

CERAMICS IN PAST, PRESENT AND FUTURE

Yu. D. TRET'YAKOV

Different kinds of functional and constructive ceramics which proved to be extremely successful for developing modern electronics, energetics, sensorics and metal cutting are presented.

В статье рассмотрены различные типы функциональной и конструктивной керамики, которые оказались чрезвычайно перспективными для развития современной электроники, энергетики, сенсорики и металлообработки.

КЕРАМИКА В ПРОШЛОМ, НАСТОЯЩЕМ И БУДУЩЕМ

Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Трудно назвать область научной, инженерной и художественной деятельности, которая пользовалась бы таким вниманием, как создание керамики. Существует Международная академия керамики, национальные керамические общества, старейшему из которых свыше 100 лет, проводятся всемирные конгрессы по керамике, созданы музеи художественной керамики, издаются многочисленные научные и профессиональные журналы. Наконец, в 1987 году Г. Беднорцу и А. Мюллеру была присуждена Нобелевская премия за создание керамических сверхпроводников.

Когда несколько лет назад средства массовой информации распространили прогноз о скором наступлении керамической эры, которая в истории человеческой цивилизации займет место, сопоставимое с каменным или бронзовым веком, все понимали гиперболичность такого сравнения. Но оно свидетельствовало о несомненном интересе к керамическим материалам и необходимости удовлетворить этот интерес, тем более что традиционный образ керамики, сложившийся в сознании каждого из нас, существенно отличается от того образа, который принято называть материалом будущего. Одним из таких материалов, несомненно, является нитрид кремния, высокотемпературная прочность, химическая стойкость и легкость которого позволили создать двигатель внутреннего сгорания с рекордно высокой (1400°C) температурой рабочей камеры, что дало возможность повысить в 1,5 раза КПД двигателя, существенно снизить расход топлива и уменьшить загрязнение окружающей среды благодаря его более полному сгоранию.

ЭКСКУРС В ИСТОРИЮ КЕРАМИКИ

Исторически под керамикой понимали изделия и материалы, получаемые спеканием глин и их смесей с минеральными добавками. Пластичность глин использовалась человеком еще на заре его существования, и едва ли не первыми изделиями из глины стали скульптуры людей и животных, дошедшие до нас из эпохи палеолита. К позднему палеолиту некоторые исследователи относят и первые попытки обжига глиняных изделий с целью придания им твердости, водо- и огнестойкости стал применяться широко только в неолите.

В музее Иерусалима хранится знаменитая керамическая маска (рис. 1), созданная примерно 8500 лет тому назад и найденная в древнем Иерихоне, неподалеку от берега Мертвого моря. Радиографический анализ показал исключительную сложность технологии изготовления этой маски. Глинобитные жилища, обожженные снаружи кострами, – первый пример применения керамики в качестве строительного материала (IV–III в. до н.э.). Терракотовые архитектурные детали, черепица, водопроводные трубы изготавливали как в Древней Греции, так и в Древнем Риме, где в особенности развилось производство кирпича, из которого сооружали сложные конструкции (например, своды перекрытий, пролеты мостов, акведуки). Само слово “керамика” пришло к нам из древнегреческого языка (*керамос* – обожженная глина, *керамике* – гончарное искусство).

Трудно установить дату, когда на промышленную арену вышла керамика, которую теперь называют высокотехнологичной. Вероятно, первой разновидностью такой керамики был карбид кремния, производство которого одна из американских фирм начала почти 100 лет назад. Уже в то время термин “керамика” приобрел более широкое значение: помимо традиционных материалов, изготавливаемых из глин, к ней стали относить материалы, получаемые из чистых, простых и сложных оксидов, карбидов, нитридов и т.д.

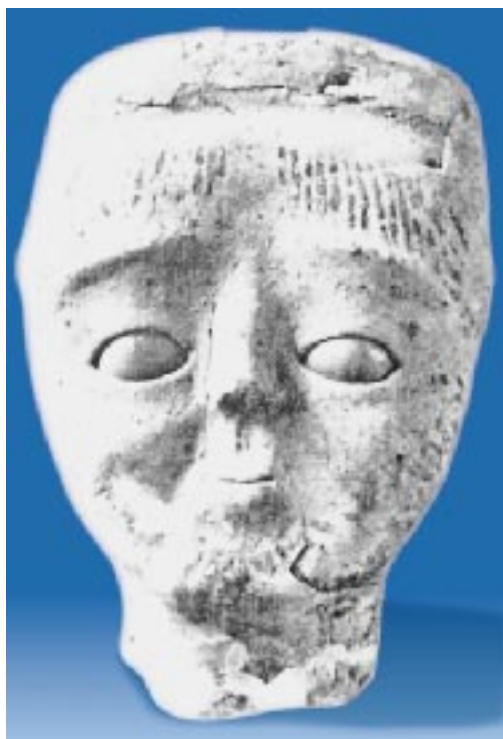


Рис. 1. Керамическая маска из Иерихона, созданная 8500 лет тому назад (масштаб 1 : 5)

После второй мировой войны одним из главных направлений развития высокотехнологичной керамики стало создание микрокомпьютеров и важнейших элементов электронной техники, включая конденсаторы, подложки интегральных схем, термисторы и варисторы. Керамическая промышленность, которая традиционно производила стекло, посуду, строительные и огнеупорные материалы, стала выпускать материалы для самых современных и перспективных отраслей техники. Понятие “керамика” в последнее время трансформировалось. Сейчас под керамикой понимают любые поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения. Это определение исключает из числа керамических материалов стекла, хотя нередко и их рассматривают как разновидность керамики.

Современные виды керамики иногда делят на две группы: конструкционную и функциональную. Под конструкционной понимают керамику, используемую для создания механически стойких конструкций, а под функциональной – керамику со специфическими электрическими, магнитными, оптическими и термическими функциями.

КЕРАМИКА КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ

В мире современных материалов керамике принадлежит заметная роль, обусловленная широким диапазоном ее разнообразных физических и химических свойств. Керамика не окисляется и устойчива в более высокотемпературной области, чем металлы, например температура плавления карбида гафния (3930°C) на 250° выше, чем у вольфрама. У распространенных керамических материалов (оксидов алюминия, магния, тория) термическая устойчивость намного превышает устойчивость большинства сталей и сплавов. Модуль упругости керамических волокон на порядок выше, чем у металлов.

В семействе керамик легко можно найти материалы как с большими, так и малыми (даже отрицательными) значениями коэффициента термического расширения. Также широк спектр материалов, среди которых есть и диэлектрики, и полупроводники, и проводники (сравнимые по проводимости с металлами), и сверхпроводники. Важнейшими компонентами современной конструкционной керамики являются оксиды алюминия, циркония, кремния, бериллия, титана, магния, нитриды кремния, бора, алюминия, карбиды кремния и бора, их твердые растворы и разнообразные композиты.

Перспективность керамики обусловлена многими факторами, среди которых наиболее важны следующие.

1. Керамика отличается исключительным многообразием свойств (многофункциональностью) по сравнению с другими типами материалов (металлами и полимерами). Среди видов керамики всегда

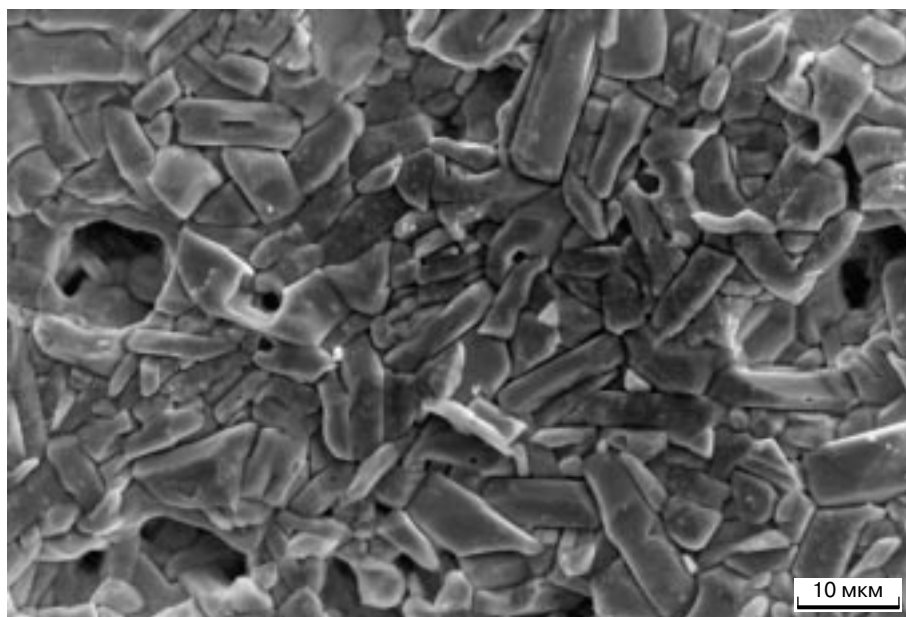


Рис. 2. Микроструктура поликристаллического высокотемпературного сверхпроводника

можно найти такие, которые с успехом заменяют металлы и полимеры, тогда как обратное возможно далеко не во всех случаях.

2. Важным достоинством керамики является высокая доступность сырья, в том числе для получения бескислородной керамики типа карбидов и нитридов кремния, циркония или алюминия, заменяющих дефицитные металлы.

3. Технология получения конструкционной керамики, как правило, менее энергоемка, чем производство альтернативных металлических материалов. Например, затраты энергии на производство технической бескислородной керамики типа нитрида кремния значительно ниже, чем в производстве важнейших металлических конструкционных материалов.

4. Производство керамики, как правило, не загрязняет окружающую среду в такой мере, как металлургия, а сами керамические материалы позволяют принимать экологически оправданные технологические и технические решения. Примером может служить получение водорода высокотемпературным электролизом воды в электролизерах с керамическими электродами и электролитами.

5. Получение керамики обычно более безопасно, чем производство альтернативных металлических материалов (благодаря отсутствию процессов электролиза, пирометаллургии, воздействия агрессивных сред), а керамика со специальными электрическими свойствами позволяет создать высокоэффективные противопожарные системы и системы

предупреждения взрывов (электрохимические детекторы, или сенсоры).

6. Керамические материалы по сравнению с металлами обладают более высокими коррозионной стойкостью и устойчивостью к радиационным воздействиям, что обуславливает долговечность керамических конструкций в агрессивных средах. В этой связи следует упомянуть, что попытка замены магнитной керамики в качестве элементов памяти ЭВМ на полупроводниковые интегральные элементы не удалась в космических аппаратах, так как оказалось, что полупроводниковые элементы под действием радиации перестают нормально функционировать.

7. Керамические материалы обладают большей биологической совместимостью, чем металлы и полимеры, и это позволяет использовать их в медицине как для имплантации искусственных органов, так и в качестве конструкционных материалов в биотехнологии и геной инженерии.

8. Использование керамики открывает возможность для создания разнообразных по свойствам материалов в пределах одной и той же химической композиции. Любое, даже самое малое керамическое изделие состоит из огромного числа кристаллитов (рис. 2), размер, форма и относительное расположение которых определяют их свойства. Отсюда возникает перспектива дальнейшей микроминиатюризации приборов с использованием керамических элементов.

Интерес к конструкционной и функциональной керамике в последние годы настоятельно возрос, что можно говорить о своеобразном керамическом

ренессансе как важнейшей тенденции современного материаловедения. Причины этого возрождения обусловлены многими обстоятельствами, и прежде всего возможностью создания новых материалов с необходимыми свойствами.

МАСШТАБЫ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНОЙ КЕРАМИКИ

Высокотехнологичная керамика – сравнительно новый вид материалов, и поэтому масштабы ее производства как по объему, так и по стоимости продукции существенно уступают производству традиционных металлических и полимерных материалов. Вместе с тем темпы роста ее выпуска (от 15 до 25% ежегодно) намного превышают соответствующие показатели для стали, алюминия и других металлов. Не менее важно то обстоятельство, что многие виды керамики обеспечивают работу сложных технических систем, аппаратов, машин, стоимость которых во много раз превосходит стоимость керамических элементов. Например, изготовление магнитных головок для накопителей информации ЭВМ обеспечило выпуск самих накопителей на сумму в 600 раз большую.

Объем производства керамических материалов во всех странах мира растет необычайно быстрыми темпами. Предполагается, что за грядущие 20 лет мировой объем производства керамики вырастет в 10 раз (!) и превысит 60 млрд долл. в год. В настоящее время основными производителями керамики являются США и Япония (38 и 48% соответственно). США доминируют в области конструкционной керамики, предназначенной в первую очередь для металлообрабатывающих целей. Япония безраздельно доминирует в области функциональной керамики (основном компоненте электронных устройств). Такая ситуация, судя по прогнозам, сохранится и в ближайшем будущем. Поскольку к керамике относят любые поликристаллические материалы, полученные спеканием неметаллических порошков, то

количество керамических материалов очень велико и разнообразно по составу, структуре, свойствам и областям применения (рис. 3).

ВАЖНЕЙШИЕ ГРУППЫ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Материалы с электрическими функциями. Говоря об электрических функциях материала, имеют в виду в первую очередь проводимость, обусловленную только движением электронов и обнаруживаемую, когда вещество находится в контакте с другими электронными проводниками. В этом смысле все материалы делятся на проводники, полупроводники и диэлектрики. Керамика сравнительно редко используется как проводниковый материал, хотя известны разновидности керамики, которые по уровню электронной проводимости приближаются к типичным металлам.

Большое распространение получила пьезокерамика, то есть керамика, способная поляризоваться при упругой деформации и, наоборот, деформироваться под действием внешнего электрического поля. Пьезокерамические материалы, как правило, представляют собой неорганические диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью, зависящей от напряженности электрического поля. Среди них наиболее хорошо известна керамика на основе системы $PbZrO_3-PbTiO_3$ в области составов, близких к так называемой морфотропной границе, разделяющей области существования твердых растворов с ромбоэдрической и тетрагональной структурой. Помимо высокой технологичности этой керамики ее отличают высокие значения температуры Кюри (300–400°C) и коэффициентов электромеханической связи, а также хорошая поляризуемость (до 50 мкКл/см²). Пьезоэлектрические свойства цирконата–титаната свинца можно изменять в широких пределах благодаря модифицирующим добавкам ABO_3 , где А – висмут или лантан, В – железо, алюминий или хром. Пьезоматериалы нашли

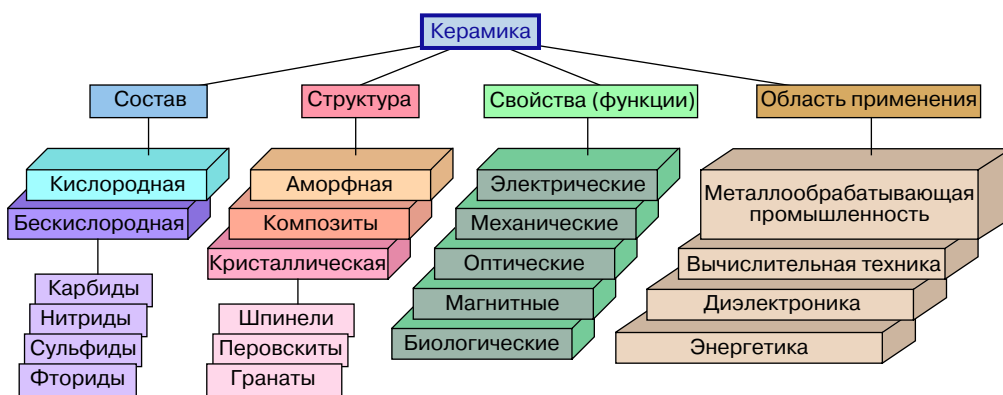


Рис. 3. Классификация керамических материалов

широкое применение в качестве электромеханических и электроакустических преобразователей.

Гидроакустические применения пьезокерамики в последнее время удалось существенно расширить, перейдя от монолитной керамики к композитам, в которых пьезокерамика служит наполнителем полимерной матрицы. Такой переход позволил повысить чувствительность в десятки раз и создать эффективные системы слежения за движущимися в воде объектами (например, косяками рыб).

Пожалуй, наиболее перспективной разновидностью керамики с диэлектрическими свойствами являются керамические электролиты, то есть керамические материалы с высокой ионной подвижностью и соответственно ионной проводимостью. В отличие от классических жидких электролитов проводимость многих керамических электролитов униполярна и обусловлена чаще всего разупорядочением одной из подрешеток кристаллов.

Керамика широко используется и как полупроводниковый материал специального назначения. В качестве примера рассмотрим терморезисторы и варисторы, изменяющие электросопротивление под действием соответственно температуры и приложенного напряжения. Основная область применения терморезисторов – термочувствительные датчики, способные изменять электросопротивление на несколько порядков при повышении температуры на 100°C. Терморезисторы находят широкое применение в электронных приборах, системах противопожарного оповещения, дистанционного измерения и регулирования температуры. Варисторы используют как элементы устройств для защиты систем переменного тока от импульсных перенапряжений, в стабилизаторах напряжений и регуляторах токов низкой частоты.

Важнейшим для электронной техники керамическим диэлектриком, несомненно, является оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который доминирует на мировом рынке. Основная область применения алюмооксидной керамики – подложки интегральных схем. Они представляют собой тонкие пластины, на которых собираются микросхемы. В отличие от пластмасс и фарфора, используемых для тех же целей, алюмооксидная керамика характеризуется уникальным сочетанием высокого электросопротивления и теплопроводности. Другая важная область применения алюмооксидной керамики – изготовление подложек для корпусов чипов (больших интегральных схем).

Керамические материалы с магнитными функциями. Среди множества магнитных материалов, применяемых в технике, особое место занимают ферриты, основным компонентом которых является оксид железа. В промышленности ферриты начали использоваться около полувека назад; они были разработаны как альтернатива металлическим магнитам для снижения потерь энергии на перемагничивание.

Такая замена возможна благодаря высокому электрическому сопротивлению керамики (примерно на восемь порядков) и, следовательно, значительному снижению вихревых токов и связанных с ними электромагнитных потерь, поскольку последние обратно пропорциональны электросопротивлению материала.

В состав индивидуальных ферритов могут входить оксиды многих металлов. Еще шире спектр ферритообразующих элементов, соединения которых образуют с ферритами твердые растворы или вводятся в качестве нерастворимых микрокомпонентов, регулирующих процессы ферритообразования, спекания и рекристаллизации. Ферриты являются типичными соединениями переменного состава, который в общем случае можно выразить формулой $A_xB_y \dots Fe_nO_m$, где А, В, ... – любые ферритообразующие элементы.

Керамические материалы с оптическими функциями. Множество материалов с оптическими функциями включает оптически прозрачную керамику, керамику с люминесцентными и электрохромными свойствами, а также светочувствительные керамические материалы. Первые сообщения о создании прозрачного керамического материала на основе оксида алюминия (“лукаллокс”) появились 30 лет назад. В настоящее время известно несколько десятков, если не сотен видов прозрачных керамик, создаваемых на основе индивидуальных оксидов, их соединений друг с другом, а также бескислородных соединений.

Почти одновременно с появлением первых образцов прозрачной керамики исследователи обнаружили, что при давлении паров натрия от 0,4 до 2,5 ГПа наблюдается максимум световой отдачи (золотисто-желтое излучение). Однако идея создания ламп с очень высокой световой отдачей не могла быть воплощена в жизнь, так как все известные стекла разрушались парами натрия при температуре 700°C, обеспечивавшей необходимое их давление. Прозрачная керамика дала выход из тупика.

Для применения в различных областях техники перспективной оказалась керамика на основе оксида иттрия, высокопрозрачная в видимой и инфракрасной областях спектра. Поскольку материалы на основе прозрачного оксида иттрия, легированного ионами редкоземельных элементов (тербием, неодимом, эрбием, самарием), по интенсивности и количеству поглощения приближаются к соответствующим монокристаллам, появилась возможность использовать их для создания оптического квантового генератора. Керамика для лазера выгодно отличается от монокристаллов простотой технологии ее получения, а от лазерного стекла значительно более высокими теплопроводностью, термостойкостью и твердостью. Большие надежды связывают с использованием светочувствительной керамики

для создания различных типов преобразователей солнечной энергии.

Керамические материалы с химическими функциями. Учитывая, что в виде плотной, пористой или порошкообразной керамики могут быть приготовлены практически любые неорганические вещества, естественно ожидать большого многообразия их химических свойств и обусловленных этим химических функций. Вместе с тем химическая специфика керамики нередко проявляется в изменении физических свойств. Например, хемосорбция различных газов на поверхности керамики сопровождается пропорциональным изменением ее электропроводности, что позволяет определить концентрацию тех или иных компонентов газовой смеси. На этом принципе основано действие большого числа созданных в последнее время газовых детекторов.

Другая область применения керамики, основанная на ее химической специфике, связана с развитием мембранной технологии. Мембраны позволяют избирательно выделять и концентрировать разнообразные вещества. Еще недавно их изготавливали из нестойких полимеров, которые неспособны противостоять экстремальным температурным и химическим воздействиям. Переход к керамическим мембранам, которого следует ожидать в недалеком будущем, позволит значительно расширить области их применения с одновременным снижением энергозатрат. Очень заманчивой областью применения мембран может стать селективное извлечение диоксида серы из отходящих газов химических заводов и тепловых электростанций. Если совместить процессы мембранного извлечения диоксида серы с получением серной кислоты, то можно создать экологически чистые и экономически выгодные производства.

Керамические материалы для ядерной энергетики. Развитие атомной энергетики привлекло первоочередное внимание к материалам, обеспечивающим нормальное функционирование и защиту ядерных реакторов различного типа, начиная от традиционных, работающих на медленных нейтронах, и кончая термоядерными. Среди этих материалов видное место занимает специальная керамика. В ядерных энергетических установках керамика используется в качестве теплоизоляции (Al_2O_3 , SiO_2), ядерного топлива (UO_2 , PuO_2), материалов регулирующих узлов (B_4C , Sm_2O_3), замедляющих и отражающих материалов (BeO , ZrO_2 , Be_2C), материалов нейтронной защиты (B_4C , HfO_3 , Sm_2O_3), электроизоляции в активной зоне (Al_2O_3 , MgO), оболочек тепловыделяющих элементов (SiC , Si_3N_4) и т.д.

В термоядерной энергетике керамика широко используется для тепловой и электрической изоляции первой стенки плазменной камеры (SiC , Si_3N_4), ограничения плазмы (SiC , Al_2O_3 , B_4C), для нейтронной защиты (бланкеты из $LiAlO_2$, Li_2SiO_3 , Li_2O), в качестве материала для окон различного нагрева плазмы (Al_2O_3 , BeO) и т.д.

Конструкционная керамика. Несмотря на то что в настоящее время в общей структуре производства керамических материалов большую часть составляет функциональная керамика, максимальные темпы роста прогнозируются для керамических материалов конструкционного назначения. Об этом свидетельствуют результаты анализа оценок специалистов 100 ведущих фирм Японии, согласно которому перспективы применения керамических материалов на 70% связаны с их механическими, тепловыми и химическими свойствами.

Конструкционные керамические материалы разделяют на две группы: оксидную керамику (включая силикаты и стеклокерамику) и бескислородную (карбиды, нитриды, бориды). Долгое время материаловеды не рассматривали керамику как возможный конструкционный материал. В первую очередь это было обусловлено основным ее недостатком — хрупкостью. Действительно, ведь по другим основным эксплуатационным параметрам (термостойкости, твердости, коррозионной стойкости, плотности, доступности и дешевизне сырья) она существенно превосходит металлы и сплавы.

Повышенная склонность керамики к хрупкому разрушению связана с исключительно низкой подвижностью дефектов, обусловленной прежде всего специфическим (ионно-ковалентным) характером связи в керамических структурах. Поэтому усилия исследователей направлены в первую очередь на устранение таких микроскопических дефектов керамики, которые выступают в роли центров зарождения трещин. Один из способов достижения этой цели состоит в тщательной очистке и очень тонком размоле исходного порошка и плотной его упаковке перед спеканием. Следует отметить, что идея применения тонкого помола порошков для интенсификации спекания была выдвинута впервые в России академиком П.А. Ребиндером еще в 50-х годах.

Путем горячего прессования получают наиболее высокопрочные материалы из карбида кремния, однако изделия из них дороже получаемых другими методами, что обусловлено невозможностью изготовления деталей сложной конфигурации без дорогостоящей механической обработки алмазным инструментом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно ли ожидать в ближайшем будущем появления принципиально новых керамических материалов? На этот вопрос следует ответить утвердительно. Примером служит полученная сравнительно недавно в Японии сверхпластичная керамика на основе тетрагональной модификации диоксида циркония, легированного 3 мол. % оксида иттрия.

При специфических условиях подготовки сырья и спекания получается поликристаллический материал с размером кристаллитов 0,3 мкм, который способен деформироваться, вытягиваясь под действием



Рис. 4. Образцы современной художественной керамики (гжель)

внешних нагрузок вдвое по сравнению с первоначальной длиной. Характерно, что после такой вытяжки керамика имеет прочность, превышающую прочность нитрида кремния, считающегося наиболее перспективным конструкционным материалом. Более того, нитрид и карбид кремния могут деформироваться без разрушения не более чем на 3%, что в 40 раз меньше, чем созданный сверхпластичный материал на основе твердого раствора диоксида циркония и оксида иттрия. Это создает исключительные перспективы применения последнего, делающая доступной обработку его такими традиционными в металлообработке приемами, как экструзия, волочение, ковка.

Грандиозные перспективы открыты перед сверхпроводящей керамикой и совсем недавно созданной

керамикой с гигантским магнитным сопротивлением, перед новым поколением конструкционной керамики, получившей название синэргетической из-за нелинейного эффекта взаимодействия матрицы и наполнителя, давшего возможность производить керамические композиты с рекордно высокой ударной вязкостью. Но не хлебом единым жив человек, и роль керамики сейчас, как и на заре человеческой цивилизации, не исчерпывается только прагматическими целями. В дополнение к конструкционной и функциональной керамике человека по-прежнему интересует художественная керамика, один из выразительных образцов которой (русская гжель) показан на рис. 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д. Керамика – материал будущего. М.: Знание, 1987. 48 с.
2. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 256 с.
3. Шевченко В.Я., Баринев С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 187 с.
4. Ceramics and Society / Ed. R.J. Brook. Faenza: Techna, 1995. 158 p.
5. Role of Ceramics in a Self-Sustaining Environment / Ed. R. Pampuch, K. Haberko. Faenza: Techna, 1997. 206 p.

* * *

Юрий Дмитриевич Третьяков, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ, академик РАН. Область научных интересов – неорганическая химия и химическая энергетика. Автор десяти монографий и свыше 400 статей.