

7. КЕРАМИЧКИ МАТЕРИЈАЛИ

Керамички¹ материјали представљају широко заступљену класу материјала од посебног значаја. То су неорганска једињења металних и неметалних елемената, која се добијају из смеше минерала или металних оксида. Испитивање карактеристика и технологија добијања ових материјала је предмет истраживања и примене у различитим областима.

7.1. КЛАСИФИКАЦИЈА КЕРАМИЧКИХ МАТЕРИЈАЛА

Варирањем састава и технолошког поступка добијања може се добити чак преко 10000 различитих керамичких материјала. Према свом саставу керамички материјали могу бити:

- **монофазни** материјали од којих се најчешће користе алуминијум оксид и магнезијум оксид и
- **вишефазни**, односно сложени материјали где спадају кордиерит (магнезијум-алумосиликат), форстерит (магнезијум-силикат) итд.

На основу изгледа и примене керамички материјали се најчешће деле на:

- **грубу керамику** или традиционалну, која се користи у индустрији и грађевинарству (порозност (5-15)%) и
- **фину керамику** или керамику за специјалну примену која се користи у електротехници, медицини, за производе у свакодневnoj употреби, украсне предмете итд. (мала порозност, најчешће мања од 0.5%).

Основни материјал за припрему традиционалне керамике је глина, односно хидратисани алумино силикат састављен од: алуминијум оксида Al_2O_3 , силицијум диоксида SiO_2 и воде H_2O у различитом односу. После обликовања материјал се суши на високој температури, како би испарила вода и формирала се одговарајућа микроструктура ватросталних материјала укомпонованих у матрицу. Традиционална керамика се користи за добијање грађевинског материјала (цемент и бетон) и грнчарских производа.

¹Назив керамика потиче од речи *керамикос*, керамеус (грчки: *κεραμικός*) која је била општи назив за производе од глине и иловаче.

За разлику од традиционалних, фини керамички материјали, који су развијени у другој половини XX века, обухватају чисте оксиде, нитриде, карбиде и бориде који имају уједначену структуру. Захваљујући развоју нових техника за производњу добијени су веома чисти кристални керамички материјали, без аморфне фазе. Поред ових материјала у фине керамичке материјале сврставају се и стакло, стакласта керамика и кермети.

Уобичајена је и подела керамичких материјала на оксидну и неоксидну керамику.

7.1.1. Оксидна керамика

У оксидне керамичке материјале спадају алуминијум оксид Al_2O_3 , магнезијум оксид MgO , цирконијум диоксид ZrO_2 , цинк оксид ZnO , силицијум диоксид SiO_2 итд.

Алуминијум оксид Al_2O_3

Алуминијум оксид је неорганско хемијско једињење алуминијума које се јавља у две модификације: α - Al_2O_3 (корунд са кристалном тригоналном структуром) који је постојанија модификација и одликује се великом тврдоћом, која износи 9 степени на Мосовој скали и γ - Al_2O_3 (са кристалном кубичном структуром), који је у облику белог праха нерастворљив у води али растворљив у јаким киселинама.

Одликује се добрим механичким особинама: високом чврстоћом и тврдоћом, ниском жилавошћу и добром отпорношћу на абразију. Повећање жилавости могуће је остварити код Al_2O_3 композита код којих је диспергована фаза титанијум карбид TiC или цирконијум диоксид ZrO_2 , или вискери силицијум карбида SiC . Дobar је електрични изолатор и уз одговарајућу прераду постаје прозиран и може се користити у оптичкој индустрији.

Алуминијум оксид је главни састојак боксита, најважније руде алуминијума. Има ниску цену сировине и усвојену технологију обликовања што је довело до његове широке комерцијалне примене.

Магнезијум оксид MgO

Магнезијум оксид је бели прах са кубном кристалном структуром. Његова температура топљења износи око $2800\text{ }^\circ\text{C}$, а на вишој температури он сублимује. На температурама до $900\text{ }^\circ\text{C}$ лако се раствара у киселинама и веома брзо прелази у магнезијум хидроксид који је веома јака база. После пржења постаје неактиван. Магнезијум оксид се у природи јавља

као минерал периклаз. Добија се паљењем магнезијума или пржењем магнезита (магнезијум карбоната) или доломита.

Цирконијум диоксид ZrO_2

Цирконијум диоксид се појављује у три кристалне модификације као моноклинични (до температуре $1170\text{ }^\circ\text{C}$), тетрагонални (на температурама ($1170 - 2370$) $^\circ\text{C}$) и кубни (изнад $2370\text{ }^\circ\text{C}$). Постојање ових трансформација користи се за повећање жилавости. Готово увек садржи додатке MgO , CaO или Y_2O_3 који спречавају трансформације.

Температура топљења износи $2715\text{ }^\circ\text{C}$. Одликује се високом густином и топлотном растегљивошћу као код метала, тако да је погодан за спајање са њима. Има модул еластичности као код челика, ниску топлотну проводност, високу чврстоћу и жилавост, добру отпорност на хабање, што су типична својства важна за конструкцијску примену. Има ниску тврдоћу па се не примењује за резне алате као већина других керамика.

Цинк оксид ZnO

Цинк оксид је неорганско једињење присутно у Земљиној кори као минерал цинкит, али се већина комерцијално коришћеног цинк оксида производи вештачким поступцима. Минерал обично садржи одређену количину мангана и других елемената што му даје жуту или црвену боју. Обично је у облику белог праха, готово нерастворљивог у води, али се раствара у већини киселина.

Цинк оксид има кристалну структуру типа вурцита. Кристални цинк оксид је термохромна супстанца, чија се боја мења од беле до жуте када се загрева на ваздуху и враћа се у белу при хлађењу. Температура топљења износи $1975\text{ }^\circ\text{C}$. То је амфотеран оксид који споро реагује са масним киселинама у уљима при чему настају карбоксилати, као нпр. олеати и стеарати. Када се помеша са концентрованим воденим раствором цинк хлорида, цинк оксид ствара производе сличне цементу, који су по саставу цинк хидрокси хлориди.

Силицијум диоксид SiO_2

Силицијум диоксид је бела прашкаста материја која се јавља у три полиморфне модификације: кварц, тридимит и кристобалит. Свака од ове три модификације састоји се од још две (α и β). Силицијум диоксид је познат под именима кварц, кремен или песак и представља једну од основних компоненти за производњу стакла.

Силицијум диоксид не реагује са киселинама, осим са флуороводоничном HF. Топи се у алкалним хидроксидима, базама и прелази у растворљиве силикате. Температура топљења износи 1713 °C.

7.1.2. Неоксидна керамика

У неоксидну керамику спадају карбиди и нитриди силицијума Si и бора B са претежно јаком ковалентном везом. Основна својства неоксидне керамике су: висока тачка топљења, ниска густина, висока чврстоћа на високим температурама, висока топлотна проводност и ниска топлотна растегљивост.

Најширу примену имају силицијум карбид SiC и силицијум нитрид Si₃N₄. Захваљујући својој тврдоћи и високој тачки топљења (2730 °C) силицијум карбид је посебно подесан као абразив. Додатно, он показује добру топлотну проводност. Силицијум карбид поседује чврсту структуру оштрих ивица и посебно је погодан за обраду тешких и савитљивих материјала, али се такође може користити за камен, лак и пластику.

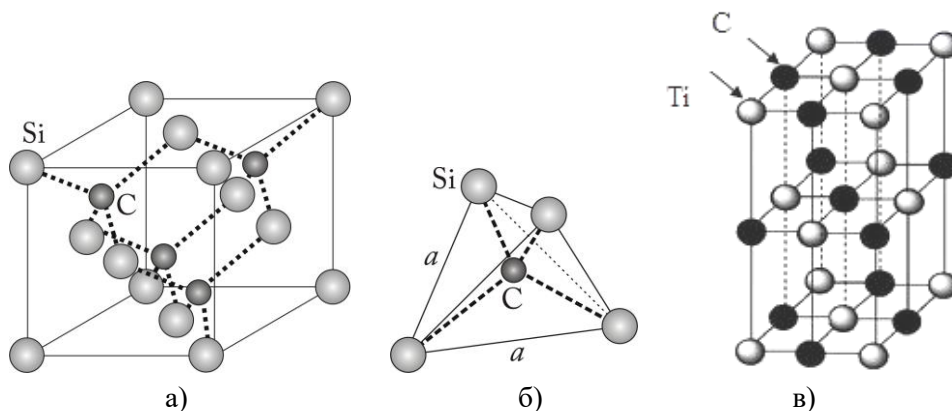
7.2. СТРУКТУРА КЕРАМИЧКИХ МАТЕРИЈАЛА

Структура керамичког материјала, од атомског до микроскопског нивоа, одређује његове особине. На атомском нивоу, врста хемијске везе одређује распоред атома у елементарној ћелији. Атомске везе у керамичким материјалима су најчешће јонске и ковалентне, али је заступљена и метална веза.

Код оксидне керамике, где спадају Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, углавном преовладава **јонска веза**, што значи да је кристална структура формирана од металних јона (катјона), који су отпустили валентни електрон и неметалних јона (анјона), који су везали електрон. Количине наелектрисања јона, као и релативни однос величине катјона и анјона утичу на структуру ових материјала.

Код неоксидне керамике: силицијум карбида SiC (кубна структура типа сфалерита приказана на слици 7.1.а), алуминијум нитрида AlN (хексагонална структура типа вурцита) и бор карбида B₄C преовладава **ковалентна веза**. На слици 7.1.б) приказана је карактеристична тетраедарска ковалентна веза атома угљеника са четири најближа атома силицијума, где растојање између атома C и Si износи $1.89 \cdot 10^{-10}$ m, а растојање *a*, између силицијумових атома, износи $3.08 \cdot 10^{-10}$ m.

Код титанијум нитрида TiN, титанијум карбида TiC и волфрам карбида WC преовладава **метална веза**. Структура титанијум карбида TiC (структура типа натријум хлорида) приказана је на слици 7.1.в). Структуру истог типа има и титанијум нитрид TiN.



Слика 7.1. а) Сфалеритна структура SiC, б) тетраедарска ковалентна веза код SiC, в) структура металних карбида типа метал-С.

Особине керамичких материјала могу се мењати додавањем одговарајућих примеса. Примесе могу да формирају чврст раствор супституцијски или интерстицијски. Када се формира супституцијски раствор неопходно је да величина јона примесе буде блиска величини јона који замењује. Осим тога, и електричне особине јонске примесе морају бити сличне особинама јона кристала који замењује. Код формирања интерстицијског раствора јонски радијус катјонске примесе мора бити мањи од пречника ањона.

Основни услов је да кристал у електричном погледу мора остати неутралан, односно катјонско наелектрисање мори бити у равнотежи са ањонским. На пример, у цинк оксиду ZnO, катјон Zn мора да има наелектрисање 2^+ да би могао да веже атом кисеоника O чије је наелектрисање 2^- .

Следећи услов се односи на стабилност кристалне структуре која се постиже када је катјон у контакту са свим ањонима који га окружују. Релативан однос пречника катјона r_k и ањона r_a , одређује минимум r_k / r_a при коме су конституенти у контакту. Метални катјон је мањи од ањона и тежи да буде окружен са што више њих. За сваки координациони број, односно број најближих ањона уз катјон, постоји критична вредност минимума r_k / r_a када је овакав начин контакта остварен.

Координационом броју два, који показује да је мали катјон повезан са два ањона, одговара релативан однос пречника мањи од 0.155.

Координационом броју 3 одговарају вредности релативног односа пречника у интервалу 0.155-0.255, док вредности релативног односа у интервалу 0.255-0.414 одговарају координационом броју 4, када је катјон повезан са четири анјона (катјон је у центру тетраедра на чијим рољевима се налазе анјони). Код керамичких материјала (силикатна керамика) најчешће се срећу координациони бројеви 4, 6 и 8, али су честе и структуре у којима је једнак број катјона и анјона.

Супституцијом атома једног материјала атомима друге врсте, омогућено је добијање керамичких материјала са различитим особинама. Познато је да кад се атоми хрома Cr уграде у структуру алуминијум оксида Al_2O_3 добија се рубин црвене боје, који се користи код ласера. Или ако се у кристал Al_2O_3 убаце атоми титанијума Ti добија се плави сафир чије се особине јако разликују од особина полазног материјала.

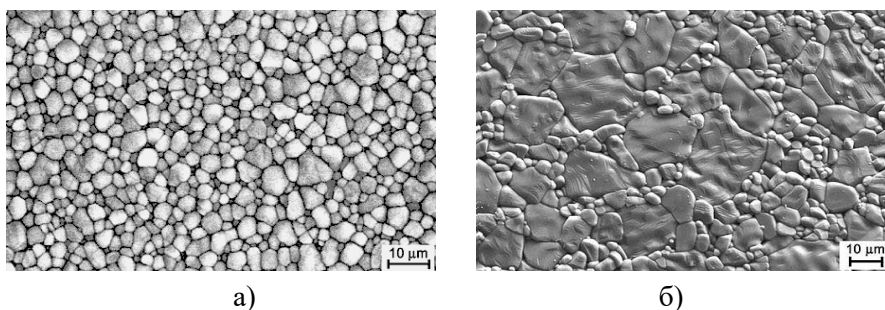
Осим примесних дефеката код керамичких материјала је могуће формирање ваканција и интерстиција, слично као код метала. Разлика је у томе што је керамика састављена од две групе јона, тако да је за сваку од њих могуће формирање тачкастих дефеката. Услов електричне неутралности важи и у овом случају, тако да за сваку катјонску ваканцију мора да постоји и катјонска интерстиција, тзв. Френкелов пар. Или, као други дефекат, за сваку катјонску ваканцију, може да се формира и анјонска ваканција-Шоткијев ефекат. Формирањем овог типа дефеката не мења се однос катјона и анјона, односно стехиометријски однос кристала остаје непромењен.

Многа керамичка једињења се појављују у више различитих полиморфних модификација. Познато је да цинк оксид кристалише у два различита облика: хексагонални-типа вурцита и кубни-типа сфалерита. На собној температури је најстабилнија структура вурцита и као таква је и најчешћа. У оба случаја цинк и кисеоник су у центру тетраедра. Структура типа натријум хлорида се појављује само при високом притиску од око 10 GPa.

Карактеристичне особине симетрије ових кристалних структура условљавају и њихове специфичне особине. Наиме, како кристалне структуре типа вурцита и сфалерита немају инверзиону симетрију, то доводи до појаве пиезоелектрицитета код хексагоналног и кубног ZnO, као и до појаве пироелектрицитета код хексагоналног ZnO.

У појединим случајевима, исте комбинације атома могу да формирају кристалну или аморфну структуру. Која ће структура бити формирана зависи од услова кристализације. Када се, на пример, стопљени SiO_2 хлади споро формира се кристална структура кристобалита, док се при брзом хлађењу образује аморфно силикатно стакло.

Када се ради о микроструктури керамичких материјала, она зависи од услова и процеса добијања материјала и знатно утиче на њихове особине. На слици 7.2.а) приказана је микроструктура цирконијум оксида, док је на слици 7.2.б) приказана микроструктура прашкастог алуминијум оксида (99.7%), добијеног синтеровањем на температури 1700 °С, која скоро да нема пора.



Слика 7.2. Микроструктура а) цирконијум оксида, б) микроструктура синтерованог прашкастог алуминијум оксида.

7.3. ОСОБИНЕ КЕРАМИЧКИХ МАТЕРИЈАЛА

Особине керамичких материјала дефинисане су њиховом структуром. Карактеристичне особине својствене скоро свим керамичким материјалима су висока температура топљења, ниска електрична и топлотна проводност, висока чврстоћа и отпорност на хабање, изузетна отпорност на високе температуре и корозију. Са друге стране, они су врло крти и подложни лому. Керамички материјали у погледу оптичких карактеристика могу бити провидни, полупровидни и непровидни, а поједини могу имати и магнетна својства.

7.3.1. Механичке особине керамичких материјала

Керамички материјали се одликују великом тврдоћом и чврстоћом на притисак. Карактерише их велика кртост, што значи да не подлежу пластичној деформацији, чиме је њихова примена знатно ограничена. На собној температури, кристална и некристална керамика се ломе деловањем напона пре него што дође до пластичне деформације.

Крти лом услед напона настаје формирањем и ширењем напрстина на пресеку материјала, у правцу нормалном на напон. Ширење напрстина је најчешће дуж равни клизања које имају велику густину паковања атома. Унутрашње нехомогености, као што су: поре, границе зрна и пукотине

настају при добијању и обликовању керамике. Присуство наведених дефеката појачава примењени напон и чврстоћа керамичких материјала опада експоненцијално са порастом порозности. Приликом сабијања услед дејства силе не долази до појачаног напрезања због присуства унутрашњих нехомогености, тако да керамички материјали имају већу чврстоћу на притисак.

Пластичне деформације код керамичких материјала објашњавају се миграцијом дислокација. Код кристалне керамике, кртост потиче највећим делом због ограниченог броја равни клизања. Када се ради о некристалним керамикама, до пластичних деформација долази услед вискозних промена, на сличан начин као код течности. Вискозност представља меру отпора на деформацију, чији смер није одређен правцем напона као у случају кретања дислокација.

Међу керамичким материјалима су материјали са највећим познатим вредностима тврдоће: дијамант C са тврдоћом 10 на Мосовој скали, бор нитрид BN и титанијум диборид TiB_2 са тврдоћом 9.5 до 10, силицијум карбид SiC, волфрам карбид WC, титанијум карбид TiC, корунд Al_2O_3 са тврдоћом од 9 до 9.5. Због велике тврдоће керамички материјали се у различитом облику (чистог праха или праха нанетог на брусни точак или папир) користе као абразивно средство. Изузетак је ZnO, који је релативно мек материјал са приближном тврдоћом 4,5 на Мосовој скали.

Тврди керамички материјали користе се за заштитне превлаке, танке слојеве који имају улогу да штите површину алата или делова конструкције од трошења. То су тзв. металуршке превлаке које се, осим великом тврдоћом, одликују и високом тачком топљења, хемијском отпорношћу и малим фактором трења.

7.3.2. Топлотне особине керамичких материјала

Керамички материјали се одликују добрим топлотним особинама: имају висок топлотни капацитет и топлотну проводност, низак коефицијент топлотног ширења и високу тачку топљења, не топе се и не распадају, хемијски не реагују, што је искоришћено за добијање ватросталне керамике. Понашање керамичких материјала на високим температурама је слично понашању метала, али се пуцање керамике одиграва на вишој температури па се компоненте за рад на високим температурама израђују од керамичких материјала.

Особине ватросталне керамике у највећој мери зависе од хемијског састава материјала: основних састојака и примеса. Са становишта примене посебно је значајна порозност материјала. У табели 7.1. дате су вредности температура топљења и порозности за најчешће коришћене ватросталне

керамичке материјале: глину, алумину и силику. Са порастом порозности знатно се смањују чврстоћа опеке, корозиона отпорност и оптерећење које могу да издрже.

Табела 7.1. Најчешће коришћени ватростални керамички материјали.

материјал	Al ₂ O ₃ (wt %)	SiO ₂ (wt %)	примесе	T _i (°C)	порозност (%)
глина	25-45	50-70	MgO, Fe ₂ O ₃ , TiO ₂	1587	10-25
алумина	50-90	10-45	MgO, Fe ₂ O ₃ , TiO ₂	-	18-25
силика	0.2	96.5	CaO	1600	25

Опеке ватросталних керамичких материјала имају велики примену. Најчешће се користе за облагање пећи за рафинацију метала, за производњу стакла и за термичку обраду метала.

7.3.3. Електричне особине керамичких материјала

Керамички материјали су углавном лоши проводници електрицитета и топлоте. То је условљено јонском и ковалентном везом, које су доминантне код керамичких материјала и одликују се одсуством слободних електрона који би могли учествовати у процесу провођења под дејством електричног поља.

Број електрона у материјалу који могу да учествују у процесу провођења, одређен је распоредом електронских стања (енергетских нивоа) и начином на који су та стања попуњена. У случају изолатора и полупроводника, електрони из валентне зоне могу да пређу у проводну зону уколико добију енергију већу од енергије која одговара ширини забрањене зоне.

Код диелектричних материјала, при температурама блиским апсолутној нули, ширина забрањене енергетске зоне је $E_g > 3.5\text{eV}$. Овако широка забрањена енергетска зона диелектричних материјала потпуно одваја попуњену валентну зону од празне проводне зоне. Код полупроводника је ширина забрањене енергетске зоне у интервалу $0 < E_g < 3.5\text{eV}$, док се код проводних материјала валентна и проводна зона преклапају, чак и на ниским температурама.

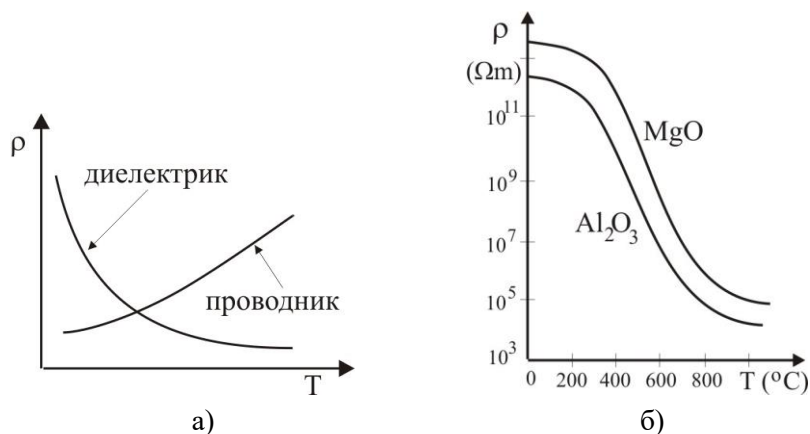
Керамички материјали спадају у изолаторе и одликују се великом ширином забрањене зоне $E_g > 2\text{eV}$. Електрична проводност σ_{tot} керамичких материјала је одређена збиром електронске σ_{el} и јонске

компоненте σ_j , које се под дејством електричног поља крећу у супротним смеровима:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{el} + \sigma_j \quad (7.1)$$

За разлику од метала којима нечистоће и примесе повећавају електрични отпор, односно смањују проводност, у керамичким материјалима присуство примеса и нечистоћа смањује ширину забрањене зоне, па се електрични отпор смањује, односно повећава се проводност.

Електричне особине керамичких материјала се, у односу на метале, разликују и при порасту температуре. Електрична проводност диелектрика расте, односно електрични отпор опада са порастом температуре, за разлику од метала код којих проводност опада, а расте електрични отпор (слика 7.3.а). Промена електричне отпорности магнезијум оксида и алуминијум оксида са порастом температуре приказана је на слици 7.3.б).



Слика 7.3. Промена специфичне електричне отпорности у зависности од температуре за: а) проводнике и диелектрике, б) Al_2O_3 и MgO .

Керамички материјали се због специфичних **диелектричних особина**, могућности формирања дипола у електричном пољу могу користити за израду кондензатора. Капацитет равнoг кондензатора у вакууму може се изразити и на следећи начин:

$$C = \varepsilon_0 S / d \quad (7.2)$$

где је ε_0 - диелектрична константа у вакууму, S - површина плоча кондензатора и d - растојање између њих.

Када се између кондензаторских плоча налази диелектрични материјал, капацитет кондензатора је одређен следећим изразом:

$$C = \varepsilon S / d \quad (7.3)$$

где је ε - диелектрична пропустљивост убаченог диелектрика, $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$, док ε_r представља релативну пропустљивост средине (већа од јединице), која одређује повећање капацитивности због убацивања диелектричног материјала између плоча кондензатора.

Керамички материјали могу имати и **полупроводничке особине**. Цинк оксид, познат и као полупроводник II-VI групе (цинк и кисеоник припадају другој и шестој групи периодног система елемената, респективно) одликује се добром транспарентношћу, високом покретљивошћу електрона, широком разликом између енергетских нивоа, јаком луминисценцијом на собној температури итд. Ове особине се користе у производњи транспарентних електрода у дисплејима са течним кристалима, за израду LED, транзистора са танким филмом, прозора за уштеду енергије итд.

Поједини керамички материјали имају изразити **пиезоелектрични ефекат**². Пиезоелектрични ефекат може се јавити само у кристалима који немају инверзиону симетрију, што је случај код кристалних структура типа вурцита и сфалерита какве су присутне код ZnO. ZnO има највећи пиезоелектрични ефекат међу тетраедарски везаним полупроводницима. Он је сличан галијум нитриду GaN. Ова особина га чини технолошки важним материјалом. Као код већине једињења елемената друге и шесте групе хемијских елемената и веза у ZnO је већином јонска, чиме се објашњава пиезоелектрицитет. Због поларизације Zn-O везе, цинк носи позитивно, а кисеоник негативно наелектрисање, што доводи до појаве пиезоелектрицитета код хексагоналног и кубног ZnO, као и до појаве **пироелектрицитета**³ код хексагоналног ZnO. Од свих пиезоелектричних кристала највише је проучен кристал кварца SiO₂.

Одређени број активних⁴ диелектрика, који су у основи кристали, могу се одговарајућим поступцима формирати као керамички материјали са знатно бољим апликативним особинама. Један од таквих примера је

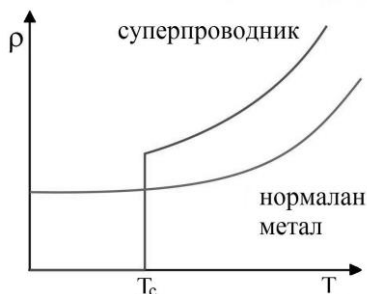
²Директан пиезоелектрични ефекат је појава да под дејством механичког напона или еластичне деформације долази до раздвајања наелектрисања, односно формирања дипола у материјалу. Осим директног уочен је и обрнути ефекат, појава механичког напона када се материјал нађе у електричном пољу.

³Пироелектрични ефекат је појава раздвајања наелектрисања на површинама неких кристала уколико се они изложе загревању или хлађењу.

⁴Активни, односно нелинерни диелектрици, за разлику од пасивних показују зависност диелектричне пропустљивости од јачине електричног поља.

рутил⁵ TiO_2 , који има диелектричну константу, за разлику од других материјала, са негативном вредношћу температурског коефицијента. То омогућава формирање таквих керамичких материјала, у чијој основи је смеша рутила и других компоненти, код којих у одређеним интервалима температуре, практично нема промене ϵ_r са променом температуре. Ови материјали користе се за израду кондензатора да би се обезбедила мала зависност промене капацитета од температуре. Најзначајније керамике за ову врсту примене су керамике на бази смеше рутила са оксидима MgO , BaO , ZrO_2 итд.

Још једна битна електрична особина, **суперпроводност**, уочена је на керамичком материјалу BaLaCuO . За разлику од чистих метала код којих електрични отпор континуално опада са снижавањем температуре, при хлађењу ове керамике отпор на температури од 30 К нагло пада на нулу и на тој вредности остаје и при даљем хлађењу (слика 7.4.). Температура на којој се запажа ефекат суперпроводности назива се критична температура T_c .



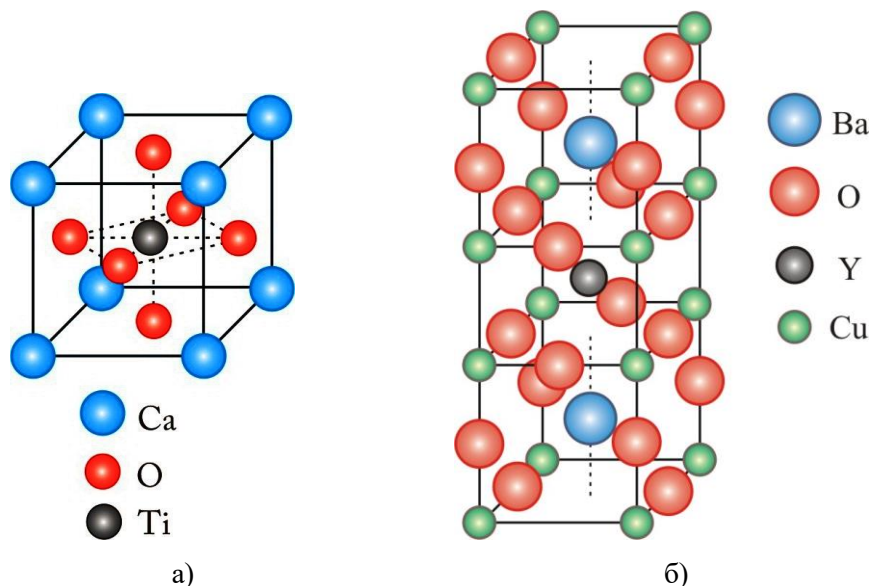
Слика 7.4. Промена специфичне електричне отпорности у зависности од температуре за проводнике и суперпроводнике.

Крајем осамдесетих година двадесетог века синтетизовано је више керамичких материјала са критичним температурама изнад температуре течног азота (77 К). У овакве материјале (тзв. високо-температурске суперпроводнике) спадају системи типа: La-Sr-Cu-O , Bi-Ba-Ca-Cu-O , Tl-Ba-Ca-Cu-O , $(X)\text{-Ba-Ca-Cu-O}$, где у последњем систему елемент означен са X може да буде La (лантан), Nb (ниобијум), Sn (калај), Eu (еуропијум), Gd (гадолинијум), Ho (холмијум) или Er (ербијум). За већину ових керамичких материјала је карактеристично да нагињу ка структури перовскита и да у њима егзистирају бакар-оксидне равни.

⁵Минерал рутил представља најчешћи облик титанијум диоксида TiO_2 у природи. Има висок индекс преламања и дисперзију светлости, због чега је синтетички рутил једно време коришћен као имитација дијаманта. Титанијум диоксид се јавља у три кристалне полиморфне модификације: тетрагонална (минерал рутил), ромбоедарска (минерал брукит) и друга тетрагонална (минерал анатас).

Перовскити су материјали који имају исти тип кристалне структуре као калцијум титанијум оксид CaTiO_3 или баријум титанијум оксид BaTiO_3 . Ова структура позната је под називом структура перовскита (слика 7.5.а) или $^{\text{XII}}\text{A}^{2+\text{VI}}\text{B}^{4+}\text{X}^{2-}_3$, где су атоми Са у теменима (означени плавом бојом), кисеоника О у центрима страница (црвеном) и атом Тi је мањи катјон метала у центру коцке (означен црном бојом)⁶. Приказана структура је кубна, а могуће су и орторомбична, тетрагонална или тригонална структура.

У микроелектроници се, на пример, користи суперпроводник $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, чија је структура приказана на слици 7.5.б), као материјал међувезе између елемената кола и полупроводника. Ово је једна од једноставнијих структура перовскита, где су плавом бојом означени атоми баријума Ва, црвеном бојом атоми кисеоника О, тамно сивом атом итријума Y и зеленом атоми бакар Cu. Могу се уочити карактеристичне бакар-оксидне равни.



Слика 7.5. а) Структура перовскита, б) структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Итријум баријум оксид бакар, скраћено YBCO, је група хемијских једињења, високотемпературских суперпроводника. Многа од ових једињења имају општу формулу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (познат као Y123), мада постоје и материјали са другачијим односом Y:Ba:Cu, као што су: $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Y124) или $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$ (Y247).

⁶Римски број XII у формули за једињења са структуром перовскита означава да је атом А (у овом случају атом Са) окружен са 12 атома кисеоника, док римски број VI означава да је атом В (атом Ti) окружен са 6 атома кисеоника.

7.4. ПРИМЕНА КЕРАМИЧКИХ МАТЕРИЈАЛА

Керамички материјали имају веома широку примену, од израде грађевинских опека, црепова, санитарних уређаја и ватросталних облога ложишта, преко алата за сечење метала, диелектрика кондензатора, сензора, магнетних меморија до примене код космичких летелица, које имају топлотну изолацију од порозних керамичких плочица које штите алуминијумске оплате од прекомерног загревања.

Алуминијум оксид се најчешће користи за израду делова резних алата, водилица и точкава у текстилној индустрији, точкића за вучење и вођење жица, делова пумпи за агресивне средине. Користи се за катализаторе у хемијској индустрији и имплантате у људском организму.

Магнезијум оксид се користи за прављење цемента, судова, у медицини као лек за тровање, а такође и у библиотекарству за заштиту књига.

Цирконијум диоксид има ниску тврдоћу па се не примењује за резне алате као већина других керамика. Ређе се користи за делове конструкција, машина и уређаја, а много више за танке слојеве на металним подлогама, за вентиле мотора, осовине, мерне алате и вентиле уређаја који раде у агресивној околини. Користи се за алате за извлачење жице, матрице су и до пет пута трајније од оних израђених од тврдих метала, а брзина извлачења се може удвостручити.

Цинк оксид има висок индекс преламања, високу топлотну проводност, антибактеријске и УВ-заштитне особине. Због тога се прах цинк оксида користи као адитив разним материјалима и производима, укључујући пластику, керамику, стакло, цемент, гуму, боје, лепкове, смеше за заптивање, храну, батерије, итд. Око 50% ZnO се употребљава у производњи гуме. Доста се користи у производњи бетона јер додаток ZnO побољшава време сазревања и отпорност бетона на утицај воде.

Неоксидна керамика има широку област примене у металургији, где се користи за израду лонаца за топљење алуминијумских и бакарних легура (RBSN⁷), у хемијској индустрији за делове пумпи који се користе у агресивним срединама (посебно SSiC и SiSiC), као и за израду алата за извлачење жица и цеви (HPSN). Од неоксидне керамике израђују се куглични и клизни лежајеви, делови вентила изложених ерозији (HPSN и

⁷RBSN-силицијум нитрид реакцијски спојен, HPSN-силицијум нитрид топлотно пресован, SSiC-силицијум карбид синтетисан без притиска, SiSiC-силицијум карбид са слободним Si.

SiSiC), делови филтера и измењивача топлоте (SiC), делови турбина и мотора, нпр. ротор турбопуњача од SSiC итд.

7.4.1. Технички керамички материјали

Технички керамички материјали се користе као: ватростални керамички материјали, конструкциони материјали, абразивни материјали, тврди метали за резне алате, алатна керамика и супертврди материјали.

Ватростални керамички материјали се одликују ниском топлотном проводношћу и добрим механичким особинама на високим температурама, тако да се користе као изолациони и ватростални материјали за ложишта котлова и пећи, а такође и у васионској техници.

Конструкциони материјали израђују се на бази алуминијум оксида, цирконијум диоксида и силицијум карбида. Одликују се високом чврстоћом и ниском жилавошћу. Постоји проблем њихове обраде и спајања са металом. Употребљавају се као делови мотора, радна кола специјалних компресора, васионска техника итд. (слика 7.6.а).

Керамички абразивни материјали су најчешће израђени од алуминијум оксида и силицијум карбида. Честице керамике се групишу помоћу везивних средстава: печена керамика, органске смоле, гуме итд. Честице имају веома оштру и тврду ивицу. Производи су у облику брусног папира, брусне траке и брусног камена који се користе код алата за брушење и полирање (слика 7.6.б).

Алатна керамика се израђује од алуминијум оксида синтеровањем. Други керамички материјали се додају у веома малим количинама. Одликују се високом тврдоћом, хемијском отпорношћу и отпорношћу на хабање. Израђују се у облику плочица као код тврдых метала (слика 7.6.в).



Слика 7.6. Примери примене керамичких материјала: а) клизни лежајеви и клипни прстенови (SiC), б) брусне траке, в) плочице за алате (Al_2O_3).

Тврди метали за резне алате се израђују од fino уситњених тврдых честица (праха) металних карбида. Одликују се високом температуром топлења. Као везивно средство најчешће се користи кобалт Co, а ретко

никал Ni и гвожђе Fe. Најчешће се користи волфрам карбид WC, а понекад се у мањим количинама додају карбиди титана, тантала и ниобијума. Обликују се синтеровањем.

Тврдоћа на повишеним температурама зависи од количине везивног материјала. У случају кобалта Co, што је мање кобалта то је тврдоћа већа, али што је више кобалта то је већа чврстоћа на савијање, а мања чврстоћа на притисак. Титанијум карбид са везивним никлом има мању чврстоћу, али има добру динамичку отпорност, отпорност на корозију и отпорност на удар. Поред употребе за алате користе се и за друге намене где се тражи добра отпорност на хабање.

Супертврди материјали су дијамант (природни и вештачки) и кубни бор нитрид који је најтврђи после дијаманта. Одликују се високом тврдоћом, високом отпорношћу на хабање и добрим особинама на високим температурама (до 1300 °C). Овим алатима може се заменити операција брушења.

7.4.2. Савремени керамички материјали

Савремени, оплемењени керамички материјали већ се увелико користе за развој нових производа и технологија. Они обухватају све полазне керамичке материјале, као и производе који су резултат највиших научних и технолошких производних нивоа и добијају се синтетизовањем материјала високе чистоће. Имају висок степен хомогености и строго контролисани састав и микроструктуру. Производе се углавном новим методама обликовања, синтеровања и обраде са унапред планираним особинама неопходним за одговарајуће примене, које најчешће не могу задовољити класична керамика, метали и њихове легуре, полимери и други материјали. Због специфичних механичких, топлотних, електричних, и оптичких особина, треба очекивати да ће њихова примена бити још значајнија.

Већ је речено да се међу керамикама налазе материјали са највећим познатим вредностима тврдоће: бор нитрид BN, силицијум карбид SiC, волфрам карбид WC, бор карбид B₄C, титанијум диборид TiB₂, алуминијум оксид Al₂O₃ и кварц SiO₂. Неки од ових материјала се користе за израду керамичких панцирних превлака за заштиту људи и технике од балистичких пројектила. Превлаке су велике чврстоће и при удару пројектила зрно пуца, а материјал испод превлаке остаје неоштећен.

Керамички материјали као електрични изолатори имају значајну примену у електронској индустрији. Највише се користи алуминијум оксид Al₂O₃, али је све веће интересовање за нове керамичке материјале који су

добри електрични изолатори, а уједно и добри проводници топлоте. Међу њима су бор нитрид BN, силицијум карбид SiC и алуминијум нитрид AlN, који су изузетно високе чистоће и релативно једноставне кристалне структуре.

Посебан интерес влада за кристалним керамичким материјалима који имају јако малу порозност, блиску нули. То су најчешће карбиди и нитриди који се припремају синтеровањем-пресовањем сувог праха на високој температури и притиску, као и баријум титанат BaTiO₃ који је значајан материјал у електротехници због велике диелектричне константе. Алумина високе чистоће се користи као подлога за танкослојне компоненте у савременој електроници.

Велику групу високотемпературских керамичких материјала чине **кермети**. То су композитни материјали код којих је метална матрица ојачана кристалитима керамичких материјала. Одликују се високом отпорношћу на термичке ударе и пузање, што пружа могућност њихове примене за израду лопатица турбина. Очекује се да ће кермети WC-Co, Al₂O₃-Cr и Al₂O₃-Cr-Mo наћи значајну примену као материјали са изузетно добрим механичким и оксидационо отпорним особинама.

Компоненте мотора са унутрашњим сагоревањем, блок мотора прошириће знатно примену нових керамичких материјала. За ову примену се анализирају особине силицијум нитрида Si₃N₄, силицијум карбида SiC, а посебно цирконијум диоксида ZrO₂.