Некои заеднички својства на керамичките материјали

IV. Некои заеднички својства на керамичките материјали

1. **Механички својства**

   1.1 Осетливост на присуство на дефекти (феноменолошки аспекти)

   1.2 Тврдост

   1.3 Пластичност

2. **Термички својства**

   2.1 Апсорпција на топлина и топлински капацитет

   2.2 Топење

   2.3 Топлинска спроводливост

   2.4 Микроструктура и топлинска спроводливост

1. Механички својства

Класичен поглед	**НО**	**Модерен** поглед
Тие се крти.	Плочки од силициум можат да се свиткаат во цевки. Влакно од алуминиум оксид може да се свитка во круг.	Керамиките може да се користат како тенки филмови, каде напрегањето може да биде многу големо.
Дислокациите не се значајни бидејќи не се движат.	Дислокациите се движат пред врвовите на пукнатините, присутни се на контактот на два различни материјали и може да ги има во голем број при растењето на монокристали.	Деформациите во материјалите на високи температури се исто така значајни.
Тие се поликристални и се расцепуваат долж границите на зрната.	Керамиките од монокристали исто така се кршат.	Кај некои нови керамики се јавува трансформација со поместување.

Механичките својства го опишуваат одговорот на материјалот при примена на сила, товар или удар.

Како што е познато, примената на притисок на било која цврста супстанца доведува до реверзибилно еластично напрегање кое е следено со напукнување (кршење) при што нема пластична деформација или фрактура која е придружена со пластична деформација. Керамиките спаѓаат во првата група на материјали, затоа се сметаат за крти, додека пак повеќето метали и полимери спаѓаат во втората група.

За керамичките материјали карактеристични се: високи вредности на Јунговиот модул на еластичност, мала растегливост, мала цврстина и кршење без значителна пластична деформација.

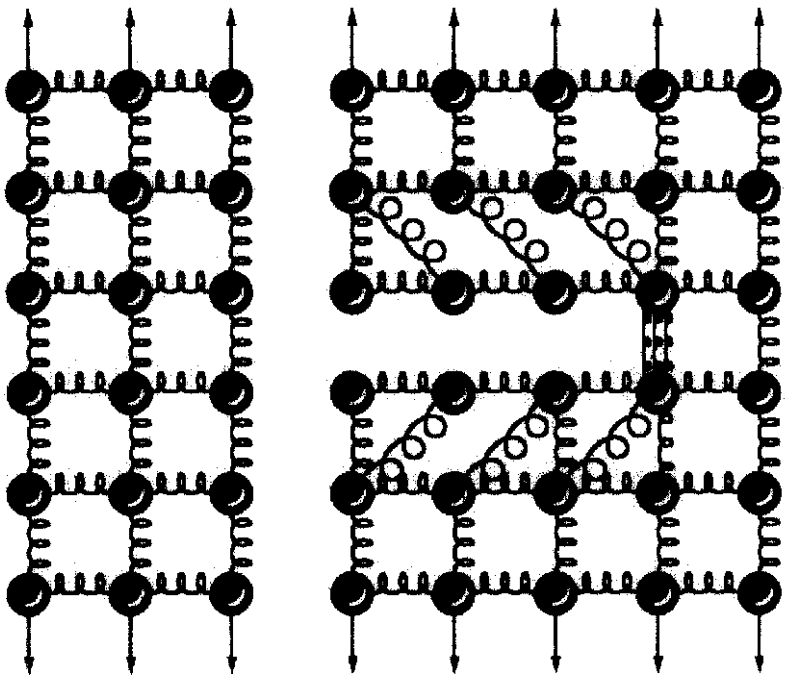
Многу фактори имаат влијание на јачината на керамичките материјали, како:

- составот,
- начинот на добивање,
- начинот на обработка на материјалите,
- микроструктурата на материјалот (големина на честички, големина на пори, пукнатини, итн.).

1.1 Осетливост на присуство на дефекти (феноменолошки аспекти)

При примена на притисок кај примерок без дефекти (пункатини) секоја верига од атоми носи еднаков дел од напрегањето, односно применетиот притисок е униформно дистрибуиран.

При постоењето на површинска пукнатина доаѓа до редистрибуција на силата, така што притисокот сега е нерамномерно распределен меѓу атомите околу пукнатината. Односно, присуството на пукнатина ќе доведе до локално (околу пукнатината) зголемување на притисокот. При определени услови може системот да стане многу нестабилен и да дојде до кршење на материјалот.



Униформно напрегање

Редистрибуција на напрегањето во присуство на пукнатина.

За проучување на отпорноста на материјалот на кршење се користат повеќе различни величини (на пр. енергија на напрегање, цврстина, **издржливост на кршење** и др.).

Зошто керамичките материјали се **крти**?

Кај материјалите кои се крти не се јавува пластична деформација со дислокација или се јавува во многу мала мерка така што пукнатините се точно во граница на атомската градба на супстанцата. Отпорноста на кршење ја обезбедува самата елементарна ќелија а не движењето на дислокациите. Границите на зрната и анизотропијата на кристалот се значајни својства кои влијаат на отпорноста на материјалот кон кршење.

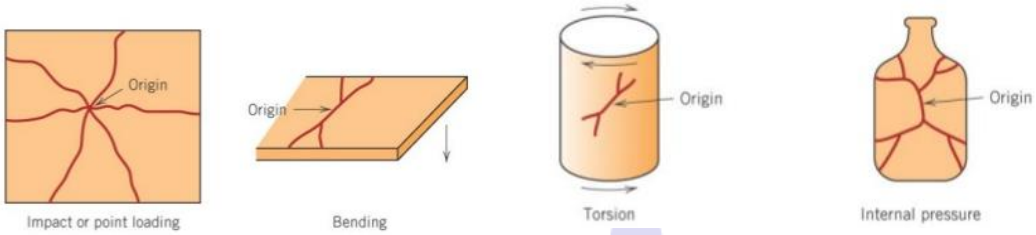
При кршењето на керамиките доаѓа до формирање и пропагирање на пукнатини преку напречниот пресек на материјалот во насока нормална на применетата сила (честопати долж определена кристалографска насока).

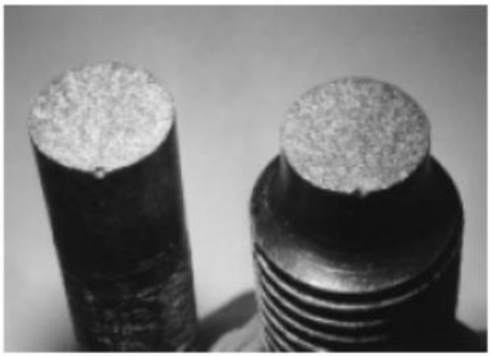
На собна температура керамичките материјали (скоро секогаш) се кршат пред да се појави пластична деформација како одговор на применетата сила. Треба да се има предвид дека зголемување на напрегањето во керамиките може да биде предизвикано од микро-пукнатини, внатрешни пори и агли на зрната, фактори кои е скоро невозможно да се контролираат или елиминираат.

Кај керамичките материјали се јавуваат ковалентна и јонска врска (или и двете). Кога ќе се примени сила тие не попуштаат што во определени услови доведува до кршење на материјалот.

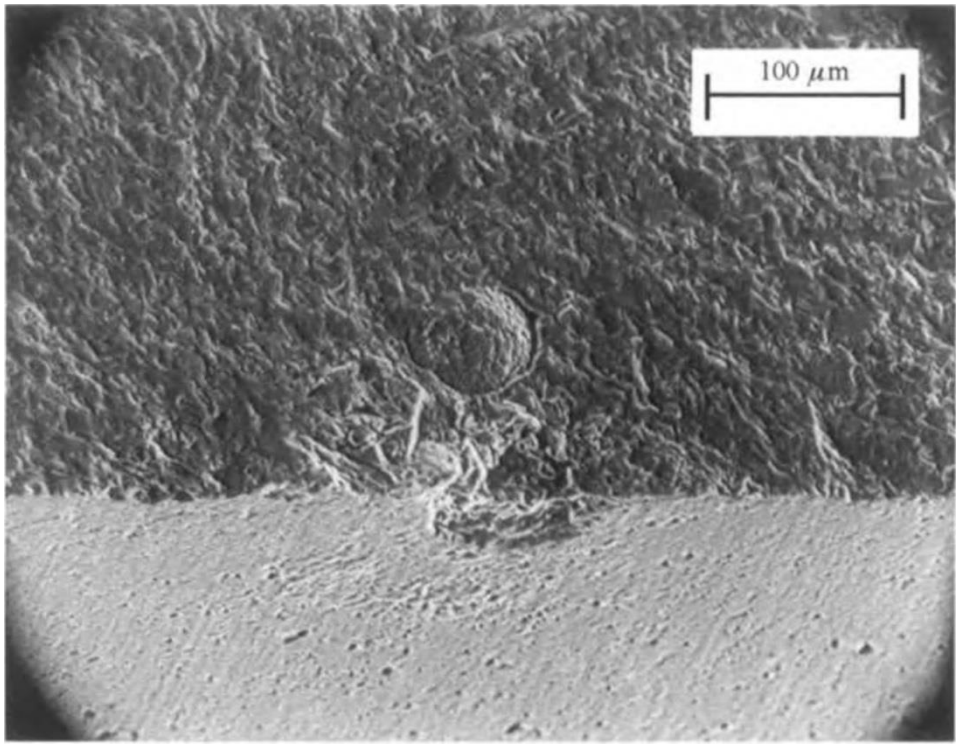
Причини поради кои керамиките се крти се:

1. Керамичките материјали инхерентно имаат пукнатини, пори и инклузии. Тие доведуваат до зголемување на напрегањето и го иницираат кршењето кое се пропагира брзо.
2. Ковалентната врска е насочена и се образува со поделба на електрони. Затоа врските не се преуредуваат брзо и доаѓа до кршење.
3. Бидејќи кристалните структури на керамичките материјали се комплексни, има лимитирани начини на лизгање на рамнините.
4. Потенцијалните рамнини на лизгање честопати вклучуваат движење на полнеж од ист вид (еден преку друг) што доведува до раздвојување на материјалот и кршење.





На јачината на керамиките големо влијание имаат пукнатините кои можат да бидат: површински или внатрешни. Внатрешните пукнатини може да се резултат на образуваните пори, на присуството на нечистотии кои влијаат на механичките карактеристики на керамиката (инклузии), на образувањето на агломерати и големи зрна.



Голема пора која е поврзана со појавата на големо зрно во α-SiC.

1.2 Тврдост

Има различни видови на скали на тврдост, поради тоа што вредноста на тврдината на материјалот зависи од начинот на кој е направено испитувањето. Тврдост на материјал е неговиот **отпор** кон образувањето на траен површински отпечаток од материјалот кој се користи за засекување. Овој поим се дефинира и како отпор на материјалот кон деформации, гребење и ерозија. Имајќи го предвид начинот на испитување очигледно добиениот резултат ќе зависи од обликот на материјалот со кој се испитува и од ориентацијата на кристалот. Кај керамичките материјали постои голема разноликост во однос на нивната тврдост.

TABLE 16.4 Mohs' Hardness

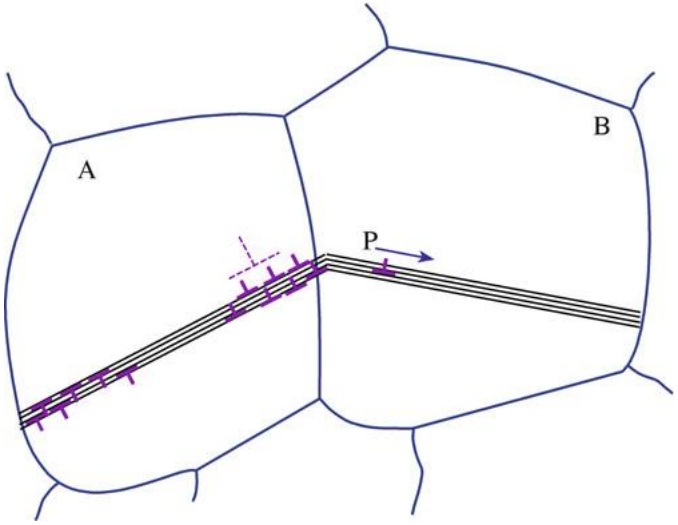
Hardness no.	*Mohs'scale*	*Ridgeway's extension of Mohs' scale*	*Knoop hardness expanded scale*
1	Talc	Talc	
2	Gypsum	Gypsum	32
3	Calcite	Calcite	135
4	Fluorite	Fluorite	163
5	Apatite	Apatite	430
6	Orthoclase	Orthoclase	560
7	Quartz	Vitreous silica	—
8	Topaz	Quartz or stellite	820
9	Corundum	Topaz	1,340
10	Diamond	Garnet	1,360
11		Fused zirconia	—
12		Fused alumina	2,100
13		Silicon carbide	2,480
14		Boron carbide	2,750
15		Diamond	7,000

1.3 Пластичност

Пластичната деформација претставува деформација која доведува до **перманентна промена во обликот** која е неможе да се поправи и е нереверзибилна. Има неколку механизми на пластична деформација кај керамичките материјали, како: дислокациони движења, движење на ваканции, удвојување и фазна трансформација. Кај металите најбитни се дислокационите движења, кај керамиките тие не се движат лесно и затоа се потребни високи температури.

Пластичната деформација кај монокристалите најчесто се одвива со лизгање во однос на некоја рамнина во кристалот.

Пластичната деформација е посложена кај поликристалните материјали во однос на монокристалите, поради тоа што треба да се протолкува што се случува на границата меѓу зрната. Границите на зрната делуваат како бариери на дислокациското движење и ако соседното зрно не е поволно ориентирано за да продолжи лизгањето дислокацијата се трупа на границата.

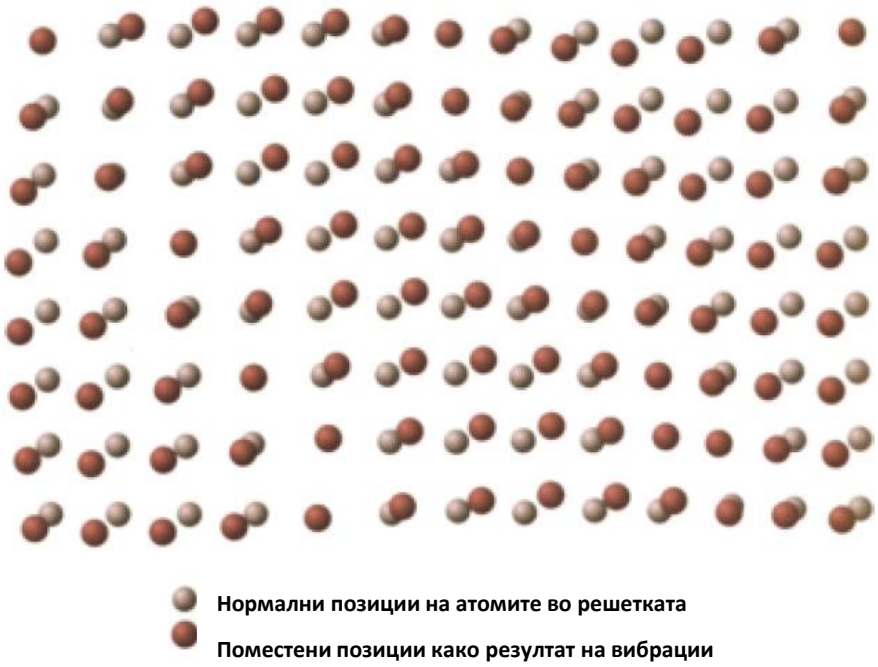


2. Термички својства

Топлината е резултат на вибрациите на атомите во материјалот. Како последица, термичиките својства ги одразуваат видот и јачината на меѓуатомските сили и кристалната структура. Значајни термички својства се:

- топлински капацитет;
- коефициент на топлинска експанзија; и
- топлинска спроводливост.

Како последица на крутоста и ниската топлинска спроводливост керамичките материјали се многу осетливи на термички шокови, односно тие се кршат кога се изложени на големи температурни градиенти.



2.1 Апсорпција на топлина и топлински капацитет

При апсорпција на топлина внатрешната енергија на системот се зголемува. Тоа е главно резултат на зголемување на амплитудата на вибрационите движеа околу рамнотежната позиција. Постојат и други начини на апсорбирање на топлина но тие обично се со помал удел.

Топлинскиот капацитет (J/K) е мерка за количината на топлина која е потребна за да се зголеми температурата на материјалот за еден келвин.

Специфичниот топлински капацитет (J $g^{-1}K^{-1}$) е количината на топлина потребна за да се зголеми температурата на 1 g супстанца за 1 K.

Моларниот топлински капацитет (J $mol^{-1}K^{-1}$) е количината на топлина потребна за да се зголеми температурата на 1 mol супстанца за 1 K.

На собна температура топлинските капацитети (специфични топлински капацитет) на керамичките материјали се во границите 0,75 – 1,0 J $g^{-1}K^{-1}$.

Топлинските капацитети секогаш се функција од температурата. Температурата на која топлинскиот капацитет станува константен (или малку варира со T) се нарекува Дебаева температура, θ.

2.2 Топење

Едно многу корисно својство на многу керамички материјали е нивната висока температура на топење (T_m). Ова својство ги прави керамиките едни од најзначајните материјали за високо-температурна примена.

Постои директна корелација меѓу температурата на топење и јачината на врската. На пример, керамиките со највисоки T_m имаат значителен ковалентен карактер на врските. Соединенијата со голем јонски удел во врските (на пр. алкални халиди) имаат тенденција кон пониски T_m од оксидите на истите метали. Причината лежи во поголемиот полнеж на анјоните а од тука и посилните електростатско привлекување.

Compound	T_m (°C)	ΔS_f (J mol^{-1} °C^{-1})
Oxides		
Al_2O_3	2,054 ± 6	47.70
BaO	2,013	25.80
BeO	2,780 ± 100	30.54
Bi_2O_3	825	
CaO	2,927 ± 50	
Cr_2O_3	2,330 ± 15	49.80
Eu_2O_3	2,175 ± 25	
Fe_2O_3	Decomposes at 1,735 K to Fe_3O_4 and oxygen	
Fe_3O_4	1,597 ± 2	73.80
Li_2O	1,570	32.00
Li_2ZrO_3	1,610	
Ln_2O_3	2,325 ± 25	
MgO	2,852	25.80
Halides		
AgBr	434	
AgCl	455	
CaF_2	1,423	
CsCl	645	22.17
KBr	730	
KCl	776	25.20
KF	880	
Silicates and other glass-forming oxides		
B_2O_3	450 ± 2	33.20
$CaSiO_3$	1,544	31.00
GeO_2	1,116	
$MgSiO_3$	1,577	40.70
Mg_2SiO_4	1,898	32.76
Carbides, nitrides, borides, silicides		
B_4C	2,470 ± 20	38.00
HfB_2	2,900	
HfC	3,900	
HfN	3,390	
HfSi	2,100	

2.3 Топлинска спроводливост

На сите температури атомите во цврстите супстанци вибрираат околу рамнотежната положба. Фреквенцијата на вибрациите е *v* и на собна температура е од редот на 10^{12} Hz. Енергиите на вибрациите на решетката се квантизирани и дадени со изразот:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)hv$$

каде *n* е цел број, кој е нула на 0 К, а *h* е Планкова константа. На температура на апсолутна нула, $E = hv/2$.

Ако цврста супстанца се загрее, *E* се зголемува на квантизиран начин, односно со чекор од *hv*, слично ако материјалот се олади вибрационата енергија се намалува во чекор од *hv*.

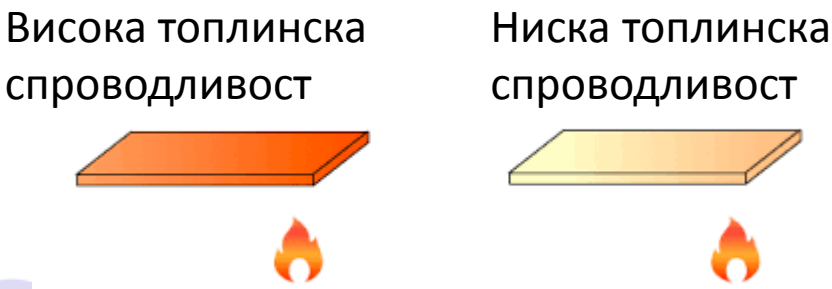
Веднаш се забележува сличноста меѓу овој процес и процесот на апсорпција и емисија на светлина (фотони). При опишувањето на овие процеси во решетките се користи **фонон**, односно фононот преставува квантна единица на вибрационата енергија на решетката.

Дуалноста бран-честичка може да се примени на фононите слично како кај фотоните. Односно, фононот има карактеристики и на честичка и на бран.

Кај керамичките материјали спроведувањето на топлина е главно резултат на движењето на фононите. Затоа кога некоја керамика ќе се загрее појавите можеме да ги толкуваме преку бројот на фонони (се зголемува). Кога има температурна разлика, фононите се движат од делот во кој температурата е повисока (таму нивната концентрација е поголема) кон ниско-температурниот дел (каде ги има помалку). Движечка сила е концентрацискиот градиент.

Брзината на размена на топлина (dq/dt) е пропорционална на температурниот градиент (dT/dx), константата на пропорционалноста, k, се нарекува термичка спроводливост ($dq/dt = -kA\, dT/dx$).

Фононската спроводливост кај керамичките материјали е значително различна од таа кај металите, каде слободните електрони се извор на топлинската спроводливост. Мобилноста на фононите е обично значително помала од таа на електроните, поради тоа што тие се расејуваат од вибрациите на решетката (т.е. други фонони). Како последица керамиките обично имаат ниска топлинска спроводливост.



Фононскиот механизам може да биде и многу ефикасен. Затоа постојат примери на керамики кои се дури подобри топлински спроводници од металите. На пример, дијамантот на температура од ~50 K има најголема топлинска спроводливост од сите познати материјали.

Висока топлинска спроводливост може да се очекува кај материјали кои имаат **едноставна кристална структура**, **силни меѓуатомски врски** и се составени од **лесни елементи** кои се блиску во периодниот систем.

Топлинска спроводливост на некои керамички материјали

Material	*k* ($W\,m^{-1}\,K^{-1}$)	*Material*	*k* ($W\,m^{-1}\,K^{-1}$)
Al_2O_3	30.0–5.0	Spinel ($MgAl_2O_4$)	12.0
AlN	200.0–280.0	Soda-lime–silicate glass	1.7
BeO	63.0–216.0	TiB_2	40.0
MgO	37.0	PSZ	2.0
SiC	84.0–93.0	SiAlON	21.0
SiO_2	1.4	Si_3N_4	25.0
Cordierite (Mg-aluminosilicate)	4.0	Forsterite	3.0

Топлинска спроводливост на: бакар 401 W/mK

месинг 125 W/mK

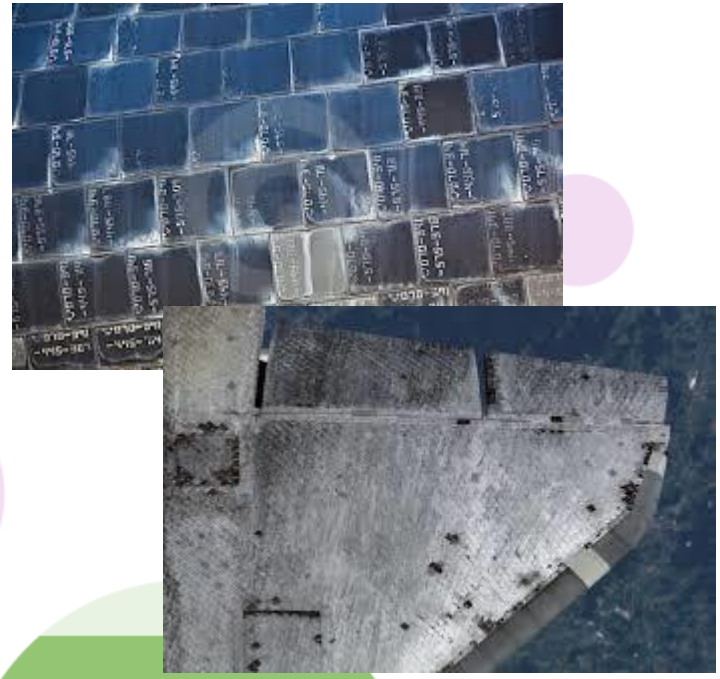
никел 90,9 – 1 W/mK

сребро 407 – 418 W/mK

2.4 Микроструктура и топлинска спроводливост

Топлинската спроводливост зависи од микроструктурата. Микроструктурата е определена од:

- Нечистотиите - Присуството на нечистотии го нарушува нормалното подредување во решетката и влијае на спроводливоста.
- Порозност – керамиките кои имаат голема порозност имаат ниски вредности на топлинската спроводливост. Ова својство се користи за дизајнирање на материјали за термичка изолација.



На пример, кај плочките кои се користат за обложување на надворешноста на вселенските летала, имаат за цел да го заштитат леталото при повторното влегување во атмосферата на земјата. Плочките се состојат од порозни влакна од SiO_2. Притоа, SiO_2 обезбедува голема јачина и висока T_m, а порозноста на материјалот го прави да има многу ниска топлинска спроводливост.

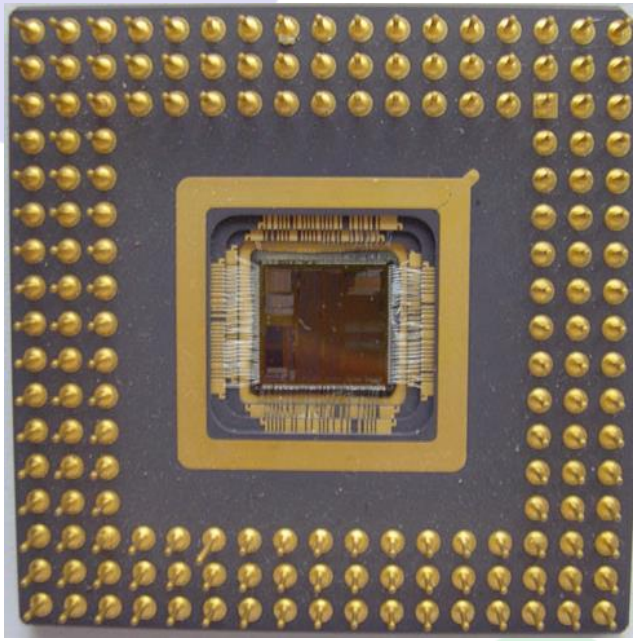
❖ Големина на зрното – просечниот слободен пат на фононот на собна температура е значително помал од вообичаената големина на зрната кај керамиките. Затоа расејувањето на фононот на границите на зрното не е значајно во најголем број случаи.

❖ Дислокации – тие се состојат од јадро каде структурата и густината на материјалот се сменети. Околу ова јадро има поле на напрегања. И двете области може да доведат до расејување на фотоните. Намалувањето на топлинската спроводливост е пропорционална на густината на дислокации.

При разгледувањето на керамиките треба да се има предвид дека тие честопати се составени од повеќе фази со различна топлинска спроводливост. Вкупната спроводливост ќе зависи од карактеристиките на одделните фази и нивната дистрибуција во материјалот.

Примена на високата топлинска спроводливост

Една од најзначајните примени на керамиките со висока топлинска спроводливост е во електронските уреди. Имено, комплексноста на модерните електронски уреди бара ефикасно менаџирање на топлината односно отстранување на топлината од полупроводникот. Најчесто употребуван материјал како супстрат е Al_2O_3, чија топлинска спроводливост е во границите 15-20 W/mK. Можни алтерна-тивни материјали со поголема спро-водливост се AlN, SiC и BeO. Меѓу нив најзна-чаен е AlN. Интересно е што теоретсктата спроводливост на AlN е 320 W/mK, но поликристалниот AlN има спроводливост во границите 50-200 W/mK. Ова најверојатно е резултат на пристуство на нечистотии (гавно кислород).



Интегрално коло со pin-grid мрежа со повеќе-слојна метализација со злато (во Celeron процесори).

2.5 Термичко ширење

Секојдневното искуство ни кажува дека кога се загреваат материјалите тие се шират а кога се ладат се собираат. Термичката експанзија се карактеризира со α, кој претставува линеарен коефициент на термичка експанзија. Тој укажува на тоа колку се менуваат димензиите (Δl) на цврстата супстанаца со промена на температурата (ΔT):

$$\alpha = \frac{\Delta l}{\Delta T l_0}$$

l_0 – појдовна димензија.

Кај најголем број на керамички материјали вредноста на α е во рангот 3-15 · 10^{-6} °C^{-1}. Бидејќи α е функција од температурата обично расте со пораст на температурата.

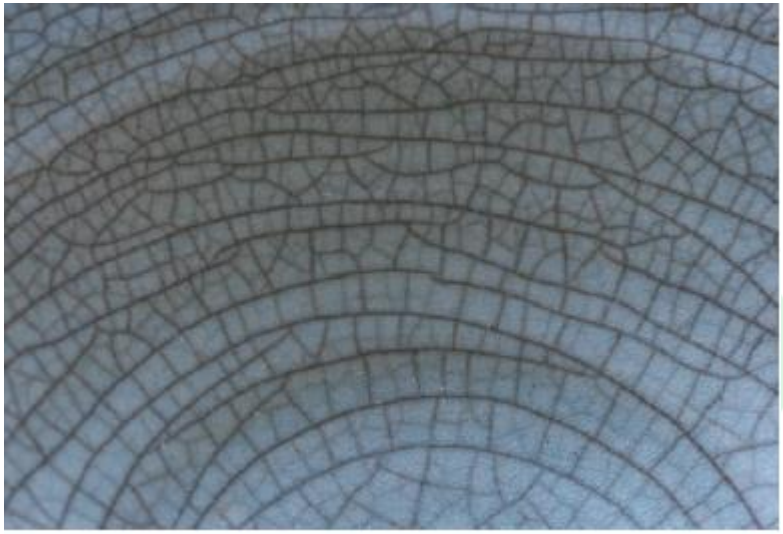
Кубичните кристали (на пр. MgO) се изотропни бидејќи имаат униформна термичка експанзија долж трите кристалографски оски. Монокристалите од не-кубични структури се анизотропни и имаат различни вредности долж различните кристалографски оски.

Значење на α

Термичката експанзија игра главна улога кога два или повеќе материјали се комбинираат и се под влијание на промени на температурата. Различното однесување може да доведе до одвојување на слоевите или пукање на материјалот.

Некои примери:

- Глазирање на керамики. Најголем дел од грнчаријата е глазирана, како од естетски причини така и да се направи непропуслива за течности.



- Врска метал-керамика. Во уредите кои содржат полуспроводници често има контакти керамика-метал. Двата материјали мора да имаат блиски α, за да не се појавуваат пукнатини.

Значајна примена наоѓаат и материјалите со ниско α и тие со високи вредности на α.

Стакло-керамиките, како литиум-алуминиум-силикатите, можат да бидат дизајнирани да имаат многу ниска α (блиско до 0) во широк температурен интервал. Ова својство ги прави многу подобни за примена во потпорите на огледалата во телескопите.