

12. Funkční keramika

12.0 Úvod

Samozřejmě každá keramika, včetně konstrukční (angl. *structural ceramics*), plní určité funkce, obvykle založené na schopnosti keramiky odolávat mechanickému a tepelnému namáhání, někdy v chemicky agresivním prostředí, včetně tělních tekutin (biokeramika). Takzvaná *funkční keramika* v užším slova smyslu (angl. *functional ceramics*) je keramika určená pro speciální aplikace vyžadující určité elektrické, magnetické a optické vlastnosti.

Základní elektrické a magnetické materiálové vlastnosti: (měrná) elektrická vodivost nebo (měrný) odpor (Ohmův zákon), elektrická pevnost, permitivita (ϵ) a permeabilita. Další materiálové parametry ve střídavém elektrickém poli jsou: komplexní permitivita a permeabilita, dielektrický ztrátový faktor $\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta$, kde ϵ' = reálná část $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, ztrátový úhel δ , ztrátový tangens $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ (\rightarrow podobné vztahy pro permeabilitu). Další charakteristiky pro nelineární materiály s hysterezní smyčkou: počáteční permitivita nebo permeabilita (v slabých elektrických a magnetických polích), maximální permitivita a permeabilita, nasycená polarizace nebo magnetizace, remanentní (zbytková) polarizace nebo magnetizace, koercivní síla, tvar hysterezní smyčky a její plocha.

Polarizační mechanismy v dielektrikách (s přibližným rozsahem frekvencí resp. délek elektromagnetických vln): Elektronová (10^{15} Hz, UV/VIS), iontová ($10^{12} - 10^{13}$ Hz, IR), orientace dipólů (vysoká: $10^{12} - 10^{13}$ Hz, nízká: $10^3 - 10^6$ Hz, MW/RF), polarizace rozhraním, způsobená fázovými rozhraními se vzdáleností od několika mm (10^{-3} Hz) do několika μm (10^3 Hz; dielektrická odezva, způsobená heterogenitou materiálu \rightarrow teorie Maxwell-Wagner-Sillarsova). Orientace dipólů a polarizace rozhraním jsou odpovědné za elektrické chování izolátorů ($\epsilon_r < 10$) a lineárních dielektrik ($\epsilon_r = 10-300$) v rozsahu frekvencí od 10^{-3} do 10^9 Hz a určují vlastnosti nelineárních dielektrik ($\epsilon_r > 10000$); snadná polarizovatelnost \rightarrow vysoká permitivita. Elektronová a iontová polarizace ovlivňují optické vlastnosti keramiky.

12.1 Elektricky izolační keramika

Konstitutivní rovnice – Ohmův zákon \rightarrow elektrická vodivost $\lambda_e [(\Omega\cdot\text{m})^{-1}]$; *materiálové třídy:* izolátory $< 10^{-10} (\Omega\cdot\text{m})^{-1}$, polovodiče $10^{-7}-10^5 (\Omega\cdot\text{m})^{-1}$ a vodiče $> 10^4 (\Omega\cdot\text{m})^{-1}$; relativní permitivita ϵ_r izolátorů $\epsilon_r < 10$. Typické aplikace keramických izolátorů: substráty pro elektronické obvody, vysokonapěťová vedení, zapalovací svíčky.

12.2 Feroelektrická keramika

Feroelektrické materiály vykazují polarizaci i v nepřítomnosti elektrického pole (spontánní polarizace) \rightarrow hysterezní smyčka \rightarrow nelineární dielektrika s velmi vysokou permitivitou ($\epsilon_r > 10000$), vykazují maximum při Curieově teplotě T_C (přechod z feroelektrické nízkoteplotní do paraelektrické vysokoteplotní fáze). Feroelektrická keramika musí mít anizotropní texturu.

Třídy keramických kondenzátorů: kondenzátory “typu 1“ na bázi TiO_2 keramiky (lineární nízkoztrátové dielektrikum; permitivita pouze 10–300, ale málo závislý na teplotě) a kondenzátory “typu 2“ na bázi BaTiO_3 - nebo PZT (nelineární, ztrátové dielektrikum; vysoká permitivita, ale silně teplotně závislá). BaTiO_3 je tetragonální (a feroelektrický) při pokojové teplotě a kubický (a proto paraelektrický) nad $T_C = 120$ °C. Náhrada Ba^{2+} za ionty Sr^{2+} (resp. Pb^{2+}) nebo Ti^{4+} za ionty Zr^{4+} (resp. Sn^{4+}) vede k posunu maxima permitivity ϵ_r k jiným

frekvencím (ionty, který jsou odpovědné za tento posun, se nazývají “posunovače”), zatímco výška maxima může být ovlivněna jinými ionty (tzv. “zplošťovači”) a teplotní závislost řízenou stechiometrií → fázový diagram BaO-TiO₂.

PZT keramiky jsou pevné roztoky PbZrO₃ ($T_C = 230\text{ °C}$) a PbTiO₃ ($T_C = 490\text{ °C}$), preferenčně se složením Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O₃ ($T_C = 300\text{ °C}$); podobně: relaxorová feroelektrika (PbNbO₃ s obsahem Mg²⁺ nebo Zn²⁺). Další aplikace využívají piezo- a pyroelektrický jev u těchto keramik (piezoelektrické sensory / mikrofony resp. aktuatory / reproduktory, pyroelektrický jev v IR senzorech atd..). Hutná PLZT keramika, tj. (Pb,La)(Zr,Ti)O₃, je transparentní, s dvojlomem závislým na intenzitě elektrického pole → elektro-optické aplikace. Klíčovým problémem při přípravě PZT a PLZT keramiky je těkání olova.

12.3 Ferimagnetická keramika

Ferity jsou směsné oxidy obsahující jako hlavní složku oxid železitý (Fe₂O₃). Keramiky s pouze diamagnetickými ionty (Si⁴⁺, Al³⁺, Ca²⁺, K⁺, O²⁻) nemohou být ferimagnetické. Tři nejdůležitější třídy komerčních feritů jsou:

- *Měkké ferity* (coercivita $H_C < 10\text{ A/cm}$) s kubickou *spinelovou strukturou*, např. Mn-ferity (MnFe₂O₄ nebo MnO·Fe₂O₃), Ni-ferit, Mn-Zn-, Ni-Zn- a Mg-Mn-Zn-ferity; spinely jsou zcela mísitelné → široký rozsah složení a vlastností.
- *Měkké ferity* (coercivita $H_C < 10\text{ A/cm}$) s kubickou *granátovou strukturou* (pro mikrovlnné aplikace, tzn. $f \gg 100\text{ MHz}$), např. YIG (3Y₂O₃·5Fe₂O₃).
- *Tvrde ferity* (coercivita $H_C > 100\text{ A/cm}$) s hexagonální *magnetoplumbitovou strukturou* (hexaferity pro permanentní magnety), např. Ba-hexaferity (BaO·6Fe₂O₃).

Stejně jako feromagnetické materiály (především kovy), ferimagnetické materiály (hlavně keramiky) vykazují spontánní magnetizaci v nepřítomnosti elektrického pole, doménovou strukturu, hysterezní smyčku v B-H-diagramu a fázový přechod na paramagnetickou fázi při překročení Curieovy teploty (v analogii s feroelektrickými keramikami). Krystalová struktura feritů připouští širokou variabilitu chemického složení → široký rozsah vlastností.

12.4 Další typy funkční keramiky

- *Polovodiče*: s pozitivním nebo negativním teplotním koeficientem odporu (PTC – vodiče za studena nebo NTC – vodiče za horka); varistory (např. ZnO) jako svodiče přepětí, termistory a kyslíkové senzory.
- *Iontové vodiče* (např. “β-alumina“ Na₂O·11Al₂O₃ pro sodíkovo-sírové články – kationtový vodič, nebo ZrO₂ pro SOFC (“solid-oxide fuel cells“) – aniontový vodič).
- *Supervodiče* (např. “vysoko-“ teplotní supravodič YBa₂Cu₃O_{7-x}).
- *Elektro-optická keramika* (např. pro radiační senzory a scintilátory)

12.5 Principy mikrovlnné technologie pro keramické inženýry

Mikrovlny (MW) leží mezi radiovými frekvencemi (RF) a infračervenými (IR) vlnami v elektromagnetickém spektru (frekvence 0.3–300 GHz, vlnová délka ve vakuu 1 m – 1 mm). Obvyklé *operační frekvence* 2.45 GHz (vlnová délka 12.2 cm); voda a SiC absorbují MW dobře; absorpce energie závisí na ztrátovém faktoru; důležitý parametr: penetrační hloubka; aplikace v keramické technologii (např. sušení a slinování).