

MATERIAŁY CERAMICZNE

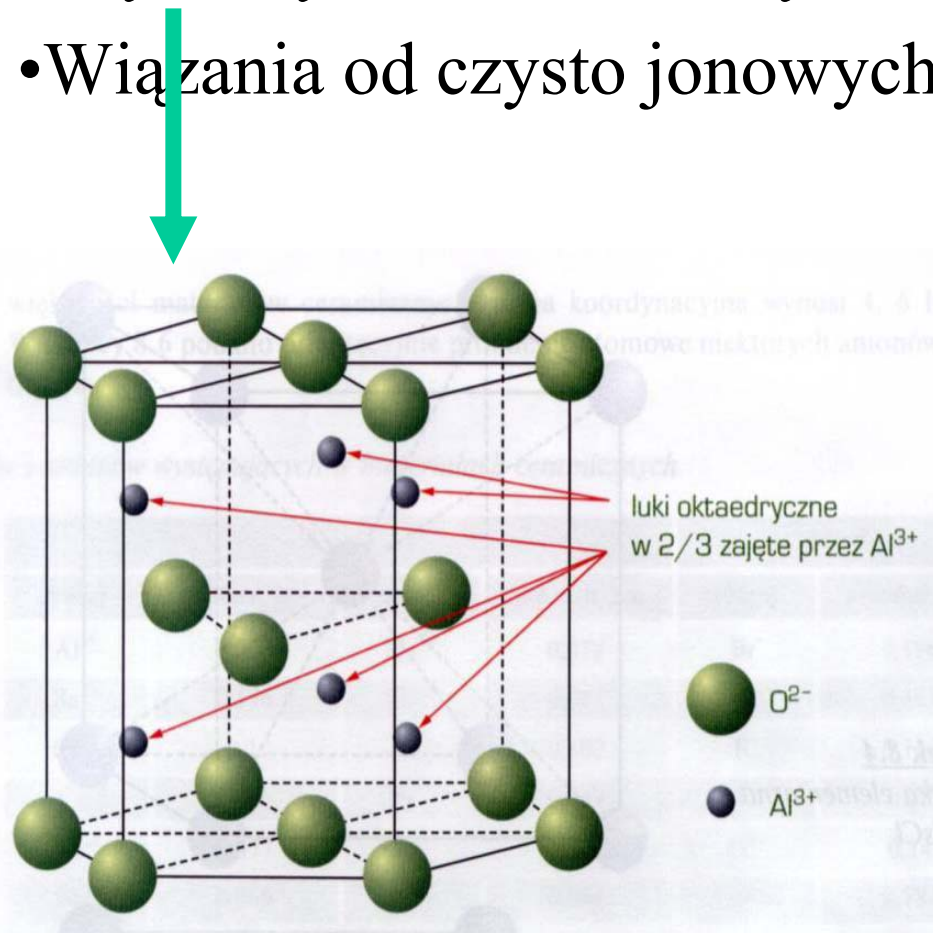
Materiały ceramiczne (ceramika) - to nieograniczone związki metali z tlenem, azotem, węglem, borem i innymi pierwiastkami, w których atomy połączone są wiązaniem jonowym i kowalencyjnym.

Pierwszym materiałem ceramicznym użytym przez człowieka był kamień, który mógł spełniać szereg funkcji z uwagi na takie właściwości jak duża twardość i wytrzymałość, łatwość formowania wyrobów, odporność na działanie temperatury i czynników chemicznych.

Obecnie, przemysł ceramiczny wytwarza wiele wyrobów o zróżnicowanych właściwościach i zastosowaniu, z uwagi na liczne możliwości chemicznych połączeń metali z niemetalami.

Struktura ceramik

- Sieć przestrzenna kryształów bardziej złożona niż metali
- Kryształy lub ciała niekryształiczne
- Wiązania od czysto jonowych do czysto kowalencyjnych



Komórka elementarna sieci Al_2O_3

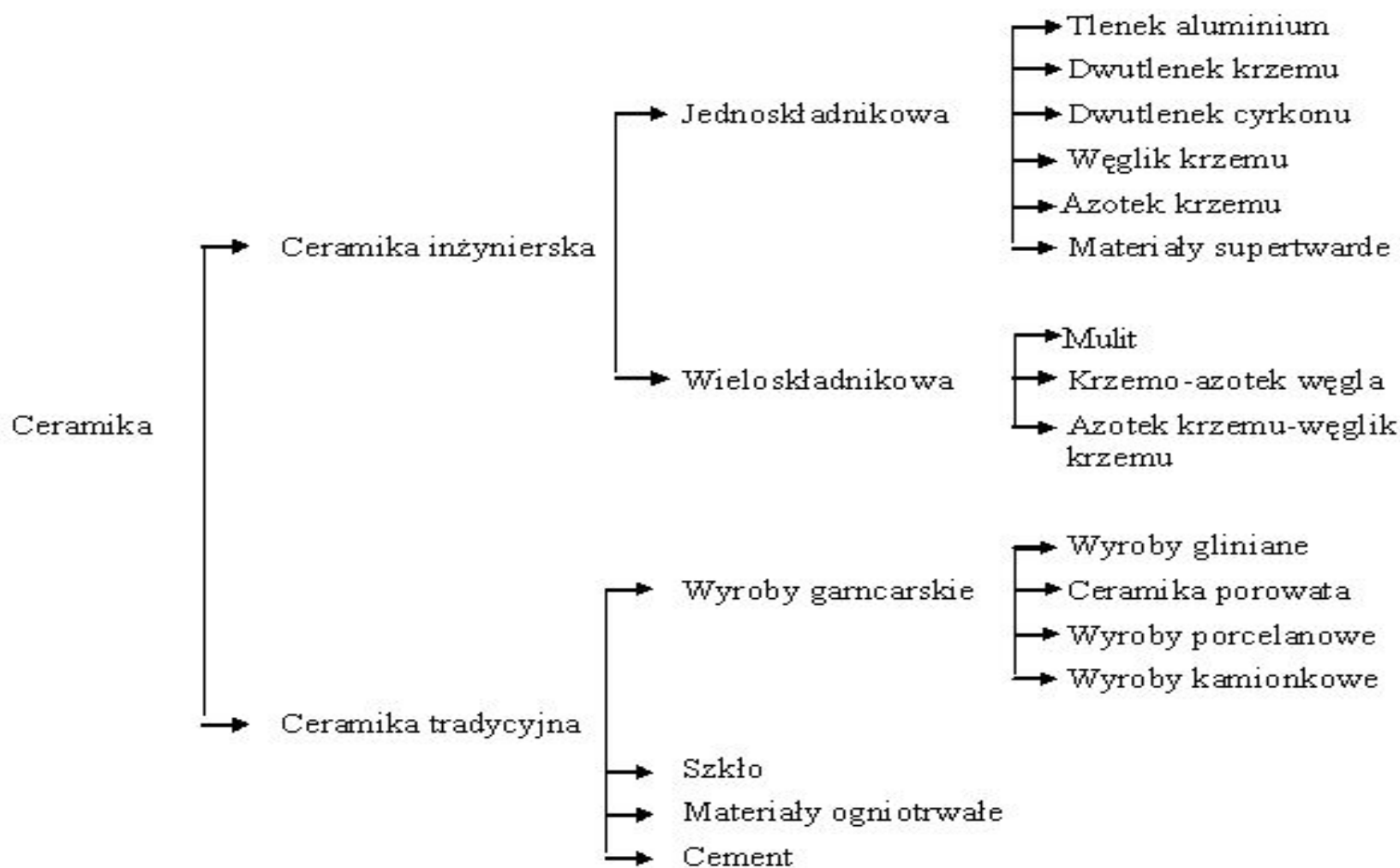


Schemat rozmieszczenia jonów w szkle sodowo-krzemianowym

Klasyczny proces produkcji wyrobów ceramicznych polega na dokładnym wymieszaniu odpowiednich surowców, formowaniu, wysuszeniu i wypaleniu (jednokrotnym lub wielokrotnym). Proces wypalania odbywa się w piecach, w temperaturze od około 1200°C (ceramika tradycyjna) do 2000 °C (ceramika inżynierska). W wysokich temperaturach zachodzi zjawisko spiekania, w wyniku którego otrzymuje się czerp o pożądanej gęstości, znacznie mniejszej od gęstości surowca, ze względu na usunięcie wody podczas obróbki termicznej. Niektóre wyroby ceramiczne po wypaleniu pokrywa się szkliwem.

Cechy charakterystyczne materiałów ceramicznych:

- wysoka temperatura topnienia
- niski ciężar właściwy
- wysoka twardość
- duża kruchość
- wysoka wytrzymałość na ściskanie
- niska wytrzymałość na rozciąganie
- niska rozszerzalność cieplna
- niska przewodność ciepła i elektryczności
- dobra żaroodporność i żarowytrzymałość
- dobra odporność na korozję



Klasyfikacja współczesnej ceramiki w zależności od przeznaczenia i składu

Ceramika tradycyjna - materiały uformowane z drobnych ziaren mineralnych i wypalone w wysokiej temperaturze ($\sim 1250 \div 1450^{\circ}\text{C}$), w której zachodzą nieodwracalne reakcje.

Surowce są pozyskiwane z natury i łatwo dostępne: glina łąkowa, kaolin, glina zwykła i garncarska, margiel ilasty, łupek ilasty, kwarc, mika itd. Formuje się je w stanie plastycznym (mokrym), a następnie suszy i spieka.

Ceramika inżynierska (specjalna) – materiały wytworzone w wyniku spiekania w wysokiej temperaturze ($\sim 1500 \div 2100^{\circ}\text{C}$) bardzo czystych, syntetycznych, drobnoziarnistych proszków (wielkość ziaren poniżej $1\mu\text{m}$), bez udziału fazy ciekłej, z takich związków jak: tlenki, węgliki, azotki, borki, fosforki i złożone związki na ich podstawie.

Charakterystyka wyrobów ceramiki tradycyjnej

Wyroby garncarskie, dachówki, cegły budowlane i żaroodporne są wykonywane z gliny (uwodnionego krzemianu glinu), która jest formowana w stanie plastycznym (na mokro), a następnie suszona i spiekana. Po spieczeniu składa się ona z **faz krystalicznych** (głównie krzemianów) spojonych **fazą szklaną**, której głównym składnikiem jest krzemionka. Faza szklana tworzy się i topi w czasie spiekania gliny, rozpluwając się wokół powierzchni faz krystalicznych, łącząc je ze sobą. Cechą charakterystyczną wyrobów garncarskich jest szorstka i matowa powierzchnia. Ceramika ta jest porowata i mocno nasiąka wodą. W celu ograniczenia nasiąkliwości wodą, wypalone elementy pokrywa się szkliwem i ponownie wypala. W wyniku tej obróbki struktura ceramiki pozostaje niezmienną, a zamknięte zostają jej pory powierzchniowe. W ten sposób wytwarza się wyroby kaflarskie, garncarskie i większość fajansów.

Porcelana – rodzaj białej, przeświecającej ceramiki wysokiej jakości, wynaleziony w Chinach w VII w. Porcelana jest wytwarzana z mieszanki glinki kaolinowej (skała zawierająca głównie kaolinit, minerał z gromady krzemianów), ze skaleniem (glinokrzemian metali alkalicznych) i kwarcem (krzemionka/ SiO_2) poprzez wypalanie uformowanych wyrobów w temperaturze od 920-980°C (wyroby nieszkliwione, tzw. biskwit) aż do 1280-1460°C (wyroby szkliwione). Charakteryzuje się niską nasiąkliwością, bardzo dobrymi właściwościami dielektrycznymi, dużą wytrzymałością na ściskanie, wysoką odpornością na działanie czynników chemicznych i nieprzepuszczalnością dla cieczy i gazów.

W technice używana jako materiał na nisko- i wysokonapięciowe izolatory i sprzęt laboratoryjny, oraz jako wyroby gospodarstwa domowego.

Rozróżnia się ceramikę **twardą** (o składzie: 40-60% kaolinu, 20-30% skalenia, 20-30% kwarcu) o wytrzymałości na ściskanie około 500 N/mm², stosowaną w technice i w gospodarstwie domowym i **miękką** (25-40% kaolinu, 25-40% skalenia, 30-45% kwarcu), stosowaną w gospodarstwie domowym.

Kamionka wyroby otrzymywane z glin z dodatkiem szamotu (przepalanej i zmielonej gliny ogniotrwałej*) lub piasku kwarcowego, wypalane w temperaturze od + 1230 do + 1300°C. Surowe wyroby przed wypalaniem pokrywa się solą kuchenną NaCl lub innymi sproszkowanymi minerałami. Dzięki temu w trakcie wypalania tworzy się na powierzchni wyrobu szklista polewa – glazura o różnych barwach. Wyroby kamionkowe są nieprzeźroczyste. Charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną, odpornością na działanie kwasów, i minimalną nasiąkliwością wodną. Kamionka używana jest więc do produkcji aparatury kwasoodpornej, płytek posadzkowych, kształtek i płytek ściennych stosowanych w pomieszczeniach sanitarnych, zakładach przemysłu spożywczego itp.; rur i kształtek kanalizacyjnych. Z kamionki wykonuje się także naczynia.

* Gliny ogniotrwałe, inaczej ility kaolinitowe, powstają w wyniku rozmycia wychodni skaolinizowanych skał i wtórnego osadzenia się kaolinitu, co powoduje oddzielenie się ziaren kwarcu i znaczne zwiększenie ogniotrwałości surowca.

Szkło – według normy ASTM-162 (1983), szkło zdefiniowane jest jako nieorganiczny materiał, który został schłodzony do stanu stałego bez krystalizacji.

Szkło nie posiada uporządkowania dalekiego zasięgu. Sposób rozmieszczenia podstawowych elementów sieci przestrzennej szkła przypomina rozmieszczenie molekuł w cieczy.

Molekuły te nie posiadają możliwości przemieszczania się, albo możliwość ta jest ekstremalnie mała z powodu bardzo dużej lepkości. Z punktu widzenia termodynamiki, szkło jest materiałem nietrwałym – stan energetyczny sieci amorficznej jest wyższy od jej krystalicznego odpowiednika. Z tego względu, każde szkło wykazuje dążność do krystalizacji, jednak nie dochodzi do niej nawet po bardzo długim czasie, z powodu lepkości, takiej samej jak w krystalicznych ciałach stałych.

Szkła posiadają w swojej budowie uporządkowanie bliskiego zasięgu – jest to jedna z przyczyn dużego wzrostu lepkości stopu w miarę zmniejszania się temperatury. Zjawisko to w efekcie prowadzi do tego, że materiał zastyga „zamrażając” w sobie strukturę cieczy. Innymi słowy opory wewnętrzne są tak duże, że uniemożliwiają krystalizację. Żeby do niej doszło stop musi przebywać w warunkach, w których z termodynamicznego punktu widzenia krystalizacja jest możliwa i dodatkowo kiedy lepkość stopu jest na tyle mała, aby ruchy molekuł były możliwe. Zdolność do krystalizacji (wzrostu kryształów) maleje tutaj wraz ze spadkiem temperatury. W przypadku metali, aby uzyskać stan szklisty konieczne jest bardzo szybkie chłodzenie (mowa tu o „szybkościach” studzenia rzędu ok. 10^6C/s), które uniemożliwi utworzenie krystalicznej struktury.

Surowcem do produkcji tradycyjnego szkła jest piasek kwarcowy oraz dodatki, topniki: węglan sodu (Na_2CO_3) i węglan wapnia (CaCO_3), tlenki boru i ołowiu (B_2O_3 , PbO) oraz pigmenty, którymi są zazwyczaj tlenki metali przejściowych (kadm, mangan i inne). Surowce są mieszane, topione w temperaturze 1200–1300 °C, po czym formowane w wyroby przed pełnym skrzepnięciem. Po dodaniu do masy szklanej odpowiednich tlenków metali można otrzymać szkło barwne.

Zalety szkła:

- odporność na czynniki atmosferyczne,
- odporność na działanie kwasów (z wyjątkiem fluorowodorowego) i zasad,
- odporność na działanie wysokich temperatur,
- przezroczystość,
- niepalność,
- łatwość kształtowania w stanie plastycznym,
- nieprzenikalność dla cieczy i gazów,
- mała przewodność cieplna i elektryczna.

Wady szkła:

- kruchość,
- wrażliwość na naprężenia cieplne.

Przykłady zastosowań szkła

- Budowlane: płaskie walcowane i ciągnięte, zespolone, hartowane, barwne nieprzejryste, piankowe - zwykle sodowo-wapniowo-potasowo-krzemianowe.
- Jenajskie (boro-krzemianowe): wynalezione w Jenie, cechujące się stosunkowo niską temperaturą topnienia (ok. 400 °C), łatwością formowania i wysoką odpornością na nagłe zmiany temperatury. Jest ono stosowane w sprzęcie laboratoryjnym i kuchennym.
- Ołowiowe (kryształowe): przepuszczalne dla ultrafioletu, o bardzo wysokim współczynniku załamania światła. Jest bezbarwne lub o odcieniu żółtym lub fioletowym. Używane do produkcji wyrobów dekoracyjnych, soczewek optycznych, przezroczystych osłon przed promieniowaniem X (o grubości równoważnej zwykle 2 lub 5 mm Pb) i promieniowaniem γ .
- Szkło optyczne: stosowane na potrzeby optyki. Ważne cechy takiego szkła to m.in. niski współczynnik załamania światła i niska gęstość.
- Szkło sodowe: CaO , SiO_2 , Na_2O , stosowane w życiu codziennym, wykonane są z niego np. opakowania szklane, szyby, szklanki .

Ceramika inżynierska – podział ze względu na surowce:

1. Ceramika tlenkowa

- Tlenek aluminium Al_2O_3 (duża twardość, odporność na korozję – także w wysokich temperaturach, izolator)
- Dwutlenek cyrkonu ZrO_2 (wysoka wytrzymałość, niska przewodność cieplna; bariera cieplna na elementach turbin gazowych)
- Tytanian baru BaTiO_3 (wysoka stała dielektryczna; używany w kondensatorach)
- Tlenek berylu BeO (wysoka przewodność cieplna)
- Ferryty – otrzymywane z naturalnego węglanu magnezu (właściwości ferromagnetyczne)

2. Ceramika beztlenkowa: SiC, SiN, BN

- Bardzo wysoka twardość (BN największa 4700 HV)
- Wysoka wytrzymałość i odporność na korozję, także w wysokich temperaturach
- Niski współczynnik tarcia, wysoka odporność na ścieranie
- Wysoka przewodność cieplna (SiC)
- Mała przewodność cieplna (BN)

Wyroby ceramiki inżynierskiej wytwarza się techniką metalurgii proszków z drobnoziarnistych (wielkość ziaren poniżej $1\mu\text{m}$) proszków ceramicznych.

Etapy procesu:

- Wytworzenie proszku
- Przygotowanie proszku (mielenie, czyszczenie, suszenie, mieszanie różnych proszków, itp.)
- Formowanie proszku na zimno (np. prasowanie)
- Spiekanie poniżej temperatury topnienia $\sim 1500\div 2100^\circ\text{C}$
- Obróbka końcowa, np. obróbka cieplna, skrawanie

Ceramika inżynierska – przykłady zastosowań

Obszar	Typowe wyroby	Materiały
elektronika energetyka	kondensatory, izolatory, nadprzewodniki, rdzenie cewek, magnesy, osłony	tytaniany, Al_2O_3 , ferryty, BeO, węgliki, azotki
budowa silników	tłoki, tuleje cylindrowe, komory wstępnego spalania, zespoły popychaczy zaworów, wirniki i łożyska turbosprężarek	Ceramika tlenkowa, węgliki, azotki
obróbka materiałów	noże tokarskie, narzędzia cierne, pasty polerskie, elementy mielące	węgliki, azotki
inżynieria chemiczna	Czujniki, naczynia, filtry, złoża katalizatorów	Porcelana, ceramika tlenkowa, węgliki, azotki
optyka medycyna	materiały do laserów, fotoelementy, szkła optyczne, implanty	ceramika tlenkowa, szkła

Cermetale

Cermetale są spiekami wysokotopliwych i twardych węglików, tlenków i borków z metalami. Łączą one cechy metali (dobre wł. mech. w temperaturze otoczenia, odporność na udary cieplne) z cechami ceramiki (niewielka zmiana właściwości mechanicznych pod wpływem temperatury, żarowytrzymałość, odporność na korozję).

Przykłady zastosowania cermetali:

- spieki metalowo-diaamentowe, w których ziarna diamentu znajdują się w osnowie stopów metali na bazie Fe, Cu, Mo, W lub węglików WC, TiC. Okładziny metalowo-diaamentowe ściernic lub narzędzi stalowych umożliwiają obróbkę najtwardszych materiałów - węglików spiekanych, ściernic korundowych. Okładziny są też stosowane na korony narzędzi wiertniczych w górnictwie i pracach geologicznych.
- spieki proszków Cu i Fe, z dodatkami Sn, Pb, grafitu oraz SiO_2 i Al_2O_3 – materiały cierne, stosowane są na nakładki hamulców i tarcz sprzęgieł ciernych.
- spieki z proszku metalu i Al_2O_3 oraz węglików i borków – materiały żarowytrzymałe, stosowane są na elementy silników odrzutowych.