

Kerámia felhasználásával és tulajdonságaik javításával kapcsolatos trendek

Móricz László, Dr Viharos Zsolt János

Összefoglalás -Jelen cikkünkben irodalmi összefoglalást készítettünk a műszaki kerámiák legfontosabb paramétereiről, felhasználási területeiről, valamint a hazai és nemzetközi kutatási-fejlesztési irányvonalakról. Fontosnak tartottam, hogy kitérjek ezen anyaggal kapcsolatos trendekre, valamint azon tulajdonságainak javítási lehetőségeinek kérdéskörére, amelyek népszerűségét köszönheti az iparban.

Kulcsszavak: kerámia, trendek, gyártás, anyagjellemzők

1. Bevezetés

Mind az iparban, mind a műszaki szférában egyre nagyobb igény van olyan anyagokra, amelyek extrém magas hőmérséklet, és mechanikai igénybevétel mellett alkalmazhatók. Egy ígéretes lehetőség a műszaki kerámiák családja, amelyek esélyes jelöltek a szélsőséges körülmények között alkalmazandó gépészeti és/vagy villamos alkatrészek alapanyagaként.

2. Kerámiák jellemző tulajdonságai [1][2]

A kerámiák definíciója az American Ceramic Society szerint olyan nemfém anyagok csoportja, melyek előállításuk vagy használatuk során hőnek vannak kitéve. [3]

A kerámiák általános jellemzője, hogy kis sűrűségűek, magas olvadáspontúak, illetve hőállóak. Mechanikailag nagy keménység, nagy nyomó-ill. hajlító szilárdság, de kis szakítószilárdság jellemzi őket. Villamos szempontból rossz villamos-, és hővezetők, viszont kedvezőek a piezoelektromos, és dielektromos tulajdonságaik.

A kerámiák felhasználhatósági területét az anyag fizikai és kémiai tulajdonságai határozzák meg. Ezen tulajdonságait az anyag összetétele, és előállításának paraméterei határozzák meg.

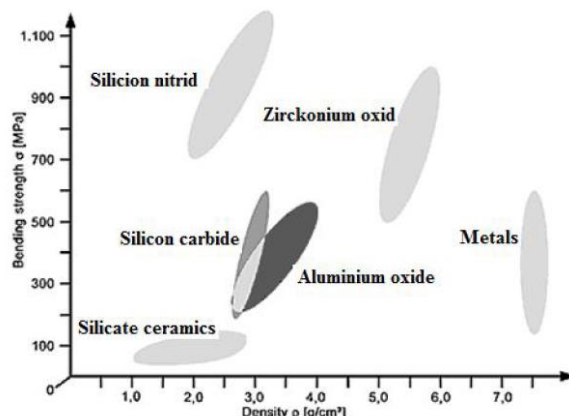
Napjainkban számos kerámia típus létezik, alapvetően azonban az összes kerámia 4 fő csoportba sorolható, melyek a következők:

- szilikát kerámiák
- oxidkerámiák (Al_2O_3, BeO, SiO_2 stb.)
- nem oxid kerámiák (nitridek, karbidok, boridok stb.)
- Kombinált kerámiák (SIALON)

Ahhoz hogy a kerámiák felhasználhatósági körét meg tudjuk határozni, fontos részletesen is összefoglalni, hogy milyen tulajdonságokkal is rendelkeznek, amelyek hatással vannak a számunkra fontos jellemzőkre.

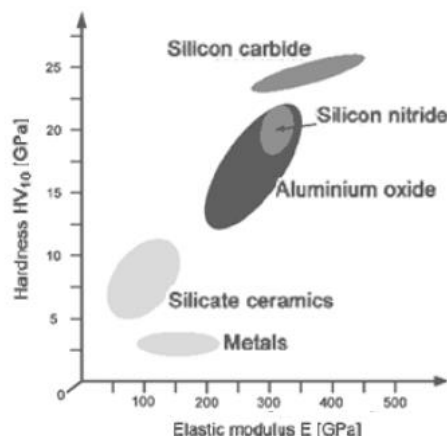
Az első ilyen fontos paraméter a hajlítószilárdság. Az 1. ábrán néhány kerámia hajlítószilárdságának

összehasonlítása látható a sűrűség függvényében. Referenciaként ábrázolásra került a fémek csoportja is.



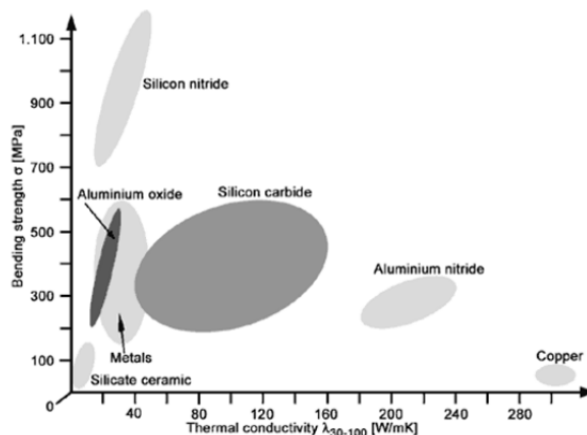
1. ábra: Fémek és kerámiák hajlítószilárdsága a sűrűség függvényében [2]

Látható hogy a kerámiák a fémekkel szemben kisebb sűrűség mellett nagyobb hajlítószilárdsággal rendelkeznek. További fontos paraméterek a rugalmassági modulus, és keménység. Az erre vonatkozó összefoglaló látható a 2. ábrán:



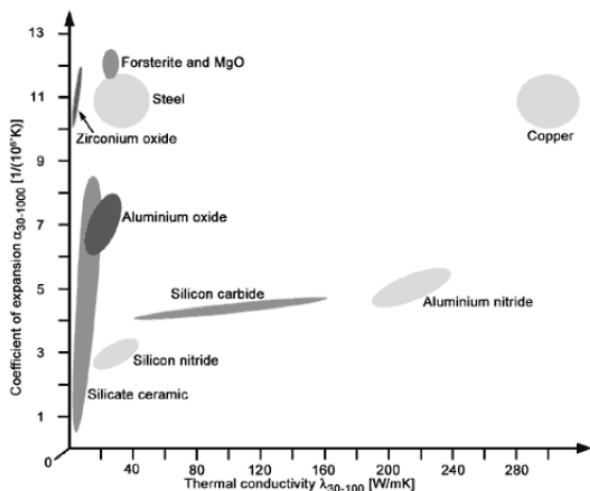
2. ábra: Fémek és kerámiák keménysége a rugalmassági modulus függvényében [2]

Keménység alapján a kerámiák messze a fémek felett állnak.



3. ábra: Fémek és kerámiák hajlítószilárdsága a hővezetés függvényében [2]

Hővezetés szempontjából a kerámiák sokféle tulajdonságot mutatnak. Vannak amelyek a fémeknél rosszabb hővezetők, de akadnak sokkal jobb hővezető képességűek is. Ennek tükrében a műszaki életben találunk hőszigetelőként, és hővezetőként alkalmazott kerámiákat is.



4. ábra: Fémek, és kerámiák hőtágulási együtthatója a hővezetés függvényében [2]

A 4. ábrán látható, hogy a kerámiák hőtágulása majdnem minden esetben kisebb, mint a fémeké. Ez a tulajdonsága ami megnehezíti a szerkezeti anyagként történő alkalmazását.

3. Kerámiák gyártástechnológiája [1]

Ahogy már fentebb említésre került a kerámiák tulajdonságainak egyik lényeges befolyásoló tényezője az előállítási módja.

A kerámia gyártása 3 lépésre bontható:

- porkészítés
- formázás
- égetés/szinterelés

Porkészítés

A porkészítés egyik alapvető követelménye az alapanyag tisztasága, az őrlési folyamat reprodukálhatósága, valamint az egyenletes szemcseméret. A szemcseméret elsősorban kerámia mechanikai tulajdonságaira lesz hatással.[18][19]

Formázás

A formázási folyamat során történik a porok tömörítése, amelynek eredményeként egy kis szilárdságú, de kompakt előgyártmányt kapunk.

A préselési folyamat során a port kötőanyaggal keverik, majd prészerszámban préselik. Az alkalmazott nyomás 50-100MPa körüli értéken van.

Préselés fajtái:

- (hideg) izosztatikus préselés „rubber mold pressing”
- extrudálás „extrusion molding”

- öntőpépes öntés „slip casting”
- fröccsöntés „injection molding”

Égetés/ szinterelés

A munkadarab hevítése a főkomponens olvadáspontja alatti hőmérsékletre. Ez általában minden esetben eléri, vagy meghaladja az 1000°C-ot.[5][7] A szinterelés minősége nagyban befolyásolja a termék tulajdonságait.

Hyun-Jin Choi és csapata [6] SiC alapú kerámiákkal végzett kísérleteket, és arra az eredményre jutottak, hogy 1450°C szinterelési hőmérséklet alatti alacsony mechanikai tulajdonságokat kaptak. Ennek oka, hogy az alacsony hőmérséklet miatt nem alakultak ki a molekulák közötti megfelelő kötések, és gyengébb lett az alapszerkezet. A másik tapasztalat, hogy 1500°C felett viszont megint csak csökkentek a mechanikai tulajdonságai a szerkezetnek, mivel a SiC oxidálódott, és SiO keletkezett.

Azonban vannak olyan kerámia fajták, amik 1500°C alatti hőmérsékleten el se készíthetők. Ilyen például a Si₃N₄-ZrB₂ kerámia mátrix, amely szinterelési hőmérséklete 1500-1700°C-os tartományba esik. [7]

4. Felhasználási lehetőségek kedvező tulajdonság szerint [2][4]

A következőben összefoglaltam melyek azok a tulajdonságok, amelyek népszerűvé teszik ezt az anyagot a műszaki ipar számára.

Tulajdonság	Kerámia	Alkalmazási példa
Elektromos	BaTiO ₃	ellenállásfűtések anyag
	SnO ₂	elektróda
Dielektromos	Al ₂ O ₃	gyújtógyertya szigetelő
	BaTiO ₃	kondenzátor
Optikai	Al ₂ O ₃	halogén lámpák külső borítása
	Nd _{3x} Y _{3-3x} Al ₅ O ₁₂	YAG lézer
Mechanikai	TiN	kopásálló bevonat
	SiC	polírozó anyag
	Al ₂ O ₃	Csipőprotézis
Termikus	SiO ₂	Hővédő bevonat
	Al ₂ O ₃	áramkör burkoló anyag

1. táblázat: Kerámiák tulajdonságai és alkalmazási területei [4]

4.1. Elektromos/dielektromos felhasználhatóság

A kerámiák családjában mint elektronikai alapanyagként egyik szóba jöhető kerámia a BaTiO₃ alapú kerámiák. Ezen anyagok széles körben alkalmazhatók az elektronikai iparban piezoelektromos és dielektromos tulajdonságaik miatt. Fő hátrányuk azonban, hogy magas a szinterelési hőmérséklet szükséges (>1500°C), valamint az előállítási folyamat egyik hátrányos eleme, hogy ha magas a

piezoelektromos állandót kívánunk elérni ($d=400\text{--}650$ pC/N), alacsony lesz a Curie pont.

Juhyun Yoo és szerzőtársai [8] erre a problémára keresett megoldást. Végül olyan eljárást dolgoztak ki, amellyel a dielektromos állandó értéke $d=462$ pC/N, a Curie pont pedig $T_c=95^\circ\text{C}$, valamint a szinterelési hőmérséklet 1300°C alatt van.

Zhiping Zheng és szerzőtársai [9] szintén BaTiO_3 alapú kerámiával dolgoztak. Ők mint kerámia kondenzátor alapanyagot vizsgálták, és kutatásuk fő célja a feszültségkarakterisztika javítása a kerámia gyártástechnológiájának függvényében. A kísérleteik végén arra jutottak, hogy gélcasting technológiával finomabb szemcseszerkezetet kapnak mint az egyéb előállítási technológiával, így javul a kondenzátor feszültségkarakterisztikája is.

4.2. Optika területen történő alkalmazás

Az első $\text{Nd}_{3x}\text{Y}_{3-3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ alapú optikai kerámia alap lézer (Nd:YAG) 1995-ös bemutatása óta a kerámiák ezen optikai tulajdonságát kezdi kiaknázni a lézeripar.[10] Egy másik ígéretes alternatíva a fluorid alapú kerámiák családja (SrF_2), amik kiváló optikai tulajdonságokkal rendelkeznek, alacsony a törésmutatójuk, valamint az előállításuk is egyszerűbb. [11][12]

4.3 Mechanikai tulajdonságok alapján történő alkalmazás

Mechanikai tulajdonságaiból elsősorban a nagy keménysége teszi kedvelt alapanyagként az ipar számára. Egyik erre a tulajdonságára épülő felhasználási területe a bevonatként történő alkalmazása. Ilyen felhasználási terület például a forgácsoló szerszámok bevonatanyagaként való felhasználása. A bevonat hatására jelentősen növekszik a forgácsoló szerszám élettartalma a bevonatolatlan szerszámokéhoz képest, valamint ugyanolyan éltartam mellett lényegesen nagyobb forgácsolási paraméterek alkalmazásával lehetséges a megmunkálás, amellyel nagymértékben csökkenthető a gyártási idő.[13]

További kiemelkedő alkalmazási terület a turbinalapátok bevonatanyagként történő felhasználása is.[14][15]

A mechanikai tulajdonságai közül a kerámiák egyik legnagyobb hátránya az alacsony szívóssági tulajdonságai. Napjaink egyik fő kutatási területe a kerámiákkal kapcsolatban ennek a problémának a kiküszöbölése. Ilyen megoldási lehetőséget kínál a hibrid kerámiák családja.

4.4 Hibrid kerámiák/kerámia mátrixok [1]

Ahhoz hogy a kerámiák felhasználhatók lengyenek mint szerkezeti anyagok a fentebb említett egyik szűkes megoldandó feladat az alacsony szívóssági tulajdonságok kiküszöbölése. Yoshimura (1988) [17] szerint a korszerű kerámiáknál erre is sikerült megoldást találni.

A probléma kezelésére 2 alapvető módszer létezik:

- Az első a mikrorepedések számának csökkentése. Krauth (1965)[18] és Ichinose (1989)[19] finomra őrölt por alkalmazásával, valamint porózusmentes gyártástechnológiával érték el látványos eredményeket.
- A másik megoldás a mikrorepedések terjedésének megállítása. Ilyen megoldás erősítő szálat adni az alap kerámiához, amik megakadályozzák a kialakuló repedések terjedését. [20,21]. Ezek a szálerősítésű kerámiák nagyfokú ellenállást mutatnak a kialakult repedés következtében bekövetkező tönkremenettel szemben. [22,23]

A kutatások részét képezni, hogy különböző kerámia kombinációkkal javítsák a mátrix hősokkállóságát. Ilyen lehetőség például az Al_2O_3 kerámia kombinálása SiC-al. [24]

Kai Cui és szerzőtársa [25] TiB_2 alapú rétegelt kerámia kompozittal végzett kísérleteket, és arra az eredményre jutottak, hogy a hősokknak kitett kompozit kerámiának magasabb volt a maradó nyomófeszültséggel szembeni ellenállása, mint a TiB_2 alapkerámiának.

5. Napjaink trendjei

Kutatásaink alapján azt a következtetést szűrtem le, hogy napjainkban a kerámiákkal kapcsolatosan 3 fő trendet lehet megfogalmazni:

- kerámia gyártás trendjei
- megmunkálásának trendjei
- felhasználásának trendjei

Az egyik fő trend a gyártásával, és a formaadásával kapcsolatos nehézségek kiküszöbölése. Ennek oka hogy a gyártási folyamat hosszadalmas, és sokszor meglehetősen költséges, és bonyolult. Erre kínál egy megoldást a lézeres szinterelés technológiája, amely lényegesen felgyorsítja a gyártási időt, valamint más eljárással legyárthatatlan geometriák kialakítását teszi lehetővé.

Yves-Christian és csapata $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ típusú kerámiák előállítása során elemezték az SLM technológiát. Kutatásuk során arra jutottak, hogy a gyártás során kialakuló mikrorepedések elkerülhetők, valamint a hajlítószilárdság is növekedett (500MPa-t sikerült elérniük) [26]

Napjainkban már nem beszélhetünk kerámia gyártásról a hagyományos értelemben, mivel a tulajdonságaik javításához olyan összetett fizikai-kémiai ismeretek szükségesek, amelyek nagyon komplexé teszik ezt a folyamatot. Így inkább ma már komplex anyagtervezésről kell beszélnünk. Ezt a munkát segíthetik az intelligens rendszerek alkalmazása, amelyek a különböző anyagok közti eddig nem ismert kapcsolatokat segíthet feltérképezni, továbbá segítséget nyújthatnak a gyártási paraméterek optimalizálásában, olyan esetekben is, amikor nem ismertek a paraméterek közti összefüggések.[16] [27]

A kerámiákkal kapcsolatos másik fontos trend a megmunkálás.

,pl. bizonyos esetekben szükséges a gyártás utáni utómegmunkálás. Az elmúlt időszakban számos alternatíva született, mint például a lézeres megmunkálás, köszörülés, és bizonyos esetekben a szabályos élgeometriával történő megmunkálás. Felhasználásával kapcsolatos jelenlegi új irányvonal a szerkezeti anyagként történő alkalmazás is. Továbbá, az alacsony szívóssági tulajdonságainak javítása napjaink egyik fő kutatási területét képezi.

6. Összefoglalás

A műszaki ipar egyre nagyobb területén válik nélkülözhetetlen anyaggá a kerámia, kedvező tulajdonságai miatt. A számos előnyös jellemzője, és a lehetséges alkalmazási területek feltárása mellett azonban bőven van megoldandó probléma a jelen-ill. jövő mérnökei számára. Ezek közé tartozik a nehéz-költséges előállítása, a szerkezeti anyagként való alkalmazása, valamint az irreálisan szélsőséges üzemi körülményeken való felhasználhatósága.

A cikk igyekezett átfogó képet adni a kerámiák legfontosabb jellemzőiről, alkalmazási lehetőségeiről valamint hogy melyek napjainkban a kerámiákkal kapcsolatos jelenlegi fő kutatási trendek..

Köszönetnyilvánítás

A kutatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap támogatásával megvalósuló VKSZ_12-1-2013-0038:"Stratégiai ipari ágazatok jövőbemutató gyártási technológiáihoz és termékeihez kapcsolódó térségi kutatási kompetenciáik megerősítése széleskörű együttműködésben megvalósított kutatás-fejlesztési programmal" projekt támogatta.

Források

- [1] Fledrich G.: Cirkónium dioxid kerámiák esztergálása. *Doktori értekezés. Szent István Egyetem, Gödöllő* (2011)
- [2] Műszaki kerámiák információs weboldala, német szakirodalom gyűjtemény: http://www.keramverband.de/brevier_engl/brevier.htm
- [3] Kun Péter: Új szerkezetű funkcionális kerámia nanokompozitok előállítása, és vizsgálata. Diplomamunka BME Mérnök-fizikus Szak
- [4] Menyhárd A., Szépvölgyi J.: Korszerű műszaki kerámiák. Egyetemi jegyzet. BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék.
- [5] Menyhárd A., Szépvölgyi J.: Kerámia porok szinterelése. Egyetemi jegyzet. BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék. 10-11.
- [6] Hyun-J.Choi,Jeong U., Hyun-S. K., Sung H: Effect of sintering temperature in preparation of granular ceramic filter. *Ceramics International* (2015) 10030–10037
- [7] Wei-M. G., Li-X. W., Ti M., Shang-X., Yang Y., Chemical reactivity of hot-pressed Si₃N₄-ZrB₂ceramics at 1500–1700C. *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 2973–2979
- [8] Juhyun Y., Sang-H., Jong-D. H.: Piezoelectric and dielectric properties of B₂O₃-added (Ba_{0.85}Ca_{0.15}) ceramics sintered at low temperature. *Materials Letters*154 (2015)120–123
- [9] Zhiping Z., Shuping G., Guohua H.: The influence of shaping process on microstructure and properties of

- BaTiO₃-based chip thermistors. *Ceramics International* 32 (2006) 839–842
- [10]A.Ikesue,T.Kinoshita,K.Kamata,K.J.Yoshida:Fabric-ation and optical properties of high performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-state lasers, *J.Am.Ceram.Soc.*78(1995)1033–1040.
- [11]P.Camy,J.L.Doualan,A.Benayad:Comparatives pectroscopic and laser properties ofYb³⁺ doped CaF₂, SrF₂ and BaF₂ single crystal,*Appl.Phys.*B89 (2007)539–542.
- [12]G.Lu,B.C.Mei,J.H.Song,W.W.Li,R.Z.Xing,Fabri-cation and propertiesof highly transparent Nd-doped CaF₂ ceramics, *Mater.Lett.*115(2014)162–164.
- [13] Cselle T.; Coddet O.; C. Galamand; Holubar, P.; Jilek M.;Jilek J.; Luemkemann A.; Morstein, M.: Another step to universal all round coating; *EPE Swiss Quality Production* (2008)
- [14] Mingyue H., Jinglei Y., Fei D., Seng C.: Fabrication and characterization of mini alumina ceramic turbine rotor using a tailored gelcasting process. *Ceramics International* 40 (2014) 7711–7722
- [15] Hiroshi K.: The application of ceramic-matrix composites to the automotive ceramic gas turbine. *Composites Science and Technology* 59 (1999) 861±872
- [16] *Dr. Viharos Zsolt J., Kís Balázs K.*: Integrated experimental design and parameter optimization under uncertain process circumstances. XXI IMEKO World Congress "Measurement in Research and Industry" (2015)
- [17] Yoshimura M. (1988): Phase Stability of Zirconia. *Ceram. Bull.* 67 (1950-1955)
- [18] Krauth A., Meyer H. (1965): Über Abschreck-modifikationen und ihr Kristallwachstum in Systemen mit Zirkondioxid. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 42 61-72.
- [19] Ichinose N. (1989): Introduction to Fine Ceramics, *Academic Press*, Boston.
- [20] A.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 187.
- [21] R.O. Ritchie, *Int. J. Fracture.* 100 (1999) 55.
- [22] W.C. Tu, F.E. Lange, A.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 417.
- [23] D.S. Beyerle, S.M. Spearing, F.W. Zok, A.G. Evans, *J.Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2719
- [24] Zake-Tiluga: Thermal shock resistance of porous Al₂O₃-mullite ceramics. *Ceramics International* Volume 41, Issue 9, Part A, November 2015, Pages 11504–11509
- [25] Kai C. Yongkui Li: Fabrication, mechanical properties and thermal shock resistance of laminated TiB₂-based ceramic. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 148–153(2015)
- [26] Hagedorn, Yves-Christiana; Wilkes, J.; M., W.; Wissenbach K.: Net Shaped High Performance Oxide Ceramic Parts by Selective Laser Melting. *Physics Procedia* 5 (2010) 587–594
- [27] Monostori L.,Viharos Zs. J.,Markos S.: Satisfying various requirements in different levels and stages of machining using one general ANN-based process model; *Journal of Materials Processing Technology*, 107: (1-3) 228-235.