

MATERIJALI I

Keramike

KERAMIKE

- **keramikos** (grč.= pečen materijal) – željena svojstva keramika dobivaju se pečenjem na visokoj temperaturi
- keramike su nemetalni anorganski materijali sastavljeni iz kemijskih elemenata metala i nemetala
- uvijek su sastavljene iz više od jednog kemijskog elementa (Al_2O_3 , SiC , SiO_2)
- kemijske veze u keramikama su djelomično ili potpuno ionske, a mogu biti i kombinirane ionske i kovalentne veze
- keramike su općenito tvrde i krhke
- općenito su električni i toplinski izolatori
- mogu biti providne, poluprovodne ili neprovodne
- tradicionalne keramike – temelje se na glini (porculan, grnčarija, cigle), stakla
- nove keramike (tehničke, napredne keramike) – za elektroniku, kompjutore i avionsku industriju

TIPIČNE KARAKTERISTIKE KERAMIKA

- Keramike su općenito tvrde i krhke
- Općenito su električni i toplinski izolatori
- Mogu biti providne, poluprovidne ili neprovidne
- Otporne na trošenje
- Kemijski postojane
- Nemagnetične
- Neotporne su na termički šok

Navedena svojstva ne mogu se pripisati svim keramikama !!!

Keramike koje su iznimke

- ZrO_2 očvrsnuti Al_2O_3 (rezní alati)
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (supravodič)
- $(\text{Ba},\text{Sr})_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (magnet)

Navedene keramike su tehničke keramike i za njihovo ponašanje potrebno je povezati njihovu strukturu s njihovim svojstvima.

1974. godine je trgovina keramčkim materijalima u SAD-u procijenjena na 20 milijuna \$. Danas se procjenjuje na više od 50 milijardi \$.

KLASIFIKACIJA KERAMIKA

```
graph TD; A[KLASIFIKACIJA KERAMIKA] --> B[TRADICIONALNE KERAMIKE]; A --> C[TEHNIČKE, NAPREDNE KERAMIKE];
```

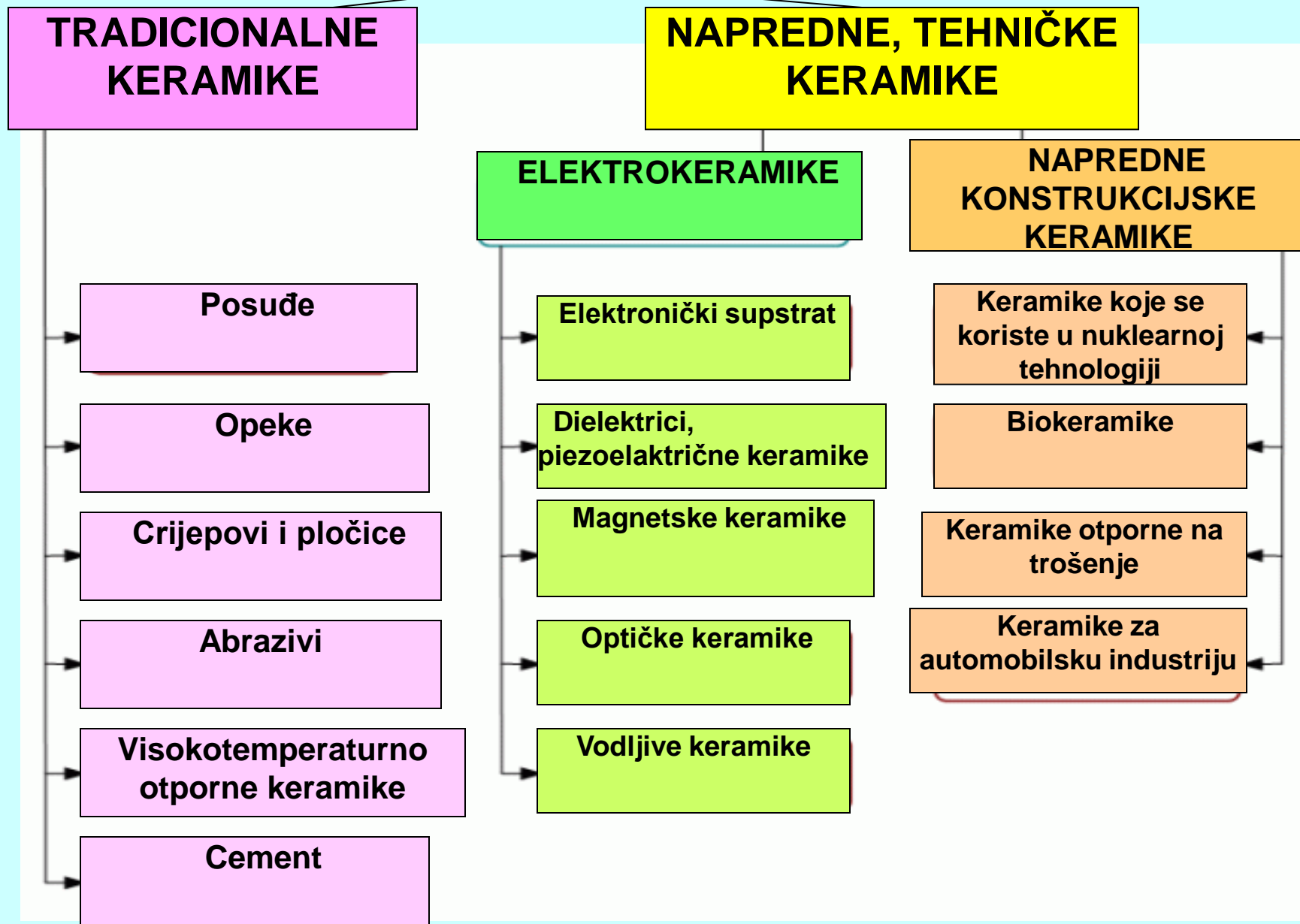
TRADICIONALNE KERAMIKE

- temelje se na glini
- silikatne keramike
- za konstrukcije i ostalu primjenu

TEHNIČKE, NAPREDNE KERAMIKE

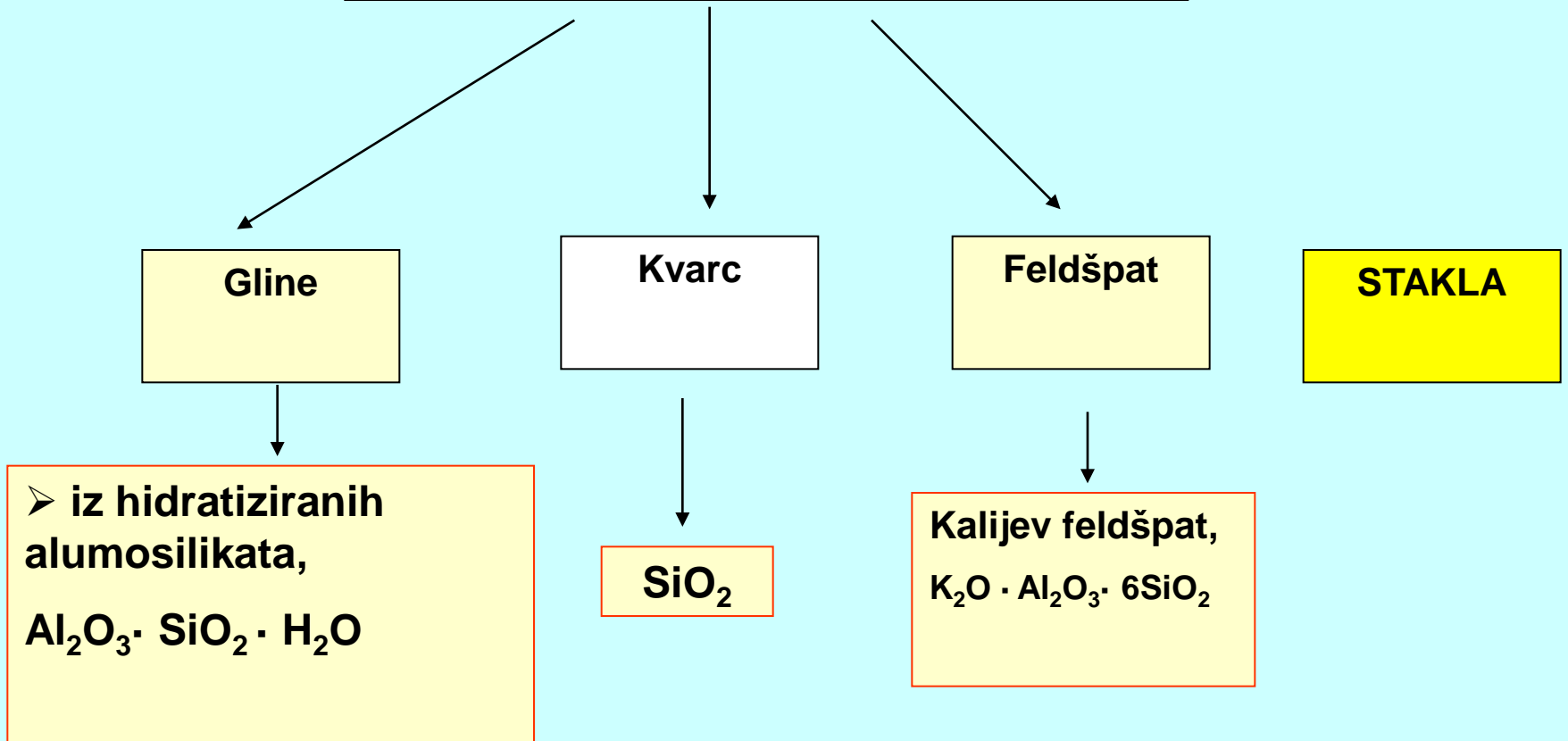
- optičke (providne) – optoelektronika
- elektroničke (piezoelektrične, senzori, supravodljive)
- termomehaničke (dijelovi motora)
- otporne na trošenje (rezní alati)
- otporne na vrlo visoke temperature

KERAMIČKI MATERIJALI



Slika 1. Klasifikacija keramika s obzirom na upotrebu

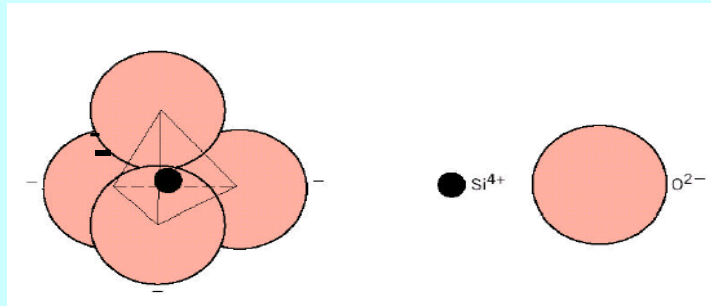
TRADICIONALNE KERAMIKE



Slika 3. Podjela tradicionalnih keramika

Silikatna keramika

- sastavljena je uglavnom iz silicija i kisika, dva najzastupljenija kemijska elementa u Zemljinoj kori
- osnovni gradbeni blok je SiO_4^{4-} tetraedar
- Si-O veza je 50% kovalentna 50% ionska; uvijek SiO_4 blok ima naboj – 4
- postoje različite silikatne strukture – različiti načini slaganja SiO_4^{4-} tetraedara

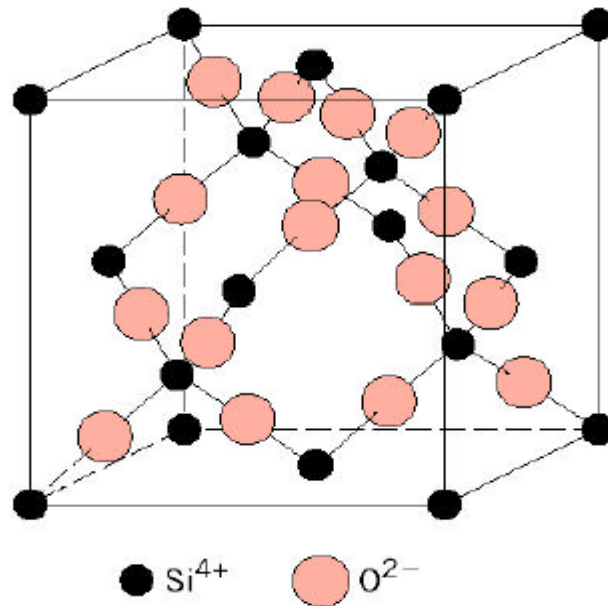


Slika 5. Shema strukture SiO_4^{4-} tetraedra

- veliki broj prirodnih minerala su silikati: gline, feldšpati, mice (tinjci) i talk
- silikatni materijali– staklo, cement, opeka, električni izolacijski materijali
- iz SiO_2 (talište $1713\text{ }^\circ\text{C}$) - opeke za oblaganje talioničkih peći

Silicijev dioksid, SiO_2

➤ silicijev dioksid može biti kristalne građe (kvarc) ili amorfne u staklima



Slika 6. 3D mreža iz SiO_4 tetraedara u kristobalitu koji ima visoku temperaturu tališta od $1710\text{ }^\circ\text{C}$

Silikatna keramika





Ugljikova keramika

- **ugljik u kristalnoj strukturi grafita i dijamanta spada u keramičke materijale**
- **dijamant – po strukturi kristala sličan keramici, ima čistu kovalentnu vezu, najtvrdi materijal, ima nisku električnu vodljivost, ima visoku toplinsku vodljivost (različito od keramika); temperatura taljenja dijamanta: 2400°C**
- **grafit - slojasta struktura; jake kovalentne veze između atoma ugljika u sloju , a slabe van der Waalove veze između slojeva**
- **služi za podmazivanje i za olovke**
- **dobar je vodič elektriciteta**
- **kemijski je postojan i na visokim temperaturama**
- **upotreba: peći, elektrode za zavarivanje**

Oblikovanje tradicionalne keramike u gotove proizvode proizvoda

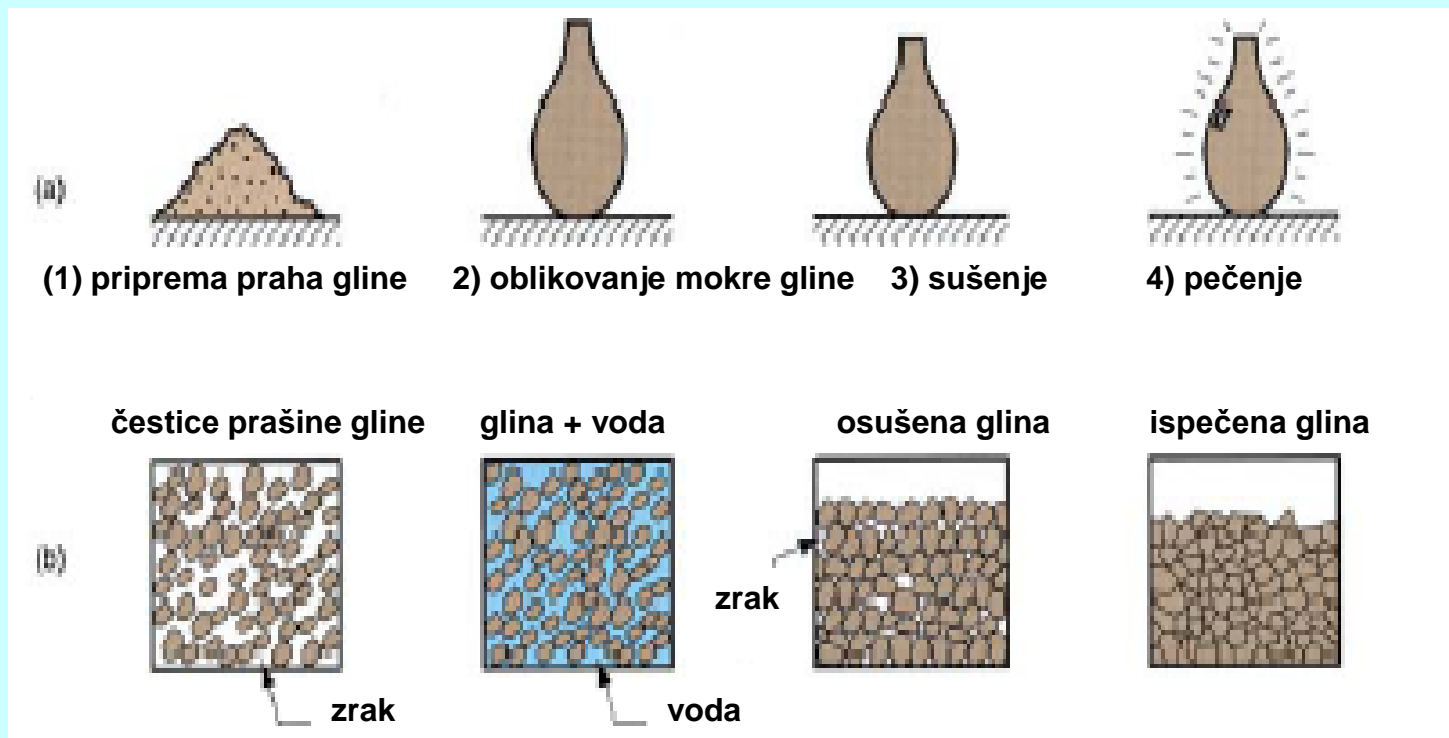


a)



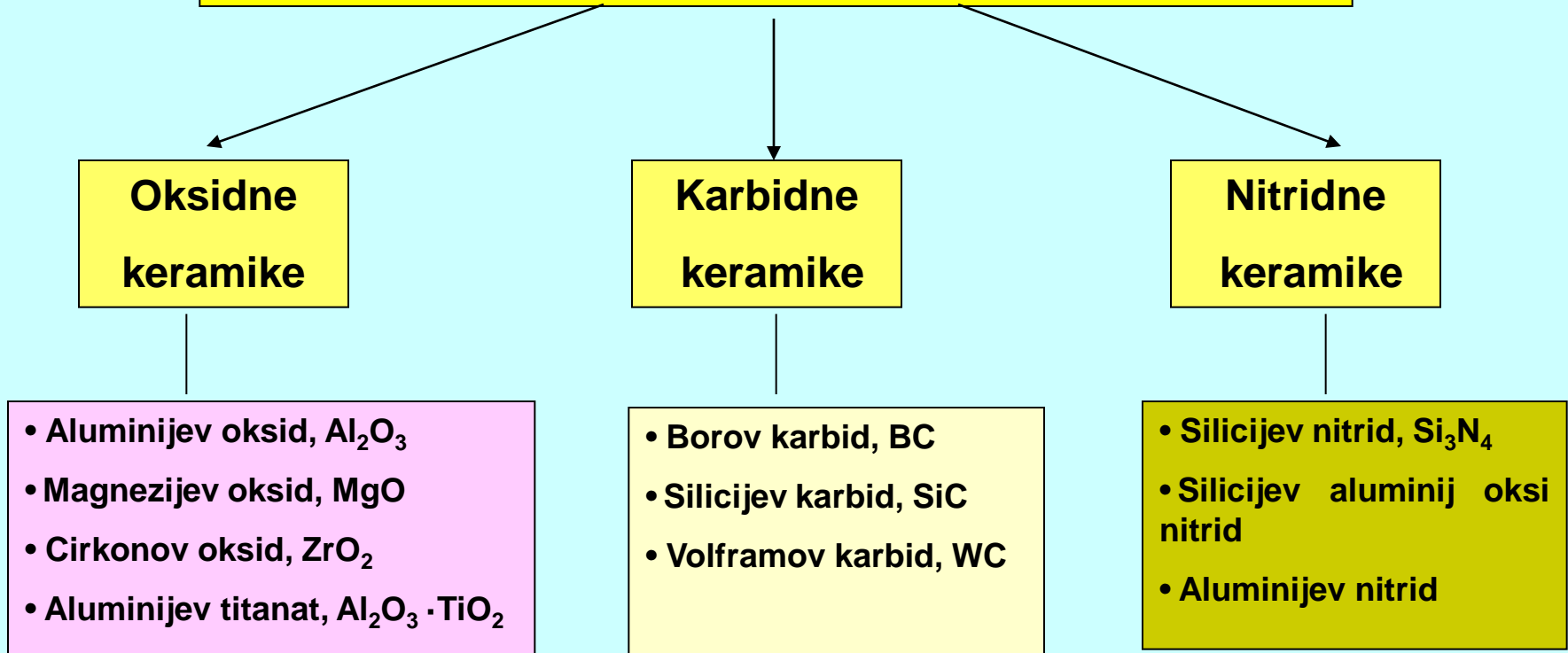
b)

Slika 8. a) Ručno oblikovanje mokre gline, b) Stavljanje osušenih glinenih proizvoda u peć na pečenje radi dobivanja gotovog keramičkog proizvoda



Slika 9. Nastajanje proizvoda iz tradicionalne keramike, a) postupci, b) struktura

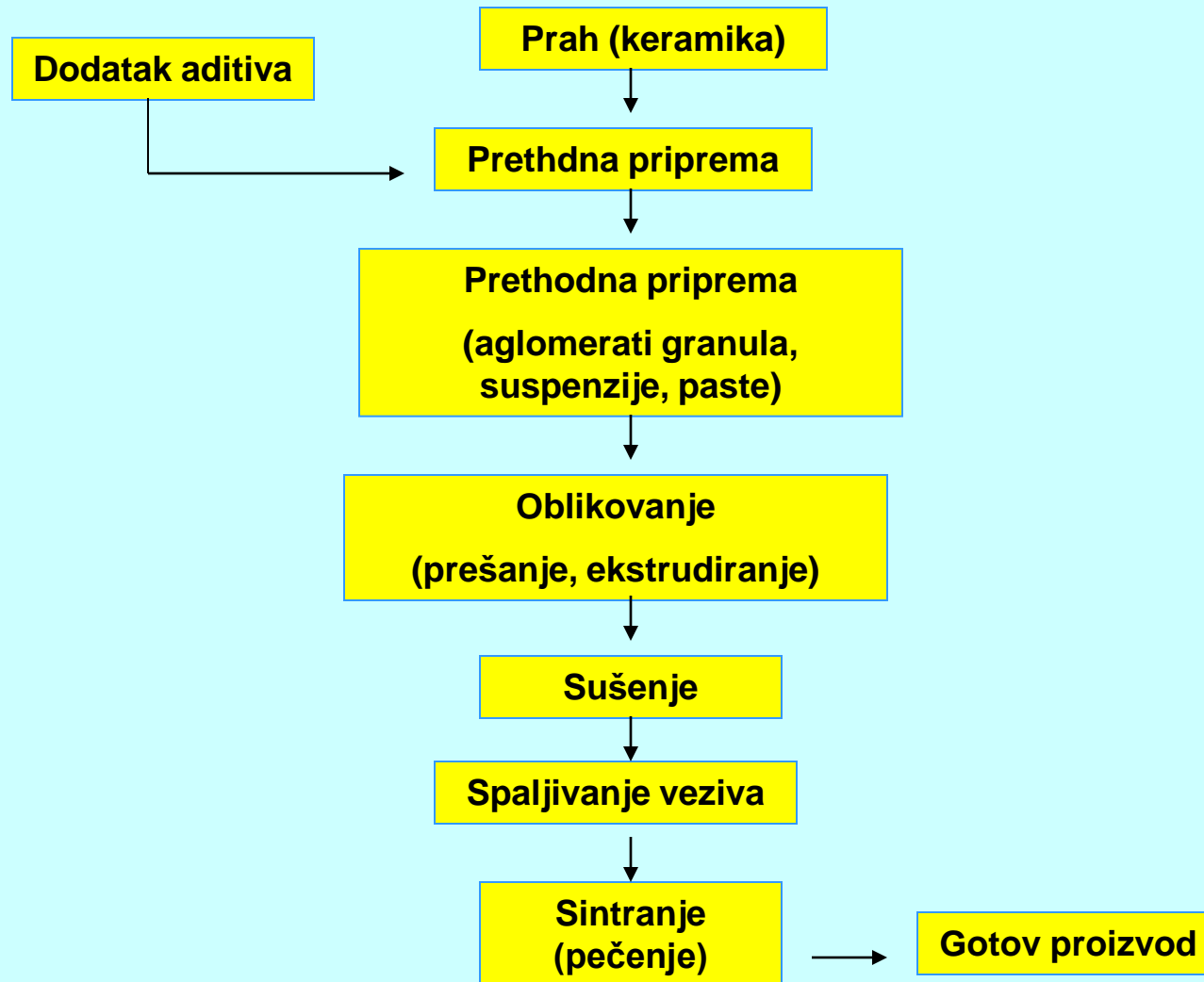
TEHNIČKE, NAPREDNE KERAMIKE



Slika 11. Podjela tehničkih, naprednih keramika

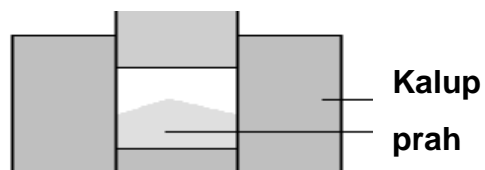
Razlika između tradicionalnih i tehničkih keramika je u tome što su tradicionalne keramike smjese kemijskih spojeva (prirodni materijali –npr. gline) i modificirani su različitim dodacima dok su tehničke keramike uglavnom čisti kemijski spojevi (oksidi, karbidi, nitridi) ili njihove kombinacije. Zbog njihove čistoće zadržavaju svoja specifična svojstva.

Proces dobivanja proizvoda iz tehničke keramike (iz praha)

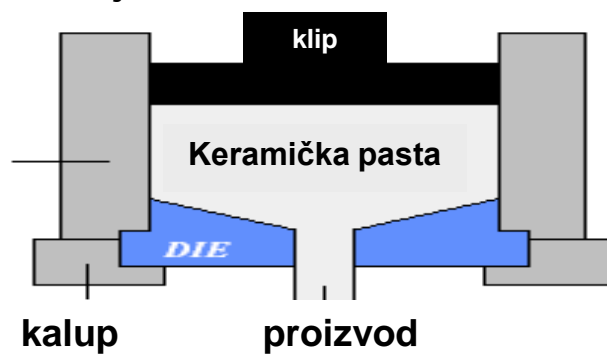


Slika 12. Proces dobivanja gotovog proizvoda iz tehničke keramike (proces se vodi bez dodavanja vode – dakle iz praha)

Proces oblikovanja tehničke keramike

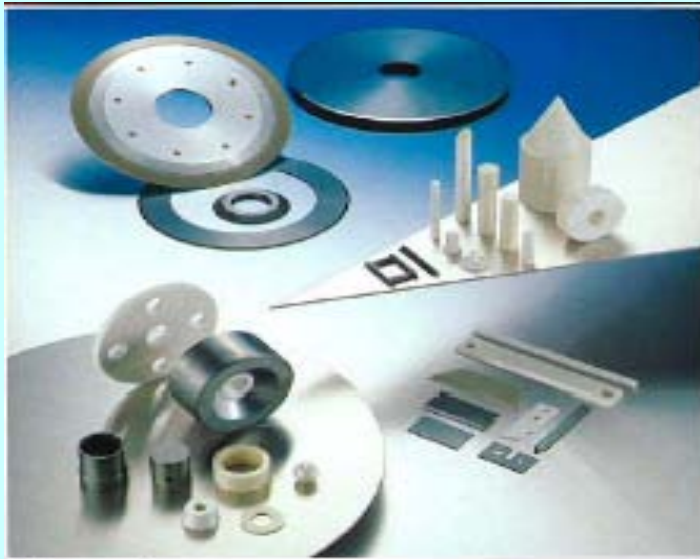


ekstrudiranje



Slika 13. Neki od načina oblikovanja tehničke keramike iz praha

NEKI PROIZVODI IZ TEHNIČKE KERAMIKE



Cirkonijev oksid, ZrO₂

Dobra svojstva:

- visokotemperaturni materijal
- tvrdoća i otpornost na trošenje
- korozijska otpornost
- toplinska stabilnost
- ionska vodljivost
- udarna žilavost

Upotreba:

- brtve
- medicinske proteze
- senzori kisika
- rezni alati
- abraziv, itd.



Aluminijev oksid, Al₂O₃

Dobra svojstva:

- čvrstoća i krutost
- tvrdoća i otpornost na trošenje
- korozijska otpornost
- toplinska stabilnost
- izvrstan izolator

Upotreba:

- brtve
- medicinske proteze
- elektronski supstrat
- balistički oklop
- električni izolator
- abraziv, itd.

Keramički, SiC ventili za pumpe



Silicijev karbid, SiC

Dobra svojstva:

- mala gustoća
- visoka čvrstoća
- tvrdoća i otpornost na trošenje
- otpornost na termo šok
- kemijska otpornost
- mala toplinska ekspanzija i visoka toplinska vodljivost

Upotreba:

- statorske i rotorske lopatice turbina
- brtve, ležajevi, pumpe



pumpa



dijelovi pumpe iz
SiC keramike



Silicijev nitrid, Si_3N_4

Dobra svojstva:

- visoka čvrstoća na visokim temperaturama
- otpornost na termo šok
- kemijska otpornost

Upotreba:

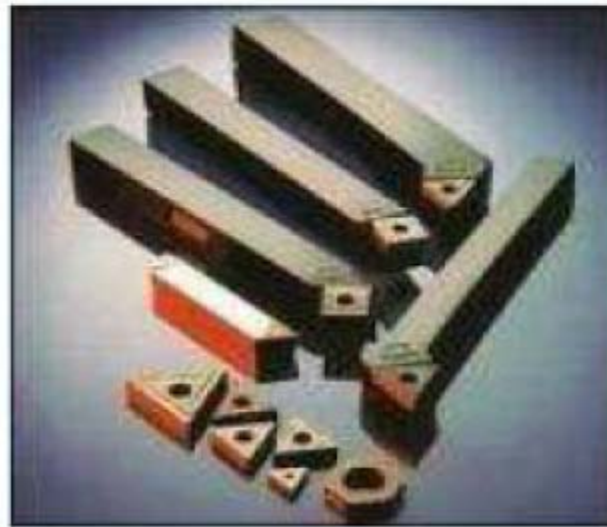
- brtve, ležajevi
- rezni alati
- ventili
- turbinske lopatice



Različiti proizvodi iz tehničke keramike



Grinding wheel

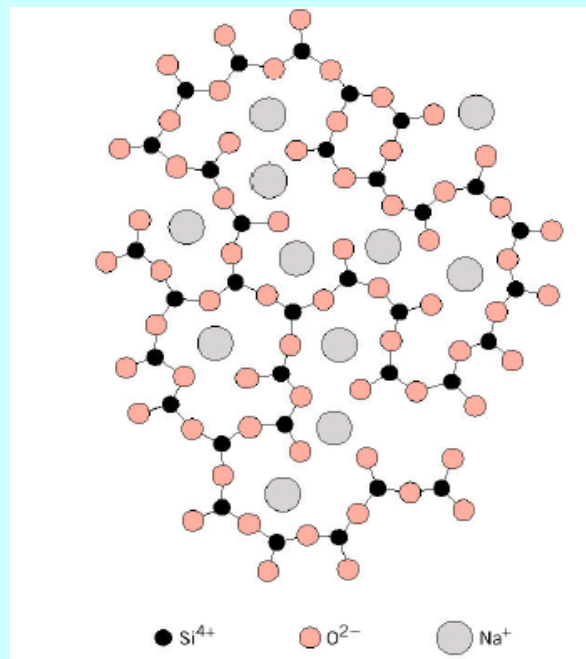


Cemented carbides

STAKLA

Prozorsko staklo

➤ obično prozorsko staklo dobiva se dodavanjem CaO i Na₂O čiji su kationi uklopljeni unutar SiO₄ mreže. Kationi razbijaju tetraedarsku mrežu pa je temperatura taljenja stakla niža nego čistog amornog SiO₂ (lakše je dobiti gotove proizvode – npr. boce)



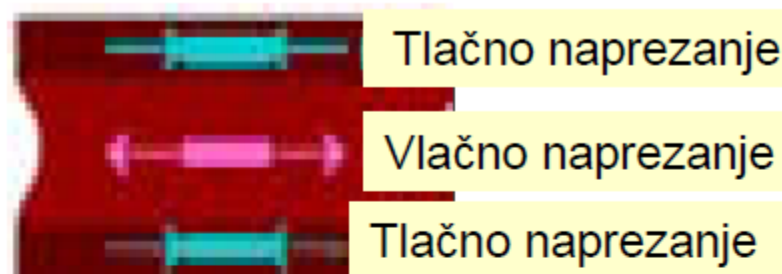
Slika 7. Amorfna struktura stakla



Zbog krhkosti stakla stakleni proizvodi prolaze postupak toplinske obrade

Toplinska obrada stakla

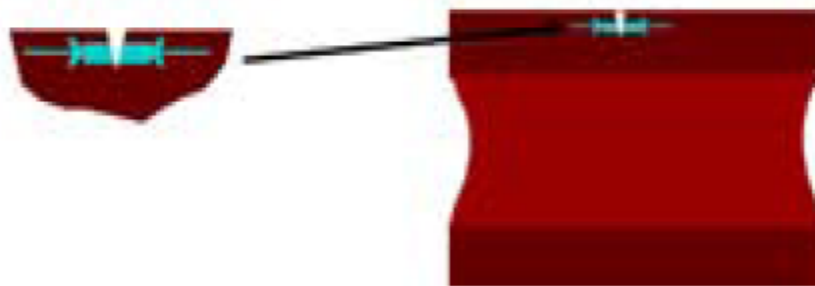
- **Žarenje** – uklanja unutarnje napetosti zaostale hlađenjem stakla
- **Kaljenje**
 - uvodi u dio površine stakla tlačna naprezanja
 - suzbija rast pukotina iz površinskih ogrebotina



Prije hlađenja

Početno hlađenje

Na sobnoj temperaturi



Rezultat: zaustavljen je rast površinske pukotine

Pyrex glass



- Borosilikatno staklo
- Mala toplinska ekspanzija

Inertno je na skoro sve materijale osim HF, vruću HPO_3 i vruće alkalije

Približan kemijski sastav

SiO_2	81%
Na_2O	4.0%
K_2O	0.5
B_2O_3	13.0%
Al_2O_3	2.0%



Tablica 1. Neke vrste stakla

Vrsta stakla	Sastav , maseni %								Svojstva i primjena
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Other	
Soda-kreč	72	14		9	4		1		Prozorsko staklo
Taljeno kvarcno staklo	99.5+								Visokotemperaturno otporno, mali koeficijent toplinske ekspanzije
96% kvarcno staklo	96.3	<0.2	<0.2			2.9	0.4		Slična svojstva kao taljeno kvarcno staklo
Borosilikatno staklo	80.5	3.8	0.5			12.9	2.2		Otporno na visoku temperaturu i kemikalije; laboratorijsko staklo
Olovno staklo	54	1	8					37PbO	Veliki indeks refrakcije
Površinski očvrsnuto staklo	55	16	2	2		2	19	4TiO ₂	Kuhinjsko posuđe
Staklokeramika	56				15		20	9TiO ₂	Otporno na toplinski šok

ELEKTRIČNA SVOJSTVA KERAMIKA

Keramike pokazuju najveću moguću raznolikost u električnoj vodljivosti σ ($\Omega\text{-cm}^{-1}$), u odnosu na način i veličinu vodljivosti:

- izolatori, $\sigma < 10^{-22}$ ($\Omega\text{-cm}^{-1}$) (kao Al_2O_3)
- ionski vodiči, $\sigma \sim 10^{-2}$ ($\Omega\text{-cm}^{-1}$) (kao AgI)
- elektronski poluvodiči, $\sigma \sim 100$ ($\Omega\text{-cm}^{-1}$) (kao SiC)
- elektronski vodiči, $\sigma > 10^3$ ($\Omega\text{-cm}^{-1}$) (kao TiN)
- elektronski supravodiči, $\sigma \propto \alpha$ (kao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)

Električni izolatori

Oksidne keramike

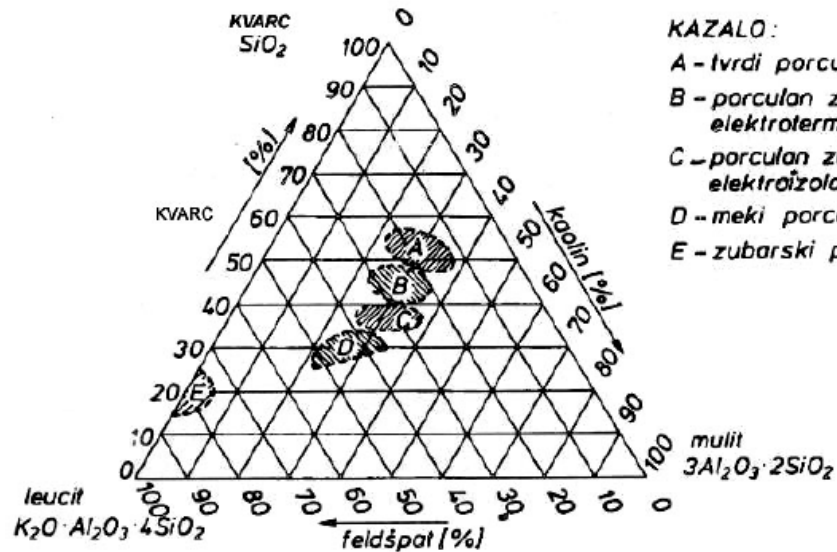
SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Nitridne keramike

BN , AlN , Si_3N_4 , Ti_3N_4

IZOLATORI

Porculan



KAZALO:

- A - tvrdi porculan
- B - porculan za elektrotermiju
- C - porculan za razne elektroizolatore
- D - meki porculan
- E - zubarski porculan



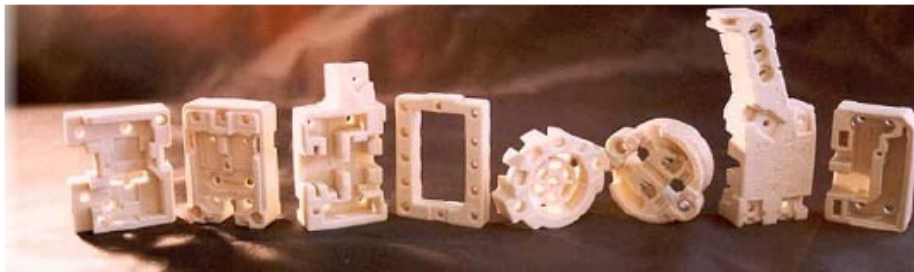
- Sastoji se od kaolina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), kvarca i glinenca (feldspata).
- O udjelu komponenata ovise i svojstva.

Steatit

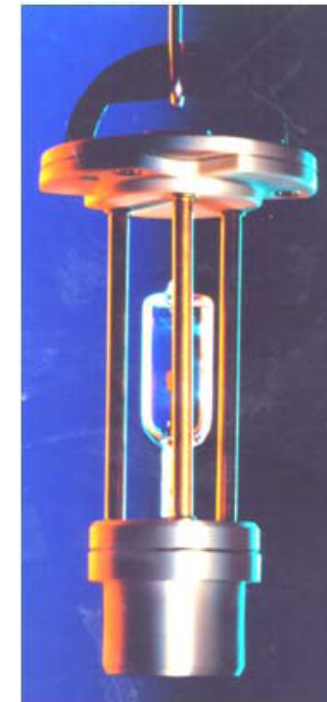
Dominantan je udio magnezijevog silikata

Svojstva:

- dobra čvrstoća i na povišenim temperaturama
- nije osjetljiv na nagle ΔT – nizak α
- dobra dielektrična svojstva
- nizak faktor gubitka
- pogodan za suho prešanje (malo skupljanje)



Podnožja i grla



Grlo svjetiljke,
zakovano

KERAMIČKI IZOLATORI

PREDNOSTI:

- Rad na visokim temperaturama
- Visokonaponski keramički izolatori najviše se upotrebljavaju na dalekovodima i vanjskim linijama

NEDOSTACI:

- Krhki su i lako lomljivi





Keramički izolatori za različite namjene



Keramički izolatori (gla žarulja) obično
za upotrebu u zatvorenom i zaštićenom
okruženju

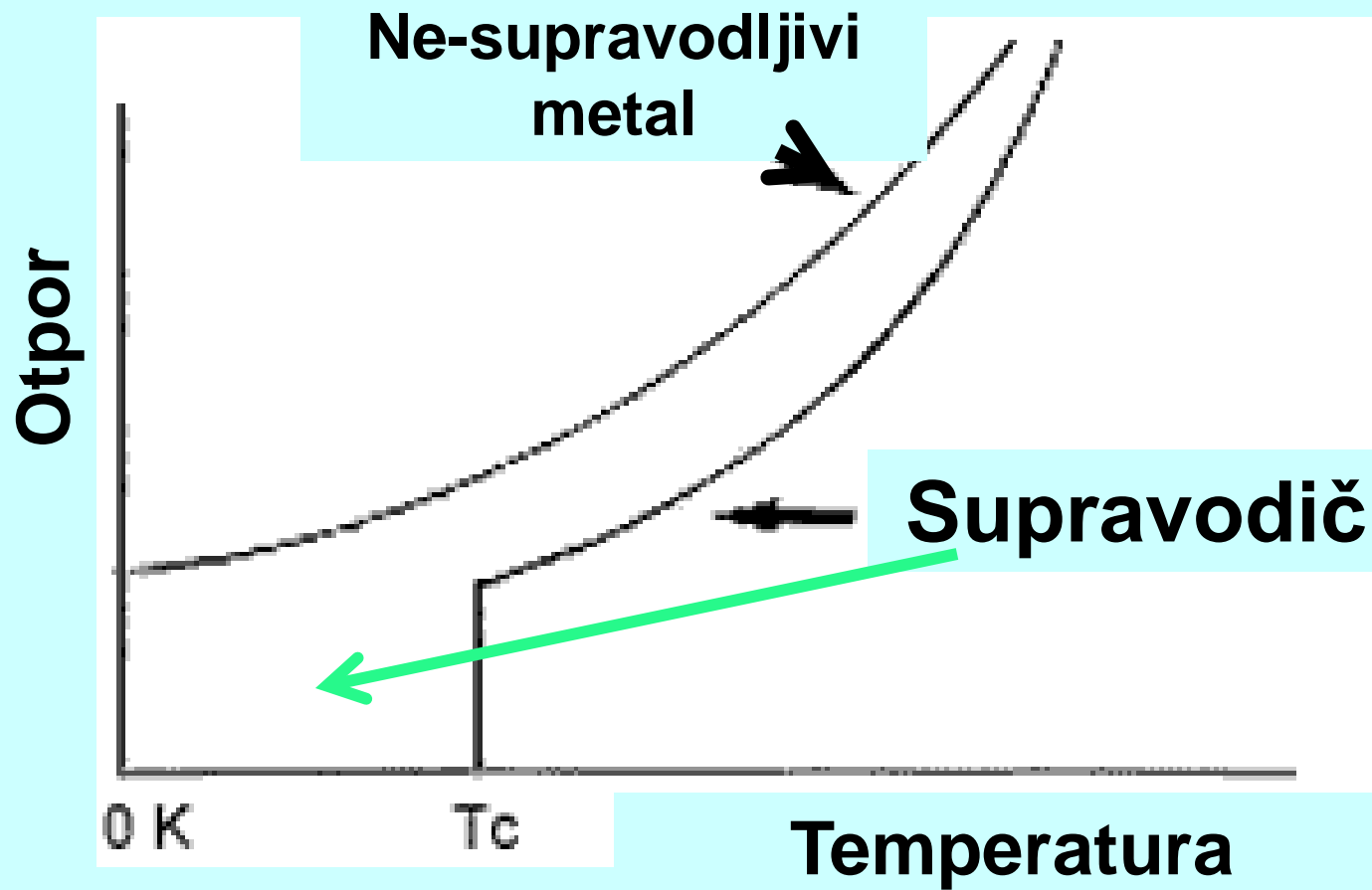
Supravodljivost

- Krajem 1986. god. Otkrivena je supravodljivost oksida $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-x}$ i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ može biti supravodljiv na $T_c=92\text{ K}$, koja se lako postiže u tekućem N_2 .
- Supravodič karakteriziraju dvije pojave:
 - Otpornost im je nula
 - Izvanredni su dijamagneti

SUPRAVODIČI

Supravodiči su materijali koji na temperaturama manjim od kritične postaju savršeni vodiči električne struje te pri tome djelomično ili potpuno izbacuju magnetsko polje, tj. postaju dijamagnetični.

Kritična temperatura (T_c) je temperatura kod koje materijal počinje pokazivati supravodljivo svojstvo.



Visokotemperaturni supravodiči otkriveni su 1987. godine, a njihova supravodljivost još nije teorijski razjašnjena. Kritične temperature niskotemperaturnih nisu više od $T = 23\text{ K}$ za Nb_3Ge dok kod visokotemperaturnih mogu premašiti i temperaturu vrenja dušika (iznad 100 K).

Magnetske pojave u supravodičima nije moguće objasniti time da je supravodič običan supravodič s električnom otpornošću $\rho = 0$, odnosno da je srednji slobodni put elektrona u materijalu beskonačan.

Meissnerov efekt je pojava izbacivanja magnetskog polja izvan supravodiča.

Ukoliko supravodič koji je u magnetskom polju ohladimo ispod kritične temperature, polje unutar njega će potpuno nestati ili oslabiti (ovisno o tipu supravodiča i jačini polja).

Magnetska polja guše supravodljivost.
Povećavamo li polje, iznad nekog kritičnog polja
H_c materijal će izgubiti supravodljivost, ili će samo
početi slabiti Meissnerov efekt, dok
supravodljivost potpuno ne nestane.

Kritično polje za sve vrste supravodiča ima isti oblik ovisnosti o temperaturi; pada s porastom temperature.

I sama struja stvara magnetsko polje pri protoku kroz materijal pa je kapacitet ograničen.

Supravodljivost se gubi ako se:

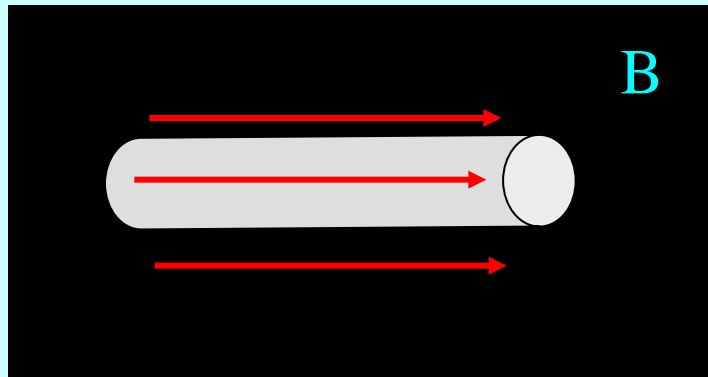
- supravodič zagrije oko T_c**
- porastom gustoće električne struje
 J_c**
- primjenom magnetskog polja iznad
 H_c**

Primjena supravodiča

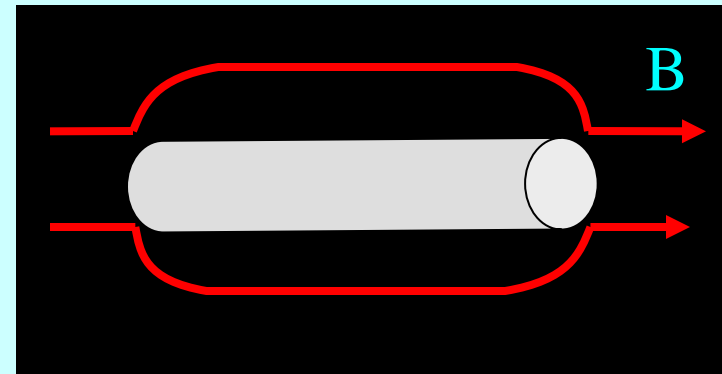
- **Električna otpornost im je nula → prijenos energije na velike udaljenosti**
- **Izvanredan dijamagnetizam → levitacija za transportna sredstva.**

MEISSNEROV EFEKT

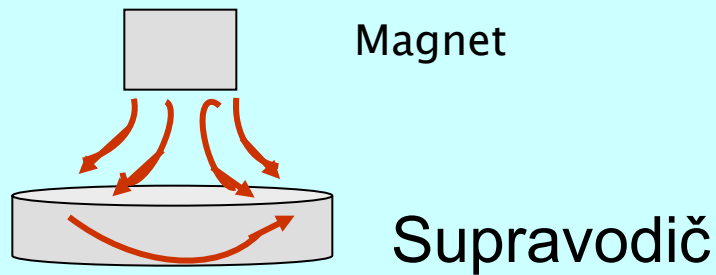
Stavimo li supravodič u magnetsko polje ono nestaje ispod kritične temperature T_c



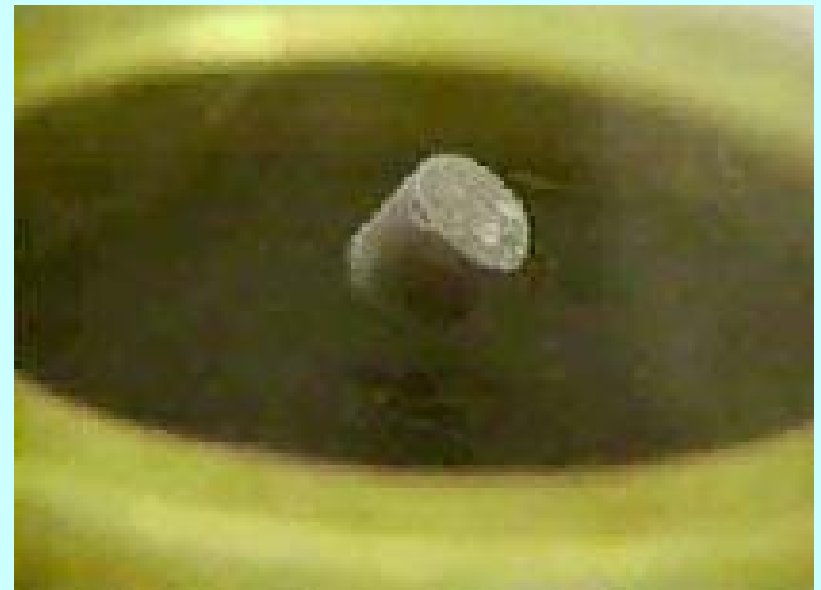
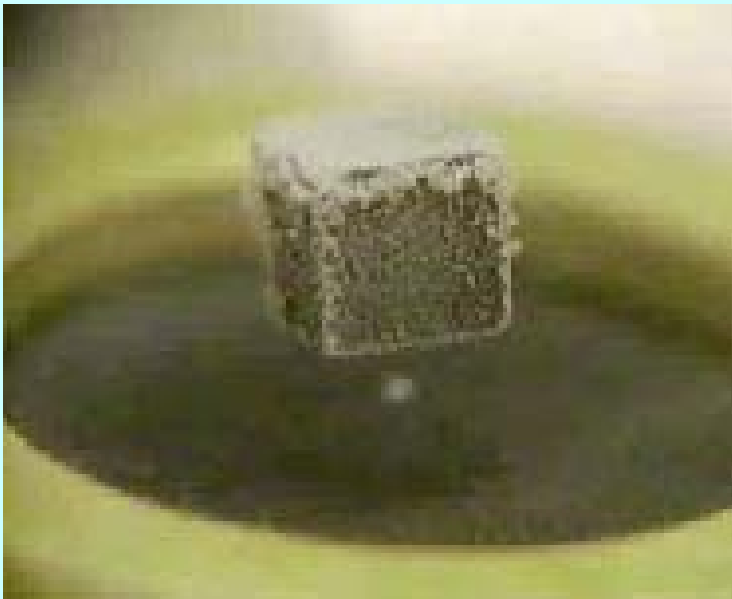
$$T > T_c$$



$$T < T_c$$



Ispod T_c supravodič je dijamagnetičan, a polja unutar njega su suprotna onom magnetskog polja kojem je supravodič izložen.

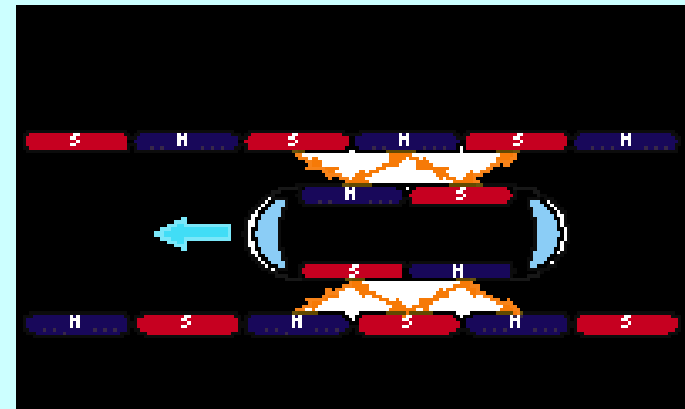


Magnetska levitacija

APPLICATIONS: Superconducting Magnetic Levitation



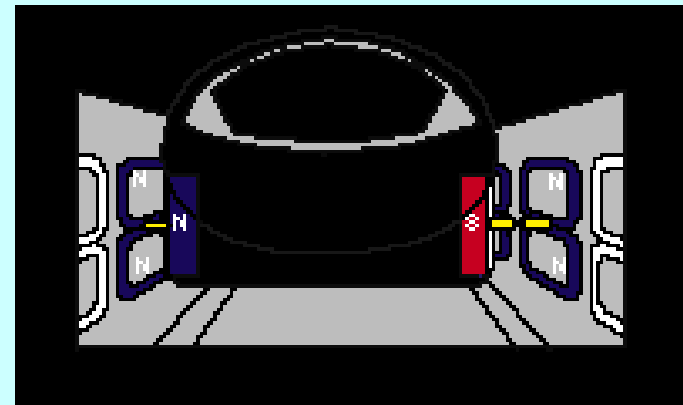
The Yamanashi MLX01 MagLev Train



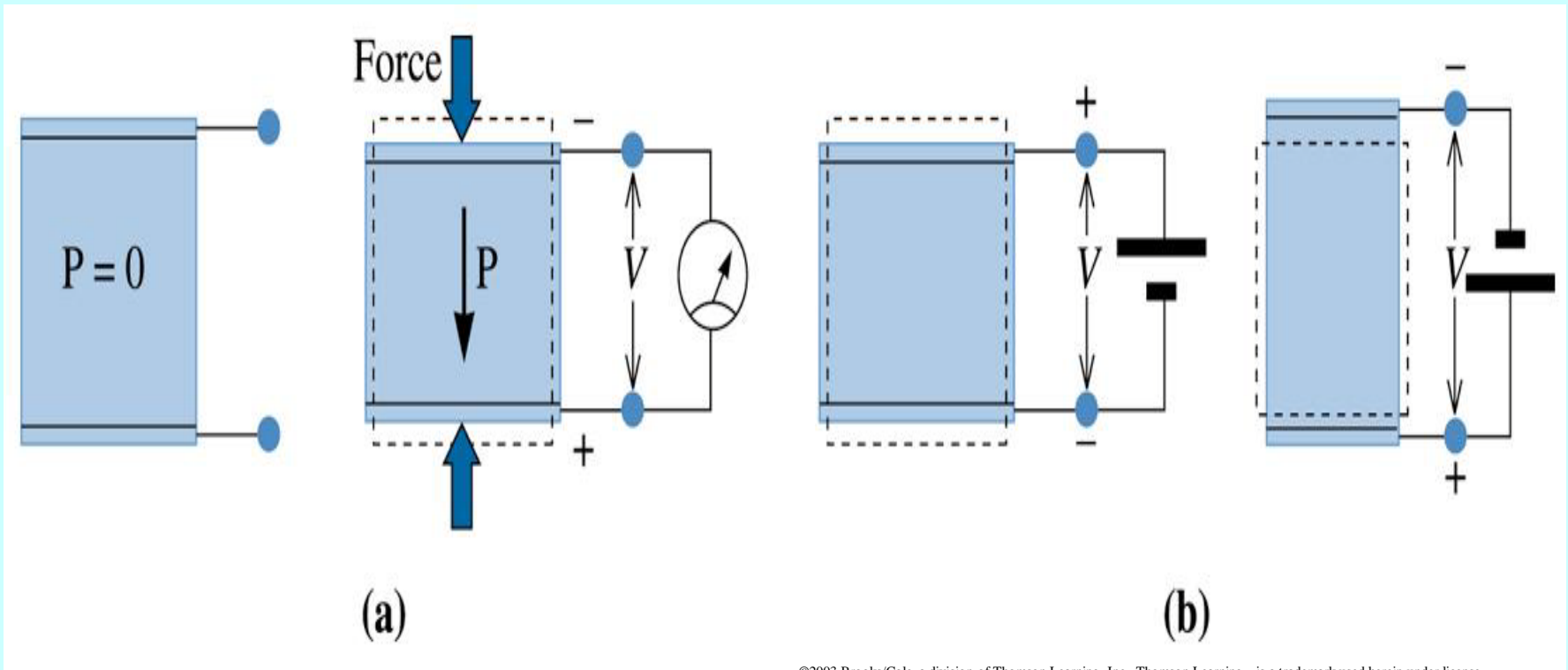
The track are walls with a continuous series of vertical coils of wire mounted inside. The wire in these coils is not a superconductor.

As the train passes each coil, the motion of the superconducting magnet on the train induces a current in these coils, making them electromagnets.

The electromagnets on the train and outside produce forces that levitate the train and keep it centered above the track. In addition, a wave of electric current sweeps down these outside coils and propels the train forward.



Piezoelektrični efekt kod keramika



©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning™ is a trademark used herein under license.

a) Primjenjeno naprezanje proizvodi električnu struju

b) Suprotno, primjenjena električna struja proizvodi deformaciju

PODRUČJA UPOTREBE KERAMIKA

Namjena	Primjena	Primjeri
elektrotehnika	dielektrici kondenzatora mikrovalni dielektrici supra-vodiči izolatori gorivi članci piezoelektrici memorije fero-fluidi vodiči, izolatori induktori, magneti	BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , TaO ₅ Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ , Ba(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ , BaTi ₄ O ₉ , Al ₂ O ₃ YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} porculan ZrO ₂ , LaCrO ₃ Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ , Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ , LiNbO ₃ γFe ₂ O ₃ , CrO ₂ Fe ₃ O ₄ nikl-cink-ferit mangan-cink-ferit
optika	stakla laseri rasvjeta	stakla na bazi SiO ₂ Al ₂ O ₃ , itrij-aluminij-granat Al ₂ O ₃ , stakla
strojarstvo	alati za rezanje abrazivi	Al ₂ O ₃ , silicij-aluminij-oksidi-nitrid SiC, Al ₂ O ₃ , dijamant, BN, ZrSiO ₄
automobilska industrija	senzori kisika, gorive ćelije nosioci katalizatora svjećice vjetobranska stakla, prozori	ZrO ₂ kordijerit Al ₂ O ₃ stakla na bazi SiO ₂
tehnologija	katalize, filtracija zraka i tekućina, boje, gume	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , ZnO, TiO ₂ i drugi oksidi
građevinarstvo	zgrade	opeka, crijep, beton, staklo, sanitarna oprema
domaćinstvo	keramičke pločice, sanitarna oprema, posude, grnčarija, umjetnička djela, dragulji	keramike na bazi gline, kremen a i feldspata, staklo na bazi SiO ₂ , dijamant, rubin, kubni cirkonij i drugi kristali
biomedicina	implatati zubarstvo ultrazvučno snimanje	hidroksi-apatit porcelan, Al ₂ O ₃ olovo-cirkonat-titanat
ostalo	obrana senzori nuklearna proizvodnja metala	B ₄ C, olovo-cirkonat-titanat SnO ₂ UO ₂ kremen i vatrostalna keramika na bazi silicija

Elektrokeramike - primjena

-Ceramics conductor

Heating element
Varistor
Thermistor
Ionic conductor
Humidity Sensor
Gas Sensor
Superconductor

-Dielectrics and Insulators

Multilayer Ceramic Capacitor
Electrical Insulator

Electroceramics
: Ceramic materials and devices using electronic properties.

-Piezoelectric ceramics

Ultrasonic transducer
Water level sensor
Proximity sensor
PZT

-Pyroelectric ceramics

PZT
Temperature sensor

Electro-optic ceramics

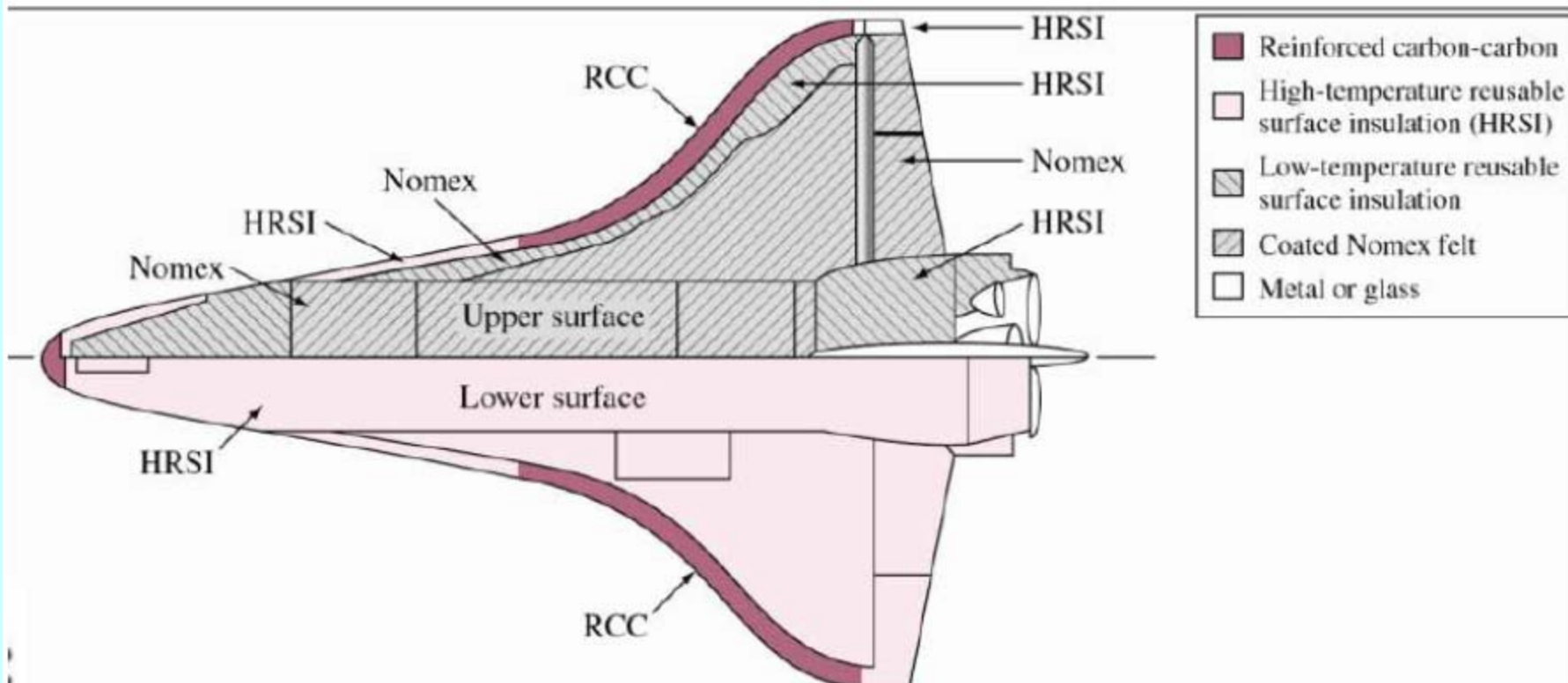
- PLZT

-Magnetic ceramics

ferrite

Toplinska provodnost keramika

- **Keramike su obično dobri toplinski izolatori**
- **Također, ima keramika koje su izuzetno dobri provodnici topline (dijamant je najbolji provodnik topline na sobnoj temperaturi , a SiC i BeO provode toplinu bolje od željeza)**
- **Mehanizam dobre toplinske provodnosti keramika odvija se preko fonona ili kvantiziranih vibracija kristalne rešetke (elastični valovi u kristalnoj rešetki)**
- **Keramike imaju prednost kada su istodobno potrebna dobra svojstva električne izolacije i toplinske provodnosti**
- **Toplinska provodnost ovisi o temperaturi i o postupcima proizvodnje keramika – poroznost keramika snižava toplinsku provodnost (djeluje kao toplinski izolator)**
- **Kovalentni spojevi su bolji provodnici topline od ionskih spojeva**



Približno 24 000 keramičkih pločica iz vlakana silicijevog dioksida upotrebljene su za izolaciju vanjskog dijela Space shuttle-a

- Mikrostruktura SiO_2 :

- Pločice iz SiO_2 (400-1260 °C)

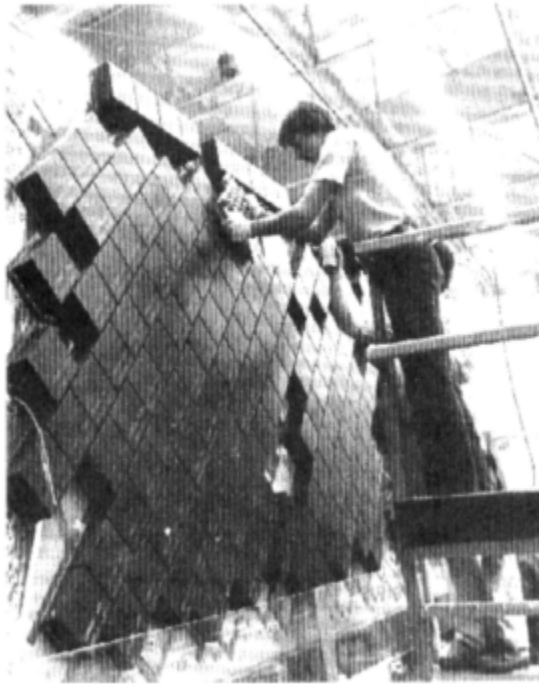
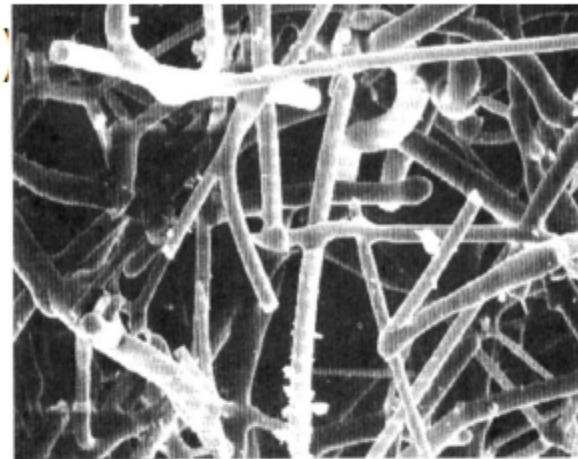


Fig. 19.3W, *Callister 5e*. (Fig. 19.3W courtesy the National Aeronautics and Space Administration.)

- Velika mogućnost primjene



← 100 μm →

Fig. 19.4W, *Callister 5e*. (Fig. 219.4W courtesy Lockheed Aerospace Ceramics Systems, Sunnyvale, CA.)

~90% poroznost (povećava toplinsku izolaciju)

Vlakna SiO_2 su povezana jedna s drugima tijekom toplinske obrade.