

# Современные керамические материалы

Классификация, получение, применение, свойства

# Что такое керамика?

- **Керамика – неметаллический поликристаллический материал (обычно получаемый спеканием порошков)**
- «неметаллический» - оксиды, карбиды, нитриды и пр.
- «поликристаллический» - зерна микронного размера (иначе – область наноматериалов),
- «материал» - наличие связей (перешейков, границ) между зернами, определенные механические свойства (обычно - но не всегда – твердость, хрупкость, достаточно высокая плотность)
- «получаемый спеканием» - спекание – лишь один из способов (традиционных), возможно использование кристаллизации, ударного пресования...

# НЕ керамика

**НЕ керамика** – прессованные порошки металлов, стекло и аморфные материалы, аэрогели, ситаллы, стекловата, асбесты, монокристаллы, прессованные гранулярные пластмассы



аэрогели



Волокна асбеста



Монокристалл  
кремния

# Классификация по микроструктуре

- **Грубая (5-30% пор)**
  - строительные материалы, огнеупоры
- **Высокопористая (~30% пор)**
  - теплоизоляционные материалы,
- **Тонкая керамика (<5% пор)**
  - художественная (фарфор, фаянс), функциональная (пьезо-, сегнето-, магнитная, термоэлектрическая, сверхпроводящая, изоляционная, оптическая)
- **Свойства керамики определяются:**
  - физическими свойствами кристаллитов,
  - размером и формой (анизотропией и пр.) кристаллитов,
  - природой связи между кристаллитами,
  - присутствием пор, жидких фаз и пр.
- **Преимущество керамики:**
  - относительно простые и выгодные методы получения из порошков (спекание),
  - уникальные свойства керамики и керамических композитных материалов

# Силикатная керамика

- **Алюмосиликатная**

$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{пл}}(\text{SiO}_2) \sim 1715^\circ\text{C}$ , ( $T_{\text{пл}}(\text{Al}_2\text{O}_3) \sim 2060^\circ\text{C}$ , ( $T_{\text{пл}}(\text{SiO}_2 - 60\%\text{Al}_2\text{O}_3) \sim 1850^\circ\text{C}$  (муллит), эвтектики муллит –  $\text{SiO}_2$  при  $1595^\circ\text{C}$ , муллит- $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $1840^\circ\text{C}$ )

- кремнеземистая ( $>80\% \text{SiO}_2$ ), кварцевая (чистый  $\text{SiO}_2$ ), динасовая (добавки оксида кальция, оксидов железа),
- $x\text{SiO}_2 - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ , увеличенная прочность и термостойкость, **огнеупоры, художественная керамика**
- корундовая ( $>90\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ) – высокая плотность вплоть до  $15000^\circ\text{C}$ , предел прочности: сжатие – 4 ГПа, изгиб – 1 ГПа, прозрачный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.2%  $\text{MgO}$ ), **тигли, подложки, радиодетали, изоляция, огнеупоры**

- **Другие оксиды**

- кордиеритовая,  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ,
- цирконовая,  $\text{ZrSiO}_4$ ,
- сподуменовая,  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ ,
- $>80\% \text{MgO}$  (добавки  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – **огнеупоры, изоляторы, носители для катализаторов**



# Художественная керамика



# Магнитная и электротехническая керамика

- **Оксиды IV и V группы**

$\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  (YSZ, стабилизация оксидами иттрия или кальция), титанаты, цирконаты, ниобаты, танталаты Ba, Sr, Pb, K, Na, титанат-цирконат свинца (PZT) – высокая плотность, необходимые диэлектрическая проницаемость и тангенс потерь, **пьезоэлектроника и радиотехника, ионная проводимость и датчики кислорода ( $\text{ZrO}_2$ )**

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  - **электроизоляция**

- **Ферриты**

шпинели, ферриты Ni, Co, Mn, Ca, Mg, Zn, Li – **магнитопроводы, сердечники, устройства памяти**

- **Силициды**

$\text{MoSi}_2$ , сопротивление  $\sim 200 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ , устойчивость в окислительной атмосфере до  $1650^\circ\text{C}$  – **электронагреватели**

- **Высокотемпературные сверхпроводники**

перовскиты (и структуры срастания)  $\text{REEBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (2212, 2223) – **токовводы, ограничители предельно допустимого тока, сверхпроводящие ленты, соленоиды, магнитная левитация**

$\text{MgB}_2$

# Практическая значимость

МАТЕРИАЛ	УСТРОЙСТВО
<b>Материалы с электрическими функциями (полупроводники, диэлектрики, пьезо- и сегнетозлектрики, электролиты, сверхпроводники).</b>	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ; $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ ; $\text{BaTiO}_3$ , $\text{SrTiO}_3$ ;	Терморезисторы
Оксиды переходных металлов (Mn, Co, Ni, Fe, Cr)	Терморезисторы, термометры сопротивления
$\text{LaCrO}_3$ , SiC, BN, $\text{MoSi}_2$ , $\text{ZrO}_2$ ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )	Нагревательные элементы
$\text{ZnO}$ , CdS, CdSe	Варисторы
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , BeO, SiC, BN, $\text{Si}_3\text{N}_4$	Подложки интегральных схем, изоляторы.
$\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ ; $\text{BaTiO}_3$ , $\text{CaTiO}_3$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{SiO}_2$	Конденсаторы, линии задержки, фильтры, вибраторы, генераторы, зуммеры
$\text{BaTiO}_3$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Магнитострикционные пьезопреобразователи.
Вольфрамовые и ванадиевые бронзы, $\text{BaO-SrO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$	Электрохимические устройства радио и электротехнического назначения
$\text{LiTaO}_3$ , ZnSe	Тепловые и ИК-датчики
$\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ , $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ , AgI, Na-b $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ; $\text{LaCrO}_3$ , $\text{YCrO}_3$ , $\text{LaCoO}_3$ -SrO, $\text{BaCeO}_3$	Твердотельные химические источники тока, электролизеры, системы вентиляции, электроды для высокотемпературного электролиза
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$ - $\text{TiO}_2$ , SnO, $\text{TiO}_2$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{BaTiO}_3$ , AgI, $\text{Ag}_2\text{S}$ , $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ , Me-b $\text{Al}_2\text{O}_3$	Датчики состава газов, жидких металлов, системы регистрации утечки газов, средства технологической диагностики.
$\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , $\text{LiTi}_2\text{S}_4$ , $\text{Pb}_3\text{Mo}_6\text{S}_8$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{Ba(Pb,Bi)O}_3$ , $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Сверхпроводная передача энергии



# Формование и спекание

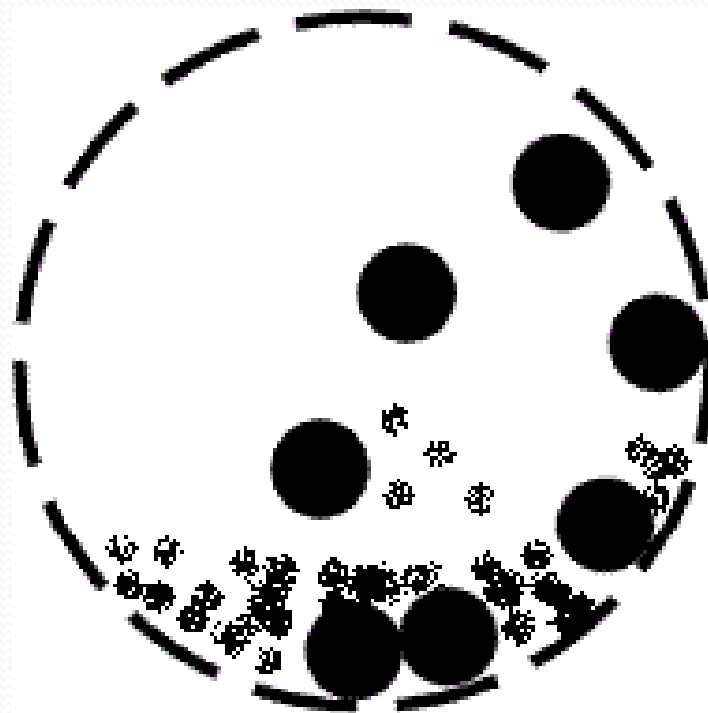
**Цель** – получение механически прочного изделия заданных геометрических размеров за счет предварительного механического компактирования (формования, прессования, шликерного литья) полидисперсного порошка и придания ему определенной формы, а также последующей (высокотемпературной) обработки сформированной заготовки путем спекания, реакционного спекания, микроволновой обработки, кристаллизации из расплава и пр.

# Основные стадии получения

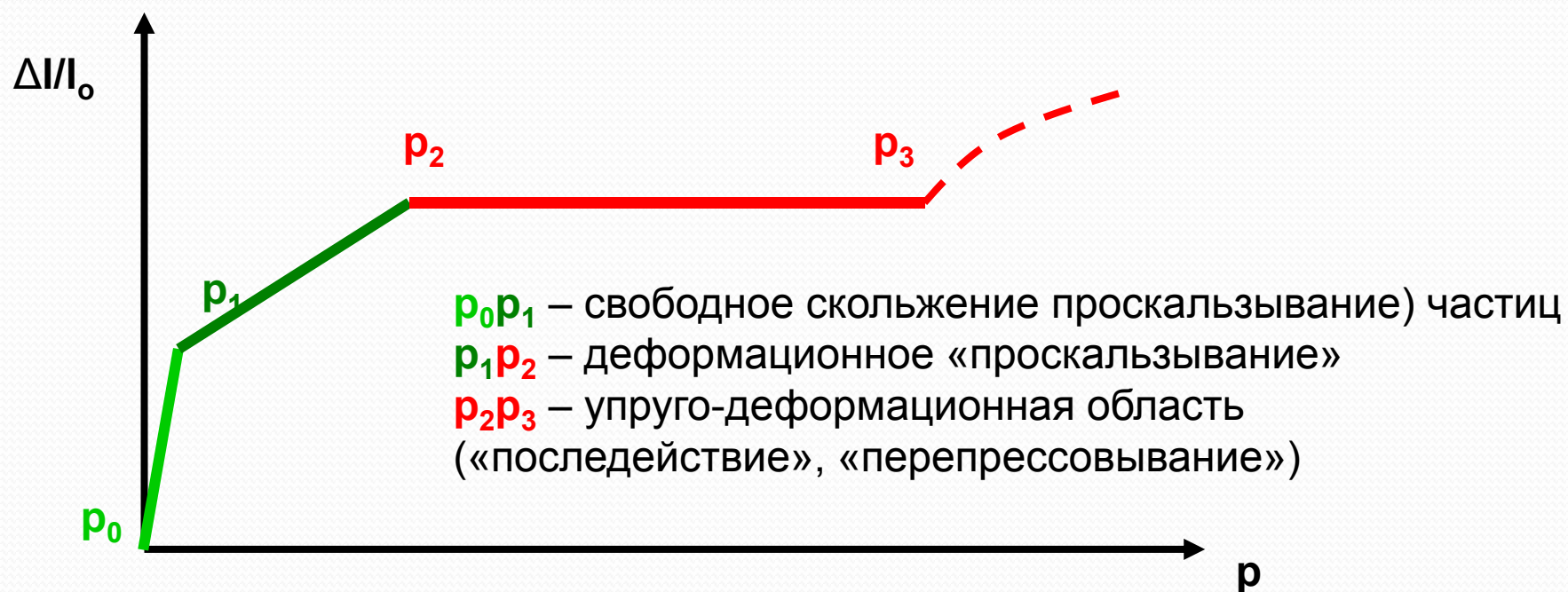
- **Подготовка порошков** - подвод механической энергии, создание ансамбля кристаллитов заданного гранулометрического состава.
- **Формование** – подвод механической энергии, придание формы, формирование пространственного ансамбля кристаллитов для спекания
- **Промежуточные стадии** – сушка, отжиг органических связующих и т.д.
- **Спекание** - подвод тепловой энергии, «фиксация» формы, образование перешейков между кристаллитами, рост кристаллитов, уменьшение пористости

# Подготовка порошков

- **Промышленность:**
  - Турбомельницы
  - Шаровые мельницы
  - Вибромельницы
  - Струйные мельницы
- **Лаборатории:**
  - Мельницы планетарного типа
  - Дезинтеграторы
  - Криодиспергирование



# Кривая формования



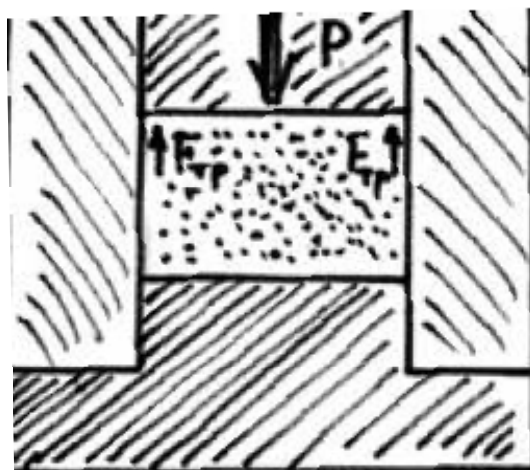
## Процессы:

- укладка частиц, смещение, скольжение частиц
- разрушение агрегатов частиц, «мостиков», «арок»
- деформация

Практическое определение  $p_2$  – по упругому последствию



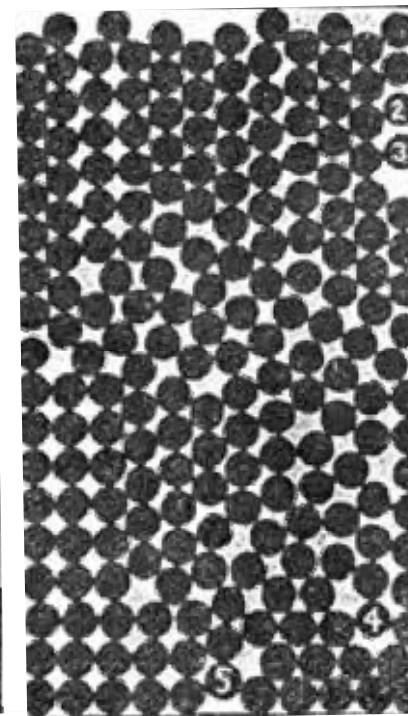
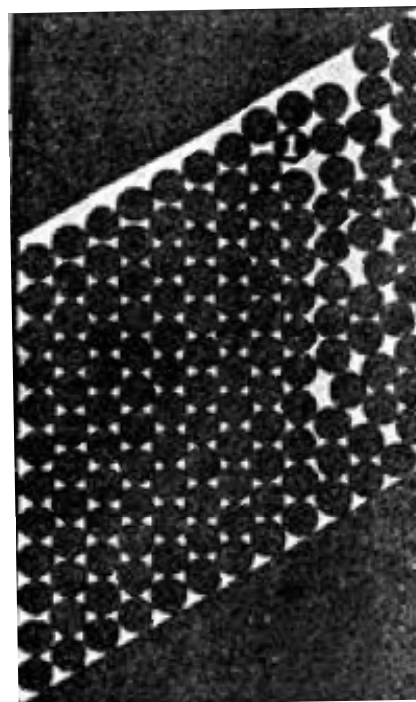
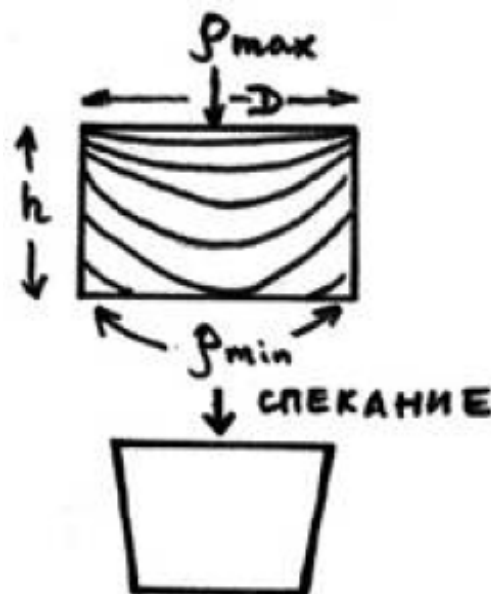
# Одноосное прессование



ПРАВИЛА:

$$1) \frac{h}{D} = \frac{1}{3}$$

$$2) \rho_{\text{отн}} \geq 60\%$$



Угол в  $60^\circ$  вызывает плотную упаковку. Прямой угол ведет к простой кубической упаковке

# Улучшение процесса формования

- **Химическое модифицирование поверхности порошков**
- **Изменение свойств поверхности частиц и реологических свойств прессуемой массы**
  - Смазки
  - Связки (клеи – ПАВ, ...)
  - Пластификаторы (парафин, ...)
  - Суммарное воздействие (шликерное литье для получения изделий сложной формы)
- **Механическое модифицирование порошков и агрегатной структуры**
  - Оптимальное время помола
  - Ультразвуковое диспергирование
  - Криодиспергирование
  - Двойное брикетирование
- **Изменение методов формования**
  - Двухосное формование
  - Всестороннее обжатие
  - «Теплое» формование
  - Вакуумное формование
  - Виброукладка
  - Горячее изостатическое прессование в газостатах

# Спекание

- **Спекание** – уплотнение поликристаллических веществ при термообработке (Исключение – уменьшение плотности при аномальном росте зерен при рекристаллизации, например - керамических и «литых» образцов  $\text{Bi}_{2212}$  ВТСП при «спекании» за счет роста длинных игольчатых кристаллов)
- Процессы, протекающие при спекании (повышение прочности и плотности):
  - Уменьшение объема пор, изменение формы пор, усадка,
  - Увеличение площади контакта между кристаллитами,
  - Рост зерен, изменение их формы и укладки.

# Спекание

- Основной вклад в движущую силу – уменьшение свободной энергии межфазных границ  $\sigma$  (кристалл-газ, жидкость-кристалл, кристалл-кристалл):

$$\sigma = \sigma_{\text{хим}} + \sigma_{\text{напр}} + \sigma_{\text{эл}} + \sigma_{\text{стр}} + \sigma_{\text{адс}}$$

- $\sigma_{\text{хим}}$  -разность химических потенциалов, реакционное спекание,
- $\sigma_{\text{напр}}$  -пространственные дефекты (дислокации и пр. в перешейке)
- $\sigma_{\text{эл}}$  -электронные составляющие (уровни Ферми)
- $\sigma_{\text{стр}}$  -форма, огранка, размер кристаллов



# Основные механизмы спекания

- **Жидкостное спекание:** плавни, минерализаторы, эвтектики, перитектики (стягивание частиц за счет высокого радиуса кривизны жидкостной прослойки – перешейка между частицами, быстрый диффузионный перенос компонентов через жидкость, рекристаллизация кристаллитов, изменение реологических свойств во время спекания – ползучесть и пр., часто – понижение температуры спекания)
- **Твердофазное спекание** (пластическая деформация частиц (обычно эффективен при приложении внешнего давления), испарение-конденсация – перемещение вещества с поверхности к вогнутой поверхности перешейка между кристаллитами и его «залечивание» – может протекать практически без усадки, диффузионный перенос вещества через перешеек – важно наличие пространственных и точечных дефектов)
- **Спекание под давлением** («горячее прессование»)
- **Реакционное спекание** (протекание химической реакции и образование новых фаз)

# Композиты

- **Принцип химического и физического соответствия** – отсутствие деградации свойств матрицы за счет загрязнения посторонними химическими элементами или при образовании дефектов, ухудшающих функциональные свойства (*взаимная химическая инертность, отсутствие фазовых переходов, соответствие коэффициентов термического расширения и пр.*)
- микрочастицы и глобулы в матрице,
- слоистые композиты,
- армирующие нити,
- трехмерная сетка и пр.