας 1.3:Αποτελέσματα πειραμάτων πορισιμετρίας συνέχεια.

Είδος δείγματος		*Μέσο μέγεθος πόρων (μm)*	*Πορώδες %*
ZnO 1%Al_2O_3 doped με 18% ρητίνη	**1300^{o}C**	**0,15**	**34,5**
ZnO 1%Al_2O_3 doped με 20% ρητίνη	**1300^{o}C**	**0,01**	**39,5**
ZnO 1%Al_2O_3 doped με 10% ρητίνη	**1500^{o}C**	**8,5**	**3,8**
ZnO1%Al_2O_3 doped με 15% ρητίνη	**1500^{o}C**	**12**	**4,5**
ZnO 1%Al_2O_3 doped με 18% ρητίνη	**1500^{o}C**	**20**	**6**
ZnO 1%Al_2O_3 doped με 20% ρητίνη	**1500^{o}C**	**----**	**0,9**

Όπως παρατηρούμε εδώ οι τιμές του πορώδους είναι υψηλές για τη θερμοκρασία των 1300^{o}C ενώ για τις θερμοκρασίες των 1200^{o}Cκαι1500^{o}C οι τιμές ελαττώνονται για να φτάσουν το 1,8% για ποσοστό ρητίνης 10% και 0,9% για ποσοστό ρητίνης 20% αντίστοιχα.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας υδραργύρου που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) χωρίς doping προερχόμενα από τη διαδικασία της επιβολής φορτίου με μονοαξονική θλίψη, στις διάφορες θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης.

Πίνακας 1.4:Αποτελέσματα πειραμάτων ποροσιμετρίας σε δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) χωρίς doping στις διάφορες θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης.

Είδος δείγματος		**Μέσο μέγεθος πόρων (μm)**	**Πορώδες %**
ZnO undoped με 10% ρητίνη	**1200°C**	**17**	**2,5**
ZnO undoped με 15% ρητίνη	**1200°C**	**64,5**	**1,5**
ZnO undoped με 18% ρητίνη	**1200°C**	**71**	**3**
ZnO* undoped με 10% *ρητίνη	**1300°C**	**0,15**	**35**
ZnO undoped με 15% ρητίνη	**1300°C**	**0,15**	**33**
ZnO undoped με 18% ρητίνη	**1300°C**	**0,15**	**41**

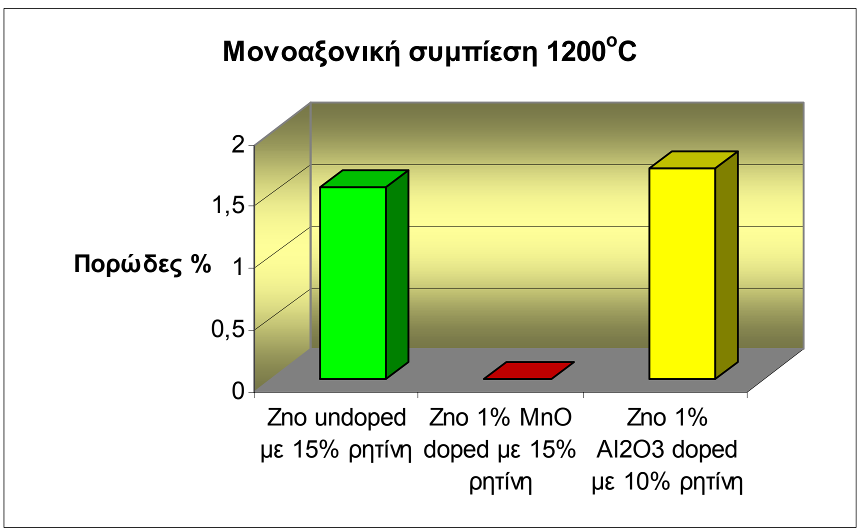
Πίνακας 1.4: Αποτελέσματα πειραμάτων ποροσιμετρίας συνέχεια.

Είδος δείγματος		*Μέσο μέγεθος πόρων (μm)*	*Πορώδες %*
ZnO **undoped με 10%** ***ρητίνη***	**1500°C**	**80**	**2,5**
ZnO undoped με 15% ρητίνη	**1500°C**	**12,5**	**1,5**
ZnO undoped με 18% ρητίνη	**1500°C**	**17,93**	**3**

Όπως παρατηρούμε εδώ οι τιμές του πορώδους είναι υψηλές για τη θερμοκρασία των 1300°C ενώ για τις θερμοκρασίες των 1200°Cκαι1500°C και ελαττώνονται για να φτάσουν το 1,5% για ποσοστό ρητίνης 15% και 2,5% για ποσοστό ρητίνης 10% αντίστοιχα. Πιθανολογείται πως για τις δύο συνθέσεις- των ZnO με doping αλουμίνας (Al_2O_3) και του ZnO χωρίς doping – στη θερμοκρασία των 1300°C δημιουργήθηκε κατάσταση υγρής φάσης, η οποία οδήγησε στην αύξηση του πορώδους. Μόλις όμως ξεπεράστηκε θερμοκρασιακά το σημείο κατά το οποίο παρατηρήθηκε η υγρή φάση το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης συνεχίστηκε και πραγματοποιήθηκε ανακρυστάλλωση, η οποία εξηγεί την μείωση του πορώδους.

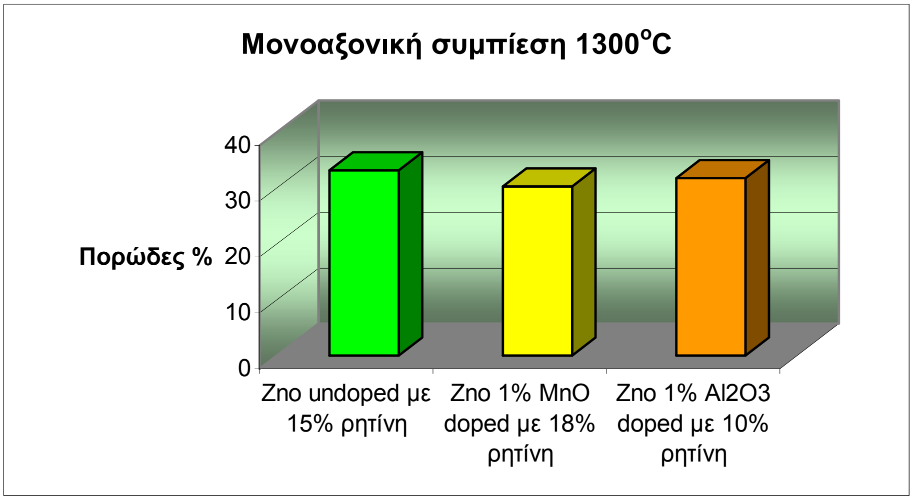
Παρόλο που δόθηκε ιδιαίτερη σημασία στην επίδραση των ποσοστών του συνδέτη στο τελικό επιθυμητό προϊόν, δεν βρέθηκε ένα συγκεκριμένο ποσοστό που να ικανοποιεί τις απαιτήσεις για όλα τα δείγματα. Συγκεκριμένα, στις τρεις διαφορετικές συνθέσεις των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν ποσοστά ρητίνης των οποίων οι τιμές επηρεάζονταν άμεσα από την κοκκομετρία των κόνεων. Οι γραφικές παραστάσεις των κατανομών πορώδους-μεγέθους πόρων όλων των συνθέσεων παρατίθενται στο παράρτημα.

Σ΄ αυτό το σημείο παρουσιάζεται ενδεικτικά η επίδραση των ενισχυτικών doping και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στην τιμή του τελικού πορώδους. Η σύγκριση πραγματοποιείται στα δείγματα με το μικρότερο πορώδες για κάθε κατηγορίας. Συγκεκριμένα, για θερμοκρασία πυροσυσ-σωμάτωσης 1200^{o}C, την χαμηλότερη τιμή πορώδους παρουσίασε η σύνθεση του ZnO με doping MnO χωρίς όμως η τιμή αυτή να απέχει ιδιαίτερα από τις τιμές των άλλων δύο. Αξίζει να σημειωθεί πως αυτή η διαφορά, πιθανότατα, εκτός από την διαφορετική σύσταση των τριών δειγμάτων να οφείλεται και στην διαφορετική κοκκομετρία των σκονών.



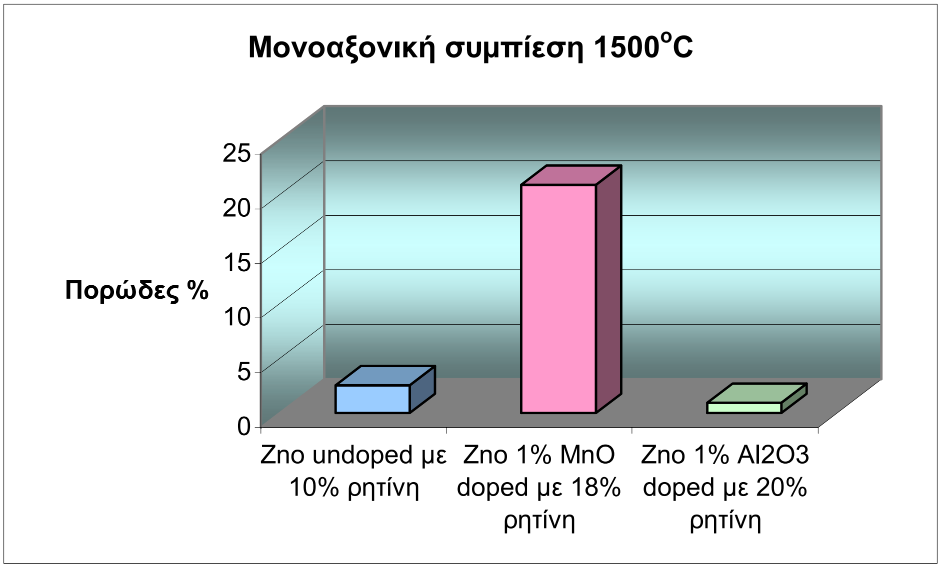
Σχήμα1.3: Επίδραση των ενισχυτικών doping, του ποσοστού προσθετικής ρητίνης και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης (1200^{o}C)στην τιμή του τελικού πορώδους.

Για θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης 1300^oC το μικρότερο πορώδες εμφανίζει η σύνθεση του ZnO με doping MnO όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.4 χωρίς όμως μεγάλη απόκλιση από τις τιμές των δύο άλλων συνθέσεων που είναι ιδιαίτερα υψηλές.



Σχήμα1.4: Επίδραση των ενισχυτικών doping, του ποσοστού προσθετικής ρητίνης και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης (1300^oC)στην τιμή του τελικού πορώδους.

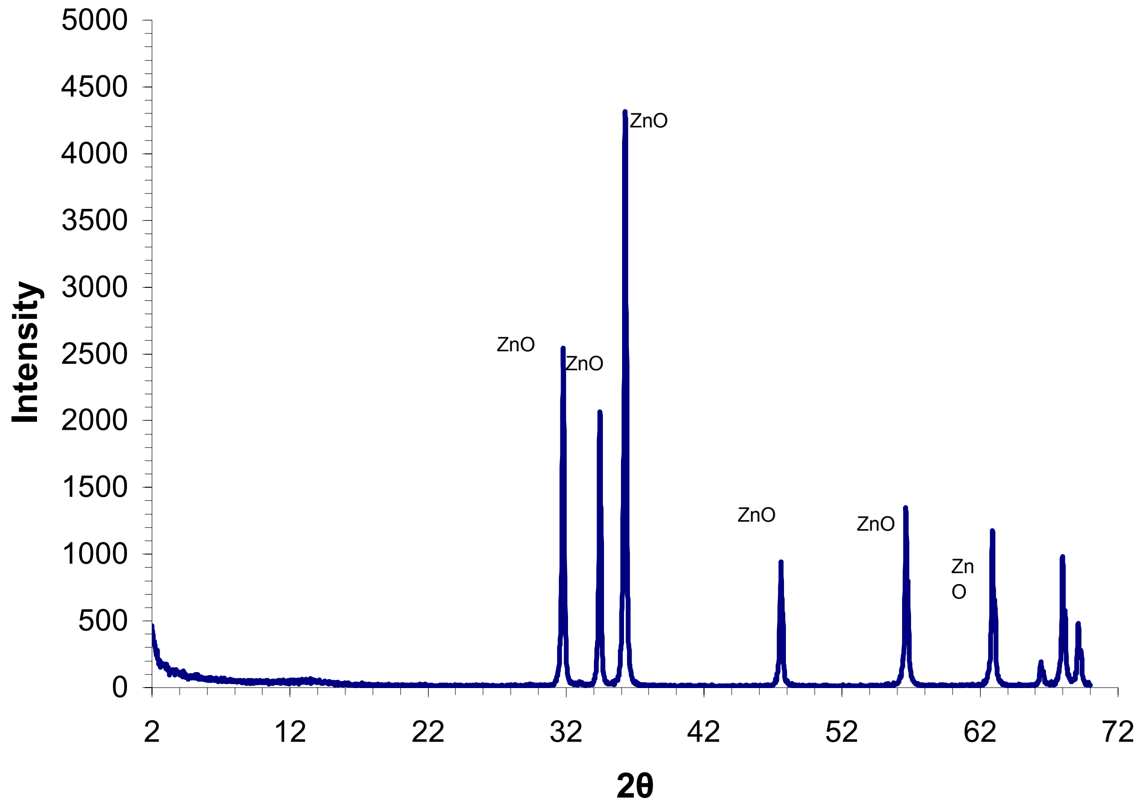
Για θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης 1500^oC το μικρότερο πορώδες εμφανίζει η σύνθεση του ZnO με doping αλουμίνας (Al_2O_3) η οποία απέχει πολύ από την υψηλότατη τιμή της σύνθεσης του ZnO με doping MnO όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.5.



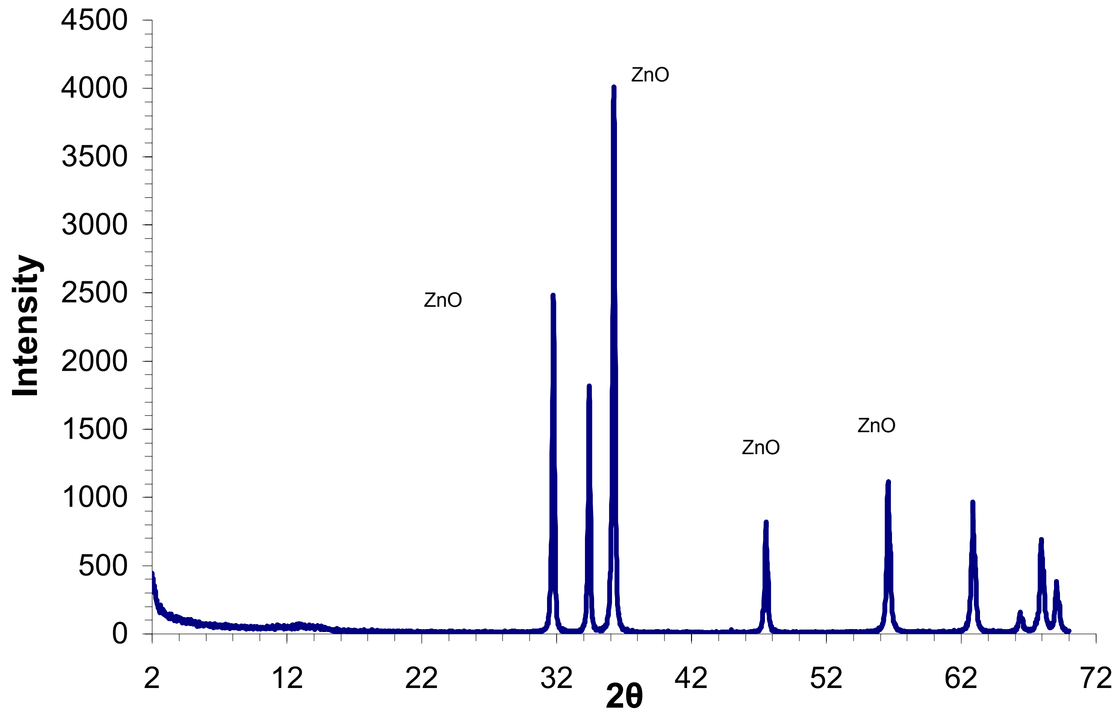
Σχήμα1.5: Επίδραση των ενισχυτικών doping, του ποσοστού προσθετικής ρητίνης και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης (1500^{o}C)στην τιμή του τελικού πορώδους.

2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ.

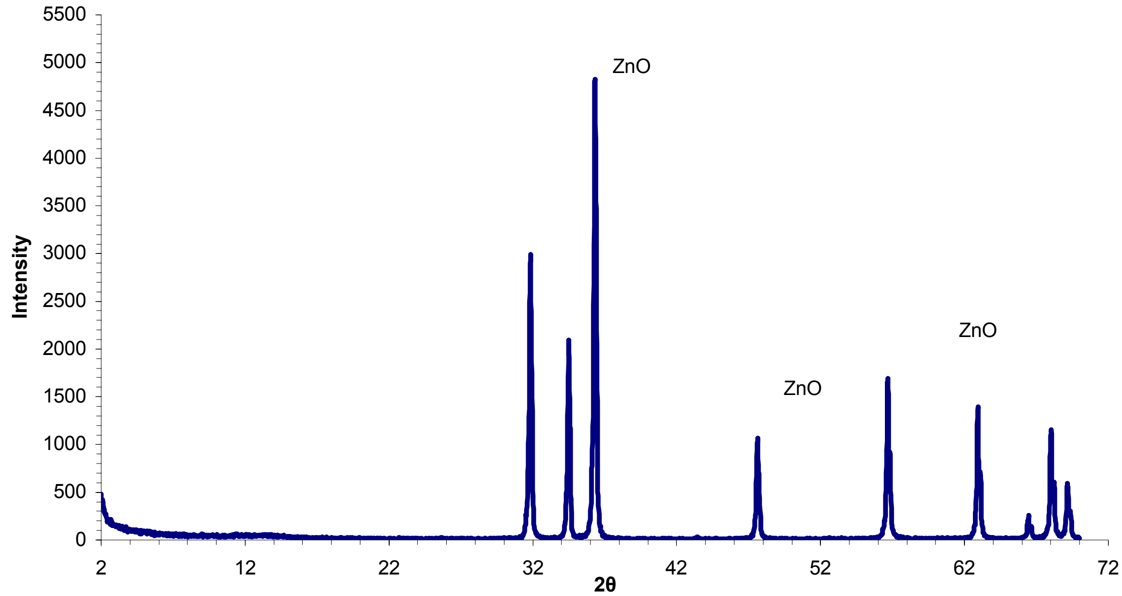
Παρακάτω παρουσιάζονται τα απότελέσματα των δειγμάτων που δόθηκαν για τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων με τη χρήση της περίθλασης ακτίνων Χ.



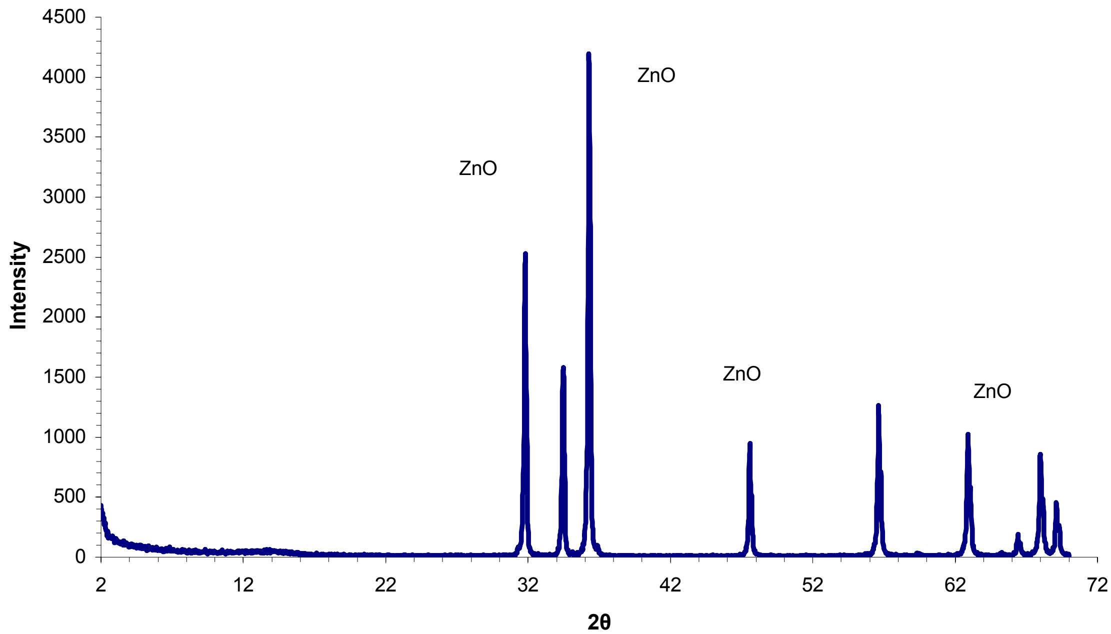
Σχήμα 2.1:Περίθλαση ακτίνων Χ της σύνθεσης -ZnO με doping MnO και 18% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1500^{o}C για 2 ώρες.



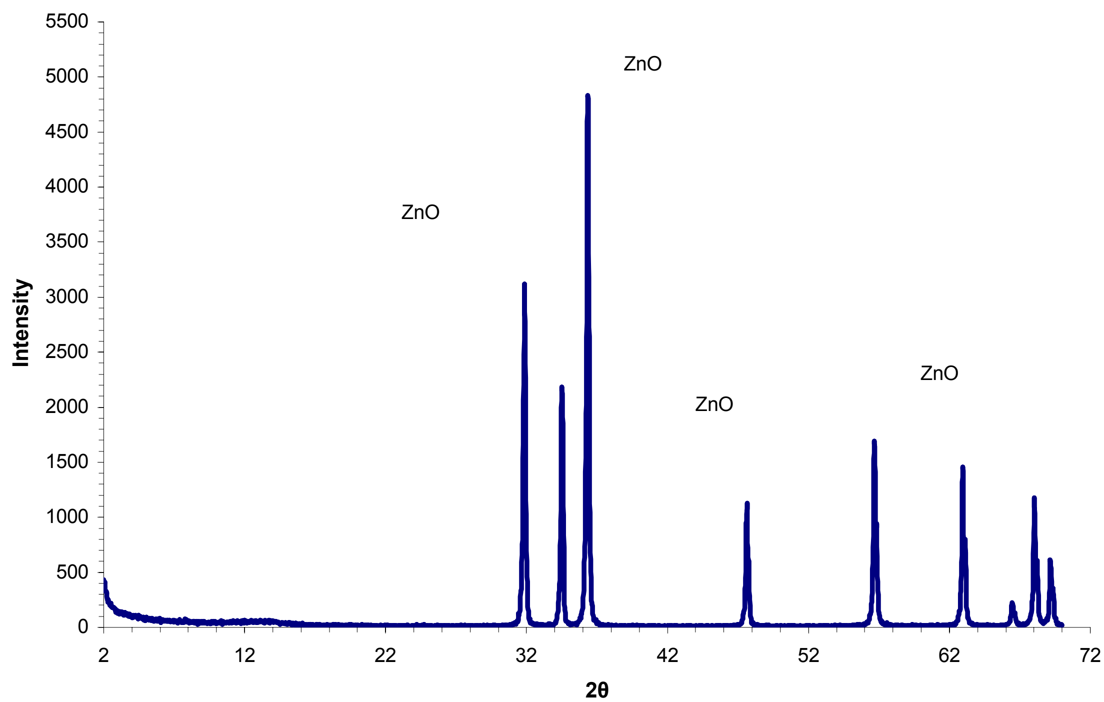
Σχήμα2. 2:Περίθλαση ακτίνων X της σύνθεσης -ZnO με doping MnO και 18% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1200^{o}C για 2 ώρες.



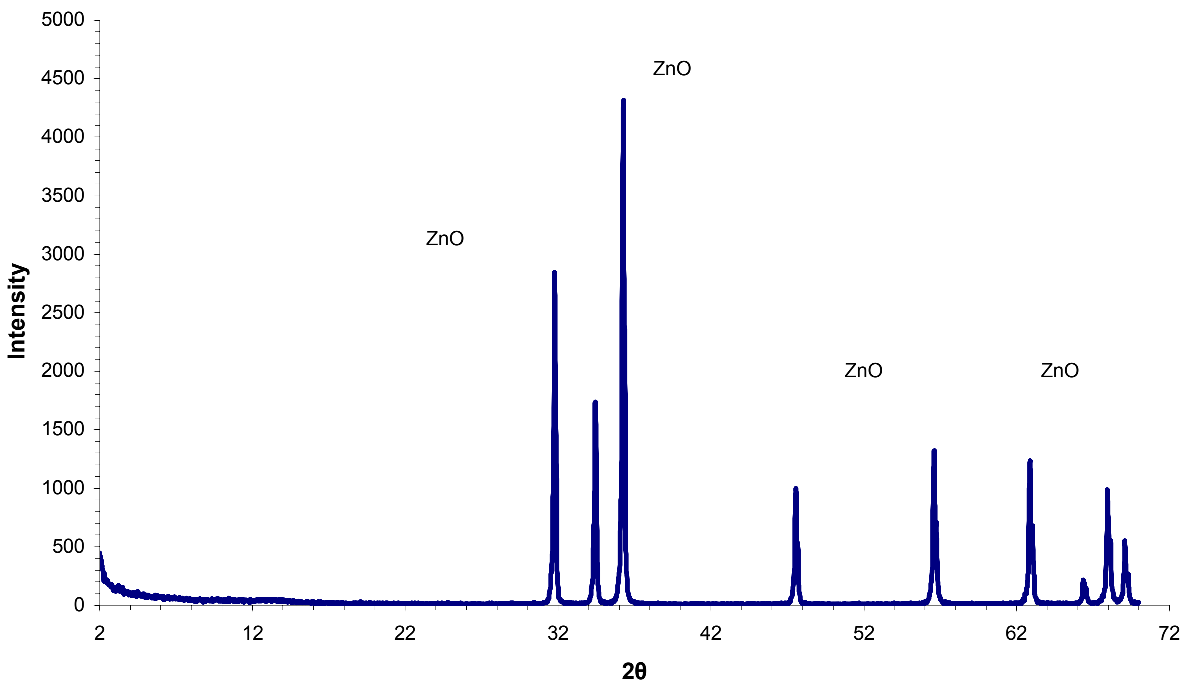
Σχήμα 2.3: Περίθλαση ακτίνων Χ της σύνθεσης -ZnO με doping 1%Al2O3 και 20% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1300^{o}C για 2 ώρες.



Σχήμα 2.4: Περίθλαση ακτίνων Χ της σύνθεσης -ZnO με doping 1%Al2O3 και 18% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1500^{o}C για 2 ώρες.



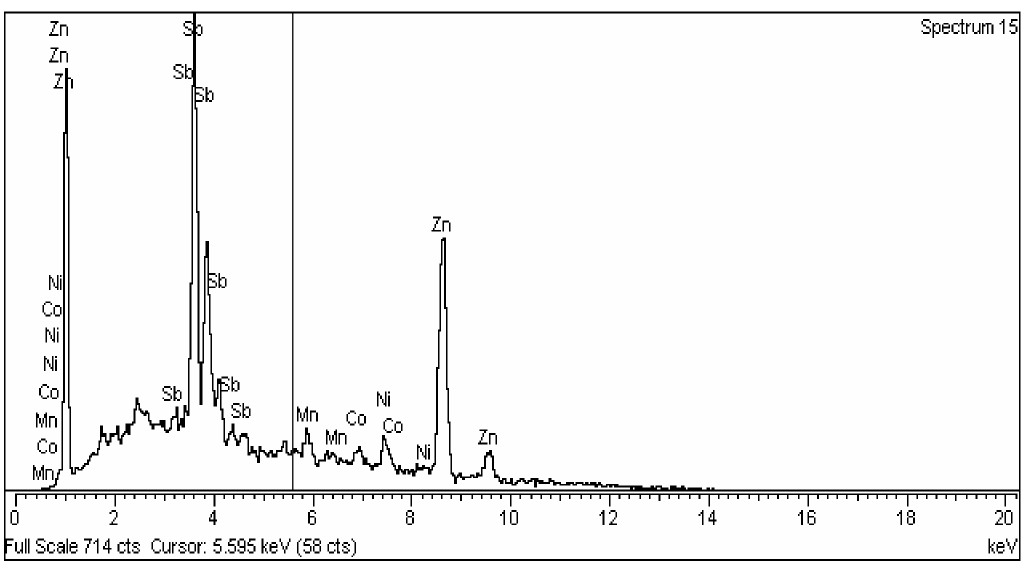
Σχήμα 2.5: Περίθλαση ακτίνων X της σύνθεσης -ZnO με undoped και 18% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1300^oC για 2 ώρες.



Σχήμα 2.6: Περίθλαση ακτίνων X της σύνθεσης -ZnO με undoped και 18% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1500^oC για 2 ώρες.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της περιθλασιμετρίας ακτίνων X, το τελικό προϊόν αποτελείται από μόνο μια ορυκτολογική φάση, αυτή του οξειδίου του ψευδαργύρου. Αυτό το γεγονός σημαίνει πως τα διάφορα πρόσθετα, συγκεκριμένα το οξείδιο του μαγγανίου και το οξείδιο του αργιλίου, λόγω της μικρής τους ποσότητας (1%) αλλά και των χημικών διεργασιών που έλαβαν μέρος κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, ενσωματώθηκαν με το οξείδιο του ψευδαργύρου στο κρυσταλλικό πλέγμα του κεραμικού σχηματίζοντας στερεό διάλυμα. Αυτή η εξέλιξη μπορεί πιθανότατα να αποτελέσει ανασταλτικό παράγοντα για την αύξηση της μη γραμμικότητας του τελικού varistor υλικού. Αλλά αυτό το ενδεχόμενο θα εξεταστεί παρακάτω. Βέβαια αξίζει να σημειωθεί ότι το ποσοστό προσθήκης των δύο μεταλλικών οξειδίων σε κάθε σύνθεση βρίσκεται πολύ κοντά στο κατώτατο όριο ανίχνευσης της μεθόδου, επομένως είναι δύσκολο να ανιχνευθούν.

Απαραίτητη κρίθηκε, αρχικά και η μελέτη της μικροδομής ενός εργοστασιακού varistor. Σκοπός αυτής της μελέτης ήταν η σύγκριση και η αντιπαραβολή τόσο της ορυκτολογικής σύστασης, της πορώδους δομής όσο και της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των εργοστασιακών υλικών σε σχέση με τα υπό μελέτη κεραμικά υλικά. Αρχικά μελετήθηκε η πορώδη δομή του υλικού, η οποία κατείχε τιμή πορώδους ίση με 1,5% και μέσο μέγεθος πόρων 20 μm. Η τιμή αυτή είναι αρκετά χαμηλή και την προσεγγίζουν αρκετά από τα υπό μελέτη δείγματα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μικροανάλυση του δείγματος με EDS, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.7: Μικροανάλυση EDS της εργοστασιακής σύνθεσης υλικού.

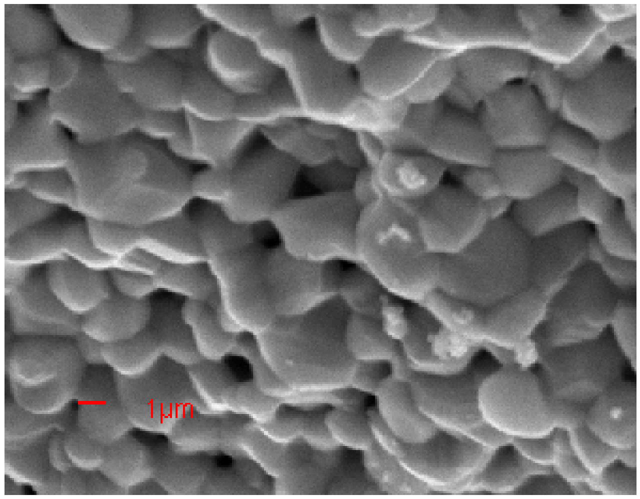
Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ για τα υπό μελέτη δείγματα, το εργοστασιακό δείγμα περιείχε πληθώρα άλλων μεταλλικών στοιχείων όπως είναι Ni,Co,Mn,Sb εκτός από τον Zn.O πιθανός μεγάλος αριθμός μεταλλικών οξειδίων στη μήτρα του ZnO είναι η αιτία της μη γραμμικής συμπεριφοράς του υλικού η οποία θα μελετηθεί όμως στη συνέχεια.

3. ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΠΥΚΝΟΤΕΡΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ.

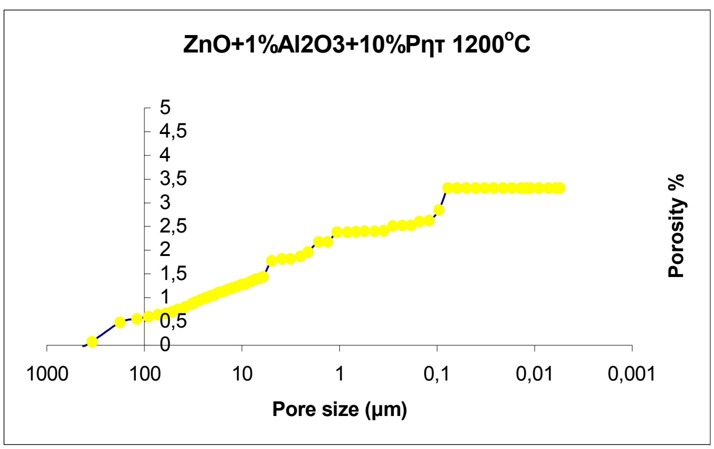
Σ' αυτό το σημείο θα μελετηθεί η μικροδομή των πυκνότερων κεραμικών προϊόντων και για τις τρεις θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης 1200^{o}C, 1300^{o}C και 1500^{o}C. Συγκεκριμένα τα πυκνότερα κεραμικά ήταν αυτά των παρακάτω συνθέσεων.

1. Κεραμικό της σύνθεσης -ZnO με doping 1%Al_2O_3 και 10% κατά βάρος ρητίνη- πυροσυσσωματωμένο στους 1200^{o}C για 2 ώρες.
2. Κεραμικό της σύνθεσης -ZnO με doping 1% Al_2O_3 και 15% κατά βάρος ρητίνη-πυροσυσσωματωμένο στους 1300^{o}C για 2 ώρες.
3. Κεραμικό της σύνθεσης -ZnO με doping 1% Al_2O_3 και 20% κατά βάρος ρητίνη-πυροσυσσωματωμένο στους 1500^{o}C για 2 ώρες.
4. Κεραμικό της σύνθεσης -ZnO undoped και 15% κατά βάρος ρητίνη-πυροσυσσωματωμένο στους 1200^{o}C για 2 ώρες
5. Κεραμικό της σύνθεσης -ZnO undoped και 15% κατά βάρος ρητίνη-πυροσυσσωματωμένο στους 1300^{o}C για 2 ώρες.
6. Κεραμικό της σύνθεσης -ZnO undoped και 10% κατά βάρος ρητίνη-πυροσυσσωματωμένο στους 1500^{o}C για 2 ώρες.
7. Κεραμικό της σύνθεσης -ZnO με doping MnO και 15% κατά βάρος ρητίνη-πυροσυσσωματωμένο στους 1200^{o}C για 2 ώρες.
8. Κεραμικό της σύνθεσης -ZnO με doping MnO και 18% κατά βάρος ρητίνη-πυροσυσσωματωμένο στους 1300^{o}C για 2 ώρες.
9. Κεραμικό της σύνθεσης -ZnO με doping MnO και 18% κατά βάρος ρητίνη-πυροσυσσωματωμένο στους 1500^{o}C για 2 ώρες.

Το πρώτο δείγμα (σύνθεση -ZnO με doping 1%Al_2O_3 και 10% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1200^{o}C) παρουσιάζει σχετικά στενή κατανομή κόκκων, με το μέσο μέγεθος να κυμαίνεται γύρω στα 2μm. Δεν παρουσιάζει ρωγμές ενώ είναι εμφανής η ύπαρξη κάποιου πορώδους. Επίσης διακρίνονται τα όρια των κόκκων, η ύπαρξη των οποίων είναι ιδιαίτερα επιθυμητή για την ανάπτυξη των εμποδίων Schottky. Η κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες φαίνεται στο σχήμα 3.1.

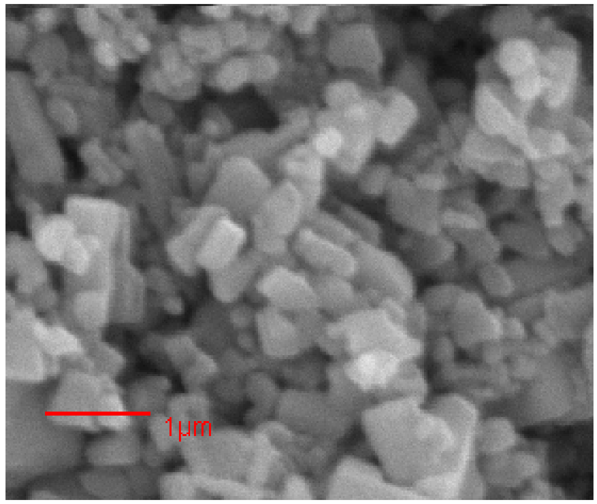


Σχήμα 3.1: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της σύνθεσης -ZnO με doping 1%Al_2O_3 και 10% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1200^{o}C για 2 ώρες.(5000X)

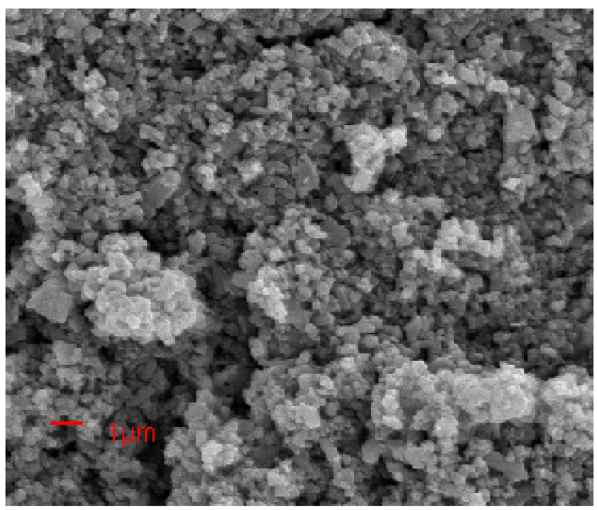


Σχήμα3.2: Κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.

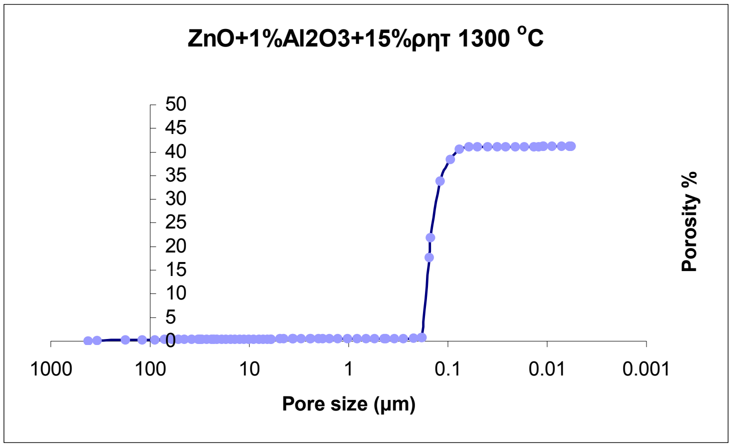
Το δεύτερο δείγμα (σύνθεση -ZnO με doping 1%Al2O3 και 15% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1300^{o}C) δεν παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με το πρώτο. Πρόκειται δηλαδή για δείγμα με ευρύτερη κατανομή μεγέθους των κόκκων, ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζεται από υψηλό πορώδες. Το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται από 0,3 έως και 0,8 μm. Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μεγέθυνσης 20000X και 5000X καθώς και η κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.



Σχήμα 3.3: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της σύνθεσης -ZnO με doping 1%Al2O3 και 15% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1300^{o}C για 2 ώρες.(20000X)

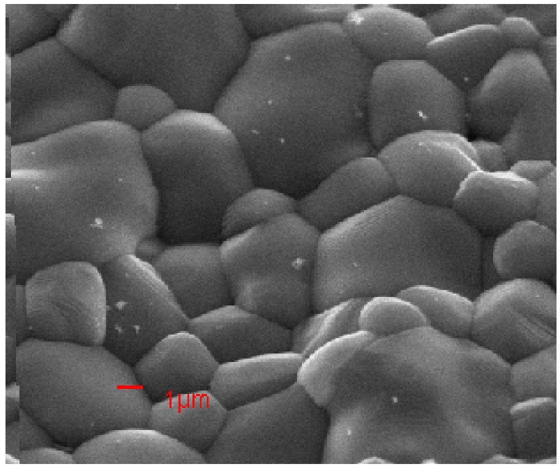


Σχήμα 3.4: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της σύνθεσης -ZnO με doping 1%Al2O3 και 15% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1300^{o}C για 2 ώρες.(5000X)

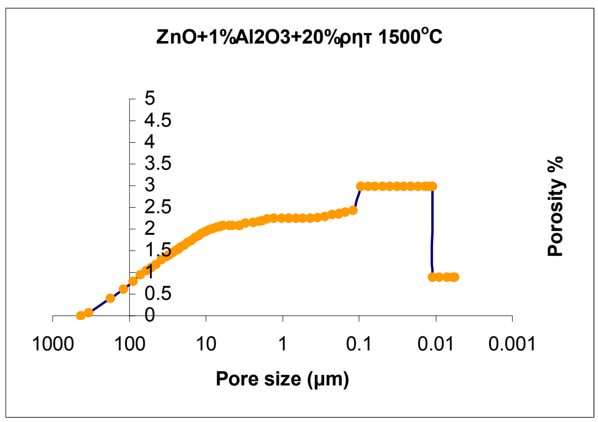


Σχήμα 3.5: Κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες

Το τρίτο δείγμα (σύνθεση -ZnO με doping 1%Al2O3 και 20% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1500^{o}C) διαφέρει συγκριτικά με τα δύο πριηγούμενα. Πρόκειται δηλαδή για δείγμα με σαφώς ευρύτερη κατανομή μεγέθους των κόκκων, στο οποίο είναι εμφανές ότι έχει λάβει χώρα μεγέθυνση κρυσταλλιτών εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης, ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλό πορώδες. Το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται από 1 έως και 5 μm. Φαίνονται ευδιάκριτα τα όρια των κόκκων ενώ δεν παρατηρούνται σχεδόν καθόλου πόροι. Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μεγέθυνσης 5000X καθώς και η κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.

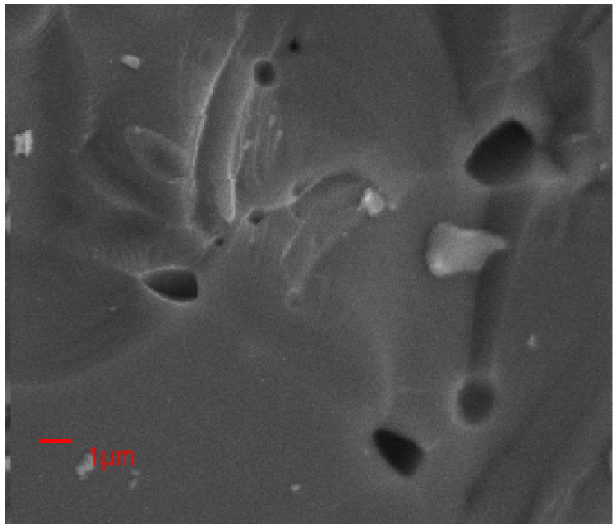


Σχήμα3.6: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της σύνθεσης -ZnO με doping 1%Al2O3 και 20% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1500^{o}C για 2 ώρες.(5000X)

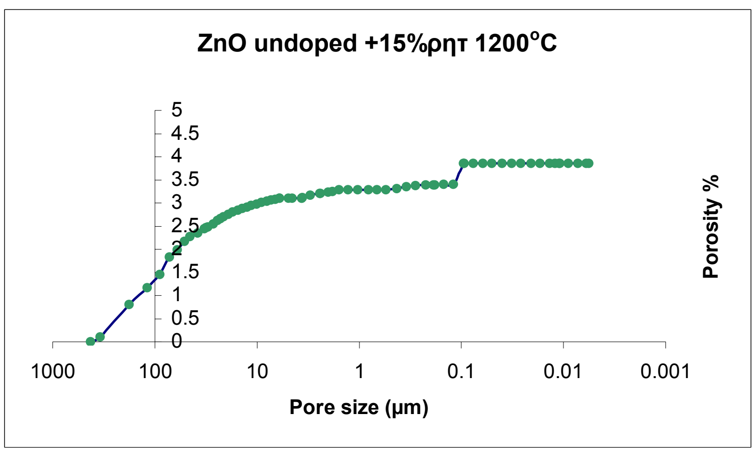


Σχήμα 3.7: Κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.

Το τέταρτο δείγμα (σύνθεση -ZnO undoped και 15% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1200^{o}C) έχει υποστεί σε υψηλό βαθμό πυροσυσσωμάτωση. Πρόκειται δηλαδή για δείγμα στο οποίο είναι δύσκολο να διακρίνεις τους κόκκους. Μοιάζει σχεδόν με άμορφο ενώ παρατηρούνται κάποιοι πόροι. Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μεγέθυνσης 5000X καθώς και η κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.

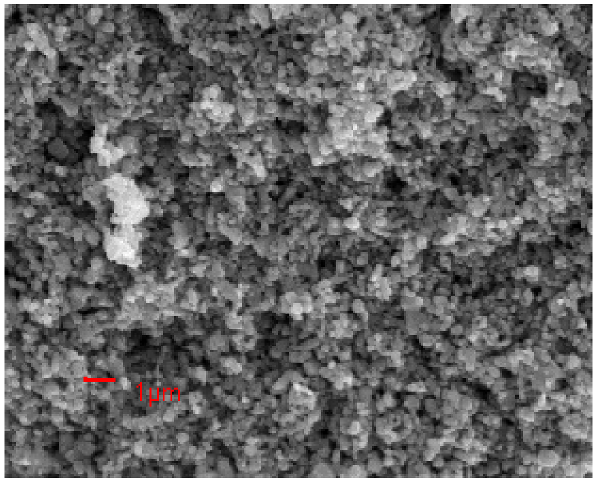


Σχήμα 3.8: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της σύνθεσης -ZnO undoped και 15% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1200^{o}C για 2 ώρες.(5000Χ).

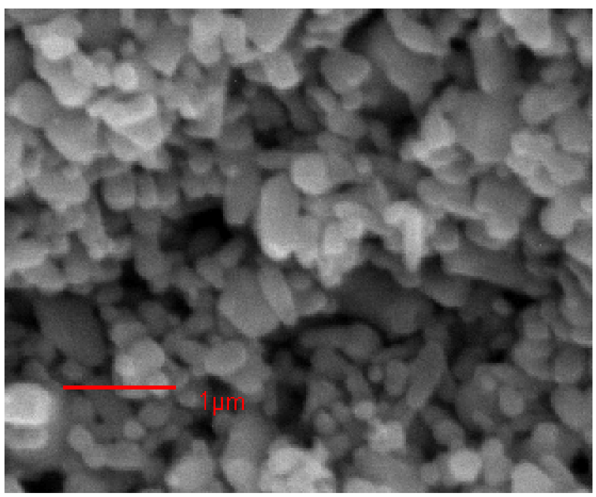


Σχήμα 3.9: Κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.

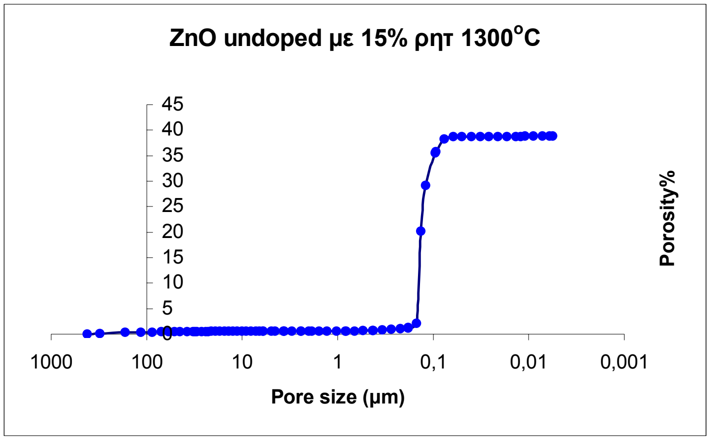
Το πέμπτο δείγμα (σύνθεση -ZnO undoped και 15% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1300^{o}C) παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με το δεύτερο. Πρόκειται δηλαδή για δείγμα λεπτόκοκκο με ευρεία κατανομή μεγέθους των κόκκων, ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζεται από υψηλό πορώδες. Το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται από 0,1 έως και 0,5 μm ενώ το σχήμα τους ποικίλει. Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μεγέθυνσης 5000X και 20000X καθώς και η κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.



Σχήμα3.10: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της σύνθεσης -ZnO undoped και 15% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1300^{o}C για 2 ώρες.(5000X).

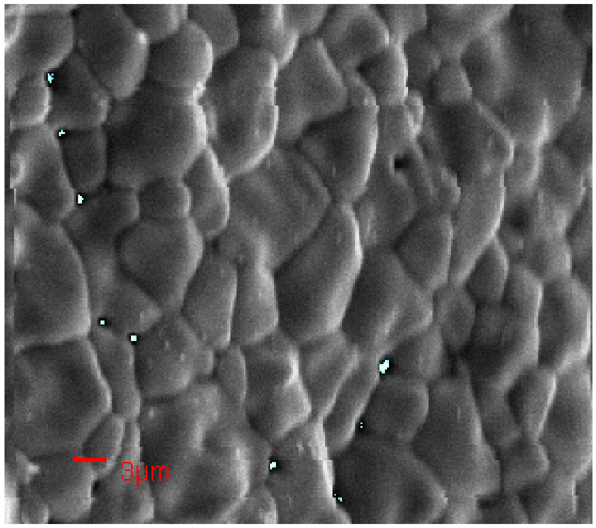


Σχήμα 3.11: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της σύνθεσης -ZnO με undoped και 15% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1300^{o}C για 2 ώρες.(20000X)

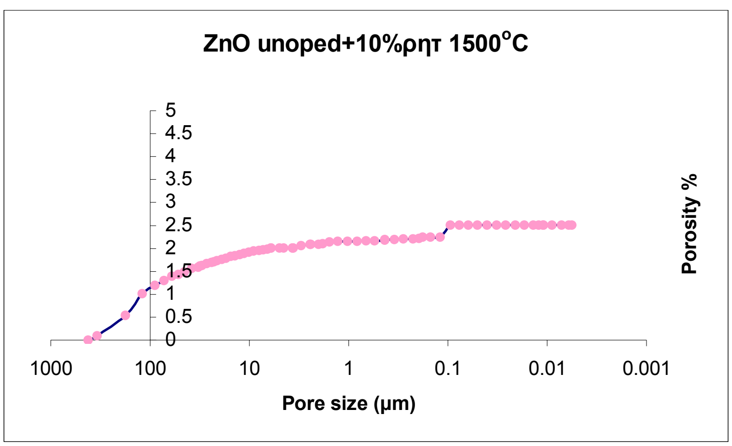


Σχήμα 3.12: Κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.

Το έκτο δείγμα (σύνθεση -ZnO undoped και 10% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1500°C) παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με το τρίτο. Πρόκειται δηλαδή για δείγμα με ευρεία κατανομή μεγέθους των κόκκων, ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζεται από χαμηλό πορώδες. Το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται από 3 έως και 6 μm ενώ δεν παρουσιάζει ρωγμές. Και σε αυτή την περίπτωση φαίνονται καθαρά τα όρια των κόκκων καθώς και ένας μικρός αριθμός πόρων. Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μεγέθυνσης 2000X και 5000X καθώς και η κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.

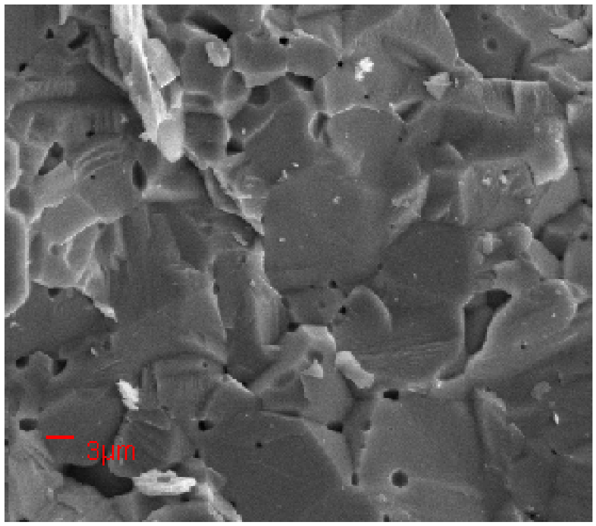


Σχήμα 3.13: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της σύνθεσης -ZnO undoped και 10% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1500^{o}C για 2 ώρες.(2000X).

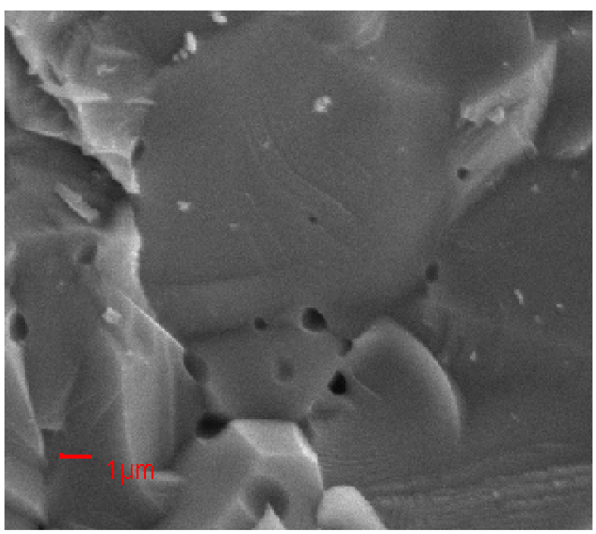


Σχήμα 3.14: Κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.

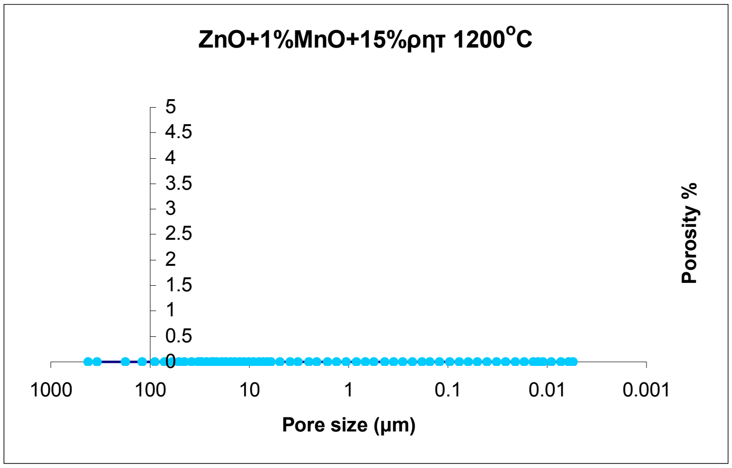
Το έβδομο δείγμα δείχνει σημάδια έντονης πυροσυσσωμάτωσης. Πρόκειται δηλαδή για δείγμα του οποίου οι κόκκοι έχουν τετραγωνικό σχήμα και δεν είναι πλήρως ευδιάκριτοι, ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλό πορώδες. Το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται από 3 έως και 10 μm ενώ δεν παρουσιάζει μικρορωγμές. Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μεγέθυνσης 2000X και 5000X καθώς και η κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.



Σχήμα3.15: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της σύνθεσης -ZnO με doping MnO και 15% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1200^{o}C για 2 ώρες.(2000X).

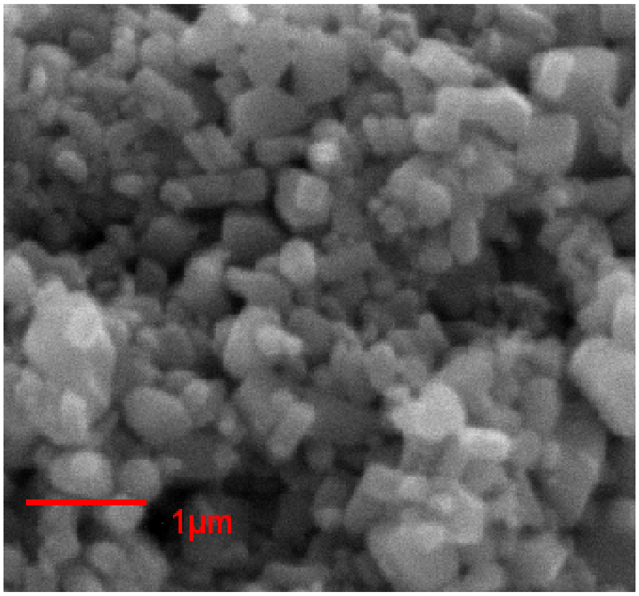


Σχήμα3.16: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της σύνθεσης -ZnO με doping MnO και 15% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1200^{o}C για 2 ώρες.(5000X).

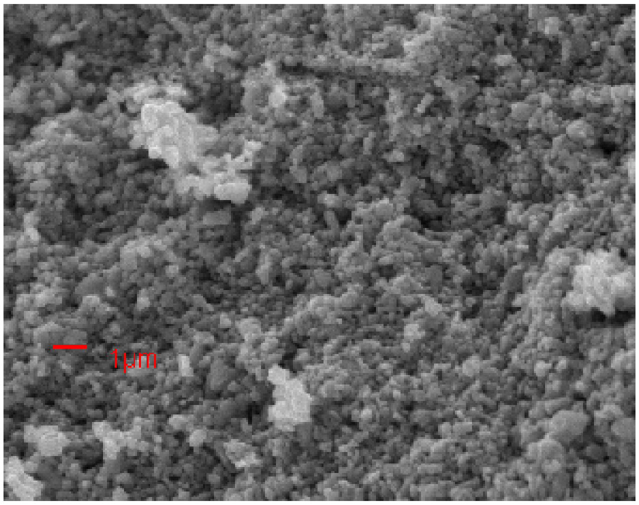


Σχήμα 3.17: Κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.

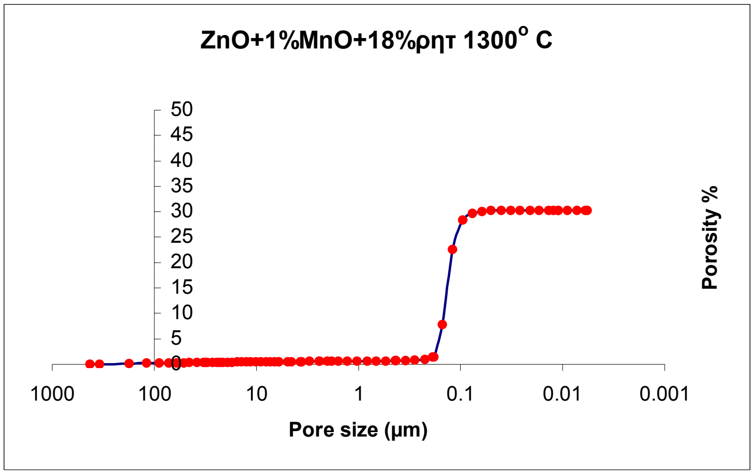
Το όγδοο δείγμα (συνθέση -ZnO με doping MnO και 18% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1300°C) παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με το πέμπτο και το δεύτερο. Πρόκειται δηλαδή για δείγμα με ευρύτερη κατανομή μεγέθους σχήματος των κόκκων, ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζεται από υψηλό πορώδες. Το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται από 0,3 έως και 0,6 μm ενώ το σχήμα τους ποικίλει. Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μεγέθυνσης 5000X και 20000X καθώς και η κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.



Σχήμα3.18: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της συνθέσης -ZnO με doping MnO και 18% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1300^{o}C για 2 ώρες.(20000X).

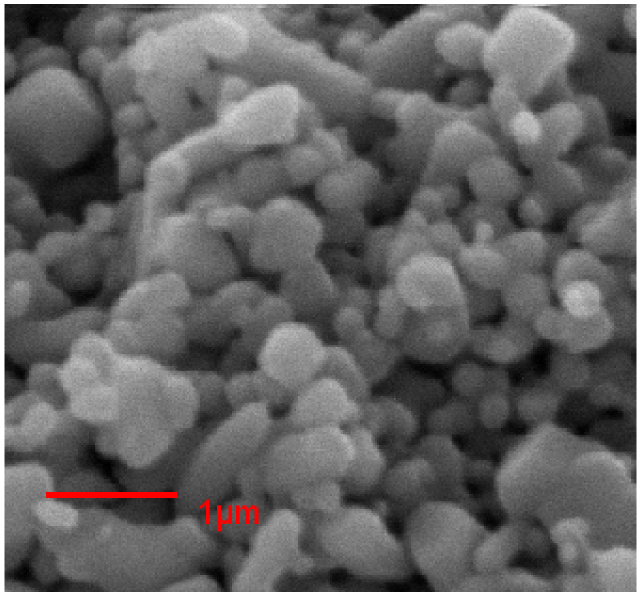


Σχήμα3.19: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της σύνθεσης -ZnO με doping MnO και 18% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1300^{o}C για 2 ώρες.(5000X).

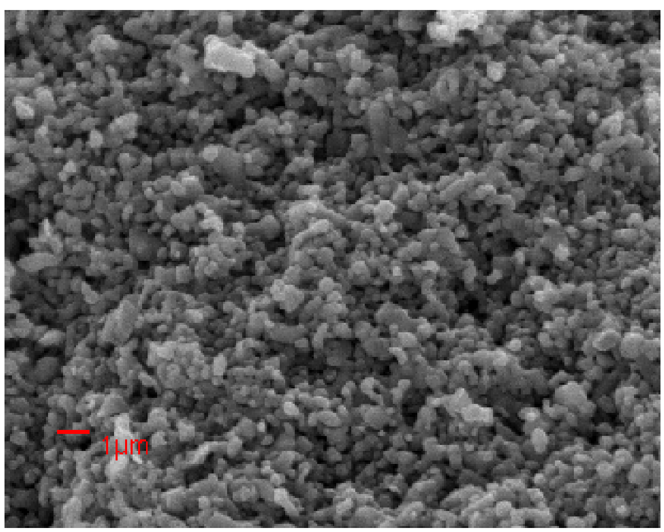


Σχήμα 3.20: Κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.

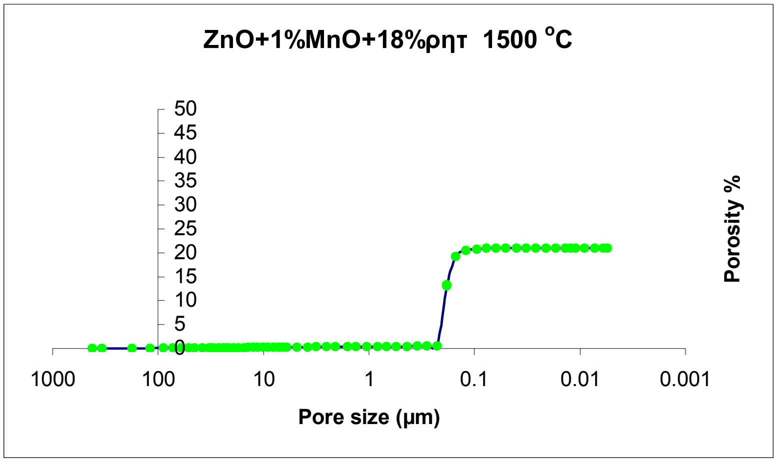
Το ένατο και τελευταίο δείγμα (σύνθεση -ZnO με doping MnO και 18% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1500°C) παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με το προηγούμενο. Πρόκειται δηλαδή για δείγμα με ευρεία κατανομή μεγέθους ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζεται από υψηλό πορώδες. Το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται από 0,3 έως και 1 μm ενώ το σχήμα τους ποικίλει. Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μεγέθυνσης 5000X και 20000X καθώς και η κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.



Σχήμα 3.21: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της σύνθεσης -ZnO με doping MnO και 18% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1500^{o}C για 2 ώρες.(20000X).



Σχήμα3.22: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της μικροδομής της σύνθεσης -ZnO με doping MnO και 18% ρητίνη-πυροσυσσωματωμένη στους 1500^{o}C για 2 ώρες.(5000X).



Σχήμα 3.23: Κατανομή του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το επί τοις εκατό πορώδες.

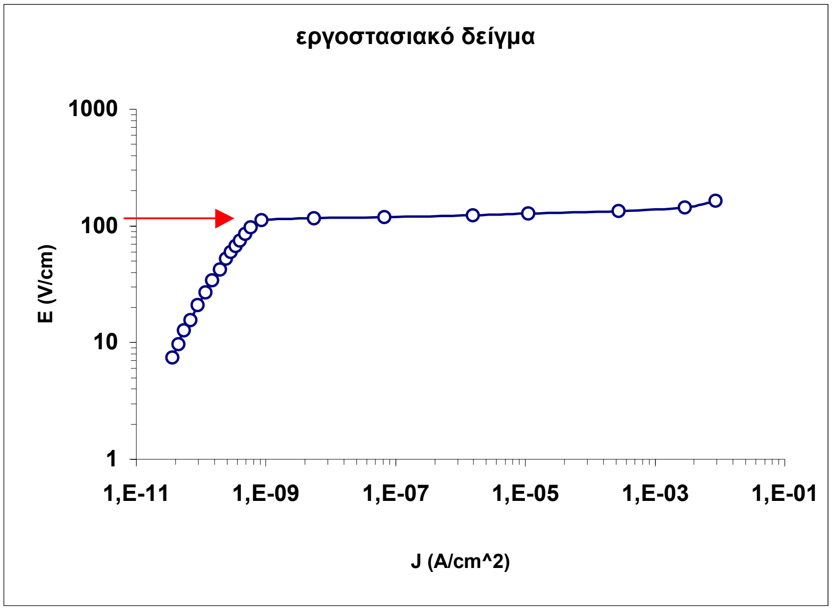
4.ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Σύμφωνα με την μελέτη των αποτελεσμάτων της μέτρησης της πορώδους δομής επιλέχθηκαν τα δείγματα με το χαμηλότερο πορώδες και για τις τρεις ξεχωριστές περιπτώσεις των υπό μελέτη δειγμάτων αλλά και του υπό εξέταση εργοστασιακού δείγματος varistor. Συγκεκριμένα μετρήθηκε η ηλεκτρική συμπεριφορά των παρακάτω δειγμάτων:

1. Κεραμικό της σύνθεσης -ZnO με doping 1%Al_2O_3 και 10% κατά βάρος ρητίνη- πυροσυσσωματωμένο στους 1200^{o}C για 2 ώρες.
2. Κεραμικό της σύνθεσης -ZnO undoped και 15% κατά βάρος ρητίνη-πυροσυσσωματωμένο στους 1200^{o}C για 2 ώρες.
3. Κεραμικό της σύνθεσης -ZnO με doping MnO και 10% κατά βάρος ρητίνη-πυροσυσσωματωμένο στους 1200^{o}C για 2 ώρες.
4. Κεραμικό της σύνθεσης -ZnO με doping MnO και 15% κατά βάρος ρητίνη-πυροσυσσωματωμένο στους 1200^{o}C για 2 ώρες.
5. Κεραμικό εργοστασιακής προέλευσης.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες των υλικών που μελετήθηκαν. Οι παρατηρήσεις που γίνονται παρακάτω είναι βασισμένες στην κλασσική θεωρία της varistor συμπεριφοράς όπως αυτή αναφέρεται στο θεωρητικό κομμάτι της διπλωματικής εργασίας. Η σύγκριση με το εργοστασιακό varistor είναι γεγονός για κάθε ένα από τα υπό μελέτη κεραμικά υλικά.

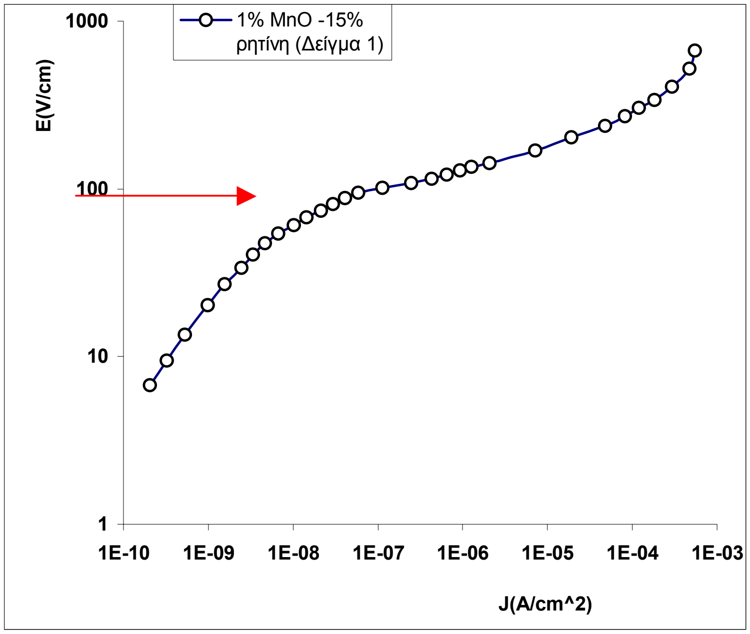
Στο εργοστασιακό varistor του οποίου η χαρακτηριστική καμπύλη φαίνεται παρακάτω είναι ευδιάκριτες οι τρεις περιοχές της ηλεκτρικής συμπεριφοράς .



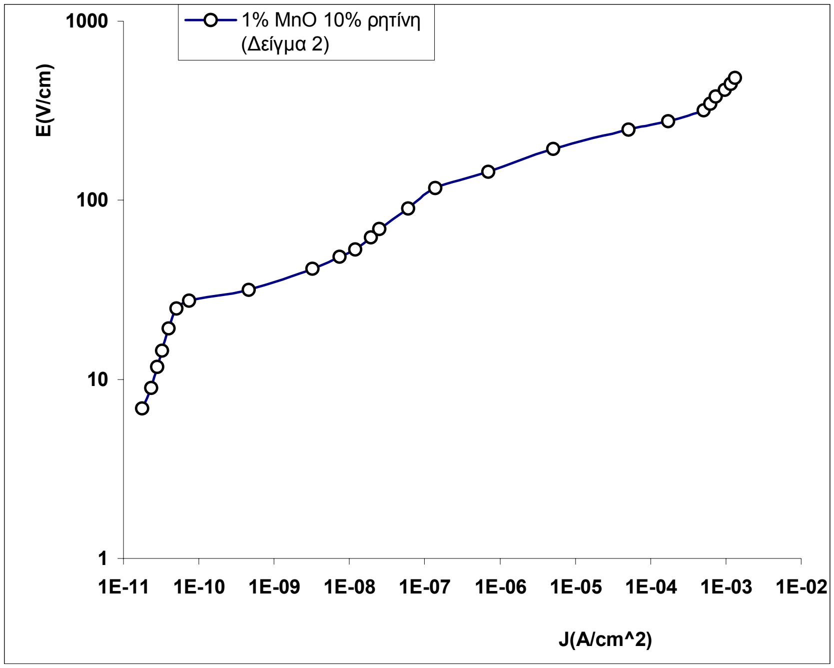
Σχήμα4.1: Χαρακτηριστική καμπύλης έντασης ηλεκτρικού πεδίου-πυκνότητας ρεύματος του κεραμικού υλικού εργοστασιακής προέλευσης.

Διακρίνονται στο παραπάνω σχήμα καθαρά οι περιοχές της προδιακοπής, διακοπής και υψηλής τάσης. Η περιοχή της προδιακοπής έχει πεδίο διακοπής (switch field) περίπου → στην τιμή 100V/cm και υφίσταται για εύρος τιμών 10^{-9}-10^{-3} A/cm^2 . Η περιοχή της υψηλής τάσης εμφανίζεται μετά από την τιμή των 10^{-3} A/cm^2 .Η παραπάνω περιγραφή αντιστοιχεί πλήρως στην συμπεριφορά ενός varistor υλικού όπως ακριβώς έχει περιγραφεί στο θεωρητικό κομμάτι.

Το δεύτερο υπό μελέτη δείγμα είναι κεραμικό από ZnO με doping MnO και 15% κατά βάρος ρητίνη. Παρόλο που οι τρεις περιοχές δεν είναι πλήρως ευδιάκριτες η ηλεκτρική συμπεριφορά αυτού του υλικού ακολουθεί αυτή του εργοστασιακού varistor υλικού. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει την περιοχή της προδιακοπής να σταματά περίπου στην τιμή 100V/cm.Το υλικό έχει πεδίο διακοπής (switch field →) στα 100V/cm όπως ακριβώς συμβαίνει στο εργοστασιακό varistor και υφίσταται για εύρος τιμών 5x10^{-7}-10^{-6} A/cm^2. Το υλικό αυτό δεν αντιστοιχεί απόλυτα στις προδιαγραφές της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των varistors αλλά έχει μια μικρή χαρακτηριστική μη γραμμική συμπεριφορά.

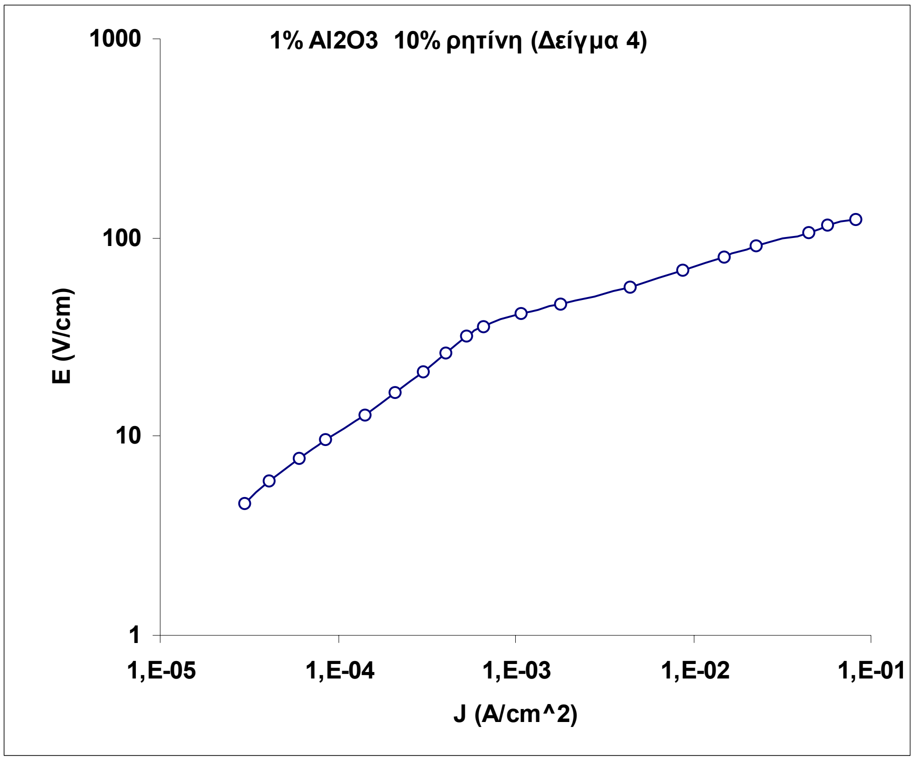


Σχήμα4.2: Χαρακτηριστική καμπύλης έντασης ηλεκτρικού πεδίου-πυκνότητας ρεύματος του κεραμικού υλικού από ZnO με doping MnO και 15% κατά βάρος ρητίνη-πυροσυσσωματωμένο στους 1200^{o}C για 2 ώρες.



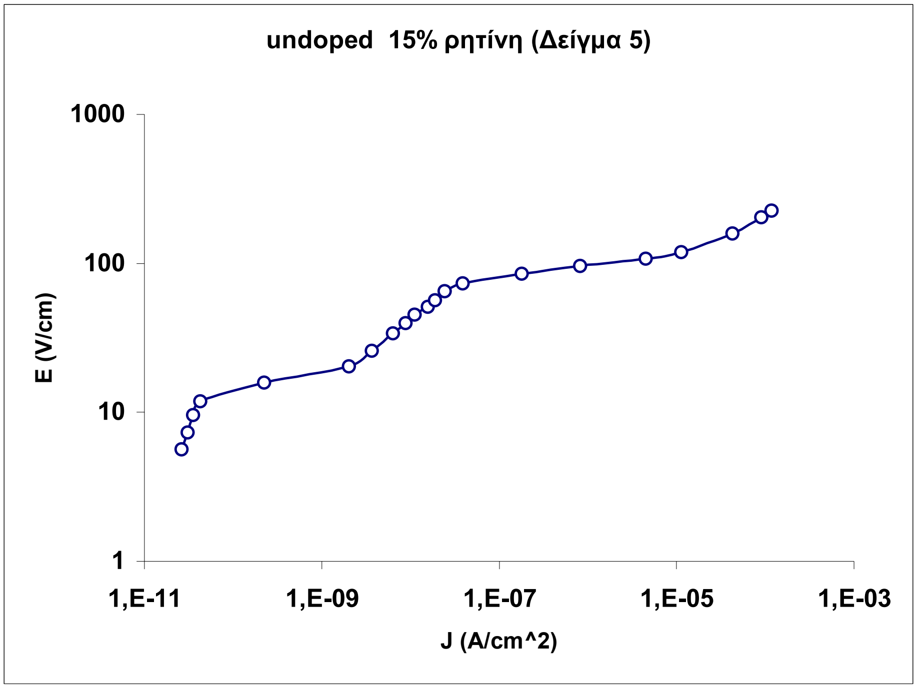
Σχήμα4.3: Χαρακτηριστική καμπύλης έντασης ηλεκτρικού πεδίου-πυκνότητας ρεύματος του κεραμικού υλικού από ZnO με doping MnO και 10% κατά βάρος ρητίνη-πυροσυσσωματωμένο στους 1200^{o}C για 2 ώρες.

Το παραπάνω υπό μελέτη δείγμα είναι κεραμικό από ZnO με doping MnO και 10% κατά βάρος ρητίνη. Εδώ η ηλεκτρική του συμπεριφορά δεν ταυτίζεται με την συμπεριφορά του εργοστασιακού varistor. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει την περιοχή της προδιακοπής να σταματά περίπου στην τιμή 10^{-10} A/cm^2 χωρίς όμως στη συνέχεια να παρατηρείται περιοχή διακοπής, αντίθετα η τιμή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος. Το υλικό αυτό δεν αντιστοιχεί στις προδιαγραφές της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των varistors παρά το γεγονός ότι ανήκει στην κατηγορία των υλικών από ZnO με doping MnO. Η διαφορετική συμπεριφορά των δύο υλικών από ZnO με doping MnO πιθανότατα να οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο διανομής των υλικών πρόσμιξης στα όρια των κόκκων.



Σχήμα4.4: Χαρακτηριστική καμπύλης έντασης ηλεκτρικού πεδίου- πυκνότητας ρεύματος του κεραμικού από ZnO με doping 1%Al_2O_3 και 10% κατά βάρος ρητίνη- πυροσυσσωματωμένο στους 1200^{o}C για 2 ώρες.

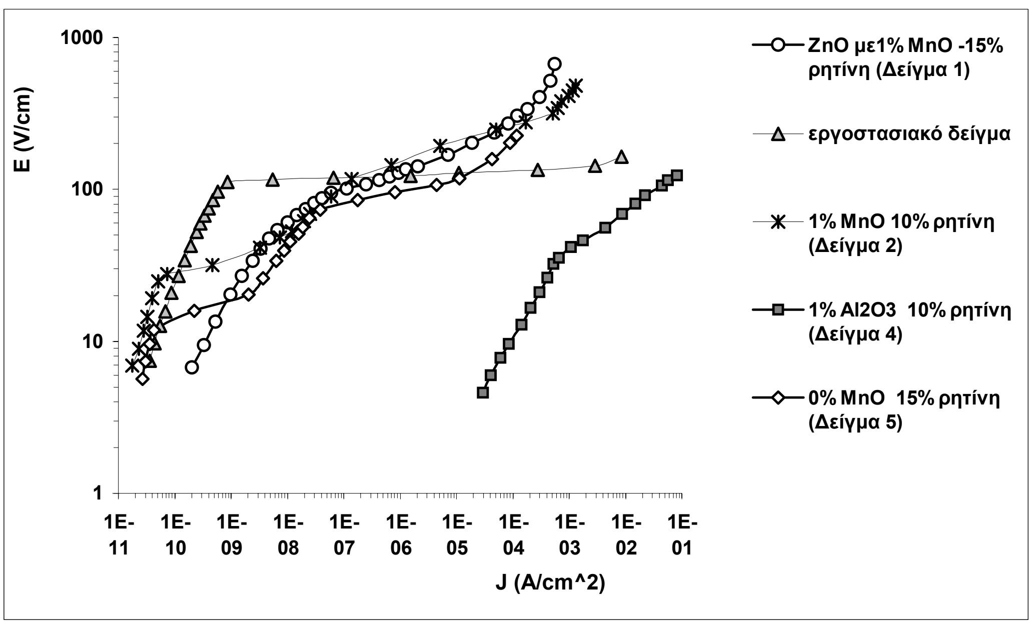
Η παραπάνω χαρακτηριστική καμπύλη αντιστοιχεί σε κεραμικό από ZnO με doping 1%Al_2O_3 και 10% κατά βάρος ρητίνη. Εδώ η ηλεκτρική του συμπεριφορά δεν ταυτίζεται με την συμπεριφορά του εργοστασιακού varistor. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει μια περιοχή προδιακοπής στη συνέχεια όμως την τιμή του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος. Το υλικό αυτό δεν αντιστοιχεί στις προδιαγραφές της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των varistors το αντίθετο μάλιστα, ακολουθεί μια σχεδόν γραμμική συμπεριφορά. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος που διαρρέουν το υλικό είναι αρκετά υψηλές σε σχέση με τις τιμές των άλλων δειγμάτων.



Σχήμα4.5: Χαρακτηριστική καμπύλης έντασης ηλεκτρικού πεδίου- πυκνότητας ρεύματος του κεραμικού από ZnO χωρίς doping με 10% κατά βάρος ρητίνη- πυροσυσσωματωμένο στους 1200^{o}C για 2 ώρες.

Τέλος η παραπάνω χαρακτηριστική καμπύλη αντιστοιχεί σε κεραμικό από ZnO χωρίς doping με 10% κατά βάρος ρητίνη. Παρόλο που διακρίνεται πεδίο διακοπής (switch field) γύρω στα 100V/cm όπως και στην περίπτωση του εργοστασιακού, η περιοχή προδιακοπής παρουσιάζει εξαιρετική μη εκθετική αύξηση γεγονός που εισάγει βάσιμες αμφιβολίες για την ορθή λειτουργία του ως varistor. Δεν διακρίνεται καμία από τις τρεις περιοχές της varistor συμπεριφοράς όπως αυτές εμφανίζονται στην κλασική μορφή. Το υλικό αυτό δεν αντιστοιχεί στις προδιαγραφές της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των varistors πράγμα βέβαια αναμενόμενο μιας και το συγκεκριμένο υλικό περιέχει μόνο ένα είδος μεταλλικού οξειδίου.

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνονται συγκριτικά όλα τα υπό μελέτη δείγματα. Η σύγκριση της συμπεριφοράς όλων των δειγμάτων με τη varistor συμπεριφορά του εργοστασιακού δείγματός, τόσο στα επίπεδα τιμών του ηλεκτρικού πεδίου όσο και στα επίπεδα τιμών της πυκνότητας ρεύματος , έδειξε πως το μόνο δείγμα που πλησιάζει περισσότερο την ηλεκτρική συμπεριφορά του εργοστασιακού είναι το κεραμικό υλικό από ZnO με doping MnO και 15% κατά βάρος ρητίνη. Το δείγμα της σύνθεσης ZnO με doping 1%Al_2O_3 και 10% κατά βάρος ρητίνη παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, γεγονός που καταδεικνύει την απόκλιση του από την τυπική συμπεριφορά του εργοστασιακού varistor.



Σχήμα4.6:Ηλεκτρική συμπεριφορά των δειγμάτων συγκριτικά.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασίας μελετήθηκαν οι συνθήκες παρασκευής κεραμικών υλικών από οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) με φυσικοχημικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ώστε να μπορούν να βρουν εφαρμογή στην προστασία ηλεκτρονικών εξοπλισμών ή στην προστασία των συστημάτων διανομής ηλεκτρικής ενέργειας και μετάδοσης. Για την ενίσχυση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των παραπάνω κεραμικών χρησιμοποιήθηκε η προσθήκη μικρών ποσοτήτων άλλων οξειδίων (doping). Συγκεκριμένα έγινε doping με MnO και Al_2O_3 σε ποσότητες 1% κατά βάρος. Ουσιαστικά, πραγματοποιήθηκε η παρασκευή τριών συνθέσεων, εκ των οποίων η πρώτη ήταν οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) χωρίς doping, η δεύτερη οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) με doping οξειδίου του μαγγανίου (MnO) και τέλος οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) με doping αλουμίνας (Al_2O_3).

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ως μέθοδος μορφοποίησης, η εξώθηση. Το συμπέρασμα που προέκυψε όμως από τις ποροσιμετρίες ήταν αποτρεπτικό για την περαιτέρω μελέτη των κεραμικών υλικών που προέκυψαν. Το πορώδες των προαναφερθέντων κεραμικών υλικών κυμαίνονταν από 28,5% έως 45,5% για τη θερμοκρασία των 1300^oC και από 31% έως 47,5 %, για τη θερμοκρασία των 1200^oC. Οι τιμές αυτές του πορώδους ήταν ιδιαίτερα υψηλές, σε αντίθεση με τις εργοστασιακές προδιαγραφές, γεγονός απαγορευτικό για ένα υλικό του τύπου varistor. Γ' αυτό το λόγο, δεν δόθηκε συνέχεια στη μελέτη των μορφοποιημένων κεραμικών της εξώθησης.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε ως μέθοδος μορφοποίησης, η μονοαξονική συμπίεση. Πραγματοποιήθηκε, μια πολυάριθμη σειρά πειραματικών δοκιμών ώστε να επιτευχθεί η καταλληλότερη δύναμη φόρτισης ή το καταλληλότερο ποσοστό προσθετικής ρητίνης ώστε να προκύψει ένα ιδιαίτερα πυκνό κεραμικό υλικό. Ιδιαίτερη σημασία, φάνηκε να έχει η όσο το δυνατόν πιο ομοιογενής ανάμειξη των συστατικών. Μετά από μια σειρά πειραμάτων, επιλέχθηκε ως δύναμη φόρτισης τα 100KN(137Mpa) με ρυθμό φόρτισης 0,5

KN/sec. Για τις συνθέσεις των κεραμικών υλικών επιλέχθηκαν τα ποσοστά ρητίνης 10%,15%,18%,20% κατά βάρος ενώ ταυτόχρονα επιλέχθηκαν ως θερμοκρασίες έψησης, οι 1200^oC, 1300^oC και 1500^oC.

Όλες οι παραπάνω συνθέσεις μελετήθηκαν ως προς την πορώδη δομή τους και στη συνέχεια έγινε η σύγκριση των επί μέρους αποτελεσμάτων. Συγκεκριμένα, για θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης 1200^oC την χαμηλότερη τιμή πορώδους παρουσίασε η σύνθεση του ZnO με doping MnO και ποσοστό ρητίνης 10%, χωρίς όμως η τιμή αυτή να απέχει ιδιαίτερα από τις τιμές των άλλων δύο συνθέσεων, δηλαδή της σύνθεσης ZnO με doping Al_2O_3 και ποσοστό ρητίνης 10% και της σύνθεσης ZnO χωρίς doping και ποσοστό ρητίνης 18%. Οι τιμές του πορώδους αντίστοιχα για τις παραπάνω συνθέσεις είναι 0%, 1,7% και 2,5%.

Στη συνέχεια, για θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης 1300^oC ,την χαμηλότερη τιμή πορώδους παρουσίασε πάλι η σύνθεση του ZnO με doping MnO και ποσοστό ρητίνης 18%, χωρίς όμως η τιμή αυτή να απέχει ιδιαίτερα από τις τιμές των άλλων δύο συνθέσεων, δηλαδή της σύνθεσης ZnO με doping Al_2O_3 και ποσοστό ρητίνης 10% και της σύνθεσης ZnO χωρίς doping και ποσοστό ρητίνης 15%. Οι τιμές του πορώδους αντίστοιχα για τις παραπάνω συνθέσεις είναι 30%, 32% και 33%. Οι προαναφερθείσες τιμές του πορώδους είναι ιδιαίτερα υψηλές σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν για τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης 1200^oC. Η μοναδική ομοιότητα που παρατηρείται στις δύο αυτές περιπτώσεις είναι η αναλογική αύξηση του πορώδους σε σχέση με τη σύνθεση των υλικών πρόσμιξης.

Στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης των 1500^oC η συμπεριφορά του πορώδους δεν είναι συγκρίσιμη με τις δύο προηγούμενες περιπτώσεις. Εδώ οι τιμές του πορώδους για τις τρεις συνθέσεις έχουν μεγάλες αποκλείσεις. Ενώ, η τιμή του πορώδους της σύνθεσης ZnO με doping MnO και ποσοστό ρητίνης 18% είναι 20,9%, οι τιμές του πορώδους για τις συνθέσεις ZnO με doping Al_2O_3 και ποσοστό ρητίνης 20% και ZnO χωρίς doping και ποσοστό ρητίνης 15%, είναι αντίστοιχα 0,89% και 1,56%. Σ’ αυτό το σημείο πρέπει να αναφέρουμε το ενδεχόμενο- για τις δύο περιπτώσεις των συνθέσεων με doping Al_2O_3 και ZnO χωρίς doping -να δημιουργήθηκε υγρή φάση στην θερμοκρασία των $1300^{o}C$. Έτσι πραγματοποιείται αντίδραση σ΄ αυτό το στάδιο η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πορώδους. Μόλις όμως ξεπεραστεί θερμοκρασιακά το στάδιο δημιουργίας υγρής φάσης παρατηρείται ανακρυστάλλωση και επομένως πραγματοποιήθηκε ανεπηρέαστα το φαινόμενο της συρρίκνωσης και κατά συνέπεια προκύπτουν δείγματα με χαμηλό πορώδες.

Αξίζει να σημειωθεί πως αυτή η διαφορά των τιμών του πορώδους για καθεμιά από τις παραπάνω περιπτώσεις, πιθανότατα, εκτός από την διαφορετική σύσταση των τριών δειγμάτων να οφείλεται και στην διαφορετική κοκκομετρία των κόνεων, η οποία παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του τελικού προϊόντος. Το οξείδιο του μαγγανίου βρέθηκε να έχει μέσο μέγεθος κόκκων 15,85μm έναντι του οξειδίου του αλουμινίου που έχει μέσο μέγεθος κόκκων 4,13 μm.

Μετά τις παραπάνω σειρές πειραμάτων, μερικές εκ των οποίων παρουσίασαν κάποια ιδιαίτερα θετικά αποτελέσματα, επιλέχθηκαν να μελετηθούν ως προς την ηλεκτρική τους συμπεριφορά οι παρακάτω συνθέσεις κεραμικών: ZnO με doping MnO και 15% κατά βάρος ρητίνη , ZnO με doping MnO και 10% κατά βάρος ρητίνη, ZnO με doping 1%Al_2O_3 και 10% κατά βάρος ρητίνη, και τέλος ZnO undoped και 15% κατά βάρος ρητίνη.

Το μοναδικό δείγμα που ακολουθεί σε κάποιο βαθμό την ηλεκτρική συμπεριφορά των εργοστασιακών varistors είναι το κεραμικό από ZnO με doping MnO και 15% κατά βάρος ρητίνη. Παρόλο που οι τρεις περιοχές δεν είναι πλήρως ευδιάκριτες η ηλεκτρική συμπεριφορά αυτού του υλικού ακολουθεί αυτή του εργοστασιακού varistor υλικού. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει την περιοχή της προδιακοπής να σταματά περίπου στην τιμή 100V/cm.Το υλικό έχει πεδίο διακοπής (switch field) στα 100V/cm όπως ακριβώς συμβαίνει στο εργοστασιακό varistor και υφίσταται για εύρος τιμών $5X10^{-7}$-10^{-6} A/cm^2. Το υλικό αυτό δεν αντιστοιχεί απόλυτα στις προδιαγραφές της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των varistors αλλά έχει μια μικρή χαρακτηριστική μη γραμμική συμπεριφορά.

Το γεγονός, ότι τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών δοκιμών των δοκιμίων δεν ήταν ταυτόσημα με αυτά των εργοστασιακών δοκιμών ήταν αναμενόμενο. Ο λόγος για τον οποίο ήταν αναμενόμενη αυτή η συμπεριφορά, οφείλεται στον δυαδικό χαρακτήρα των συνθέσεων των κεραμικών. Δηλαδή, οι κεραμικές σκόνες δεν περιείχαν περισσότερα από δύο οξείδια σε κάθε περίπτωση σύνθεσης. Σημαντική παράληψη, θα ήταν να μην αναφέρουμε την απουσία του βισμούθιου στη μήτρα του οξειδίου του ψευδαργύρου, η απουσία του οποίου ευθύνεται για την κακή ηλεκτρική συμπεριφορά των υπό μελέτη κεραμικών. Η εμφάνιση των κέντρων παγίδευσης που είναι αρμόδια για την Varistor συμπεριφορά, έχει αποδειχτεί πως παρατηρείται μόνο με την προσθήκη μεγάλων ιόντων όπως είναι το βισμούθιο, το βάριο ή το πρασεοδήμιο, το χλώριο στη μήτρα του οξειδίου του Ψευδαργύρου, ενώ η προσθήκη οξειδίου του κοβαλτίου, μαγγανίου, αργιλίου κτλ. απαιτείται για να ενισχυθεί η μη γραμμικότητα. Επομένως, η έλλειψη μεγάλου αριθμού οξειδίων στη μήτρα του οξειδίου του ψευδαργύρου επέφερε μικρή έως και καθόλου μη γραμμική συμπεριφορά. Στην περίπτωση τώρα, της σύστασης ZnO με doping MnO και 15% κατά βάρος ρητίνη, η πιθανόν καλή διανομή του υλικού πρόσμιξης σε κάθε σύνδεση των ορίων των κόκκων βοήθησε στη διαμόρφωση καταστάσεων παγιδευμένων φορτίων τα οποία είναι αρμόδια για τον πιθανό σχηματισμό εμποδίων. Η εμφάνιση των κέντρων παγίδευσης επομένως είναι αρμόδια για την μικρή μη γραμμική συμπεριφορά που παρουσίασε η σύσταση αυτή σε αντίθεση με τις δύο άλλες συνθέσεις, εκ των οποίων η ZnO undoped σύσταση δεν ήταν δυνατόν να αποκτήσει Varistor συμπεριφορά, αφού δεν περιείχε κανένα άλλο οξείδιο εκτός του ZnO.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistors", Journal of the American Ceramic Society, vol. 73, no. 7, pp. 1817-1840,1990.B. R. Clarke,
2. "Varistor ceramics", *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 82, no. 3, pp. 485-501,1999.
3. M Matsuoka, "Non-ohmic properties of zinc oxide ceramics", *Japanese Journal of Applied Physics,* vol. 10, pp. 736-746,1971.
4. M. Matsuoka, T. Masuyama, and Y. lida, "Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide", *Japanese Journal of Applied Physics,* vol. 8, pp. 1275-1276,1969.
5. J. Wong, "Microstructure and phase transformation in a highly non-Ohmic metaloxide varistor ceramic", *Journal of Applied Physics,* vol. 46, no. 4, pp. 1653-1659,1975.
6. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Non-Ohmic properties of ZnO-rare earth metal oxidc-Co3O4 ceramics", *Japanese Journal of Applied Physics,* vol. 16, no.8, pp. 1361-1368,1977.
7. J. K. Tsai and T. B. Wu, "Non-ohmic characteristics of ZnO-V_2O_5 ceramics",*Journal of Applied Physics,* vol. 76, no. 8, pp. 4817-4822, 1994.
8. P. Williams, O. L. Krivanek, G. Thomas, and M. Yodogawa, "Microstructure-property relationships of rare-earth-zinc-oxide varistors", *Journal of Applied Physics,* vol. 51, no. 7, pp. 3930-3934, 1980.
9. T. R. N. Kutty and N. Raghu, "Varistors based on polycrystalline ZnO.Cu", *Applied Physics Letters,* vol. 54, no. 18, pp. 1796-1798,1989.
10. J. Fan and R. Freer, "The roles played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors", *Journal of Applied Physics,* vol. 77, no. 9, pp. 4795-4800,1995.
11. L. M. Levinson and H. R. Philipp, "The physics of metal oxide varistors", *Journal of Applied Physics,* vol. 46, no. 3, pp. 1332-1341, 1975,
12. 1. S. Semirokov, T. F. Telnykh, and V. V. Kolchin, "Sintering of zinc oxide varistor ceramics", *Izvestiya Akademii NaukSSSR, Neorganicheskie Materialy,*vol. 26, no. 11, pp. 2442-2443,1990

13. M. Inada, "Formation mechanism of nonohmic zinc oxide ceramics", *JapaneseJournal of Applied Physics,* vol. 19, no. 3, pp. 409-419,1980.
14. M. Inada, "Crystal phases of nonohmic zinc oxide ceramics", *Japanese Journalof Applied Physics, part 1-Regular Papers & Short Notes,* vol. 17, no. 1, pp. 1-10,1978.
15. B. Bhushan, S. C. Kashyap, and K. L. Chopra, "Electrical and dielectric behaviour of a zinc oxide composite", *Journal of Applied Physics,* vol. 52, no. 4,pp. 2932-2936,1981.
16. J. Wong and W. G. Morris, "Microstructure and phases in nonohmic ZnO-Bi_2O3ceramics (Prototype varistor)", *American Ceramic Society Bulletin,* vol. 53, no.11, pp. 816-820, 1974.
17. E. Olsson, G. L. Dunlop, and R. Osterlund, "Development of functional microstructure during sintering of a ZnO varistor material", *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 76, no. 1, pp. 65-71, 1993.
18. J. Wong, "Sintering and varistor characteristics of ZnO-Bi_2O_3 ceramics", *Journal*
of Applied Physics, vol. 51, no. 8, pp. 4453-4459, 1980.
19. K. Eda, "Zinc oxide varistors", *IEEE Electrical Insulation Magazine,* vol. 5, no.6, pp. 28-41, 1989
20. J. Wong, "Microstructure and phase transformation in a highly non-Ohmic metal oxide varistor ceramic", *Journal of Applied Physics,* vol. 46, no. 4, pp. 1653-1659,1975
21. E. Olsson, L. K. L. Falk, G. L. Dunlop, and R. Osterlund, "The microstructure of a ZnO varistor material", *Journal of Materials Science,* vol. 20, no. 11, pp. 4091-4098, 1985
22. S.-N. Bai and T.-Y. Tseng, "Influence of cooling rate on electrical properties of zinc oxide-based varistors", *Japanese Journal of Applied Physics, part 1-Regular Papers & Short Notes,* vol. 31, no. 1, pp. 81-86, 1992
23. M. Tsubaki and K. Koto, "Superstructures and phase transitions of Bi_2O_3", *Materials Research Bulletin, vol.* 19, pp. 1613-1620, 1984
24. Y.-M. Chiang, H. Wang, and J.-R. Lee, "HREM and STEM of intergranular films at zinc oxide varistor grain boundaries", *Journal of Microscopy,* vol. 191, no. 3, pp. 275-285,1998.

25. D. R. Clarke, "The microstructural location of the intergranular metal-oxide phase in a zinc oxide varistor", *Journal of Applied Physics,* vol. 49, no. 4, pp. 2407-2411,1978.
26. D. R. Clarke, "Grain-boundary segregation in a commercial ZnO-based varistor", *Journal of Applied Physics,* vol. 50, no. 11, pp. 6829-6832, 1979
27. E. Olsson and G. L. Dunlop, "Characterization of individual interfacial barriers in a ZnO varistor material", *Journal of Applied Physics,* vol. 66, no. 8, pp. 3666- 3675,1989.
28. H. Wang and Y.-M. Chiang, "Thermodynamic stability of intergranular amorphous films in bismuth-doped zinc oxide", *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 81, no. 1, pp. 89-96, 1998.
29. E. Olsson, G. L. Dunlop, and R. Osterlund, "Development of interfacial microstructure during cooling of a ZnO varistor material", *Journal of Applied Physics,* vol. 66, no. 10, pp. 5072-5077, 1989.
30. H. H. Hng and K. M. Knowles, "Faceting at ZnO-Bi_2O_3 interphase boundaries in ZnO-based varistor ceramics", in *Proceedings of the Institute of Physics Electron Microscopy and Analysis Group Conference* (Cambridge, 1997) Edited by J. M.Rodenburg. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, pp. 463-466, 1997
31. W. G. Morris, "Physical properties of electrical barriers in varistors", *Journal of Vacuum Science and Technology,* vol. 13, pp. 926-931,1976.
32. J. O. Levine, "Theory of varistor electronic properties", *CRC Critical Reviews in Solid State Science,* vol. 5, pp. 597-608, 1975. G. D. Mahan, L. M. Levinson, and H. R. Philipp, "Theory of conduction in ZnOvaristors", *Journal of Applied Physics,* vol. 50, no. 4, pp. 2799-2812, 1979.
33. C. H. Seager and G. E. Pike, "Anomalous low-frequency grain-boundary capacitance in silicon", *Applied Physics Letters,* vol. 37, no. 8, pp. 747-749, 1980.
34. C. H. Seager and G. E. Pike, "Electron tunneling through GaAs grain *boundaries", Applied Physics Letters,* vol. 40, no. 6, pp. 471-474, 1982.
35. G. E. Pike, "Semiconductor grain-boundary admittance: Theory", *Physical Review B - Condensed Matter,* vol. 30, no. 2, pp. 795-802, 1984.

36. F. Greuter and G. Blatter, "Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors", *Semiconductor Science and Technology,* vol. 5, pp, 110-137,1990.

37. G. Blatter and F. Greuter, "Carrier transport through grain boundaries in semiconductors", *Physical Review B - Condensed Matter,* vol. 33, no. 6, pp.
3952-3966,1986.

38. G. Blatter and F. Greuter, "Electrical breakdown at semiconductor grain boundaries", *Physical Review B - Condensed Matter,* vol. 34, no. 12, pp. 8555-
8572, 1986.

39. M. Tao, B. Ai, O. Dorlanne, and A. Loubiere, "Different 'single grain junctions'within a ZnO varistor", Journal of Applied Physics, vol. 61, no. 4, pp. 1562-
1567, 1987]

40. Α. Τσετσέκου, «Κεραμικά», Σημειώσεις του μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά, 2003.

41. Engineered materials handbook (1994). The materials information society, volume 4.

42. I. Ruppel., “Extrusion” in “Engineered materials Handbook Vol. 4: Ceramics and Glasses”, ASM International, Ed. By H. F. Lapman and N. P. Wheaton.

43. James S. Reed, “Flocculants, binders and bonds”, Introduction to the Principles of Ceramic Proccesing, pp 152 - 173.

44. L. M. Sheppard, “The changing demand for ceramic additives”, Ceramic Bulletin, 1990, Vol. 69, No5, pp 802 - 806.

45. A. Roosen, “Organic additives in ceramic manufactoring”, cfi/Ber. DKG, 1991, Vol. 68, No 10/11, pp 519 - 27.

46. R. Bast, “Organic additives for dry pressing”, Interceram, 1990, Vol. 39, No 6, pp 13 - 4.

47. J. Benbow, J. Bridgewater, “Types of extruders”, in “Paste flow and extrusion”, Oxford Series on Advanced Manufacturing, Vol. 10, Clarendon Press Oxford, 1993, pp 15 – 24.

48. INTRODUCTION TO CERAMICS. W KINGERY pp469-479

49. Η. Σταμπολιάδης, Σημειώσεις του μαθήματος «Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων Ι», Χανιά, Οκτώβριος 1994.

50. Γ. Κωστάκης, Σημειώσεις του μαθήματος «Γενική Ορυκτολογία», Χανιά, 1988

51. Varistor behaviour of Mn-doped ZnO ceramics,Journal of the European Ceramics Society,Volume22,Issue9-10,September2002,pp1653-1660.

52. Smart technique for fabrication of ZnO varistor ,Materials Research Bulletin,Volume36,Issue7-8,May-June2001,P711-717.

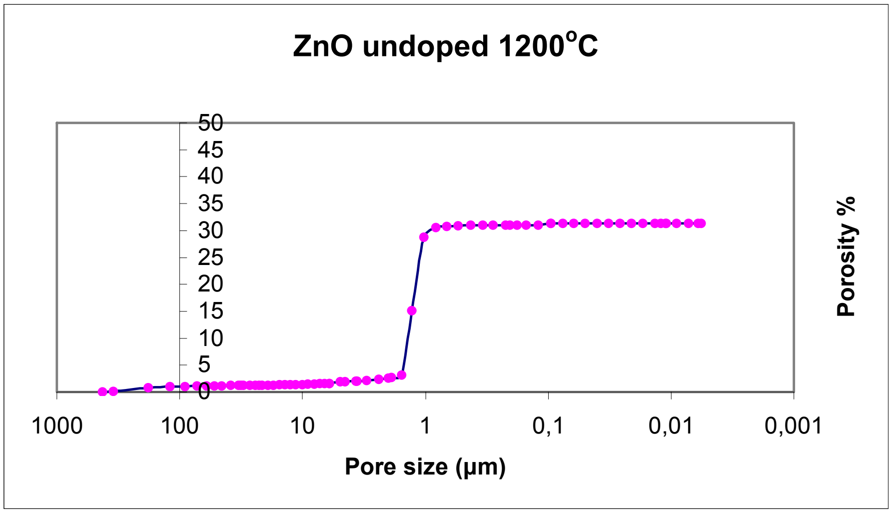
53. Microstructure and electrical properties of Y_2O_3-doped ZnO Pr6O11-based varistor ceramics, Materials Chemistry and Physics, Volume 82,Issue1,28 september2003,Page157-164.

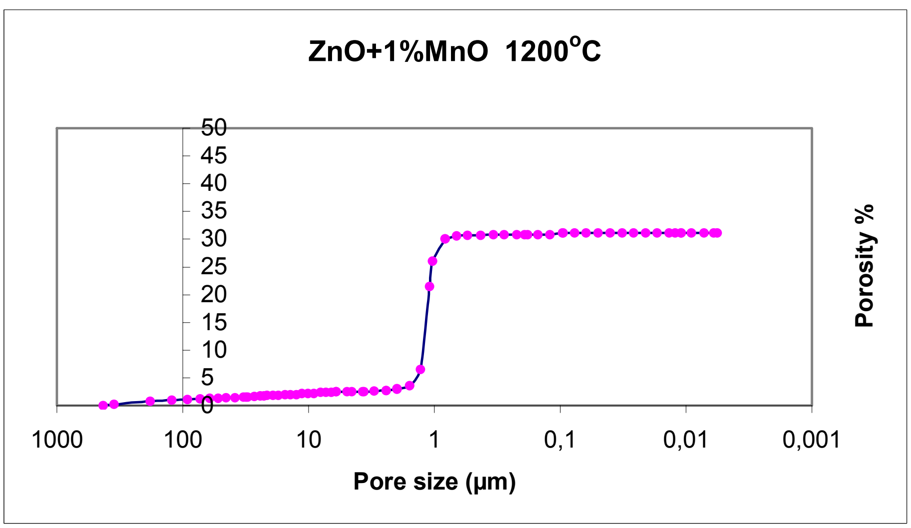
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

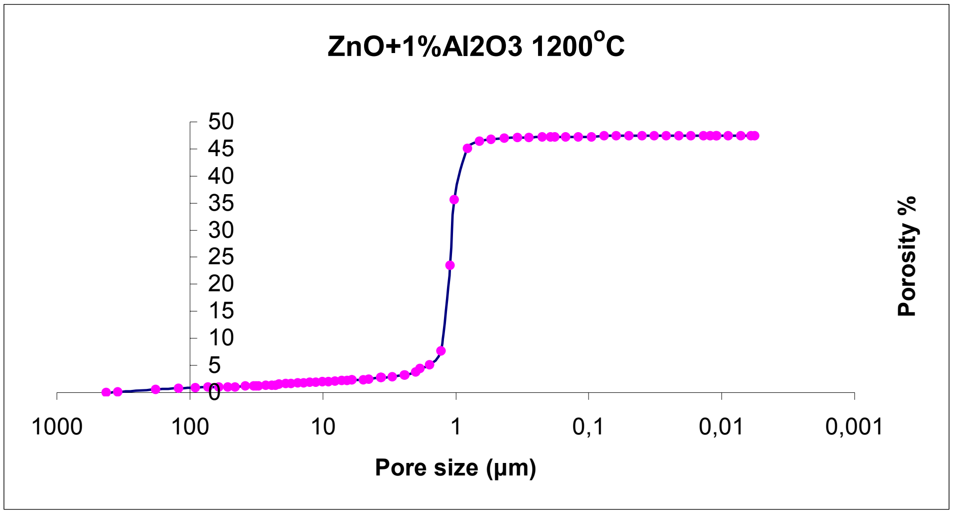
ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ-ΜΕΓΕΘΟΣ ΠΟΡΩΝ

Εξώθηση

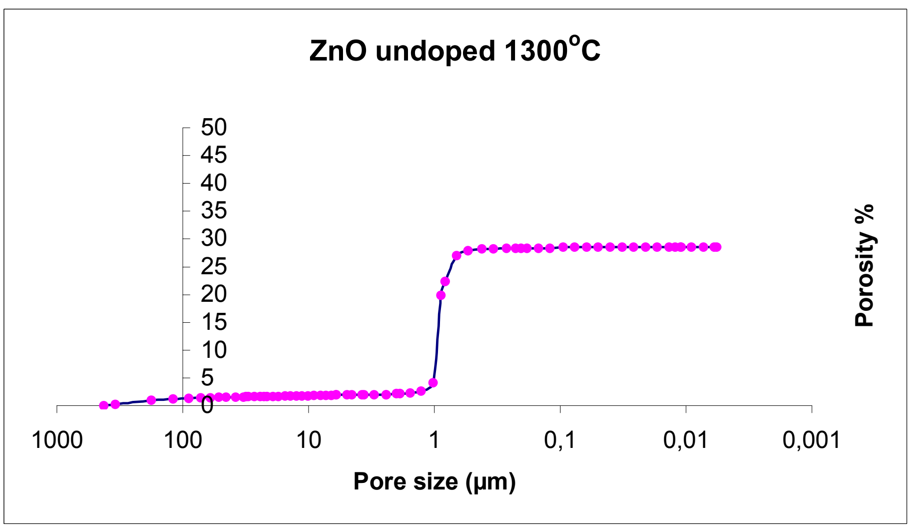
1200° C

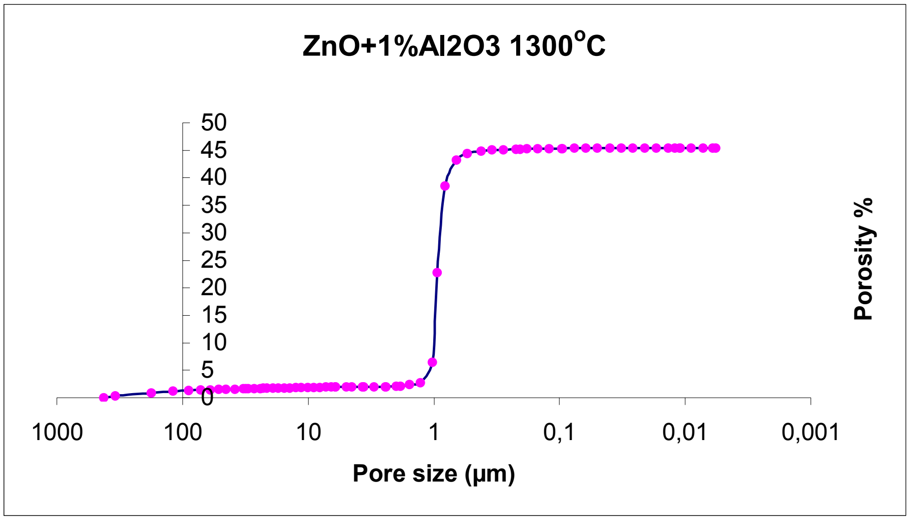


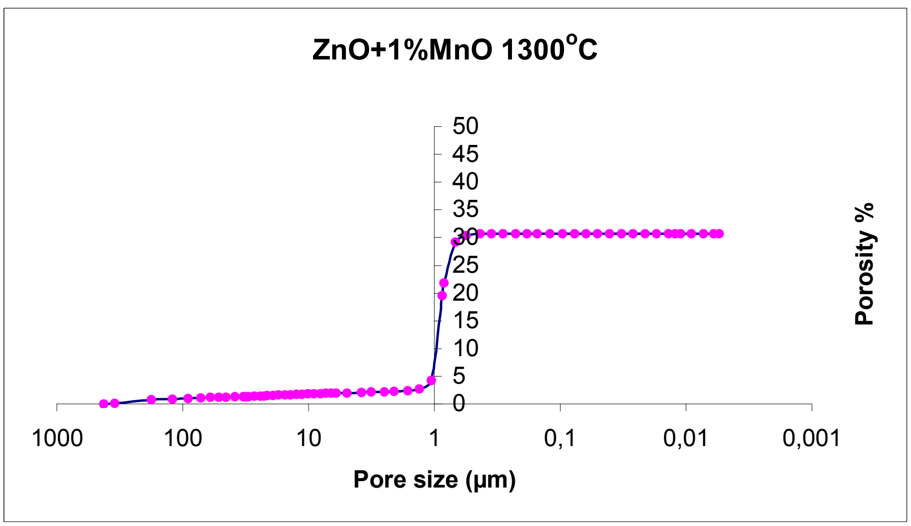



ZnO+1%Al2O3 1200°C
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

1300 °C


ZnO undoped 1300°C
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

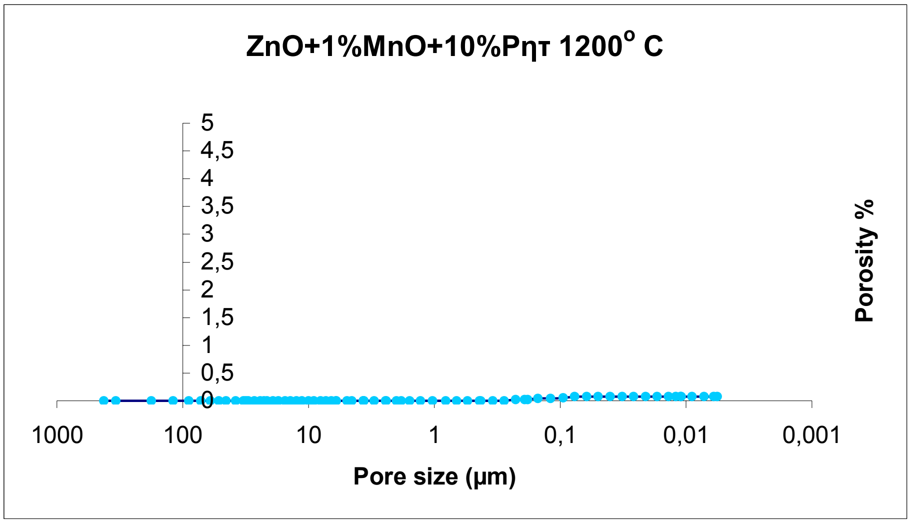

ZnO+1%Al2O3 1300°C
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

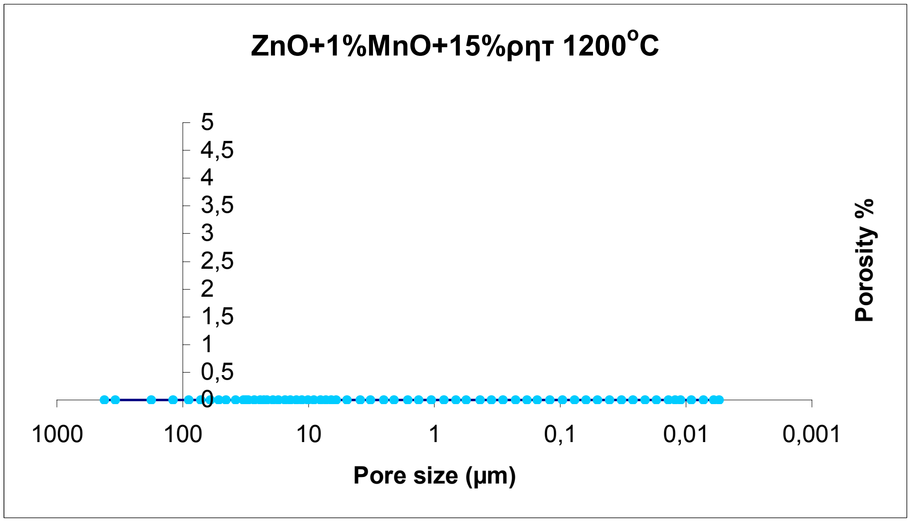

ZnO+1%MnO 1300°C
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

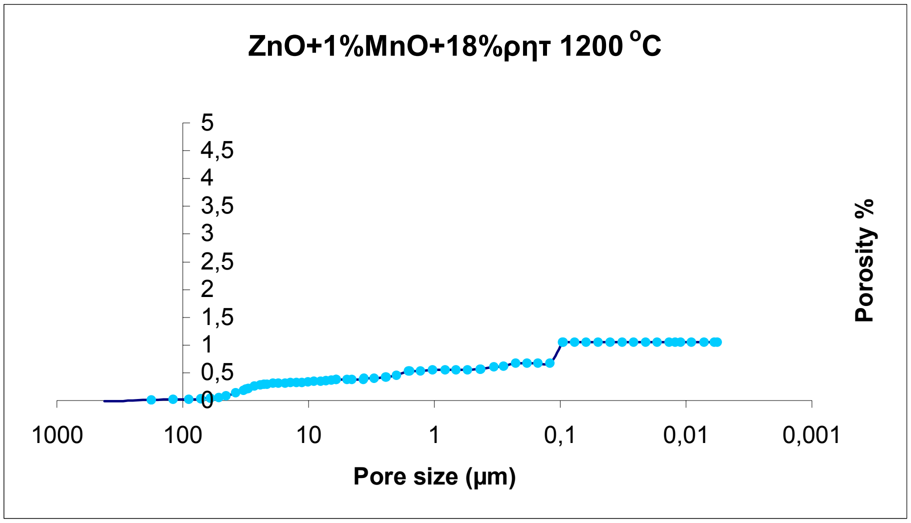
Μονοαξονική συμπίεση

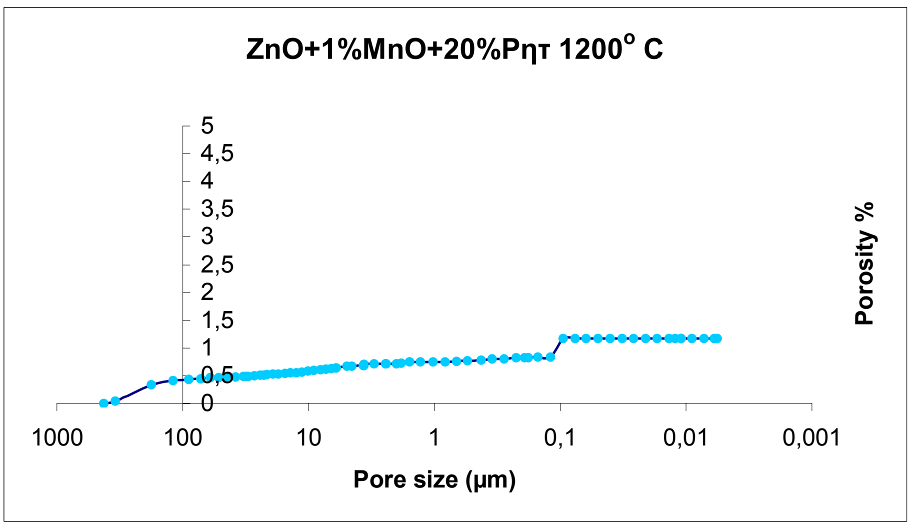
Δίσκοι ZnO με doping MnO

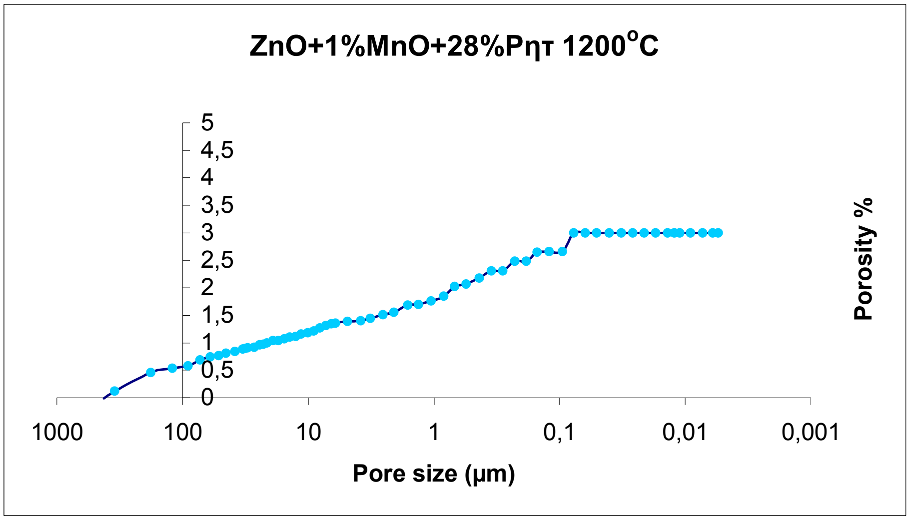
1200 ^{o}C



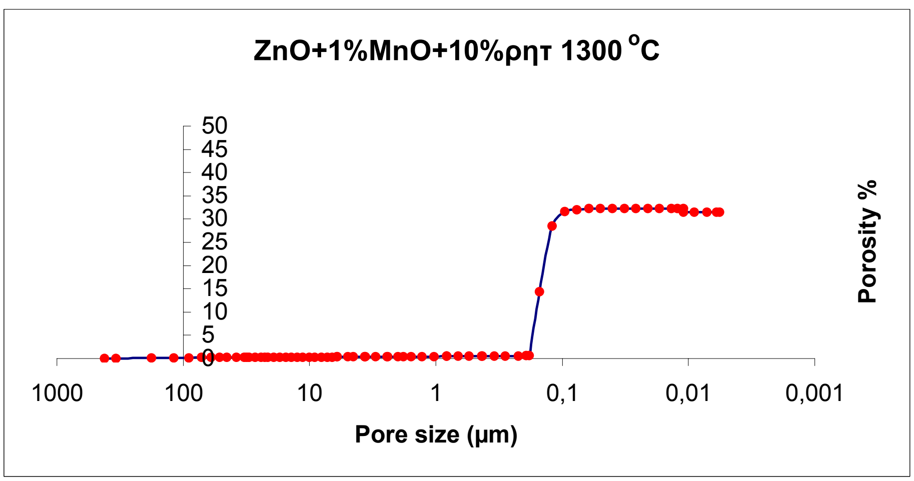


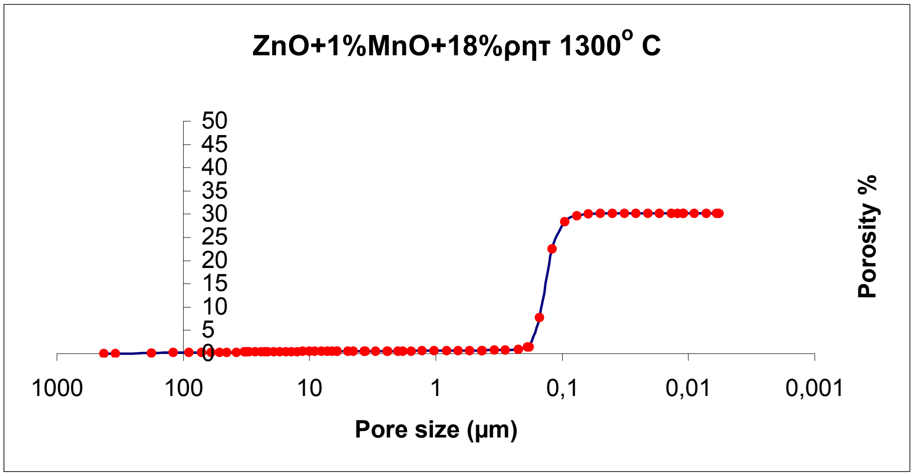

ZnO+1%MnO+18%ρητ 1200 °C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %


ZnO+1%MnO+20%Ρητ 1200° C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

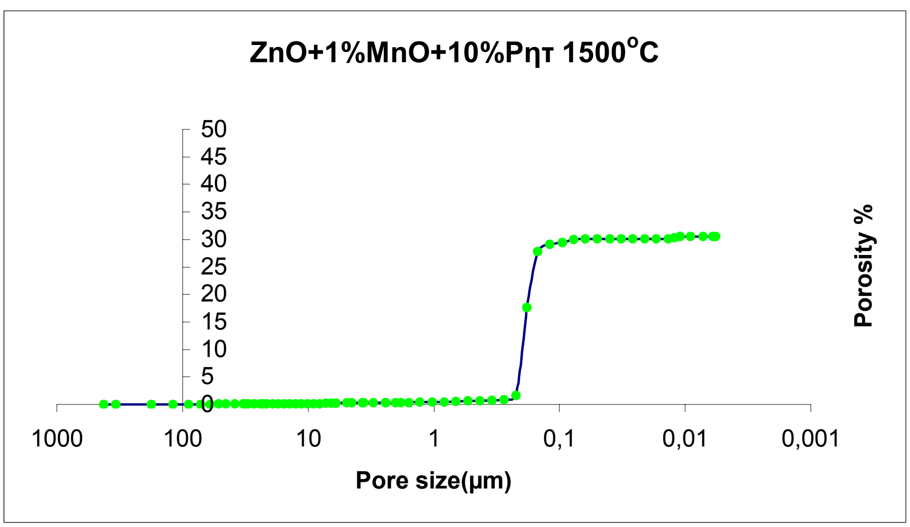

ZnO+1%MnO+28%Pητ 1200°C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

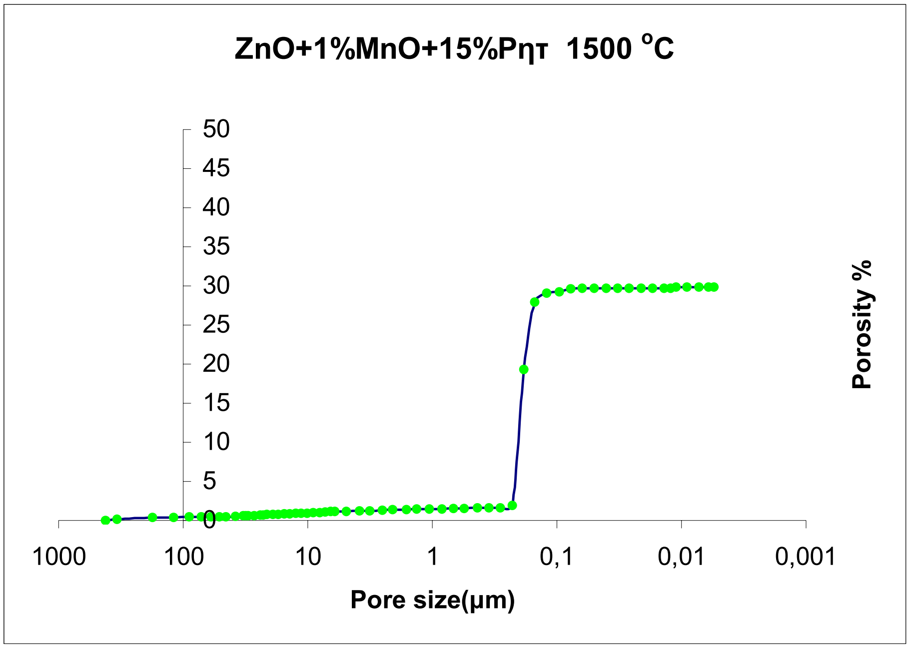
<u>1300 °C</u>

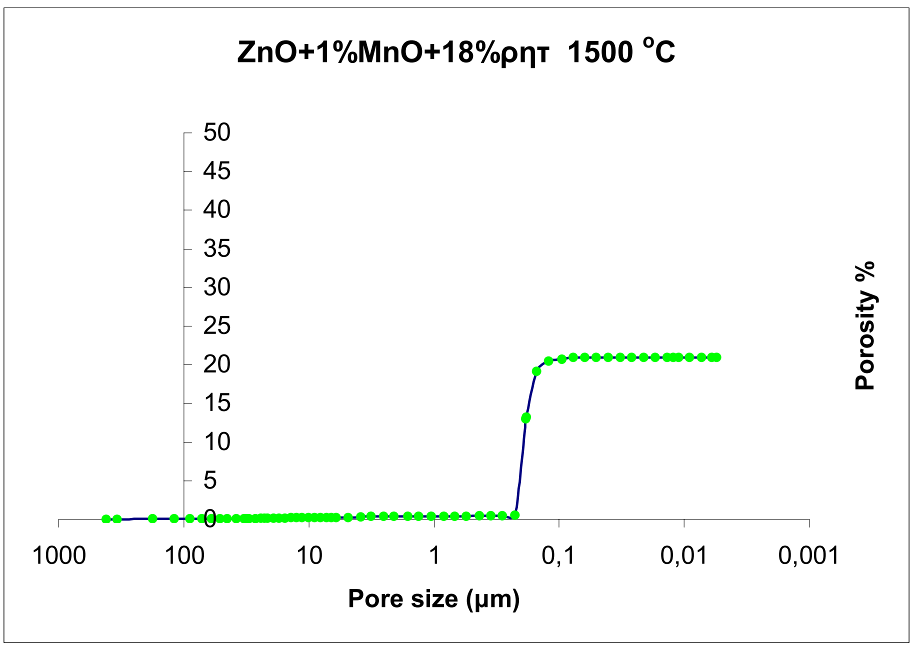

ZnO+1%MnO+10%ρητ 1300 °C
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

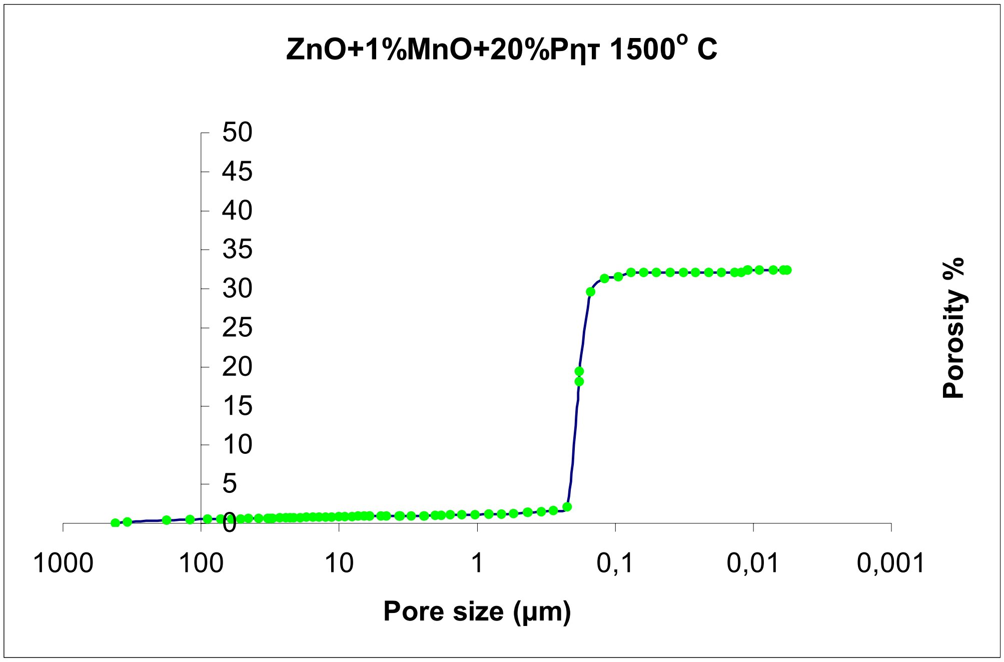

ZnO+1%MnO+18%ρητ 1300° C
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

1500 °C


ZnO+1%MnO+10%Pητ 1500°C
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size(μm)
Porosity %

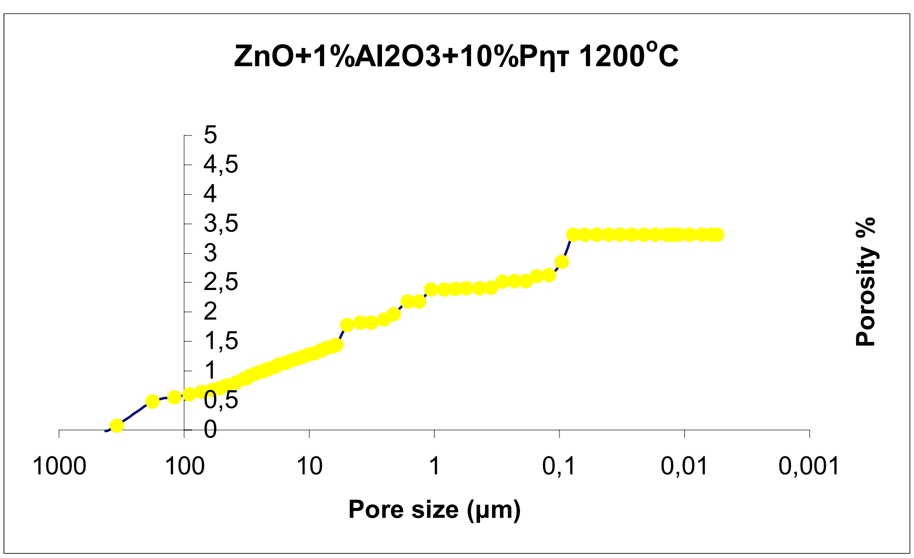

ZnO+1%MnO+15%Pητ 1500 °C
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size(μm)
Porosity %

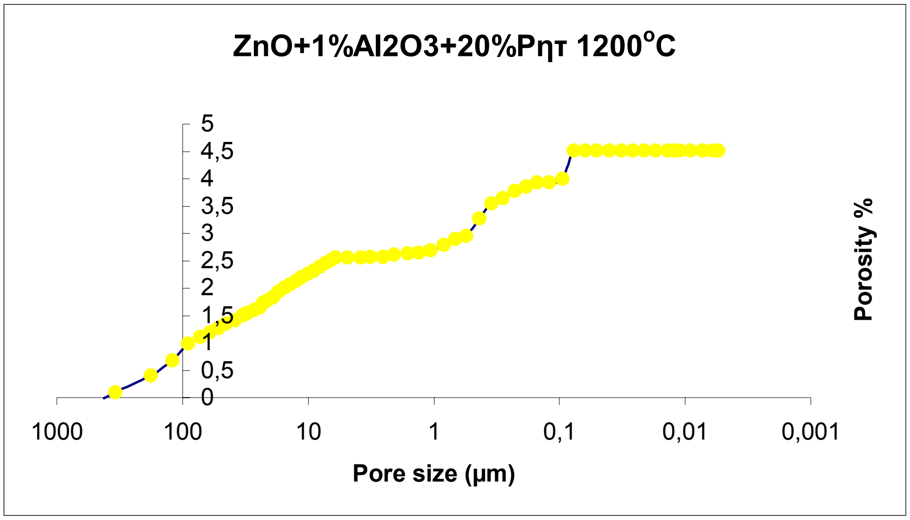

ZnO+1%MnO+18%ρητ 1500 °C
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %



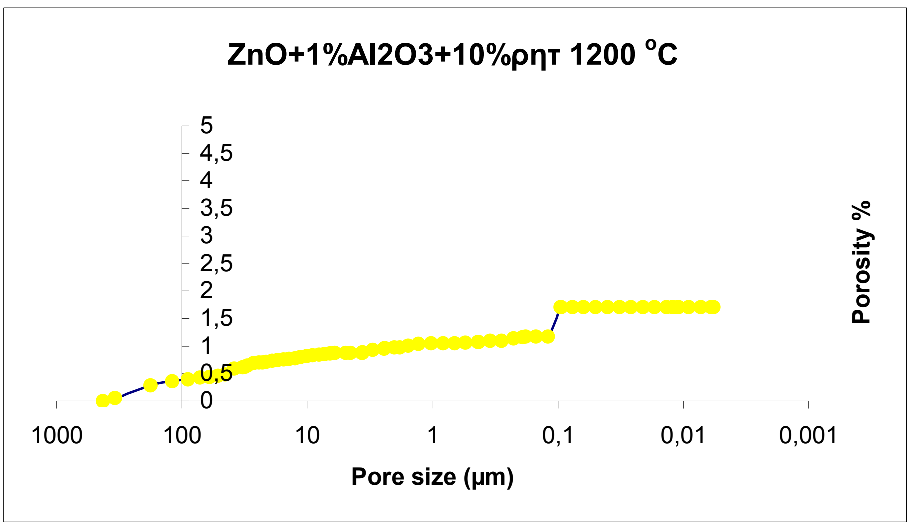
Δίσκοι ZnO με doping Al_2O_3

1200 °C

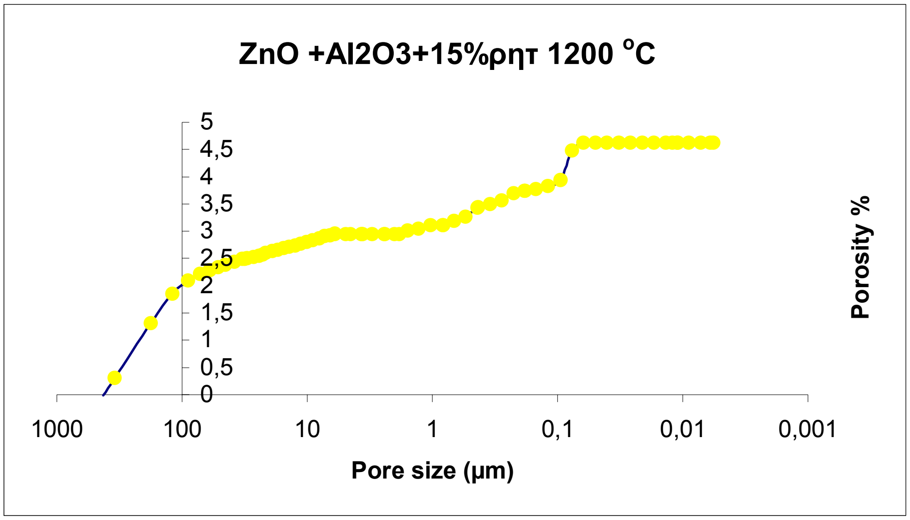


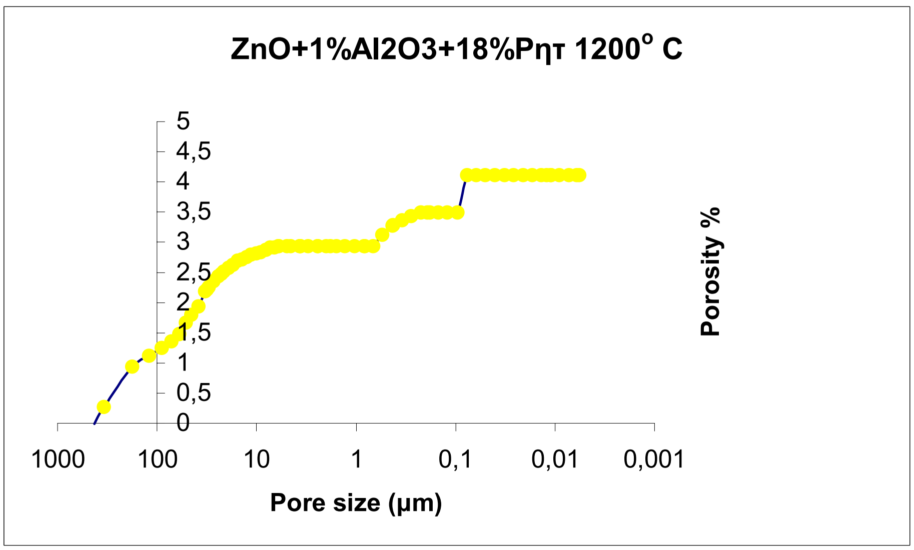


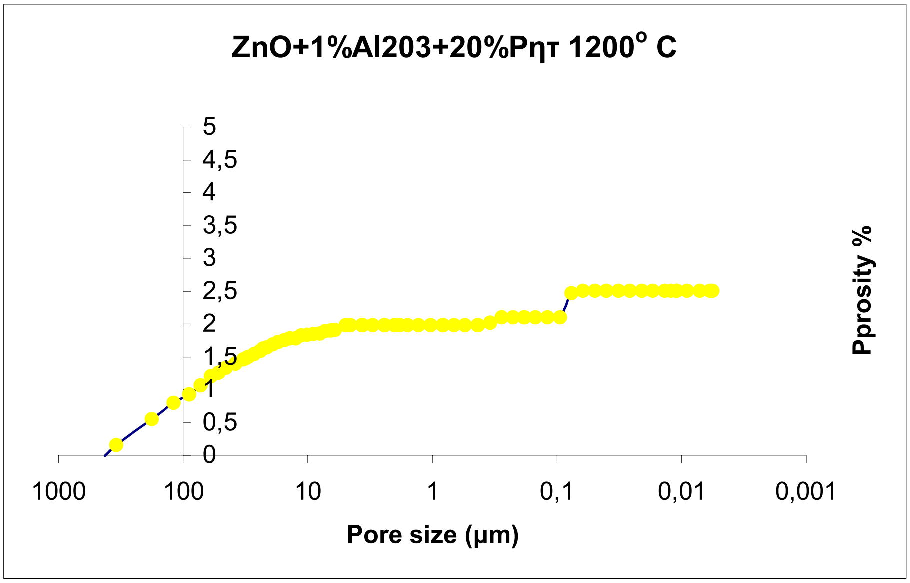
ZnO+1%Al2O3+20%Pητ 1200°C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %



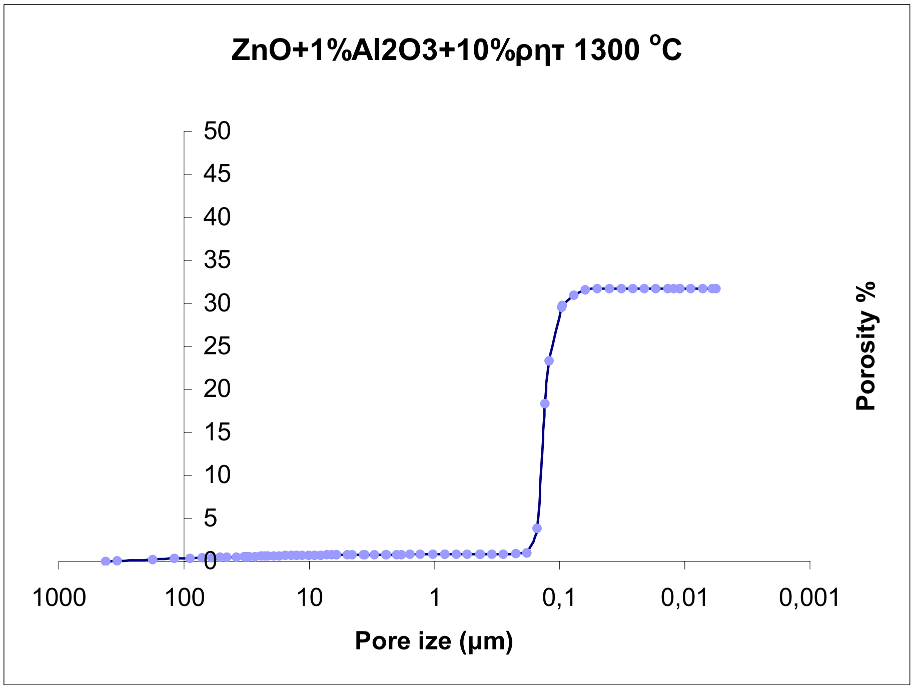
ZnO+1%Al2O3+10%ρητ 1200 °C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

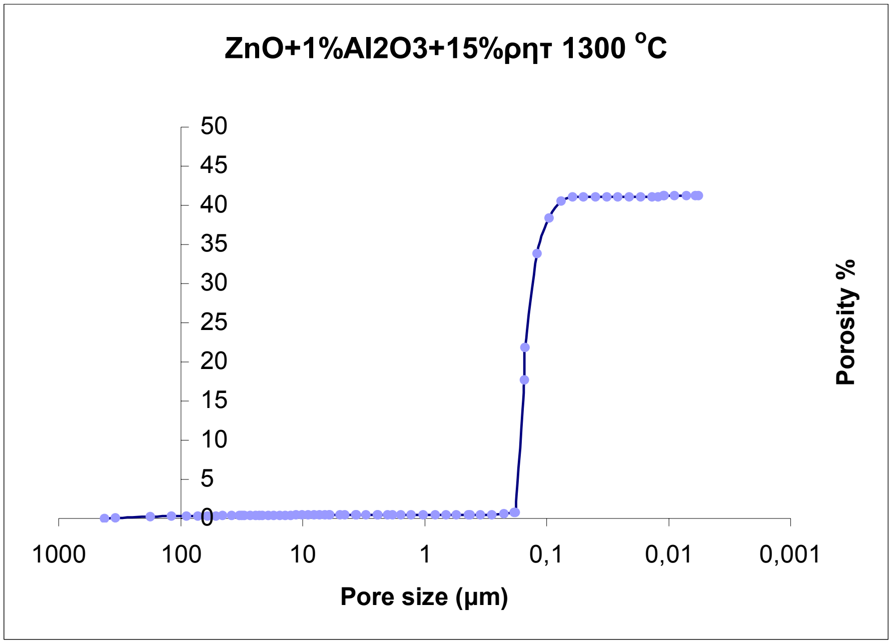

ZnO +Al2O3+15%ρητ 1200 °C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %


ZnO+1%Al2O3+18%Pητ 1200° C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

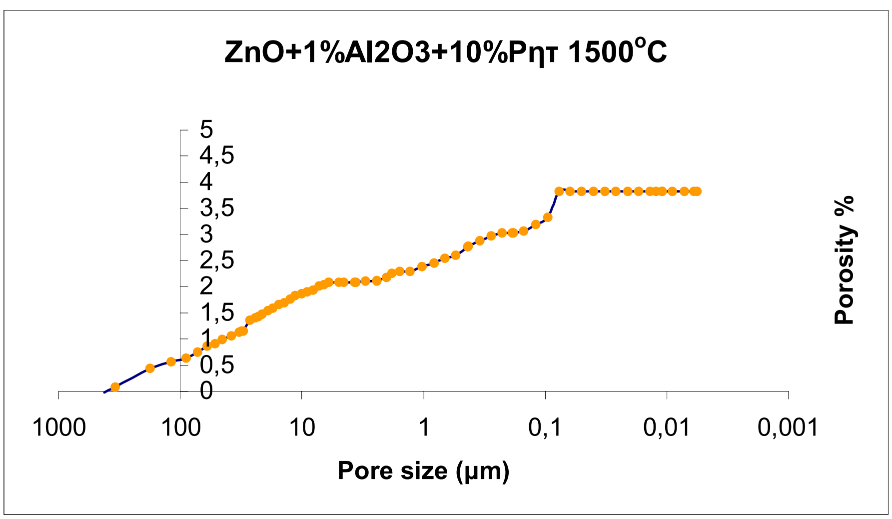

ZnO+1%Al203+20%Pητ 1200° C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Pprosity %

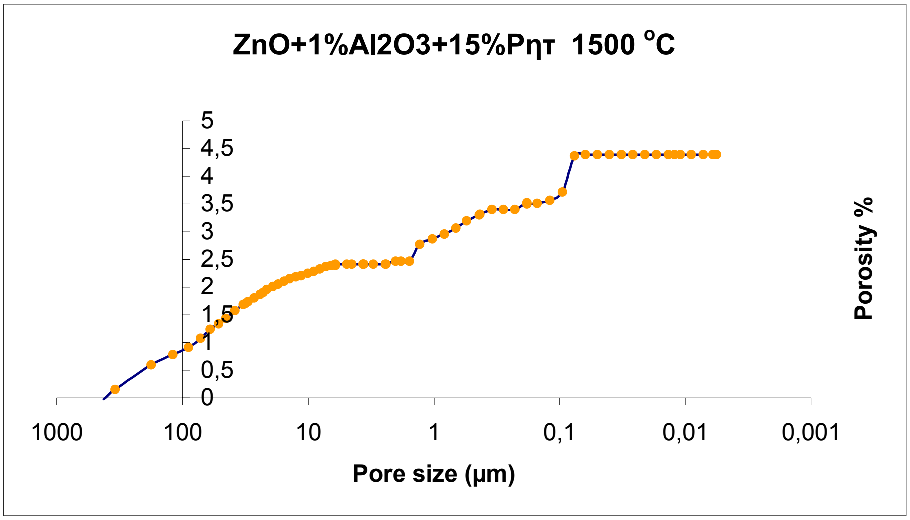
<u>1300 °C</u>

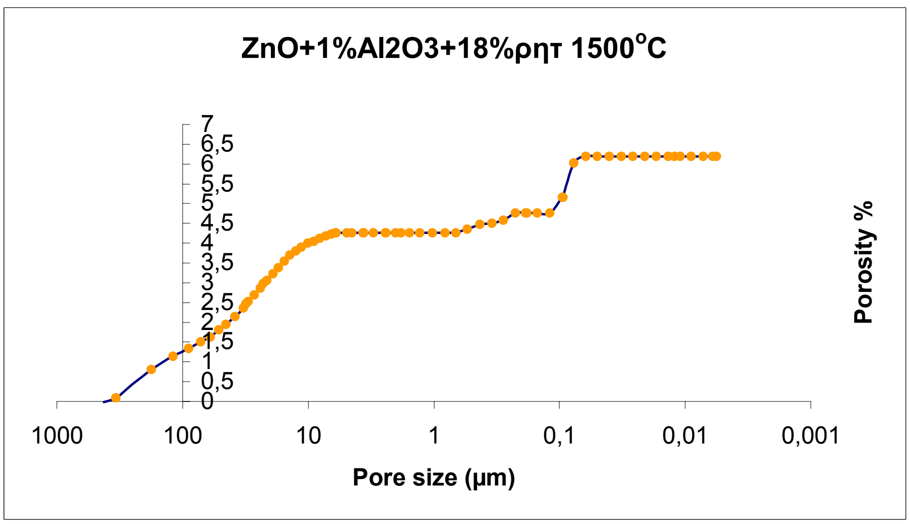

ZnO+1%Al2O3+10%ρητ 1300 °C
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore ize (μm)
Porosity %

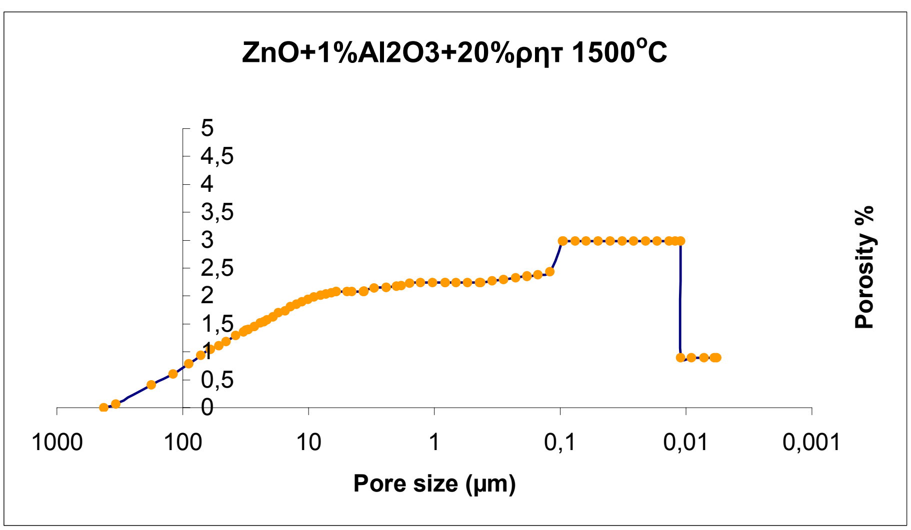

ZnO+1%Al2O3+15%ρητ 1300 °C
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

1500 °C


ZnO+1%Al2O3+10%Ρητ 1500°C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

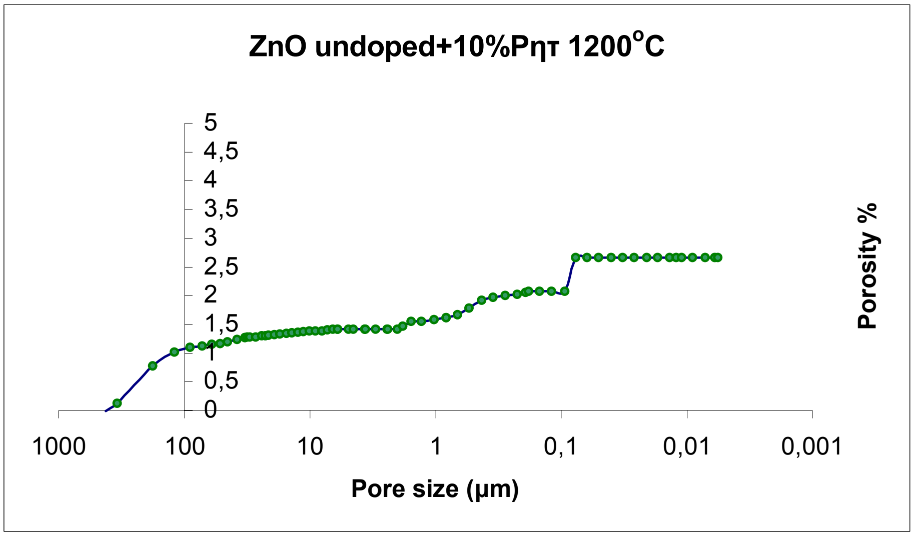

ZnO+1%Al2O3+15%Pητ 1500 °C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

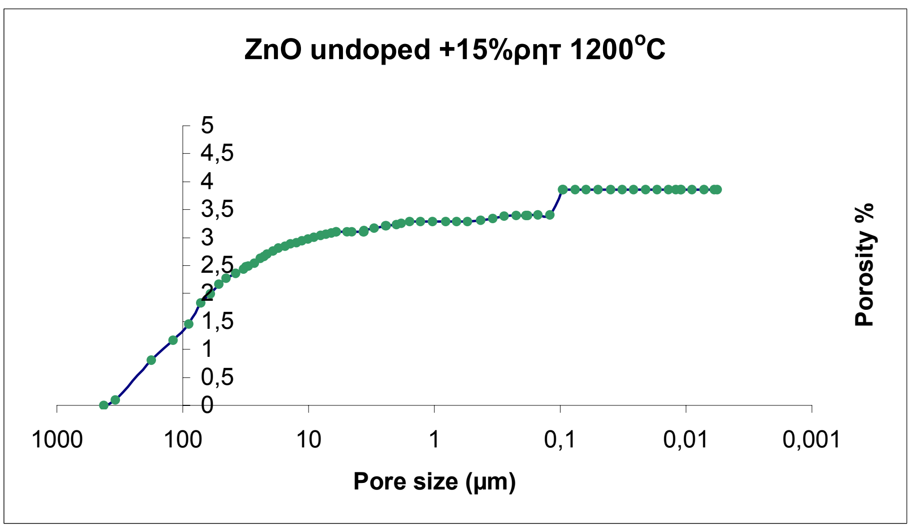

ZnO+1%Al2O3+18%ρητ 1500°C
7
6,5
6
5,5
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

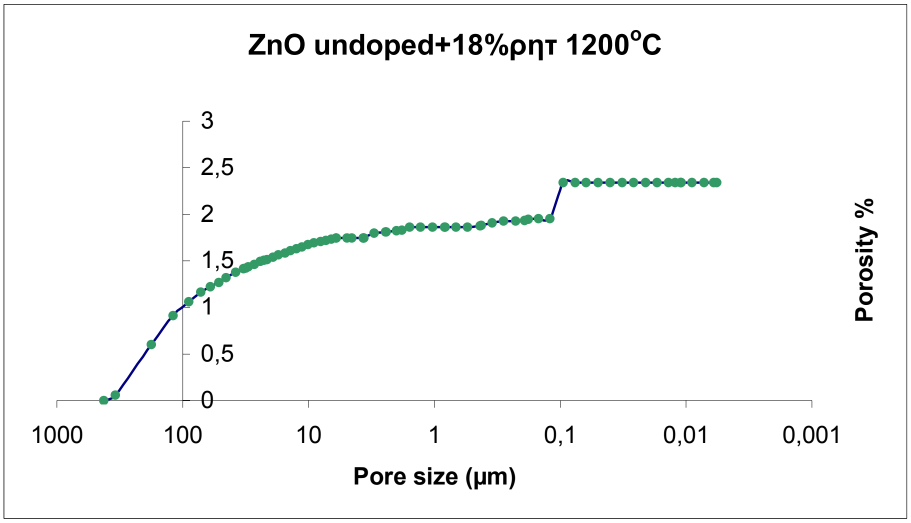

ZnO+1%Al2O3+20%ρητ 1500°C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

Δίσκοι ZnO χωρίς doping

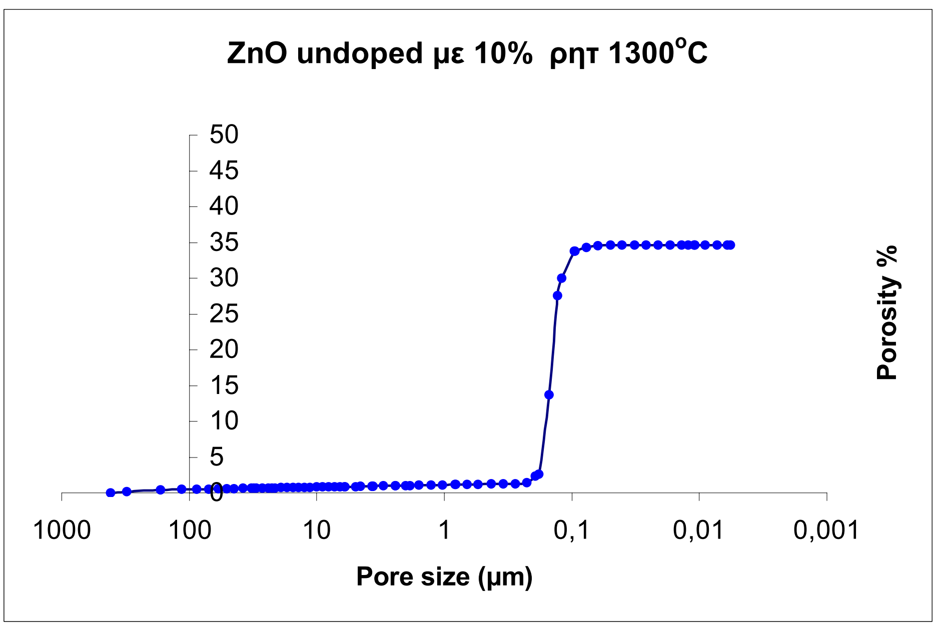
1200 ^{o}C

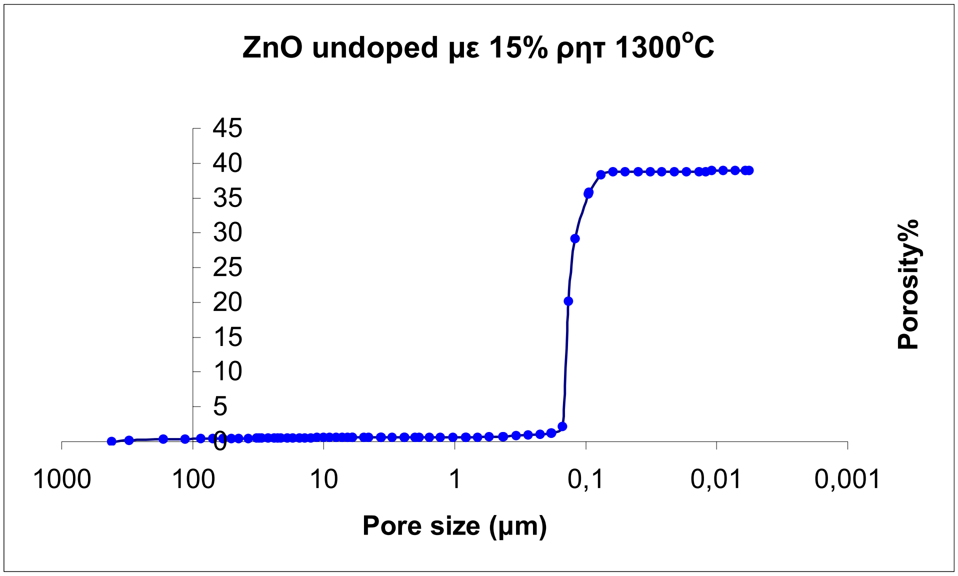


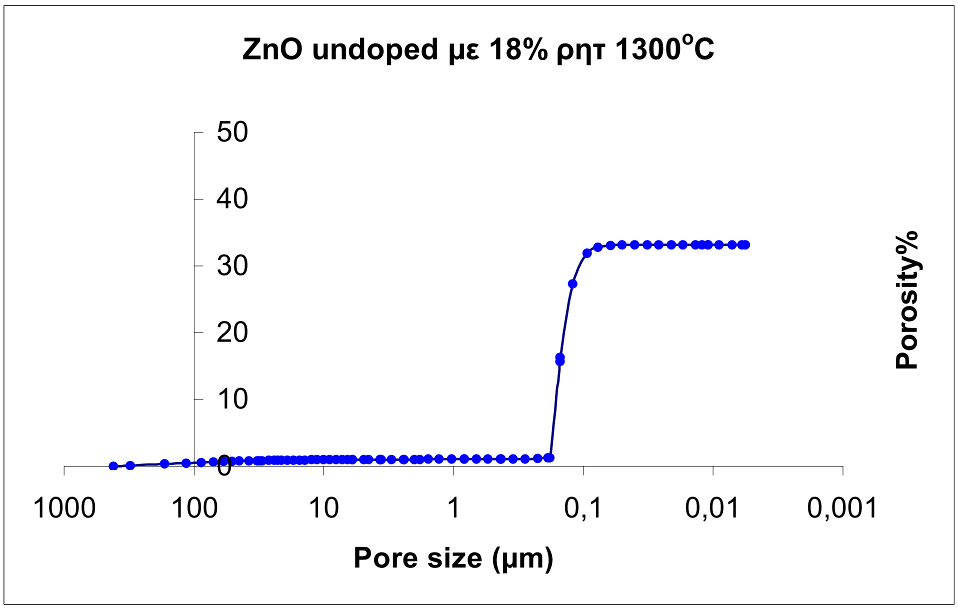



ZnO undoped+18%ρητ 1200°C
Porosity %
Pore size (μm)
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001

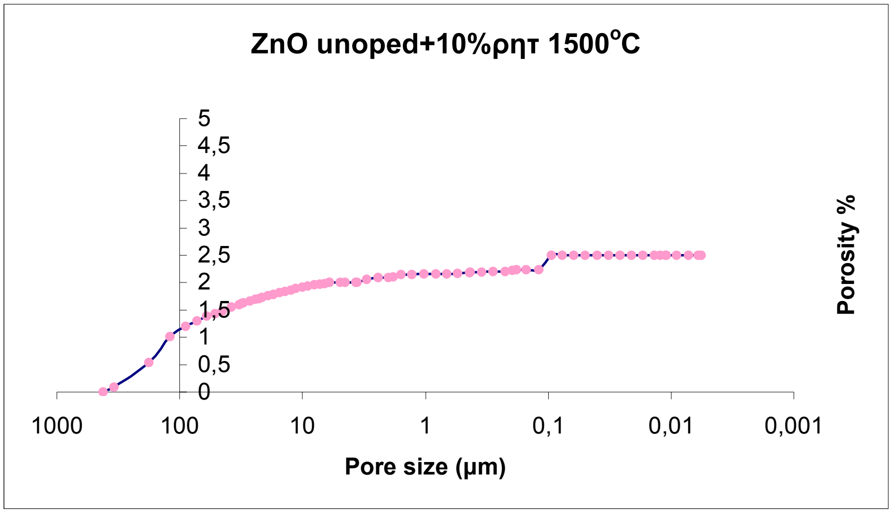
1300 °C

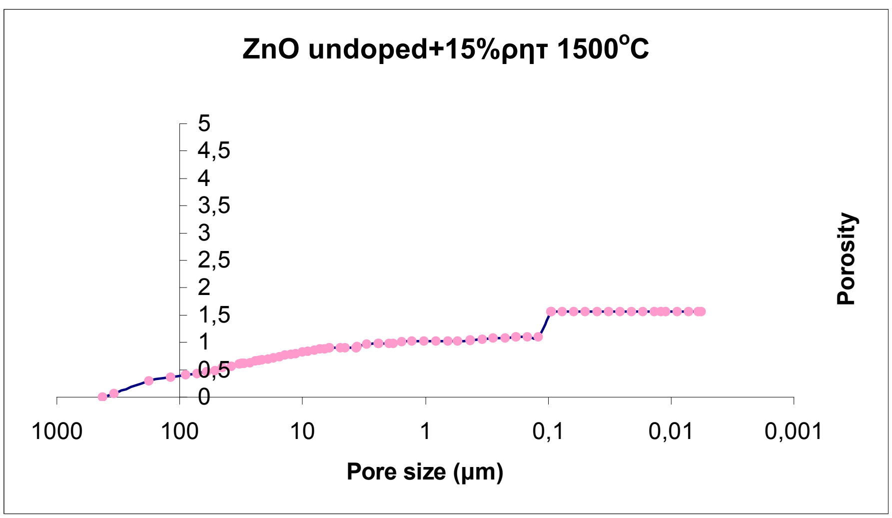

ZnO undoped με 10% ρητ 1300°C
Porosity %
Pore size (μm)
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001

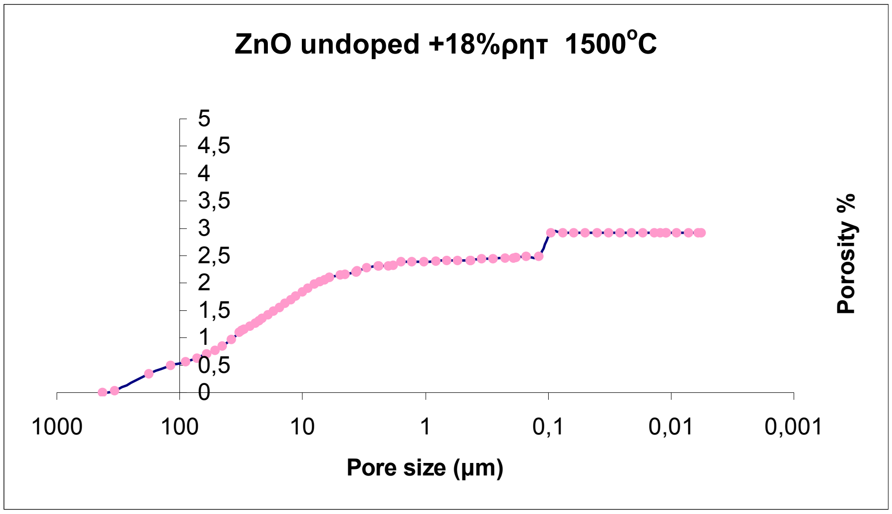

ZnO undoped με 15% ρητ 1300°C
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity%


ZnO undoped με 18% ρητ 1300°C
50
40
30
20
10
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity%

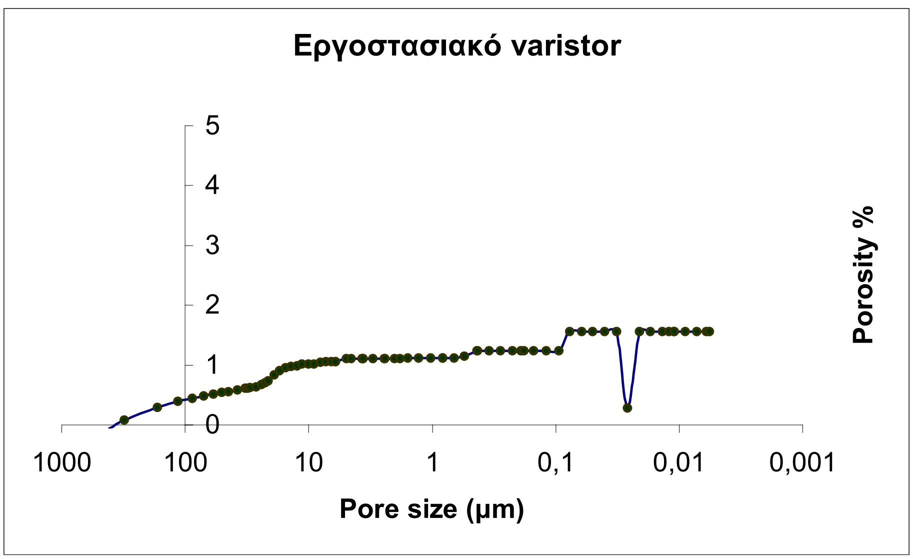
1500 °C


ZnO unoped+10%ρητ 1500°C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %


ZnO undoped+15%ρητ 1500°C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity

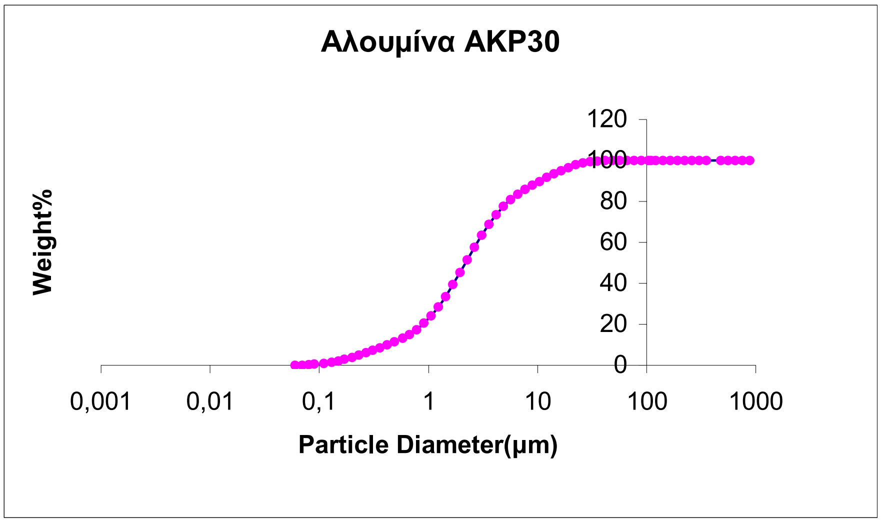


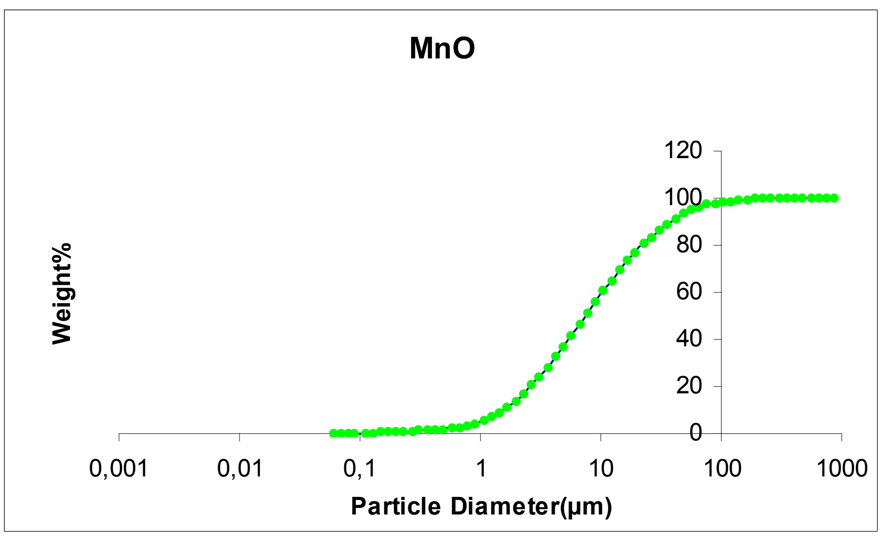
ZnO undoped +18%ρητ 1500°C
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

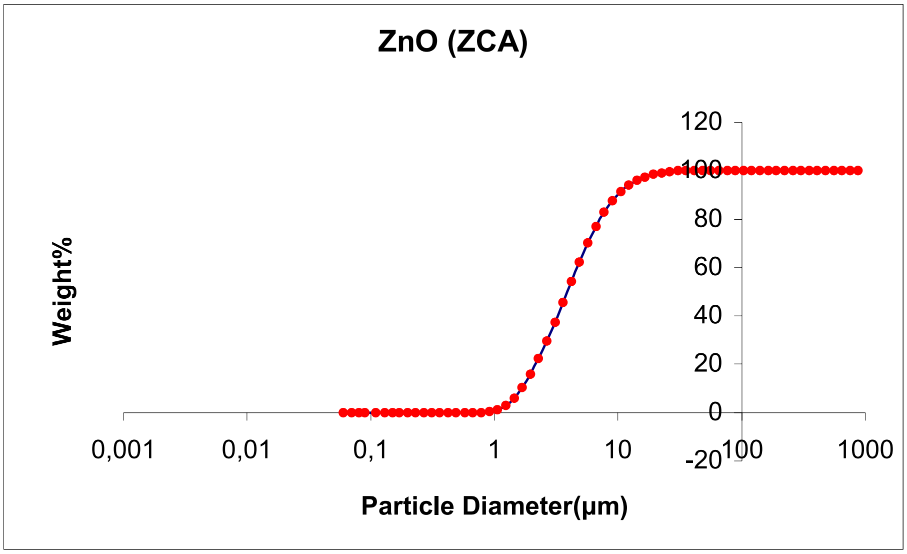


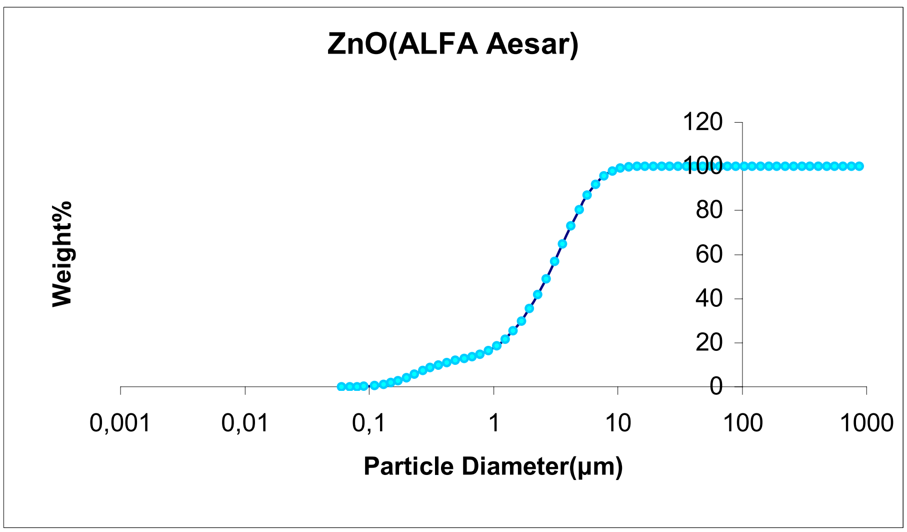
Εργοστασιακό varistor
5
4
3
2
1
0
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Pore size (μm)
Porosity %

ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ






ZnO (ZCA)
Weight%
120
100
80
60
40
20
0
-20
0,001
0,01
0,1
1
10
100
1000
Particle Diameter(μm)


ZnO(ALFA Aesar)
Weight%
120
100
80
60
40
20
0
0,001
0,01
0,1
1
10
100
1000
Particle Diameter(μm)

ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

επιφανεια δείγματος	**181mm^2**	**1,81cm^2**
πάχος δείγματος	**1,34mm**	**0,134cm**

εργοστασιακό δείγμα

V(V)	**I**		**e(V/cm)**	**J(A/cm^2)**	**P(W)**	**R(Ω)**
1	0,065	1E-09	7,462686567	3,5912E-11	6,5E-11	1,54E+10
1,3	0,08	1E-09	9,701492537	4,4199E-11	1,04E-10	1,63E+10
1,7	0,098	1E-09	12,68656716	5,4144E-11	1,67E-10	1,73E+10
2,1	0,125	1E-09	15,67164179	6,9061E-11	2,63E-10	1,68E+10
2,8	0,16	1E-09	20,89552239	8,8398E-11	4,48E-10	1,75E+10
3,6	0,21	1E-09	26,86567164	1,1602E-10	7,56E-10	1,71E+10
4,6	0,27	1E-09	34,32835821	1,4917E-10	1,24E-09	1,7E+10
5,7	0,35	1E-09	42,53731343	1,9337E-10	2E-09	1,63E+10
7	0,44	1E-09	52,23880597	2,4309E-10	3,08E-09	1,59E+10
8	0,52	1E-09	59,70149254	2,8729E-10	4,16E-09	1,54E+10
9	0,61	1E-09	67,1641791	3,3702E-10	5,49E-09	1,48E+10
10	0,72	1E-09	74,62686567	3,9779E-10	7,2E-09	1,39E+10
11,4	0,86	1E-09	85,07462687	4,7514E-10	9,8E-09	1,33E+10
13	1,05	1E-09	97,01492537	5,8011E-10	1,37E-08	1,24E+10
15	1,55	1E-09	111,9402985	8,5635E-10	2,33E-08	9,68E+09
15,5	10	1E-09	115,6716418	5,5249E-09	1,55E-07	1,55E+09
16	120	1E-09	119,4029851	6,6298E-08	1,92E-06	1,33E+08
16,5	2800	1E-09	123,1343284	1,547E-06	4,62E-05	5892857
17,2	20	0,000001	128,358209	1,105E-05	0,000344	860000
18	500	0,000001	134,3283582	0,00027624	0,009	36000
19,2	5170	0,000001	143,2835821	0,00285635	0,099264	3713,733
22,02	15500	0,000001	164,3283582	0,00856354	0,34131	1420,645

Ηλεκτρόδιο r **1,25cm** **0,0125m**

επιφανεια δείγματος **4,90625cm^2** **0,000490625m^2**

πάχος δείγματος d **0,148 cm**

ZnO με1% MnO -15% ρητίνη (Δείγμα 1)

V(V)	I	factor	e(V/cm)	J(A/cm^2)	P(W)	R(Ω)
1	1	1,00E-09	6,75676	2,04E-10	1,00E-09	1,00E+09
1,4	1,6	1,00E-09	9,45946	3,26E-10	2,24E-09	8,75E+08
2	2,6	1,00E-09	13,5135	5,30E-10	5,20E-09	7,69E+08
3	4,8	1,00E-09	20,2703	9,78E-10	1,44E-08	6,25E+08
4	7,7	1,00E-09	27,027	1,57E-09	3,08E-08	5,19E+08
5	12	1,00E-09	33,7838	2,45E-09	6,00E-08	4,17E+08
6	16,5	1,00E-09	40,5405	3,36E-09	9,90E-08	3,64E+08
7	23	1,00E-09	47,2973	4,69E-09	1,61E-07	3,04E+08
8	33	1,00E-09	54,0541	6,73E-09	2,64E-07	2,42E+08
9	50	1,00E-09	60,8108	1,02E-08	4,50E-07	1,80E+08
10	71	1,00E-09	67,5676	1,45E-08	7,10E-07	1,41E+08
11	105	1,00E-09	74,3243	2,14E-08	1,16E-06	1,05E+08
12	145	1,00E-09	81,0811	2,96E-08	1,74E-06	8,28E+07
13	201	1,00E-09	87,8378	4,10E-08	2,61E-06	6,47E+07
14	0,29	1,00E-06	94,5946	5,91E-08	4,06E-06	4,83E+07
15	0,55	1,00E-06	101,351	1,12E-07	8,25E-06	2,73E+07
16	1,22	1,00E-06	108,108	2,49E-07	1,95E-05	1,31E+07
17	2,1	1,00E-06	114,865	4,28E-07	3,57E-05	8,10E+06
18	3,2	1,00E-06	121,622	6,52E-07	5,76E-05	5,63E+06
19	4,6	1,00E-06	128,378	9,38E-07	8,74E-05	4,13E+06
20	6,2	1,00E-06	135,135	1,26E-06	1,24E-04	3,23E+06
21	10,1	1,00E-06	141,892	2,06E-06	2,12E-04	2,08E+06
25	35	1,00E-06	168,919	7,13E-06	8,75E-04	7,14E+05
30	94	1,00E-06	202,703	1,92E-05	2,82E-03	3,19E+05
35	233	1,00E-06	236,486	4,75E-05	8,16E-03	1,50E+05
40	405	1,00E-06	270,27	8,25E-05	1,62E-02	9,88E+04
45	585	1,00E-06	304,054	1,19E-04	2,63E-02	7,69E+04
50	890	1,00E-06	337,838	1,81E-04	4,45E-02	5,62E+04
60	1450	1,00E-06	405,405	2,96E-04	8,70E-02	4,14E+04
77	2310	1,00E-06	520,27	4,71E-04	1,78E-01	3,33E+04
99	2684	1,00E-06	668,919	5,47E-04	2,66E-01	3,69E+04
99	2500	1,00E-06	668,919	5,10E-04	2,48E-01	3,96E+04
77	2310	1,00E-06	520,27	4,71E-04	1,78E-01	3,33E+04
60	1380	1,00E-06	405,405	2,81E-04	8,28E-02	4,35E+04

46	815	1,00E-06	310,811	1,66E-04	3,75E-02	5,64E+04
36	555	1,00E-06	243,243	1,13E-04	2,00E-02	6,49E+04
28	360	1,00E-06	189,189	7,34E-05	1,01E-02	7,78E+04
21	221	1,00E-06	141,892	4,50E-05	4,64E-03	9,50E+04
17	170	1,00E-06	114,865	3,46E-05	2,89E-03	1,00E+05
13	123	1,00E-06	87,8378	2,51E-05	1,60E-03	1,06E+05
10	82	1,00E-06	67,5676	1,67E-05	8,20E-04	1,22E+05
7,7	58	1,00E-06	52,027	1,18E-05	4,47E-04	1,33E+05
6	41,5	1,00E-06	40,5405	8,46E-06	2,49E-04	1,45E+05
4,6	27	1,00E-06	31,0811	5,50E-06	1,24E-04	1,70E+05
3,6	18	1,00E-06	24,3243	3,67E-06	6,48E-05	2,00E+05
2,8	10	1,00E-06	18,9189	2,04E-06	2,80E-05	2,80E+05
2,1	5,6	1,00E-06	14,1892	1,14E-06	1,18E-05	3,75E+05
1,7	4,1	1,00E-06	11,4865	8,36E-07	6,97E-06	4,15E+05
1,3	2,9	1,00E-06	8,78378	5,91E-07	3,77E-06	4,48E+05
1	1,9	1,00E-06	6,75676	3,87E-07	1,90E-06	5,26E+05

επιφανεια δείγματος **216mm^2** **2,16cm^2**

πάχος δείγματος **1,45mm** **0,145cm**

1% MnO 10% ρητίνη (Δείγμα 2)

V(V)	I		E(V/cm)	J(A/cm^2)	P(W)	R(Ω)
1	0,038	1E-09	6,896552	1,7593E-11	3,8E-11	2,63E+10
1,3	0,05	1E-09	8,965517	2,3148E-11	6,5E-11	2,6E+10
1,7	0,061	1E-09	11,72414	2,8241E-11	1,04E-10	2,79E+10
2,1	0,07	1E-09	14,48276	3,2407E-11	1,47E-10	3E+10
2,8	0,086	1E-09	19,31034	3,9815E-11	2,41E-10	3,26E+10
3,6	0,11	1E-09	24,82759	5,0926E-11	3,96E-10	3,27E+10
4	0,16	1E-09	27,58621	7,4074E-11	6,4E-10	2,5E+10
4,6	1	1E-09	31,72414	4,6296E-10	4,6E-09	4,6E+09
6	7	1E-09	41,37931	3,2407E-09	4,2E-08	8,57E+08
7	16	1E-09	48,27586	7,4074E-09	1,12E-07	4,38E+08
7,7	26	1E-09	53,10345	1,2037E-08	2E-07	2,96E+08
9	42	1E-09	62,06897	1,9444E-08	3,78E-07	2,14E+08
10	54	1E-09	68,96552	2,5000E-08	5,4E-07	1,85E+08
13	130	1E-09	89,65517	6,0185E-08	1,69E-06	1E+08
17	0,3	0,000001	117,2414	1,3889E-07	5,1E-06	56666667
21	1,5	0,000001	144,8276	6,9444E-07	3,15E-05	14000000
28	11	0,000001	193,1034	5,0926E-06	0,000308	2545455
36	110	0,000001	248,2759	5,0926E-05	0,00396	327272,7
40	370	0,000001	275,8621	1,7130E-04	0,0148	108108,1
46	1100	0,000001	317,2414	5,0926E-04	0,0506	41818,18
50	1350	0,000001	344,8276	6,2500E-04	0,0675	37037,04
55	1580	0,000001	379,3103	7,3148E-04	0,0869	34810,13
60	2100	0,000001	413,7931	9,7222E-04	0,126	28571,43
65	2500	0,000001	448,2759	1,1574E-03	0,1625	26000
70	2850	0,000001	482,7586	1,3194E-03	0,1995	24561,4

επιφανεια δείγματος	$454 mm^2$	$4,54 cm^2$
πάχος δείγματος	2,175mm	0,2175cm

1% Al2O3 10% ρητίνη (Δείγμα 4)

V(V)	I		e(V/cm)	J(A/cm^2)	P(W)	R(Ω)
1	135	0,000001	4,597701	2,9736E-05	0,000135	7407,407
1,3	185	0,000001	5,977011	4,0749E-05	0,000241	7027,027
1,7	277	0,000001	7,816092	6,1013E-05	0,000471	6137,184
2,1	390	0,000001	9,655172	8,5903E-05	0,000819	5384,615
2,8	650	0,000001	12,87356	1,4317E-04	0,00182	4307,692
3,6	950	0,000001	16,55172	2,0925E-04	0,00342	3789,474
4,6	1360	0,000001	21,14943	2,9956E-04	0,006256	3382,353
5,7	1850	0,000001	26,2069	4,0749E-04	0,010545	3081,081
7,029	2400	0,000001	32,31724	5,2863E-04	0,01687	2928,75
7,709	2980	0,000001	35,44368	6,5639E-04	0,022973	2586,913
9,06	4900	0,000001	41,65517	1,0793E-03	0,044394	1848,98
10,039	8050	0,000001	46,15632	1,7731E-03	0,080814	1247,081
12,2	20000	0,000001	56,09195	4,4053E-03	0,244	610
14,961	40000	0,000001	68,78621	8,8106E-03	0,59844	374,025
17,5	68000	0,000001	80,45977	1,4978E-02	1,19	257,3529
20	102000	0,000001	91,95402	2,2467E-02	2,04	196,0784
22,99	201000	0,000001	105,7011	4,4273E-02	4,62099	114,3781
25	260000	0,000001	114,9425	5,7269E-02	6,5	96,15385
27	372000	0,000001	124,1379	8,1938E-02	10,044	72,58065

επιφανεια δείγματος	490,625mm^2	4,90625cm^2
πάχος δείγματος	1,77mm	0,177cm

ZnO undoped 15% ρητίνη (Δείγμα 5)

V(V)	I		e(V/cm)	J(A/cm^2)	P(W)	R(Ω)
1	0,13	1E-09	5,649718	2,64968E-11	1,3E-10	7,69E+09
1,3	0,15	1E-09	7,344633	3,05732E-11	1,95E-10	8,67E+09
1,7	0,175	1E-09	9,60452	3,56688E-11	2,98E-10	9,71E+09
2,1	0,21	1E-09	11,86441	4,28025E-11	4,41E-10	1E+10
2,8	1,1	1E-09	15,81921	2,24204E-10	3,08E-09	2,55E+09
3,6	10	1E-09	20,33898	2,03822E-09	3,6E-08	3,6E+08
4,6	18	1E-09	25,9887	3,66879E-09	8,28E-08	2,56E+08
6	31	1E-09	33,89831	6,31847E-09	1,86E-07	1,94E+08
7	43	1E-09	39,54802	8,76433E-09	3,01E-07	1,63E+08
8	55	1E-09	45,19774	1,12102E-08	4,4E-07	1,45E+08
9	77	1E-09	50,84746	1,56943E-08	6,93E-07	1,17E+08
10	93	1E-09	56,49718	1,89554E-08	9,3E-07	1,08E+08
11,5	120	1E-09	64,97175	2,44586E-08	1,38E-06	95833333
13	190	1E-09	73,44633	3,87261E-08	2,47E-06	68421053
15	875	1E-09	84,74576	1,78344E-07	1,31E-05	17142857
17	4	1,E-06	96,0452	8,15287E-07	0,000068	4250000
19	22	1,E-06	107,3446	4,48408E-06	0,000418	863636,4
21	55	1,E-06	118,6441	1,12102E-05	0,001155	381818,2
28	210	1,E-06	158,1921	4,28025E-05	0,00588	133333,3
36	440	1,E-06	203,3898	8,96815E-05	0,01584	81818,18
40	580	1,E-06	225,9887	0,000118217	0,0232	68965,52