

Anyagtudomány

KORSZERŰ SZERKEZETI KERÁMIÁK

Szépvolgyi János

az MTA doktora, igazgató, MTA Kémiai Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Kutatólaboratórium

Bevezetés

A korszerű műszaki kerámiák fémek és átmeneti fémek oxidjaiból, nitridjeiből, boridjaiból, karbidjaiból, illetve ezek elegyeiből felépülő szerkezeti anyagok. A kerámiákban fémes, ionos és kovalens kötések egyaránt megtalálhatók, így azok alkalmasak különleges tulajdonságok, tulajdonságkombinációk megvalósítására (1. ábra). Általában kemények, kopásállóak, nagy a mechanikai szilárdságuk. Mindehhez nagy termikus és kémiai stabilitás, továbbá kis sűrűség társul. Legtöbbjük jó elektromos és hőszigetelő, néhány képviselőjük azonban – a nagy elektromos ellenállás mellett – nagyon jó hővezető. Egyes típusaik szupravezetők, mások félvezető sajátságok hordozói. Még továbbiak ferromágneses vagy piezoelektromos tulajdonságokat mutatnak. Bizonyos korszerű műszaki kerámiák jó dielektrikumok, mások biokompatibilisak lehetnek.

Mechanikai tulajdonságok

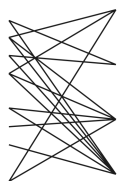
nagy szilárdság
nagy keménység
törési szívósság
kopásállóság

Termikus tulajdonságok

kis hőtágulás
nagy hővezetőképesség
hőszokk-állóság

Kémiai tulajdonságok

nagy kémiai stabilitás



Al₂O₃ alapú kerámiák

ZrO₂ alapú kerámiák

SiC alapú kerámiák

Si₃N₄ alapú kerámiák

Számos esetben csak a korszerű műszaki kerámiák tudnak megfelelni több, egyidejű, de egymásnak ellentmondó felhasználói igényeknek. Példaként említjük a gépkocsikban, az emisszió csökkentésére használt kerámiahordozós katalizátorokat, amelyeknek magas hőmérsékleten, korrozív körülmények között, nagy mechanikai terhelés mellett kell megbízhatóan működniük.

A korábban rideg anyagként viselkedő, emiatt csak korlátozottan alkalmazható műszaki kerámiák minősége az elmúlt három évtizedben jelentősen javult. Ez a vizsgálati lehetőségek és a technológiai háttér fejlődésének és az anyagismeret ebből eredő kiteljesedésének köszönhető. A rideg kerámiák helyett megjelentek a mechanikai hatásoknak jobban ellenálló, ún. szívós kerámiái anyagok. 1970 óta háromszorosára nőtt a kerámiái anyagok szilárdsága és megbízhatósága. Ma már a korábrinál sokkal egyenletesebb mikroszerkezetű kerámiákat állítanak elő. Ha az anyag szerkezete homogénebb, csökken a terhelés közbeni helyi feszültség-csökkenés kialakulásának valószínűsége, ezáltal növekszik a kerámiából készült alkatrészek és eszközök megbízhatósága.

A műszaki fejlődést jelentős piaci sikerek is kísérték. Az USA-ban 1990 és 1998 között mintegy kétszeresére nőtt a korszerű műszaki kerámiák forgalma. 1998-ban csaknem

1. ábra • Példák korszerű műszaki kerámiákkal megvalósítható tulajdonságkombinációkra

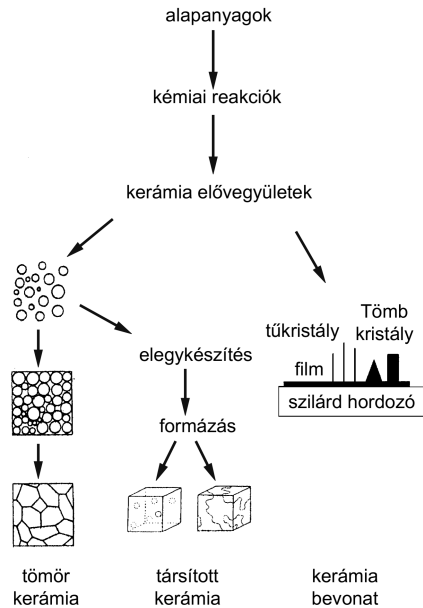
7,5 milliárd USD értékben forgalmazták ezeket az anyagokat, 2003-ra pedig 11 milliárd USD-os forgalmat prognosztizálnak. Az üzleti eredményekkel legalábbis egyező fontosságúak az e kerámiák alkalmazásából származó járulékos környezeti és társadalmi hatások. 1975 óta a gépkocsikba épített katalizátorok mintegy 1,5 milliárd tonna szennyező anyag légkörbe jutását akadályozták meg az USA-ban, ami évenként 38 milliárd USD értékű megtakarítást eredményez a környezetvédelemben.¹

Miként készülnek?

Megjelenési formájukat tekintve a szerkezeti kerámiák egységes szerkezetű (monolit) anyagok, társított (kompozit) anyagok vagy felületi bevonatok (rétegek) lehetnek. A korszerű műszaki kerámiákat általában kémiai úton szintetizált, jól definiált összetételű és tulajdonságú alapanyagokból állítják elő (2. ábra). Csak így garantálható az összetételi és szerkezeti homogenitás, amely az előzőekben említett, elnyős tulajdonságok kialakulásának előfeltétele.

A kerámiai alapanyagok előállítására szolgáló eljárások a kiindulási anyagoktól és az elérni kívánt tulajdonságoktól függően igen sokféle lehetnek. A kiindulási anyagok halmazállapota szerint megkülönböztetünk szilárd-szilárd, szilárd-folyadék, szilárd-gáz, szilárdfázisú, gázfázisú, gáz-gáz és folyadék-folyadék eljárásokat. Az újabb előállítási módszerek közül pedig a szol-gél eljárások vagy egyes fémorganikus vegyületek termikus bontása említhető.

Tömör kerámiák gyártásakor a megfelelően előkészített porokból sajtolással, extrudálással, öntéssel vagy fröccsöntéssel először a termékek végső alakját jól közelítő, ún. nyers testet készítenek. Ezt követően a nyers



2. ábra • A korszerű műszaki kerámiák előállításának sémája

testet hőkezelik (zsugorítják), eközben kialakul a tulajdonságokat meghatározó mikro-szerkezet és a végső forma.

Társított kerámiák készítésekor az első lépés a termék főtömegét alkotó úgynevezett mátrixanyag és az erősítő fázis megfelelő elegyítése, amit formázás és hőkezelés követ.

Az általában felületi védőréteggént használt kerámia bevonatokat kétféle módszerrel alakítják ki:

- kerámiaporokat szórnak fel a hordozóanyag felületére;
- a gőzfázisba vitt elővegyületeket a hordozó megfelelő hőmérsékletre beállított felületén reagáltatják egymással.

Minden korszerű műszaki kerámiai termék előállításakor a kiindulási porok összetételén kívül azok megjelenési formája is alapvetően fontos a technológiai folyamatok lefutása és a végső tulajdonságok szempontjából. Bizonyos esetekben a gömbszemcsés,

¹ Energetics Inc., Richerson and Associates: Advanced Ceramics, Technology Roadmap, US ACA and DOE, Washington, D.C., 2000

viszonylag szűk szemcseméret-eloszlású porok előnyösek, máskor inkább valamilyen különleges morfológia kívánatos. A kerámia tükristályok, az úgynevezett viszkerek például szálirányban szokatlanul nagy mechanikai szilárdságúak. Fém- vagy kerámiamátrixba erősítő fázisként beépítve javítják a mechanikai és hőtechnikai tulajdonságokat.²

Újabban kerültek a tudományos érdeklődés homlokterébe a nanoporok, ezek az általában gömbszerű, 100 nanométernél ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) kisebb átlagos méretű szemcséből álló anyagi rendszerek. A nanoporok esetében különös szerepe van a szemcsefelület kémiai állapotának. Ugyanis a főtömegtől esetenként jelentősen különböző összetételű, néhány atom vastagságú felületi réteg, amely döntően meghatározza a nanoporok feldolgozás közbeni viselkedését, a szemcsék kis mérete miatt az anyag teljes tömegének számottevő hányadát teszi ki. A nanoporok előnye, hogy a belőlük készített kerámiák gyorsabban és kevesebb adalékanyaggal zsugoríthatók, mint a nagyobb szemcseméretű porok.

Az újabb felhasználói igények kielégítésére tervezett kerámia alkatrészek gyártásának előkészítése meglehetősen bonyolult folyamat. A fontosabb lépések a következők:

- az alkatrésszel szembeni igények (hőmérséklet, nyomás stb.) pontos meghatározása;
- a rendelkezésre álló kerámiaanyagok alkalmazhatóságának megítélése, a szükséges változtatások meghatározása;
- egy vagy két szóba jöhető kerámiaanyag kiválasztása;
- az alkatrész prototípusának megtervezése;
- a prototípus előállítás;
- a prototípus minőségének ellenőrzése;

² Rieder R., Dressler W.: Ceramics International 1996, 22, 233.

- a prototípus vizsgálata szimulált és valós körülmények között, beleértve a hosszú idejű alkalmazástechnikai vizsgálatokat;

- műszakilag és gazdaságilag megvalósítható gyártási eljárás kifejlesztése és optimalizálása.

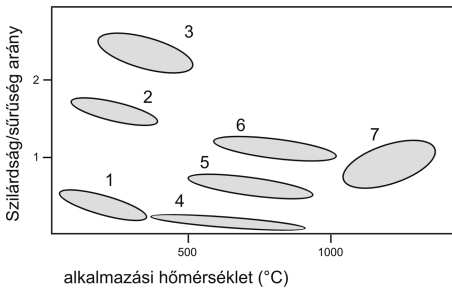
Egy újabb anyagcsalád: kerámia alapú társított anyagok

Az eddigiekben főként monolit (egységes, többnyire polikristályos mikroszerkezetű, erősítő fázist nem tartalmazó) kerámiákat alkalmaztak szerkezeti anyagként. Újabban egyre több társított (kompozit) kerámiát használnak fel ilyen célokra. A kompozitok fő előnye, hogy túlterheléskor sem törnek szét katasztrófaszerű gyorsasággal, mivel bennük a feszültségeket csökkentő, energiaelnyelő mechanizmusok működnek.

A kerámia alapú kompozitok (KMK) előállításakor a kerámiai anyagból készült mátrixba valamilyen fém, polimer vagy kerámia jellegű erősítő fázist építenek be. A KMK-k tulajdonságai közé tartozik, hogy 1000 °C-nál magasabb hőmérsékleteken is megőrzik nagy keménységüket és szilárdságukat, jó az erős hőhatással (hősokkal) szembeni ellenállásuk, csekély a tömegük, kedvezőek az elektromos és mágneses jellemzőik. Ezért alkalmasak különleges mérnöki feladatok megoldására.

Az a tény, hogy a kerámia kompozitoknak alacsony a szilárdság/sűrűség aránya, továbbá az a lehetőség, hogy a KMK-k előállítása során az összetevők tulajdonságai célszerűen kombinálhatók egymással, az egyéb szerkezeti anyagok, például a fémötvezetek komoly versenytársaivá teszi a kerámia alapú társított anyagokat (3. ábra).

A kerámia–kerámia kompozitok három nagy csoportját a nem folytonos fázissal erősített (1), a folytonos erősítő fázisú (2) és a kerámia nanokompozitok (3) alkotják (4. ábra). A nanokompozitok, amelyek 10–100 nm jellemző méretű alkotórészekből állnak,

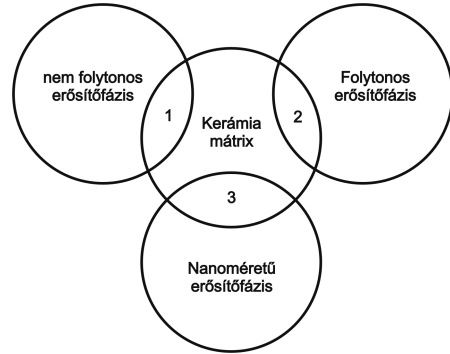


3. ábra • Különböző szerkezeti anyagok alkalmazhatóságának összehasonlítása (1 = alumíniumötvözetek, 2 = közepes moduluszú szénszállal erősített polimer kompozitok, 3 = nagy moduluszú szénszállal erősített polimer kompozitok, 4 = saválló acélok, 5 = szuperötvözetek, 6 = különleges fém-fém kompozitok, 7 = kerámia-kerámia kompozitok)

szigorúan véve szintén nem folytonos erősítő fázisú társított rendszereknek tekinthetők, de az alkotóelemek méretéből adódó különleges tulajdonságaik miatt indokolt őket külön csoportként kezelni.

A kerámia kompozitok mátrixanyaga egyaránt lehet oxidkerámia (Al_2O_3 , SiO_2 , mullit, szilikátok stb.) vagy nem oxidkerámia (SiC , BC , Si_3N_4 , AlN stb.). Az oxidalapú rendszerek környezeti szempontból stabilisabbak, mint a nem oxidalapúak. Az oxidok közül eddig az Al_2O_3 -t és a mullitot alkalmazták leginkább mátrixként kémiai és termikus stabilitásuk miatt, valamint azért, mert jól összeilleszthetők a legelterjedtebb erősítő fázisokkal. Az utóbbi időben egyre jobban terjednek a nem oxidalapú mátrixok is, mivel kiválóak a mechanikai, kémiai és termikus jellemzőik.

A kerámiák legfontosabb erősítő fázisai a karbidok (fém-szén vegyületek, pl. SiC , BC , TiC), a nitridek (fém-nitrogén vegyületek, pl. Si_3N_4 , AlN , BN), a boridok (fém-bór vegyületek, pl. TiB_2) és az oxidok (fém-oxigén vegyületek, pl. szilikátüvegek, mullit, Al_2O_3). Az erősítő fázis lehet szemcse formájú, tü-



4. ábra • A kerámia-kerámia társított anyagok típusai

kristályos, rövid szálas, vagy hosszú szálaból álló, szövetszerű anyag. A szálszerű erősítő fázist tartalmazó társított anyagok mechanikai tulajdonságai általában jobbak, mivel terheléskor a mátrix és az erősítő fázis jobban „együttműködik”, mint a részecskékel erősített kompozitokban.

A KMK-k világpiaját, csúcstechnológiai területről lévén szó, Japán és USA cégek uralják. Különösen erősek a Japán vállalatok, amelyek a kerámia kompozitok világkereskedelméből több mint 50 %-ban részesednek.

A kerámia-kerámia társított anyagokból készített szerkezeti elemeket általában különleges feltételek (magas hőmérséklet, erős eróziós és korróziós hatások, lökészerű igénybevételek) mellett használják. A kompozitok viselkedését mindenekelőtt az alapanyagok minősége, a gyártási technológiák milyensége (a tulajdonságokat befolyásoló gyártási hibák, így az összetételi és szerkezeti hibahelyek száma és eloszlása, a szerkezeti egyenetlenségek kialakulása) határozza meg. Pontos folyamatvezetés, a technológiai fegyelem betartása és a folyamatos gyártás-közi ellenőrzés nélkül elképzelhetetlen ezen anyagok gyártása.

A nem folytonos erősítésű kerámia kompozitokat, illetve a belőlük készített szerke-

zeti elemeket a haditechnikában, a sportszerek gyártásában, az energiatermelésben, valamint biokerámiák (fog- és csontpótlások) készítésére használják fel. Például a gázturbinák gyártására felhasznált nikkel-szuperötvözetek a SiC tükrisztályokkal erősített Al_2O_3 alapú fémmegmunkáló szerszámokkal nagyobb megmunkálási sebességgel és – hosszabb élettartamából adódóan – nagyobb termelékenységgel forgácsolhatók, mint a hagyományos keményfém alapú szerszámokkal. A SiC részecskéket tartalmazó, Al_2O_3 mátrixú kompozitokból a bányászatban alkalmazható, kopásálló fűrófejeket és fűróbetéteket gyártanak. A több iparágban is alkalmazott elválasztó ciklonok erős koptató hatásnak kitett részeit, a zagyszivattyúk szerkezeti elemeit, valamint a korrodáló közeget szállító szivattyúk kényes részeit ugyancsak kerámia kompozitokból állítják elő.

A folytonos szálerősítésű kerámia kompozitok közül eddig főként az alumínium-oxid alapúak terjedtek el, mivel könnyű, szívós, a lökészerű hőterhelést jól álló, oxidációnak, üvegolvadékoknak és sókorrózióknak ellenálló szerkezeti anyagok. Fontosabb alkalmazási területeik: hőcserélők, különleges égőfejek, forró gázokat szűrő berendezések, valamint gázturbina alkatrészek gyártása. Hosszabb az élettartamuk, hatékonyabbak, és magasabb üzemi hőmérsékleten is jól működnek.

Hogyan tovább?

Az elsősorban a világ legfejlettebb országai-ban elért látványos sikerek ellenére a korszerű műszaki kerámiákat ma még sokkal kevesebb helyen alkalmazzák, mint ez az adottságaikból elvárható lenne. Fokozottan igaz ez a megállapítás a kerámia alapú társított anyagokra. Szélesebb körű elterjedésüket elsősorban az akadályozza, hogy ma még hiányosak az ismereteink ezeknek az anyagoknak az előállításáról, jellemzéséről és

felhasználás közbeni viselkedéséről. A tulajdonságokra és az alkalmazási körülményekre vonatkozó specifikációk, a megfelelő adatbázisok és tervezési irányelvek hiánya ugyancsak behatárolja az alkalmazhatóságot. Nem tudunk eleget a felhasználás közben előálló hibák javításának lehetőségeiről, valamint a méret növelésével kapcsolatos műszaki és gazdasági problémákról sem. A kompozitok nagy gyártási költségei és kellően nem alátámasztott megbízhatósága miatt a felhasználók bizalma sem elég erős.

A korszerű kerámia-kerámia társított rendszerek kutatásával, fejlesztésével és alkalmazási lehetőségeinek kiterjesztésével foglalkozó szakemberek ezért számos kihívással szembesülnek (*1. táblázat*). A legfontosabb az előállítási költségek csökkentése, a megbízhatóság növelése, a méret növeléséből adódó műszaki problémák megoldása, valamint a tervezési ismeretek és adatbázisok bővítése.

Néhány megfontolás a kerámiák versenyképességéről

Közismert, hogy egy-egy termék fejlődéstörténete, azaz műszaki jellemzőinek időbeli alakulása egy *S* görbével írható le. Az új anyag felfedezése idején tulajdonságai csak lassan javulnak. A fejlődés következő szakaszában, a gyártási technológia tökéletesítésével, az anyag teljesítőképessége ugrásszerűen nő, és megközelíti a rá jellemző természetes határértéket. Az érett technológiai fázisban, amely a termék „virágkorának” tekinthető, már teljesítőképességének táján levő terméket állítanak elő. Életciklusának utolsó szakaszában megjelennek a jobb, nagyobb teljesítőképességű, olcsóbb konkurens termékek, és a termék lassan kiszorul a piacról.

A kerámia-kerámia társított anyagok jelenleg *S* görbéjük kezdeti szakaszán, az új felfedezések és a technológiai bevezetés fázisában vannak. A kerámiák versenytársainak

TEENDŐ

K+F FELADATOK

az elővegyületek árának csökkentése	<ul style="list-style-type: none"> • az erősítoszál gyártási volumenének növelésével és a költségek csökkentésével kapcsolatos kutatások • olcsóbb kötőanyagok és leválasztási módszerek fejlesztése
a törési folyamat jobb megértése	<ul style="list-style-type: none"> • a társított anyagok alkotói és a környezet közötti kölcsönhatások tudományos igényű megismerése • a társított anyagokban terhelés hatására bekövetkező mikro- és makrotechnikai folyamatok felderítése
a hőmérsékleti stabilitás növelése 1200-1500 °C-ra	<ul style="list-style-type: none"> • magasabb hőmérsékleten is használható szálak, mátrixok és kötőanyagok kifejlesztése • környezeti hatások elleni védőbevonatok kialakítása • aktív hűtést lehetővé tevő szerkezetek tervezése
a gyártási volumen növelése és a költségek csökkentése	<ul style="list-style-type: none"> • nagyobb méretű kezelőkemencék tervezése és kialakítása • az előforma gyártásának automatizálása • a szerszámköltségek csökkentése • a végső formához közelítő alakra gyártás megalapozása • olcsó gyártásközi és gyártás utáni minőségbiztosítás

1. táblázat • A kerámia alapú társított anyagokkal kapcsolatos kutatási-fejlesztési feladatok

számító egyéb szerkezeti anyagok, így a hőálló fémtövezetek ellenben közelebb vannak az érett technológiai állapothoz. A szerkezeti anyagok összevetésekor ezt a tényt is figyelembe kell venni.

Az egymással versengő szerkezeti anyagok közül a felhasználói cél ismeretében az alábbi módszerek valamelyikének alapján szokás a gazdasági szempontból legkedvezőbb megoldást kiválasztani: (1) költség-haszon elemzés, (2) az anyagok teljes életciklusára vonatkozó költségek elemzése, beleértve az elhasznált termékek elhelyezésének (újrahasznosításának) költségeit, (3) a beszerzési költségek összevetése. A költség-haszon elemzéskor egyrészt a költség-tényezőkre vonatkozó információkat, másrészt az adott szerkezeti anyag alkalmazásából származó gazdasági előnyöket mérlegelik. A legtöbb kerámia-kerámia társított anyagra vonatkozóan az utóbbival kapcsolatban nem állnak rendelkezésre megfelelő mélységű és kellően részletezett informá-

ciók. Az adatbázisok már említett hiánya nemcsak a műszaki részletekre, hanem a KMK-k előállításának és alkalmazásának egyes gazdasági vonatkozásaira is érvényes. Hasonló problémákkal találkozunk akkor is, ha a kerámia-alapú társított anyagokat a teljes életciklusra érvényes költségek alapján akarjuk összevetni egyéb szerkezeti anyagokkal. A szakirodalomban ugyan már találunk megoldási próbálkozásokat, de az összehasonlítás és a teljes körű értékelés módszertana még eléggé kialakulatlan.

Manapság a nem folytonos erősítésű kerámia-kerámia kompozitok ára 15–100 USD/kg, a folytonos erősítő fázisú társított kerámiák ára 2000–3000 USD/kg. Az oxidalapú termékek valamivel olcsóbbak, mint a nem oxidalapúak. Megfelelő volumenű gyártás esetén a folytonos erősítő fázisú társított kerámiák ára 400–800 USD/kg értékre csökkenhet. Ezen az árszinten a kerámia kompozitok a teljes életciklusra számított költségek alapján már versenyképesek lesznek a kü-

lönlegesen ötvözött acélokkal, a teljes életciklus költségei, sőt a beszerzési költségek alapján pedig akár a hőálló acélokkal is.

Zárásképpen

A korszerű műszaki kerámiák különleges környezeti és terhelési feltételek mellett is jól használható szerkezeti anyagok. Az adott anyagcsalád csak akkor felel meg a fokozott felhasználói igényeknek, ha az alapanyagok szintézisétől a késztermékek előállításáig és alkalmazásáig terjedő tevékenységsor egészére a gondos mérnöki munka a jellemző.

Ahhoz, hogy a szerkezeti kerámiák megközelítsék teljesítőképességük felső határát, azaz a bennük rejlő műszaki lehetőségek minél teljesebben kihasználhatók legyenek, további kutató-fejlesztő munkára van szükség az alapanyagok szintézisével, a termékek előállítási technológiáival, a kerámiákból kialakított szerkezeti elemek minősítésével és alkalmazástechnikájával kapcsolatban.

Középtávú előrejelzések szerint növekszik az igény olyan szerkezeti anyagok iránt, amelyek az eddigieknél magasabb hőmérsékleteken, erős fizikai és kémiai igénybevétel mellett használhatók. A szerkezeti kerámiák éppen ebben a szegmensben juthatnak fontos szerephez. Hosszabb távon az atomi szintről kiinduló, számítógéppel irányított anyagfelépítés és termékgyártás feltételeinek megteremtését prognosztizálják. Ebben az esetben előre megtervezett tulajdonságú, a felhasználói igényeknek leginkább megfelelő szerkezeti anyagokat és eszközöket lehet készíteni kerámiai anyagokból. Ilyenfajta anyagépítéssel nemcsak a már létező felhasználói igények fedhetők le, hanem új, eddig ismeretlen felhasználási és alkalmazási területek is megnyithatók.

Kulcsszavak: műszaki kerámiák, oxidok, nitridek, karbidok, kerámia bevonatok, társított kerámiák

