

## 2 modul 3. lecke: Nem-oxid kerámiák

---

A lecke célja, az egyes nem-oxid kerámia fajták szerkezetének, tulajdonságainak, alkalmazásainak a megismerése. Rendkívül érdekes általános és speciális alkalmazási területekkel fogunk találkozni.

**Követelmények: Ön akkor sajátította el a tananyagot, ha képes;**

- elkülöníteni az egyes nem-oxid kerámia fajákat az anyaguk szerint,
- jellemezni az egyes nem-oxid kerámia fajákat mechanikai tulajdonságaik, termikus és elektromos viselkedésük szerint,
- bemutatni az általános és a speciális alkalmazási területeket.

**Időszükséglet:** előadás időtartama 1,5 óra. Otthoni, egyéni tanulásban kb. +2 óra az elsajátítás ideje.

**Kulcsfogalmak:**

- nem-oxid kerámia
- szilíciumkarbid
- bórkarbid
- szilíciumnitrid
- sialonok

**Tartalom:**

**Bevezetés**

Az oxidkerámiákhoz hasonlóan a nem-oxid kerámiák is kizárólag szintetikus előállítás útján fordulnak elő. A „nem-oxid” elnevezés általában karbid, nitrid, vagy oxinitrid tartalomra utal. A nem-oxid kerámiákra különösen szokatlan tulajdonságok jellemzőek, mint ahogyan a következő fejezetekben látni fogjuk. A karbid és nitrid kristályokban jelenlévő kovalens kötések nagy aránya magyarázza a figyelemre méltóan nagy szilárdságot. Ezzel együtt az előállításuk költségesebb, mint az oxidkerámiák esetében. A nyersanyag általában extrafinom szemcsés por. A szinterezési technológiánál az oxigén atmoszféra nem megengedett. A Vákuumban vagy inert gázközegben végzett szinterezés hőmérséklete gyakran a 2000°C-ot is meghaladja.

### 1. Karbidok

#### 1.1 Szilíciumkarbid

A legfontosabb karbid kerámia anyagok a szilíciumkarbidok (SiC). Különböző típusaikat alakítják ki, különböző céloknak megfelelően, de a közös jellemzőjük ezeknek:

- nagy keménység,
- korrózióállóság, magas hőmérsékleten is,
- kopásállóság,
- nagy szilárdság, magas hőmérsékleten is,
- oxidációval szemben való ellenállás, nagyon magas hőmérsékleten is,
- jó hőszigetelés,
- kis hőtágulás,

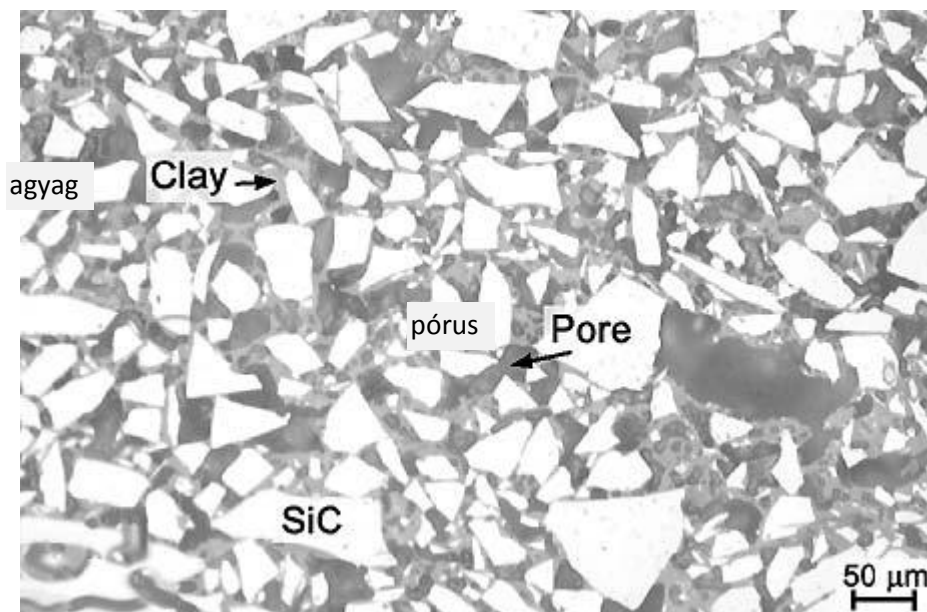
- jó hővezetés,
- jó tribológiai tulajdonságok,
- félvezető viselkedés.

A megmunkálási technológiától függően megkülönböztetnek önmagával kötődő és másodlagos fázison keresztül kötődő, vagy más szempont szerint porózus és tömör szilíciumkarbid kerámiákat.

<p><b>Porózis szilíciumkarbidok:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• szilícium-kötésű szilíciumkarbid</li> <li>• újrakristályosított szilíciumkarbid</li> <li>• nitrid vagy oxinitrid kötésű szilíciumkarbid</li> </ul>	<p><b>Tömör szilíciumkarbidok:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• reakcióval kötött szilíciumkarbid</li> <li>• szilíciummal-diffundáltatott szilíciumkarbid</li> <li>• szinterezett szilíciumkarbid</li> <li>• magas hőmérsékleten préselt szilíciumkarbid</li> <li>• folyadékfázisban szinterezett szilíciumkarbid</li> </ul>
--	--

A jellemző kötések meghatározzák a szilíciumkarbid kerámia jellemző tulajdonságainak a kialakulását.

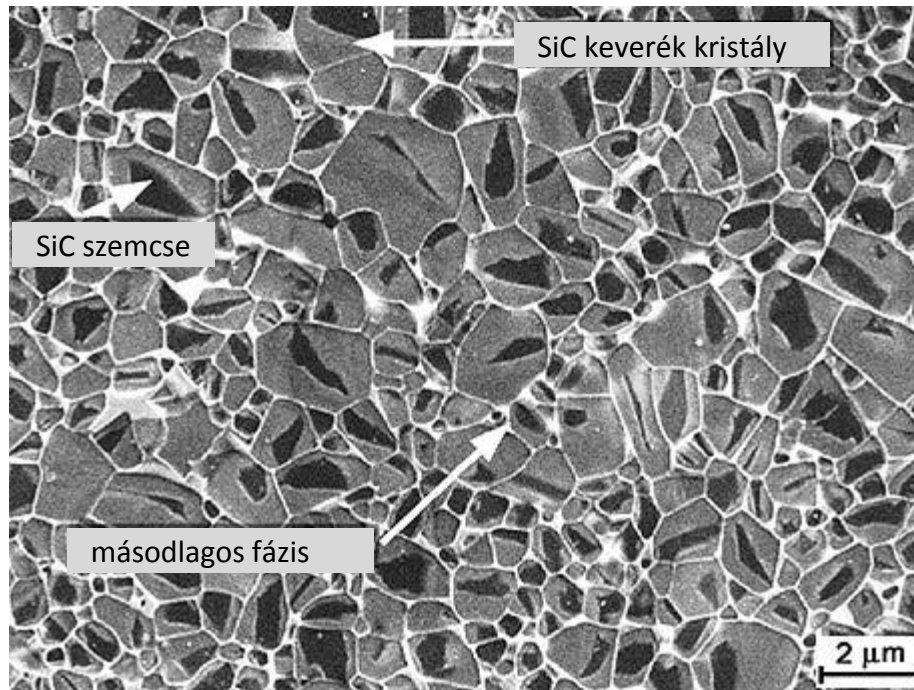
A **szilícium-kötésű szilíciumkarbid**okat durva vagy közepes szemcseméretű SiC porokból állítják elő, 5-15% alumíniumszilikátot használnak kötőanyagként. A kötőanyag nagyon magas hőmérsékleten kezd lágyulni, az anyagot nyomás alatt formázzák. Az egyik előny a viszonylag alacsony előállítási költség. Ezek az anyagok megtalálhatók például a porcelángyártás szerszámaiban.



1. ábra: Fimomszemcsés szilícium-kötésű szilíciumkarbid

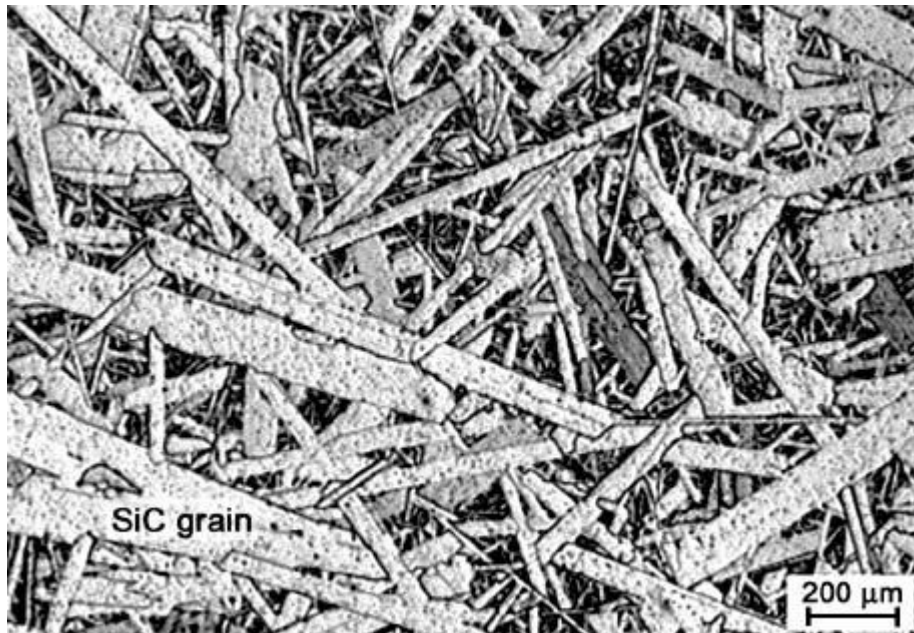
A **folyadékfázisban szinterezett szilíciumkarbid** tömör szerkezetű SiC kerámia anyag, amely oxinitrid és SiC fázisok keveréke, emellett a másodlagos fázis valamilyen oxid.

Szilíciumkarbid porokba kevert különböző oxidkerámia porokból (gyakran alumíniumoxid porokból) állítják elő. Az oxid komponens jelenléte miatt valamivel nagyobb a sűrűség ( $3,24 \text{ g/cm}^3$ ), mint a többi szilíciumkarbid kerámiánál. 20-30 MPa nyomás alatt  $2000^\circ\text{C}$ -nál magasabb hőmérsékleten történik a szinterezés. A jellemző szemcseméret  $< 2 \mu\text{m}$ , majdnem teljesen tömör (pórusmentes) a szerkezet, ezért nagy szilárdságú és szívós anyagok ezek a kerámiák.



2. ábra: Folyadékfázisban szinterezett szilíciumkarbid mikroszerkezete

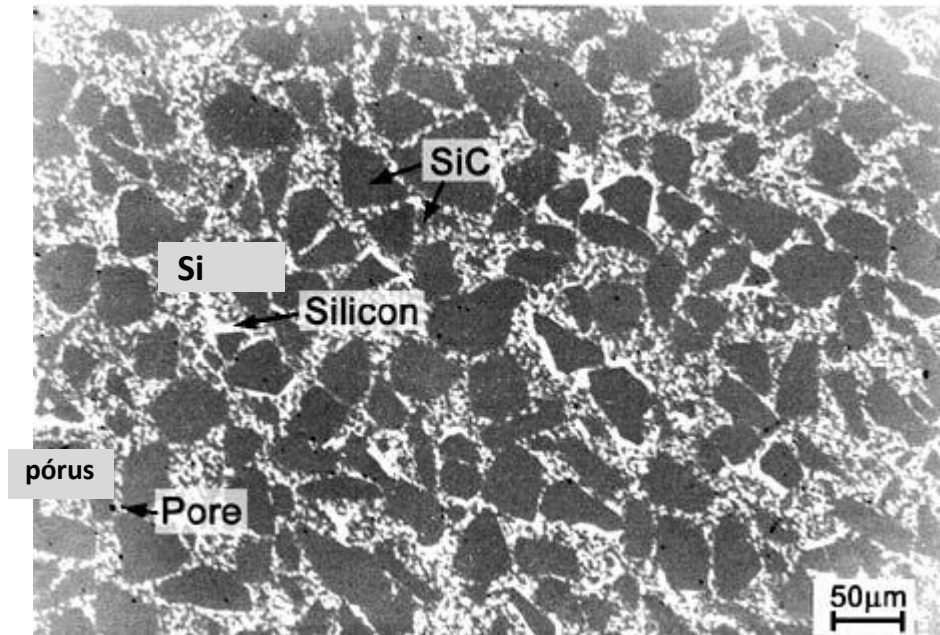
A **préslés nélkül szinterezett** szilíciumkarbidot különböző adalékokat tartalmazó SiC porokból szinterezik  $2000\text{-}2200^\circ\text{C}$  közötti hőmérsékleten inert gázközegben. Különböző szemcseméreteken állítják elő a nagyon finom,  $5 \mu\text{m}$ -nél kisebb szemcseméretektől kezdve a nagyon durva,  $1,5 \text{ mm}$  szemcsméretig mindenfajta finomságú szerkezetben. A nagy szilárdságát magas hőmérsékleten is ( $1600^\circ\text{C}$ -ig) hosszú időn keresztül megtartja. Különlegesen jó a korrózióval szembeni ellátása, amely szintén magas hőmérsékleten, hosszú időn keresztül megmarad. A durvaszemcsés változatai különösen előnyösek. Az előbb említett tulajdonságok mellett erős hősokk állósággal rendelkező, jó hővezető, kopásálló anyagok, a keménységük megközelíti a gyémánt keménységét. Vegyipari szivattyúk csúszógyűrűs tömítéseiben, csapágyperselyekben, magas hőmérsékleten működő fűvókák, rendkívül magas hőmérsékleten működtetett égető kemencék berendezéseiben találjuk meg ezt az anyagot.



**3. ábra:** Préselés nélkül szinterezett szilíciumkarbid durva szemcsés szerkezete (maratott csiszolat)

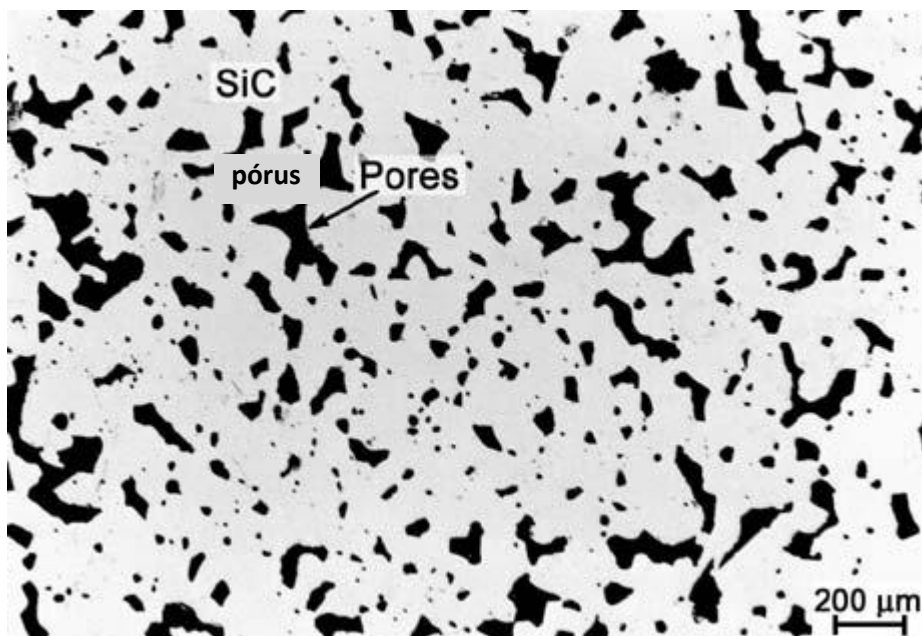
A **préselve szinterezett** (2000 bar nyomáson) szilíciumkarbidok jobb mechanikai tulajdonságokat mutatnak, mint a préselés nélkül szinterezett szilíciumkarbidok, mivel az ilyen termékek csaknem pórusmentesek. A tengelyirányú és az iránytól független préselési technológia miatt a munkadarab azonban csak viszonylag egyszerű geometriai alakzatokban állítható elő, és drágább is, mint a préselés nélküli szinterezési technológia. Ezeket az anyagokat csak a legindokoltabb esetekben használják.

A **reakcióval kötött szilíciumkarbid** összetétel szerint 85-94% SiC-ot és 6-15% fémes szilíciumot (Si) tartalmaz. Gyakorlatilag teljesen pórusmentes anyagok. Ezt úgy érik el, hogy a formára alakított, széntartalmú szilíciumkarbid munkadarabba fémes szilíciumot diffundáltatnak. A szén és a szilícium között végbemenő kémiai reakció eredményeképpen szilíciumkarbid szemcsék keletkeznek, a maradék pórusokat is kitölti a fémes szilícium. Ennek a technológiának az az előnye a porokból való szinterezéssel szemben, hogy nincs zsugorodás, és ilyen módon rendkívül pontos méreteket lehet megvalósítani. A reakcióval kötött szilíciumkarbid kb. 1380°C-ig használható, a fémes szilícium magas olvadáspontjának köszönhetően. Ez alatt a hőmérséklet alatt a kerámia nagy szilárdsággal rendelkezik, korrózióálló, hősokk álló, valamint kopásálló. Emiatt alkalmazzák nagy terhelésű kemencék (sugárterhelésnek, rázásnak kitett) belső berendezéseinek anyagaként, továbbá különböző égőfejekhez direkt és indirekt égetéshez (lángcső, gázégő cső anyagaként). Gépek, berendezések nagy súrlódásnak és korrózióknak kitett alkatrészeiben is megtalálható ez az anyag.



4. ábra: Reakcióval kötött szilíciumkarbid kerámia mikroszerkezete

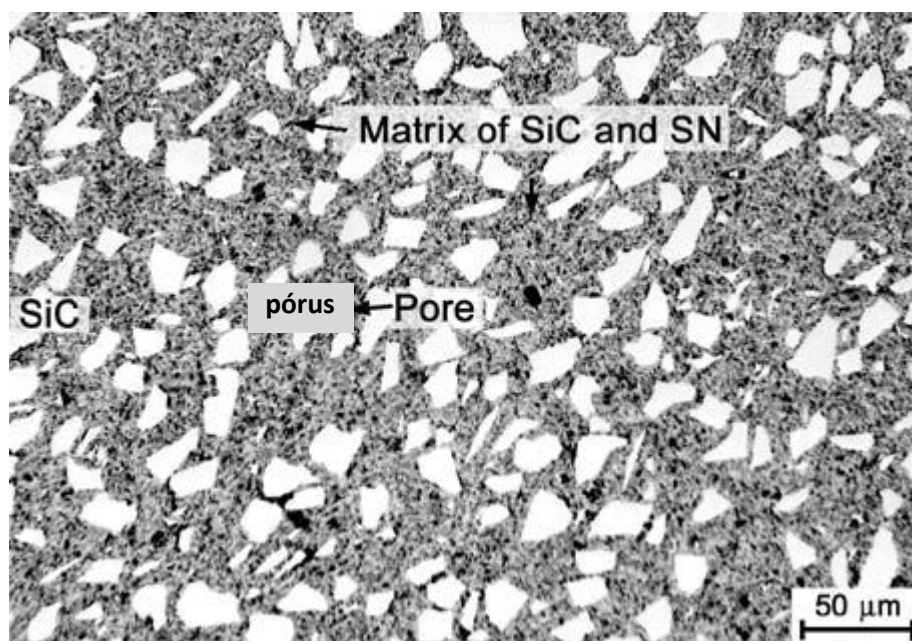
Az **újrakristályosított szilíciumkarbid** kerámia tisztán szilíciumkarbidból áll 11-15% porozitással. Nagyon magas hőmérsékleten 2300 - 2500°C-on szinterezik, ahol a kicsi és a nagyobb porszemcsék kompakt SiC mátrixot képeznek, zsugorodás nélkül. A porozitás miatt kisebb a szilárdságuk, mint a tömörebb szilíciumkarbidok esetében.



5. ábra: újrakristályosított szilíciumkarbid mikroszerkezete

A porozitásnak köszönhetően különösen jó hőszigetelő anyagok. A zsugorodásmentes szinterelési technológia miatt nagy munkadarabok pontos megmunkálására alkalmas. Az újrakristályosított szilíciumkarbid kerámiákat elsősorban a nagyon szennyezett égő kemencék belső berendezéseire használják. Maximálisan 1600 - 1650°C-ig használhatók.

A **nitrid kötésű szilíciumkarbid** kerámia porózus anyag, 10-15% közötti porozitással. Itt is a zsugorodásmentes szinterelési technológia jellemző, amely során a kb. 1400°C-on megolvasztott szilíciumkarbidot és a nitridált fémes szilíciumport nitrogén atmoszférában munkálják meg. Ebben a közegben a fémes szilícium szilíciumnitriddé alakul és kötést létesít a szilíciumkarbid szemcsékkel. Ezután kb. 1200 °C-on oxigén közegben tartják az anyagot, ahol egy vékony üvegszerű oxidréteg alakul ki a felületen.



6. ábra: Nitrid kötésű szilíciumkarbid kerámia mikroszerkezete

A nitrid kötésű szilíciumkarbid kerámia anyagok nemvas fémekkel csak nagyon nehezen nedvesíthetők. Nagy a hajlítószilárdságuk. Oxidációnak jól ellenállnak, gyakorlatilag nem deformálódnak. Nagy terhelésnek kitett égő kemencék belső berendezéseire használják, 1500°C alatt.

## 1.2 Bórkarbid

A **bórkarbid** kerámiákat a szilíciumkarbid kerámiákhoz hasonlóan munkálják meg, szub-mikron méretű  $B_4C$  porokból, inert gáz atmoszférában, 2000°C feletti hőmérsékleten, nyomás alkalmazásával vagy anélkül. Kivételes keménységük szerint az egyetlen anyagfajta, amelynek a keménysége felülmúlja a kőbős bórnitrid és a gyémánt keménységét. A mechanikai tulajdonságai hasonlóak a szilíciumkarbid kerámiákhoz, az egyetlen kivétel az, hogy a bórkarbid kerámiák jó kopásálló anyagok is. A kis sűrűség ( $2.51 \text{ g/cm}^3$ ), nagy mechanikai szilárdság, nagy rugalmassági modulus tulajdonságok együttese miatt sok

műszaki alkalmazás számára vonzó anyag. Oxigén atmoszférában csak 1000°C-ig használható, mivel magas hőmérsékleten gyorsan oxidálódik.

## 2. Nitridek

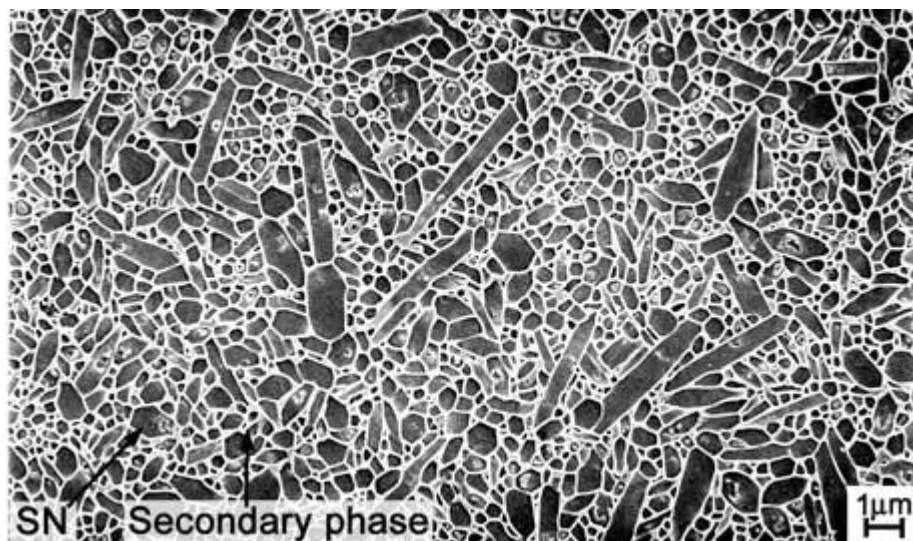
### 2.1 Szilíciumnitridek

A **szilíciumnitrid** kerámiáknak domináns szerepe van a nitrid kerámiák körében, mivel egyedülállóan különleges tulajdonságaik vannak:

- nagy szívósság,
- nagy szilárdság, magas hőmérsékleten is,
- kiváló hőszokk állóság,
- kopásállóság,
- kis hőtágulás,
- közepes hővezető képesség,
- jó ellenállás korrózióval szemben.

A kerámiák és a többi anyag között elsősorban a nagy szívóssága egyedülálló. Ezért a szilíciumnitrid kerámiák ideálisak olyan gépkatrészek esetében, amelyek különlegesen erős dinamikus igénybevételnek vannak kitéve, valamint nagy megbízhatóságot igényelnek.

A tömör szilíciumnitrid kerámiák gyártása szub-mikron méretű  $\text{Si}_3\text{N}_4$  porok és különböző adalékok ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  stb.) keverékének 1750-1950°C közötti hőmérsékleten (megolvasztás után) való szintereléssel kezdődik. Mivel a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kb. 1700°C felett atmoszférikus nyomáson Si-ra és  $\text{N}_2$ -re bomlik, ezért az  $\text{N}_2$  gáz atmoszféra nyomását a szinterelés folyamán növelni kell ahhoz, hogy az előbb említett bomlást elkerüljük.



7. ábra: Gáznyomással szinterezett szilíciumnitrid mikroszerkezete

Viszonylag költségtakarékos változat az **alacsony nyomáson szinterezett szilíciumnitrid**, amelynek a hajlító szilárdsága ugyan közepes mértékű, azonban nagy méretű termékek előállítására gyakran használják.

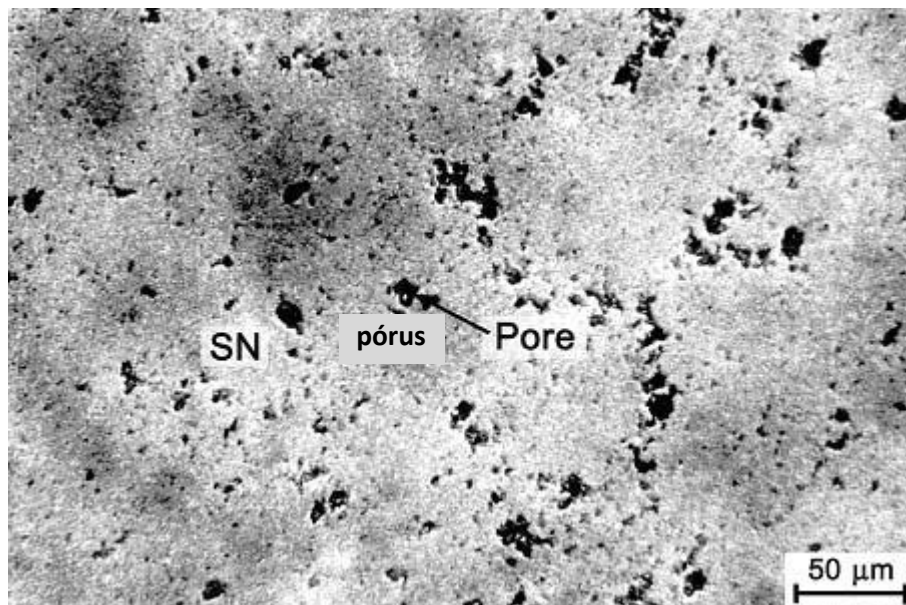
A **gáznyomással szinterezett szilíciumnitrid** kerámiákat 100 bar nyomású  $N_2$  gáz közegben szinterezik. Nagy teljesítményű anyagok, nagy mechanikai igénybevételnek kitett alkalmazások céljára is megfelelnek.

A **nagy nyomással** és a **nagy, izosztatikus nyomással szinterezett szilíciumnitrid** kerámiákat 2000 bar nyomás alatt szinterezik, ennek eredményeképpen majdnem zérus a porozitás, és ezért ezeknek az anyagoknak a mechanikai szilárdságuk nagyobb, mint a többi szilíciumnitrid kerámiának. Az alkalmazásnak a magas költség szab határt, ezen kívül még az is, hogy csak viszonylag egyszerű geometriai formák előállítása lehetséges ilyen módon. Fontos alkalmazási területe ezeknek a kerámiáknak a fémforgácsolás, ezen belül szerszámbetéteket készítenek belőlük, továbbá golyócsapágyakban ilyen kerámiából készült golyókkal, csapágygyűrűkkel, általában gépszerkezetekben nagy mechanikai igénybevételnek kitett alkatrészekben lehet találkozni velük.

A **reakcióval kötött szilíciumnitrid** kerámiák előállítása teljesen különbözik az eddigiektől. Ebben az esetben a drága  $Si_3N_4$  por helyett az alapanyag a viszonylag olcsó Si por. Ezt  $N_2$  atmoszférában formázzák és szinterezik, kb.  $1400^\circ C$ -on, ahol a szilíciumkarbid ( $Si_3N_4$ ) keletkezik. Érdekes, hogy a folyamat során nincs zsugorodás. Az így előállított kerámia jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, de a porozitás miatt magas hőmérsékleten oxidációra hajlamos.

Égető kemencék belső berendezései, olvasztó tégelyek, öntőformák készülnek ebből az anyagból, leggyakrabban a napelem gyártás szilícium alkatrészeinek az előállításánál.

A Si porhoz kevert különböző adalékok hatására tömörebb  $Si_3N_4$  anyag szinterezhető. Az elérhető legnagyobb vastagság azonban így is csak 20 mm.



8. ábra: Reakcióval kötött szilíciumnitrid kerámia felülete

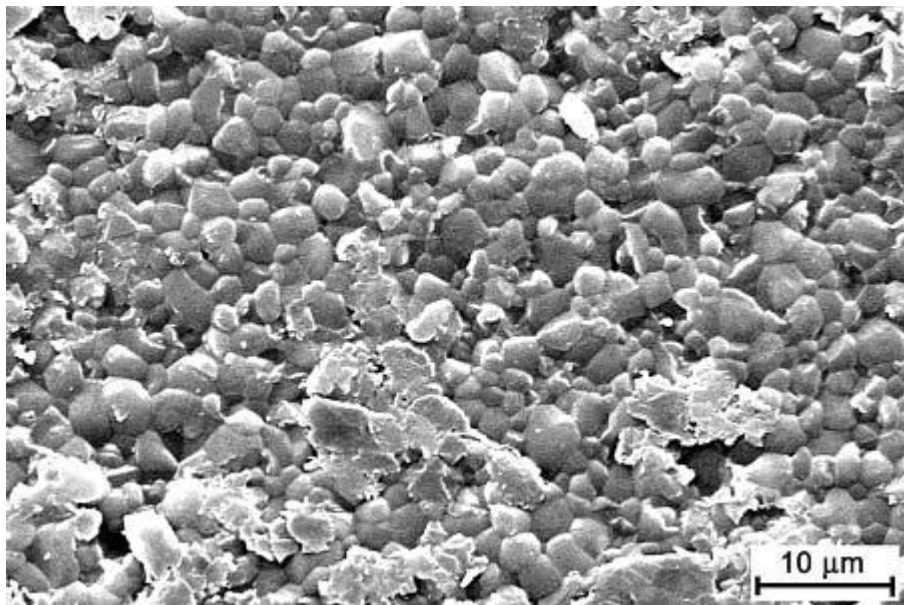


## 2.2 SIALON-ok

A szilícium-alumínium-oxinitridek a szilíciumnitrid kerámiáknak a változatai. A nyersanyag szilíciumnitrid, amelyet javítanak fémoxid (pl.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) adalék hozzáadásával, ilyen módon speciális, keverék kristályformákat hoznak létre, ezzel a mechanikai és másfajta tulajdonságok a szilíciumnitrid kerámiákhoz hasonlóak, de ez a keverék anyag alacsonyabb hőmérsékleten szinterezhető. Az adalék típusának és arányának a változtatásával széles határok között tervezhetőek a mechanikai tulajdonságok. A viszonylag magas törési szilárdság említésre méltó. A SIALON-okat ezért gyakran használják forgácsoló szerszámok anyagaként. Mivel nemvas fémek olvadékaival nehezen nedvesíthetők, ezért alapvető anyagok az öntészeti iparban a termoelemek védőcsöveihez.

**Az alumíniumnitrid** kerámiáknak igen magas a hővezetési képessége, amely a hővezetési tényezője  $180\text{-}220\text{ W/m/K}$  közötti tartományba esik. Mivel ez együtt jár a jó elektromos szigetelő tulajdonsággal, ezért különösen megfelelnek elektrotechnikai ipari alkalmazásokhoz. Ezen túlmenően galvanizálhatók a szokásos eljárásokkal, és így alkalmassá tehető bronz- és ezüstforrasztáshoz. A hőtágulása a szilícium hőtágulásához hasonló, ezért termikus igénybevétel esetén az összetevők között nem keletkezik nagyobb feszültség.

Ezek a kerámiák a vastagréteg és vékonyréteg technológiában további megmunkálások is végezhetőek, továbbá bevonható rézzel a szokásos módszerekkel, ezért ideális anyagok a távközlési technológiában. Félvezetőknél hordozóként, nagy teljesítményű elektronikai alkatrészekhez, burkolatokhoz és hőtartályok anyagához használják.

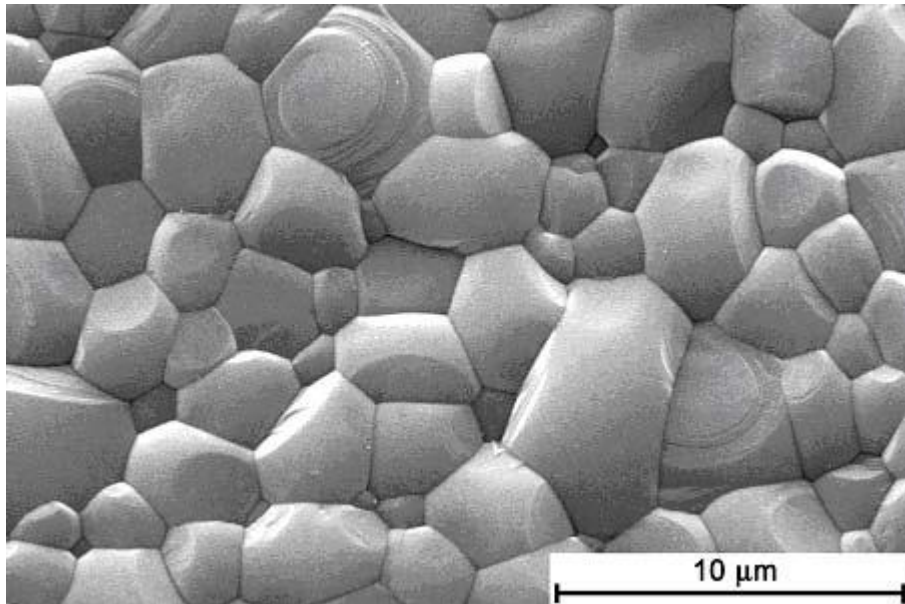


9. ábra: Alumíniumnitrid kerámia felülete

Az alumíniumnitrid kerámiákat a következő tulajdonságok szükségessége esetén alkalmazzák:

- nagyon jó hővezetés,
- nagyon jó elektromos szigetelés,
- hőtágulás hasonló a Si-hoz és kisebb, mint az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  esetében,

- semleges viselkedés a III-V vegyértékű vegyületek olvadékaival.



**10. ábra:** Alumíniumnitrid kerámia törési felület

### Irodalom:

1. Műszaki kerámiák információs weboldala, német szakirodalom gyűjtemény:  
[http://www.keramverband.de/brevier\\_engl/brevier.htm](http://www.keramverband.de/brevier_engl/brevier.htm)
2. David Stienstra: Introduction to design of structural ceramics, Rose-Hulman Institution of Technology, 2004
3. F. Fishel, L.J. Gauckler: Ceramic Materials, ETH-Zürich, Department Materials, 2007

### Önellenőrző kérdések:

1. Milyen tulajdonságok igazak általában a szilíciumkarbid kerámiák esetében?
  - a) jó hőszigetelés, jó hővezető képesség (x)
  - b) kopásálló, korrózióálló (x)
  - c) biokompatibilis, szívós
  - d) korrózióálló, jó elektromos vezető
2. Milyen csoportosítással találkozunk a szilíciumkarbid kerámiák esetében?
  - a) előállítás szerint
  - b) összetétel szerint, kötés szerint
  - c) kötés szerint, porozitás szerint (x)
  - d) porozitás szerint, összetétel szerint

3. Milyen fajta szilíciumkarbid kerámiák esetében igaz, hogy a keménység megközelíti a gyémánt keménységét?
  - a) szilícium kötésű
  - b) folyadékfázisban szinterezett
  - c) préselés nélkül szinterezett (x)
  - d) reakcióval kötött
  
4. Milyen fajta szilíciumkarbid kerámiák esetében érvényes a legmagasabb hőmérsékleten megmaradó nagy szilárdság?
  - a) szilícium kötésű
  - b) folyadékfázisban szinterezett
  - c) préselés nélkül szinterezett (x)
  - d) reakcióval kötött
  - e) nitrid kötésű
  
5. Milyen jelenségnek a következménye, hogy nagy pontosságú munkadarabok előállítására lesz alkalmas a kerámia?
  - a) speciális fázisátalakulás
  - b) rendkívül finomszemcsés szerkezet
  - c) porozitás mentesség
  - d) zsugorodásmentes szinterezési technológia (x)
  
6. Mit tudunk a bórkabid kerámiák keménységéről?
  - a) keménysége felülmúlja a köbös bórnitrid és a gyémánt keménységét (x)
  - b) keménysége felülmúlja a köbös bórnitridét, a gyémánt keménységét azonban nem éri el
  - c) keménysége felülmúlja a gyémántét, a köbös bórnitrid keménységét azonban nem éri el
  - d) keménység szerint nem tartozik a különleges anyagok közé
  
7. Milyen tulajdonságok miatt különlegeseek a szilíciumnitrid kerámiák?
  - a) nagy szilárdság, hősokk állóság, jó hőszigetelés, korrózióállóság
  - b) nagy szilárdság, hősokk állóság, jó hővezetés, korrózióállóság
  - c) nagy szilárdság, kopás állóság, jó hőszigetelés, korrózióállóság
  - d) nagy szilárdság, hősokk állóság, nagy szívósság, korrózióállóság (x)
  
8. Milyen fajta szilíciumnitrid kerámiáknak a legnagyobb a szilárdsága?
  - a) alacsony nyomáson szinterezett
  - b) gáznyomással szinterezett
  - c) nagy nyomással szinterezett (x)
  - d) reakcióval kötött
  
9. Milyen lényeges különbség van a szialonok és a szilíciumnitrid kerámiák között?
  - a) a szilíciumnitridek szívós, a szialonok pedig rideg anyagok
  - b) a szialonok alacsonyabb hőmérsékleten szinterezhetőek (x)
  - c) a szilíciumnitridek rideg, a szialonok pedig szívós anyagok
  - d) a szilíciumnitridek alacsonyabb hőmérsékleten szinterezhetőek
  
10. Milyen tulajdonságok a különlegességei az alumíniumnitrid kerámiáknak?
  - a) jó hővezetés, jó elektromos vezetés

- b) jó hőszigetelés, jó elektromos szigetelés
- c) jó hőszigetelés, jó elektromos vezetés
- d) jó hővezetés, jó elektromos szigetelés (x)