

8. Oxidová keramika

8.0 Úvod

Pod pojmem *oxidová keramika*, jedno- nebo vícefázová, rozumíme obvykle keramiku s mikrostrukturou tvořenou převážně jedním oxidem. Tyto keramiky jsou používány jak pro konstrukční tak pro funkční aplikace. Keramiky tvořené komplexními oxidy, vytvořené např. reakcí v pevné fázi (titanicitany, ferity atd.) a silikátová keramika (včetně keramiky na bázi korundu) nejsou obvykle uváděny v této skupině.

8.1 Korundová keramika

- *Příprava prášků*: bauxit (směs gibbsitu $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, boehmitu $\gamma\text{-AlO(OH)}$ a diasporu $\alpha\text{-AlO(OH)}$) s nečistotami SiO_2 , Fe_2O_3 a $\text{TiO}_2 \rightarrow$ Bayerův proces pro odstranění nečistot; problém: aglomeráty \rightarrow prášky musí být mlety, obsah $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow$ nutné čištění prášků).
- Bayerův proces: bauxit \rightarrow hydrotermální rozklad \rightarrow ionty v roztoku, užití NaOH za tlaku 0.5 MPa a teploty 150-160 °C \rightarrow transformace hydroxidů, viz. Tabulka 1, na hlinitanové ionty \rightarrow pevné nečistoty jako SiO_2 , Fe_2O_3 a TiO_2 zůstávají nerozpuštěny \rightarrow odstraněny filtrací ("červený kal") \rightarrow chlazení \rightarrow do roztoku nasazeny zárodky gibbsitu \rightarrow další nukleace gibbsitu na zárodcích (precipitační krok) \rightarrow sušení \rightarrow aglomerace \rightarrow kalcinace (1300-1400 °C) \rightarrow ztráta vody \rightarrow vysoký měrný povrch, porézní přechodové fáze Al_2O_3 , viz. Tabulka 2 \rightarrow nad 1150 °C: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund).
- Typy korundových prášků: obvyklý *kalcinovaný korund* produkovaný Bayerovým procesem obsahuje 0.1–0.4 hm.% $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow$ zhoršuje mnoho vlastností pro náročné aplikace, protože ion Na^+ je vysoce pohyblivý v elektrickém poli a může být vyloučen v průběhu mokrých procesů. Mimo to se v průběhu slinování může tvořit β -alumina ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) \rightarrow zušlechťené typy: *Al_2O_3 s nízkým obsahem Na^+ , reaktivní* ($\text{Na}_2\text{O} < 0.1\%$), *tabulární* (\rightarrow žáromateriály), *elektrotavený* (jako abraziva; hnědý a bílý).
- Nanokrystalické Al_2O_3 prášky mohou být připraveny procesem sol-gel z kyselých boehmitových roztoků (solů); alternativní cesty: srážení, syntéza v plynné fázi, hydrotermální syntéza, pyrolýza, vyhořívání, vymrazování, laserová ablace; primárními produkty těchto procesů jsou přechodné Al_2O_3 (hlavně $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a kalcinační krok, který je nezbytný pro tvorbu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, je vždy doprovázen růstem zrn.
- Procesy slinování v pevné fázi - solid state sintering (SSS) nebo slinování s kapalnou fází - liquid phase sintering (LPS): SSS korund je vysoce čistý ($> 99.7\%$ Al_2O_3), užívaný pro nejnáročnější aplikace, např. na výrobu sodíkových výbojek; LPS korund je méně čistý (80–99.7 % Al_2O_3), ale také užívaný pro elektrické a inženýrské aplikace v případě dostatečně nízkého obsahu kapalnou fázi (např. substráty na integrované obvody z 96 % Al_2O_3); méně čisté korundy jsou používány např. na elektrické izolátory, ale mají špatné vysokoteplotní vlastnosti; role MgO jako slinovací přísady v SSS a LPS.
- Vlastnosti a chování: orientační hodnoty pro různé typy korundových keramik ($> 99.7\%$ Al_2O_3 , 99 % Al_2O_3 , 80–95 % Al_2O_3) \rightarrow viz. Tabulka 3; elastické, tepelné a termoelastické vlastnosti (složky tenzorů) pro $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ monokrystaly \rightarrow [Pabst & Gregorová 2006] a [Pabst & Gregorová, v tisku]; korundové whiskery a vlákna.

- Typické aplikace korundové keramiky: otěrové části (např. vodiče textilních vláken), filtry a membrány, substráty pro elektronické obvody, pancéřování a biokeramické implantáty.

8.2 Zirkoničitá keramika

- *Příprava prášků:* zirkon ($ZrSiO_4$) → rozkládá se při teplotách $> 1750\text{ °C}$ na ZrO_2 a SiO_2 ; rozklad v proudu plazmatu při $> 6000\text{ °C}$ → nejdříve zatuhne ZrO_2 , potom SiO_2 tvoří sklo pokrývající ZrO_2 dendrity; sklo může být odstraněno loužením s NaOH → po proprání ZrO_2 odstraněn od zbytků na centrifúze; alternativně – tepelný rozklad při teplotách $2100\text{--}2300\text{ °C}$ → ZrO_2 + kapalný SiO_2 ; tepelný rozklad může být modifikován chlorací → nižší teplota ($800\text{--}1200\text{ °C}$) → těkavé produkty → destilace a kondenzace; $ZrCl_4$ hydrolyzován → oxychlorid zirkoničitý $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$; velmi jemný tetragonální (t- ZrO_2) lze přímo vysrážet přidavkem čpavku nebo po ochlazení vykrytalizuje oxychlorid.
- Protože většina aplikací ZrO_2 vyžaduje částečnou nebo úplnou stabilizaci vysokoteplotních modifikací (t- ZrO_2 a / nebo c- ZrO_2), musí být přidán stabilizátor, např. CaO, MgO (např. pro částečně stabilizovanou zirkoničitou keramiku PSZ) nebo Y_2O_3 , CeO_2 (např. pro tetragonální zirconia polycrystals TZP); aditiva mohou být zavedena potažením ZrO_2 prášku v roztoku (např. $Y(NO_3)_3$, ale pak pro homogenizaci vyžadována prodloužená kalcinace → zhrubnutí prášků; pokud je yttrium vneseno přímo jako YCl_3 do oxychloridového roztoku před srážením (→ ko-precipitací pevného roztoku Y_2O_3 - ZrO_2 po přidavku YCl_3), míchání oxidů na atomární úrovni → sušení a kalcinace (krátké časy → jemný prášek), mletí a rozprachové sušení (Tosoh proces).
- *Modifikace čistého ZrO_2 :*
 - *Monoklinický* (m- ZrO_2 , 5.6 g/cm^3); termodynamicky stabilní při pokojové teplotě do cca. 950 °C .
 - *Tetragonální* (t- ZrO_2 , 6.1 g/cm^3); transformací z monoklinické fáze při ohřevu na cca 1150 °C (transition start temperature) nebo zpět na monoklinickou při chlazení při cca 950 °C (transition finish temperature) → *martensitická transformace* s velkou hysterezí a relativní objemovou změnou cca. 5 %.
 - *Kubická* (c- ZrO_2 , 6.1 g/cm^3); transformace t ↔ c při cca. 2300 °C (hystereze maximálně 30 °C); c- ZrO_2 taje při cca 2700 °C .
- *Fázové vztahy u ZrO_2 :* všechny aplikace inženýrské zirkoničité keramiky vyžadují plnou nebo částečnou stabilizaci struktury → nejběžnější stabilizátory – Ca, Mg, Y, a Ce. → binární fázové diagramy ZrO_2 -CaO, ZrO_2 -MgO, ZrO_2 - Y_2O_3 a ZrO_2 - CeO_2 .
- *Procesy, mikrostruktura a vlastnosti:*

Partially stabilized zirconia (PSZ) - Částečně stabilizovaná zirkoničitá keramika: dvoufázové keramiky s typickým obsahem stabilizujících oxidů 2.5–3.5 hm.% MgO, 3.0–4.5 hm.% CaO nebo 5–10 hm.%, tzn. $> 3\text{ mol.}\%$, Y_2O_3 ; vyžadují slinování při vysokých teplotách, až do 1800 °C → přesycené pevné roztoky) dále ochlazení a znovuzahřátí (tepelná expozice → transformačně zpevněná keramika); optimální tepelná expozice → t- ZrO_2 nuklea v pevném kubickém roztoku (stabilní díky vnitřnímu pnutí) → růst nukleí →

vzniká metastabilní t-ZrO₂; transformace t→m spojena s objemovou expanzí a změnou tvaru (kompenzována buď dvojčatněním čočkových útvarů precipitátů nebo mikrotrhlinkováním kolem nich). *Mechanické vlastnosti* optimalizované PSZ keramiky: Youngův modul do 200 GPa, Vickersova tvrdost cca. 13 ± 5 GPa, pevnost v ohybu do 1000 MPa a lomová houževnatost do 20 MPa·m^{1/2}. Samozřejmě, nehledě na velikost zrn a pórovitost, jsou tyto vlastnosti silně ovlivněny fází na hranicích zrn. Odolnost proti teplotním rázům je nízká vzhledem k vysoké teplotní roztažnosti a nízké tepelné vodivosti (obdobné u plně stabilizované zirkoničité keramiky).

Tetragonal zirconia polycrystals (TZP): v podstatě jednofázová polykrystalická t-ZrO₂ keramika (obvykle s 2–3 mol.% Y₂O₃); Y-TZPs může ve skutečnosti obsahovat významné množství c-ZrO₂, včetně některých mikrostrukturních rysů spojených s PSZ → rozdíl mezi Y-TZP a Y-PSZ splývá; Y-TZP může být získána slinováním (LPS) při 1450 °C, 2 h (velmi podobné u Y-PSZ, pouze teplota a doba slinování jsou zde mnohem kritičtější); hlavní výhoda TZP před Mg-PSZ – nižší slinovací teplota → menší velikost zrn → vyšší pevnost; Y-TZP s 2 mol.% by měla být čistý t-ZrO₂, zatímco většina TZP keramik s > 2.5 mol.% Y₂O₃ obsahuje c-ZrO₂ (s typicky většími zrny než t-ZrO₂) → přechod na PSZ keramiku (s > 3 mol.% Y₂O₃), kde c-ZrO₂ je převažující fází → obsah yttria je rozhodující pro schopnost transformace a houževnatost; Ce-TZP keramika s 12–20 mol.% CeO₂ je podobná Y-TZP keramice a také se zhutňuje procesem LPS. *Mechanické vlastnosti* optimalizované TZP keramiky: extrémně vysoká hodnota houževnatosti pro Ce-TZP (až 30 MPa·m^{1/2}) a velmi vysoká pevnost u Y-TZP (až 1300 MPa); Youngův modul cca 205 GPa, Vickersova tvrdost cca. 10 ± 3 GPa; dostupné hodnoty pro monokrystaly (složky tenzoru) elastických, tepelných a termoelastických vlastností → [Pabst & Gregorová 2006] a [Pabst & Gregorová, v tisku].

- *Vliv velikosti a tvaru částic*: m-ZrO₂ je termodynamicky stabilní modifikace při pokojové teplotě, ale metastabilní t-ZrO₂ může být zachována, pokud jsou částice menší než kritická velikost (cca 0.3–0.5 μm); zaoblené částice vykazují nižší transformovatelnost než fazetové.
- *Relace pevnost / houževnatost*: nejvyšší pevnost se neshoduje s nejvyšší houževnatostí, důvod: neelastická deformace a „R-curve“ chování; pevnost velmi houževnatých keramik je více řízena transformací než velikostí vad → menší rozptyl hodnot pevnosti → vyšší Weibullův modul.
- *Nízkoteplotní degradace a hydrotermální stárnutí*: u TZP keramiky probíhá samovolná t→m transformace (z povrchu) při 150–250 °C → pokles pevnosti nebo úplný rozpad materiálu; tato povrchová degradace je horší v přítomnosti vodní páry a vodných roztoků; přesný mechanismus této nízkoteplotní degradace a degradace způsobené hydrotermálním stárnutím není znám (klíčovou roli hraje zřejmě vyluhování Y₂O₃); pod kritickou velikostí zrn (0.4 μm) žádná degradace neprobíhá → degradaci ovlivňuje velikost zrn, obsah a rozložení Y₂O₃, hustota (pórovitost) a velikost vad (mikrotrhlinkování); zvýšit odolnost proti nízkoteplotní degradaci / hydrotermálnímu stárnutí lze zmenšením velikostí zrn nebo přidávkem Al₂O₃; znepokojení vyvolává především degradace zirkoničité keramiky pro biomedicínké aplikace v lidském těle (tj při kontaktu s tělními tekutinami) → selhání materiálu → zhroucení trhu se zirkoničitými implantáty (femorální hlavice) v roce 2001; 1 h v autoklavu při 134 °C stejný vliv jako 3–4 roky in vivo; v současnosti jedinou

reálnou alternativou ke klasickému materiálu pro tyto aplikace (korundu) je použití optimalizovaných ATZ kompozitů.

- *Superplasticita*: polykrystalická keramika s jemnými zrny (pod několik μm) může být deformována (velkou rychlostí deformace) velmi výrazně při zvýšených teplotách (až do několika set %) bez rozlomení; hlavní mechanismus: skluz zrn (nejde tedy o dislokační mechanismus toku) → superplastické chování (hraje důležitou roli při žárovém lisování).

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ kompozity: dvoufázové směsi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a TZP; přídavek ZrO_2 ke korundu zvyšuje lomovou houževnatost korundu (zirconia-toughened alumina, ZTA), zatímco přídavek korundu k ZrO_2 snižuje nízkoteplotní degradaci a degradaci způsobenou hydrotermálním stárnutím (alumina-containing tetragonal zirconia (ATZ)); typická složení jsou Y-TZP s 20 hm.% Al_2O_3 (ATZ) a Al_2O_3 s 15 hm.% Y-TZP (ZTA), ale mnoho dalších směsí včetně složení 50-50 již bylo připraveno a studováno; u ZTA je kritická velikost zrn pro t→m transformaci větší než u čisté (tj. jednofázové) TZP keramiky, protože pevnost korundové matrice (elastický modul 400 GPa proti 200 GPa u ZrO_2) zabrání transformaci a udrží t- ZrO_2 modifikaci, kritická velikost klesá s objemovou frakcí (tzn. nestabilizovaného) čistého ZrO_2 , pravděpodobně vlivem nižší hodnoty efektivního elastického modulu kompozitu s rostoucím obsahem ZrO_2 . Tento přídavek může mít také zřetelný vliv na mikrostrukturu korundu: malé přídavky (< 1 obj.% ZrO_2) → jemnozrnný korund, větší přídavky (> 3 obj.% ZrO_2) → isometrický tvar korundových zrn. Optimálně připravené AZ kompozity vykazují monotónní zvýšení lomové houževnatosti z obou stran binárního fázového diagramu ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$), s maximem při složení 50-50; vzhledem k tomu, že mikrostruktura ZTA může obsahovat t- ZrO_2 stejně jako m- ZrO_2 , zpevnění některých ZTA je považováno za kombinaci transformačního zpevnění a mikrotrhlinkování (s odpovídajícím poklesem pevnosti); u ATZ keramik (obsahujících prakticky pouze t- ZrO_2) transformační zpevnění převládá a jsou pro ně uváděny extrémně vysoké pevnosti (až 2500 MPa); ZTA keramiky jsou používány např. na řezné nástroje pro obrábění kovů (umožňují pracovat při vyšších rychlostech než při použití Al_2O_3); také biomedicínské aplikace ZTA jsou vhodné, protože je potlačena degradace hydrotermálním stárnutím, pokud je obsah ZrO_2 pod hodnotou perkolačního prahu (< 16 obj.%).

8.3 Jiné oxidové keramiky

Vedle korundu a ZrO_2 jsou nejdůležitější oxidové keramiky BeO (nukleární keramika, vysokoteplotní kelímky, izolace a substráty pro elektronické obvody), CaO (žárovzdorné tvarovky, sloučeniny a vlákna), CeO_2 (iontové vodiče, kelímky a kyslíkové senzory), MgO (tavicí kelímky, izolace a žárovzdorné tvarovky), TiO_2 (vysokofrekvenční kondenzátory a fotokatalytické součástky), UO_2 (nukleární keramika), Y_2O_3 (kelímky), ZnO (variátory - ochrana proti přepětí) a velký počet směsných oxidů, z nichž většina je obvykle klasifikována jako funkční keramika (→ viz Přednáška 12), např. feroelektrické titaničitany (BaTiO_3 a $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$), ferity (se spinelovou, granátovou a magnetoplumbitovou strukturou) a keramické supervodiče (např. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), stejně jako Al_2TiO_5 ("tialitová" keramika s nízkou nebo negativní teplotní roztažností, extrémní anizotropie koeficientu teplotní roztažnosti a bod tání 1860 °C). Silikátové keramiky, včetně keramiky na bázi mullitu, patří do zvláštní skupiny (→ viz. Přednáška 6). Tabulka 4 udává body tání a hustoty vybraných oxidů.

Tabulka 1. Hydroxidy hlinité.

Název	Vzorec	Krystalová soustava
Gibbsit (hydrargillit)	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	Monoklinická
Bayerit	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	Hexagonální
Boehmit	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	Ortorhombická
Diaspor	$\alpha\text{-AlO(OH)}$	Ortorhombická

Tabulka 2. Modifikace Al_2O_3 .

(Al_2O_3) označení fáze	Krystalová soustava
α	Trigonální (bodová grupa $\bar{3}m$), často popsána hexagonální buňkou
γ	Kubická
η	Kubická
χ	Hexagonální
δ	Tetragonální
θ	Monoklinická
κ	Ortorhombická

Tabulka 3. Charakteristické hodnoty vlastností pro různé typy korundové keramiky (orientační hodnoty na základě rozsáhlého studia literatury a databázi).

Vlastnost	Al_2O_3 (> 99.7 %)	Al_2O_3 (99 %)	Al_2O_3 (80 – 95 %)
Hustota [g/cm^3]	3.96 – 3.99	3.8 – 3.9	2.6 – 3.8
Vickersova tvrdost [GPa]	approx. 20	15 – 16	10 – 15
Lomová houževnatost [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$]	4 – 5	6	3 – 4
Youngův modul [GPa]	400	380 – 400	200 – 300
Poissonův poměr	0.23		0.23
Pevnost v tlaku [MPa]	3000 – 4000	2500	2000
Pevnost v ohybu [MPa] _{20 °C}	400 – 600	350	200 – 300
Pevnost v ohybu [MPa] _{1200 °C}	100 – 150		50 – 100
Teplotní roztažnost [10^{-6}K^{-1}]	8.5	8.0	7.0
Teplotní vodivost [W/mK]	33	25 – 30	15 – 25

Tabulka 4. Přibližné teploty tání a hustoty vybraných oxidů.

Oxid	Bod tání [°C]	Hustota [g/cm ³]	Oxid	Bod tání [°C]	Hustota [g/cm ³]
ThO ₂	3200	10.0	SrO	2430	4.7
HfO ₂	2900	9.7 (m) – 10 (t)	Y ₂ O ₃	2450	4.5
MgO	2850	3.6	Cr ₂ O ₃	2270	5.2
UO ₂	2800	11.0	Al ₂ O ₃	2050	4.0
ZrO ₂	2700	5.6 (m) – 6.1 (t, c)	BaO	1920	5.7
CaO	2600	3.3	TiO ₂	1840	4.2 (brookit) – 3.8 (anatas) – 4.3 (rutil)
CeO ₂	2600	7.1	SiO ₂	1720	2.65 (β-křemen) – 2.20 (křemenné sklo)
BeO	2550	3.0			