

Перспективные керамические и наноструктурированные материалы в электроизоляционной и кабельной технике

Никитин Дмитрий Сергеевич

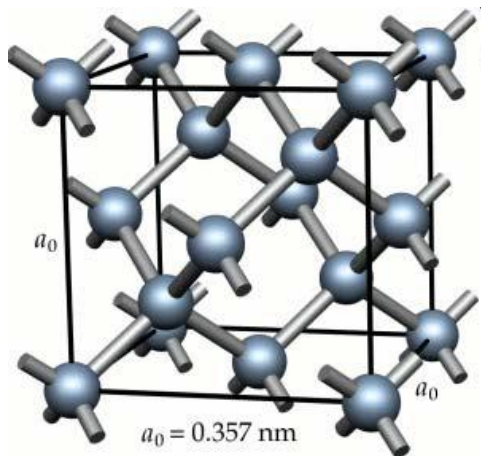
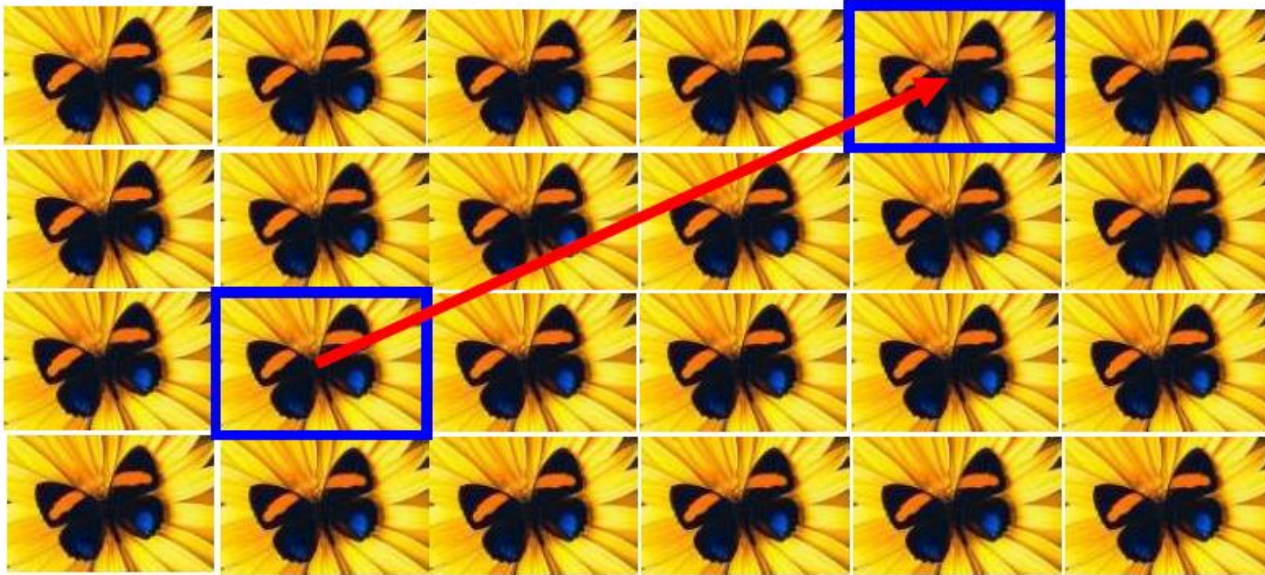
доцент ОЭЭ ИШЭ

email: NikitinDmSr@yandex.ru

Понятие о кристаллическом строении вещества

Кристалл – это твердое тело, в котором атомы расположены закономерно, образуя трехмерно-периодическую пространственную укладку – кристаллическую решетку

Кристалл: элементарная ячейка + решетка (бесконечный набор трансляций)



Понятия кристаллографии

Симметрия — свойство геометрической фигуры при определенном преобразовании пространства приобретать новое положение, неотличимое от исходного (самосовмещаться).

Сингония – одно из подразделений кристаллов по признаку формы их элементарной ячейки. Применяется в кристаллографии для категоризации кристаллов.

Простая форма — совокупность граней, размноженных элементами симметрии

Всего известно 47 геометрически различных простых форм

Если в кристалле есть одинаковые грани (одинаковые по форме, размеру,...), то они должны быть связаны элементами симметрии.

И наоборот, если есть элементы симметрии, то они должны связывать (объединять) какие-нибудь грани.

Для каждой категории есть свой набор не повторяющихся простых форм.

Элементы симметрии кристаллов

Категория	Сингония	Признак
Низшая	Триклинная	Ось 1-го порядка
	Моноклинная	Одна ось 2-го порядка
	Ромбическая	Три \perp оси 2-го порядка
Средняя	Тригональная	Одна ось 3-го порядка
	Тетрагональная	Одна ось 4-го порядка
	Гексагональная	Одна ось 6-го порядка
Высшая	Кубическая	Четыре оси 3-го порядка

Элементы симметрии кристаллов

Категория	Сигнолы	Виды симметрии						
		Примитивные	Инверсионно-Примитивные	Центральные	Инверсионно-Планальные	Планальные	Аксиальные	Аксиально-Центральные
Низшая	Трилинная	C_1 1 	C_i $\bar{1}$ 					
	Моноклинная	C_2 2 	C_s M 	C_{2h} $2/m$ 				
	Ромбическая					C_{2v} $mm2$ 	D_2 222 	D_{2h} mmm
Средняя	Тетрагональная	C_4 4 	S_4 $\bar{4}$ 	C_{4h} $4/m$ 	D_{2d} $\bar{4}2m$ 	C_{4v} $4mm$ 	D_4 422 	D_{4h} $4/mmm$
	Тригональная	C_3 3 	C_{3i} $\bar{3}$ 		D_{3d} $\bar{3}m$ 	C_{3v} $3m$ 	D_3 32 	
	Гексагональная	C_6 6 	C_{3h} $\bar{6}$ 	C_{6h} $6/m$ 	D_{3h} $\bar{6}m2$ 	C_{6v} $6mm$ 	D_6 622 	D_{6h} $6/mmm$
Высшая	Кубическая	T 23 		T_h $\bar{m}3$ 	T_d $\bar{4}3m$ 		O 432 	O_h $m\bar{3}m$

Точечные группы

32 вида симметрии

Триклинная	1	-1					
Моноклинная	2	m	$2/m$				
Ромбическая	222	$mm2$	mmm				
Тетрагональная	4	-4	$4/m$	422	$4mm$	$-42m$	$4/mmm$
Тригональная	3	-3	32	$3m$	$-3m$		
Гексагональная	6	-6	$6/m$	622	$6mm$	$-62m$	$6/mmm$
Кубическая	23	$m-3$	432	$-43m$	$m-3m$		

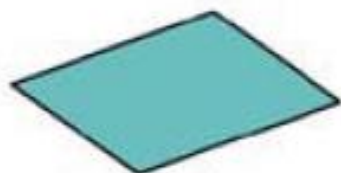
Группы симметрии, операции которых оставляют хотя бы одну точку пространства на месте

Центросимметричные группы

Простые формы

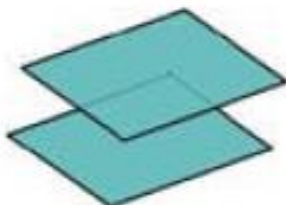
Низшая категория

1



МОНОЭДР

2



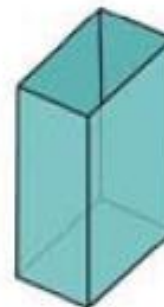
ПИНАКОИД

2

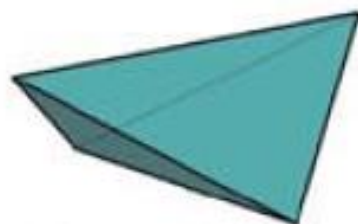


ДИЭДР

СЕЧЕНИЕ
РОМБИЧЕСКОЙ
ПРИЗМЫ



РОМБИЧЕСКАЯ
ПРИЗМА



РОМБИЧЕСКИЙ
ТЕТРАЭДР



РОМБИЧЕСКАЯ
ПИРАМИДА



РОМБИЧЕСКАЯ
БИПИРАМИДА

4

4

8

4

Простые формы

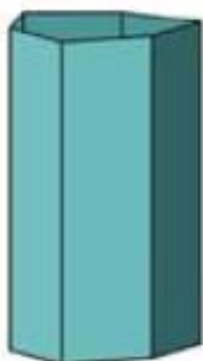
Средняя категория. Призмы

3



ТРИГОНАЛЬНАЯ

6



ДИТРИГОНАЛЬНАЯ

4



ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ

ДИТЕТРАГОНАЛЬНАЯ

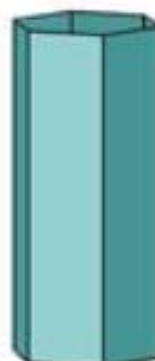
8



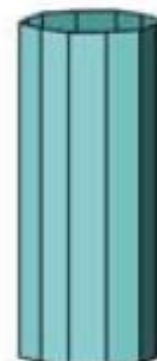
ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ

ДИГЕКСАГОНАЛЬНАЯ

6



12



Простые формы

Средняя категория. Пирамиды

3



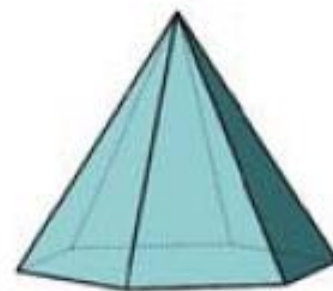
ТРИГОНАЛЬНАЯ

4



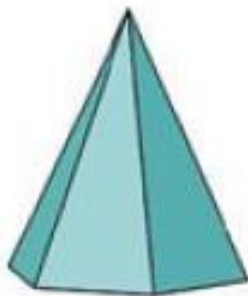
ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ

6



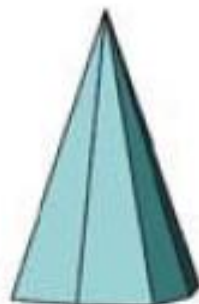
ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ

6



ДИТРИГОНАЛЬНАЯ

8



ДИТЕТРАГОНАЛЬНАЯ

12



ДИГЕКСАГОНАЛЬНАЯ

Простые формы

Средняя категория. Дипирамиды

6



ТРИГОНАЛЬНАЯ

8



ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ

12



ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ

12



ДИТРИГОНАЛЬНАЯ

16



ДИТЕТРАГОНАЛЬНАЯ

24

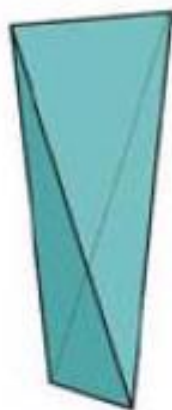


ДИГЕКСАГОНАЛЬНАЯ

Простые формы

Средняя категория. Тетраэдры и скаленоэдры

4



ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ
ТЕТРАЭДР

8



ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ
СКАЛЕНОЭДР

6



РОМБОЭДР

12

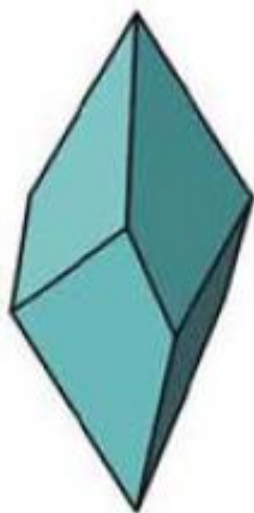


ТРИГОНАЛЬНЫЙ
СКАЛЕНОЭДР

Простые формы

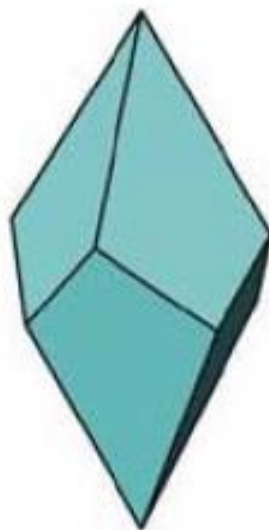
Средняя категория. Трапецеэдры

6



ТРИГОНАЛЬНЫЙ

8



ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ

12

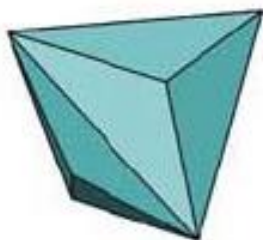


ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ

Простые формы

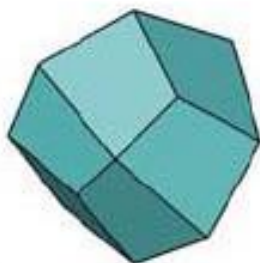
Высшая категория. Производные тетраэдра

12



ТРИГОНТРИТЕТРАЭДР

12

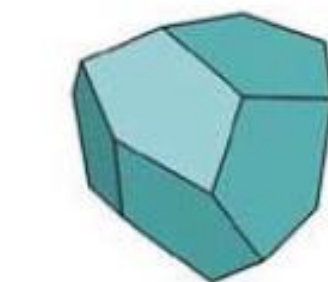


ТЕТРАГОНТРИТЕТРАЭДР



ТЕТРАЭДР

4



ПЕНТАГОНТРИТЕТРАЭДР

12



ГЕКСАТЕТРАЭДР

24

Простые формы

Высшая категория. Производные октаэдра

24

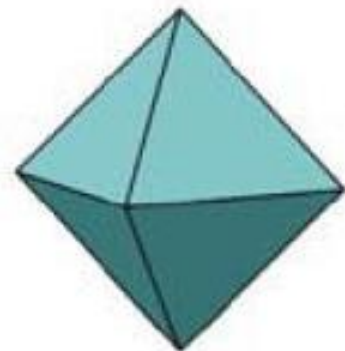


ТРИГОНТРИОКТАЭДР

24



ТЕТРАГОНТРИОКТАЭДР



ОКТАЭДР

8

24



ПЕТАГОНТРИОКТАЭДР

48



ГЕКСАОКТАЭДР

Простые формы

Высшая категория. Производные гексаэдра

12

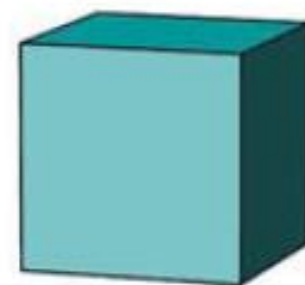


ПЕНТАГОНДОДЕКАЭДР

24



ДИДОДЕКАЭДР



ГЕКСАЭДР (КУБ)

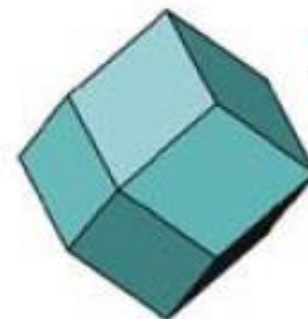
6

24



ТЕТРАГЕКСАЭДР

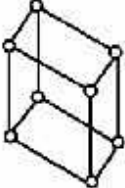
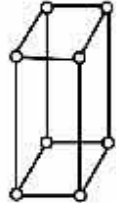
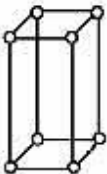
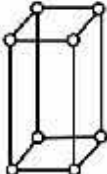
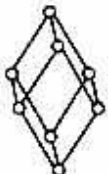
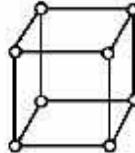
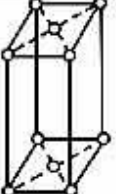
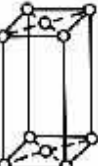
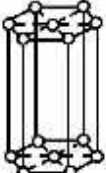
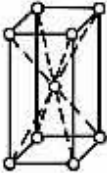
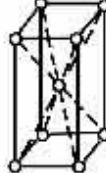
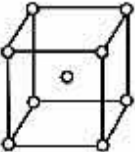
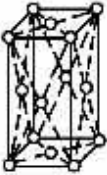
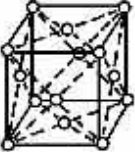
12



РОМБОДОДЕКАЭДР

Решетка Браве

понятие для характеристики кристаллической решётки относительно сдвигов

СИНГОНИЯ ТИП РЕШЕТКИ	ТРИКЛИННАЯ	МОНОКЛИННАЯ	РОМБИЧЕСКАЯ	ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ	ТРИГОНАЛЬНАЯ (РОМБОЭДРИЧЕСКАЯ)	ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ	КУБИЧЕСКАЯ
	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ,$ $\beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ПРИМИТИВНЫЙ							
БАЗОЦЕНТРИРОВАННЫЙ							
ОБЪЕМНОЦЕНТРИРОВАННЫЙ							
ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННЫЙ							

Пространственные группы

Пространственная группа — совокупность преобразований симметрии кристаллической решетки, совмещающих эту решетку саму с собой

Всего существует 230 различных пространственных групп симметрии

32 точечные группы

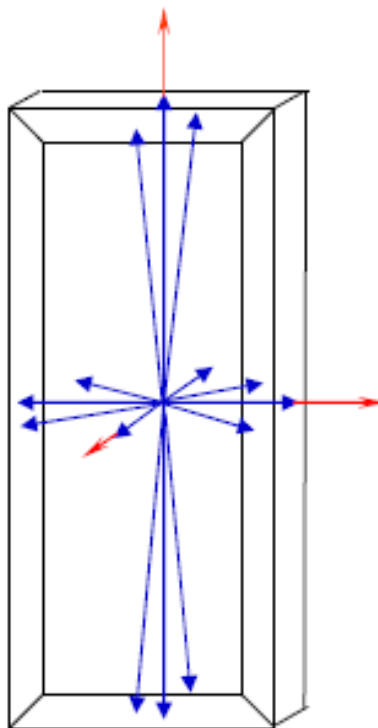


230 пространственных групп

47 простых форм ($32 + 15$)

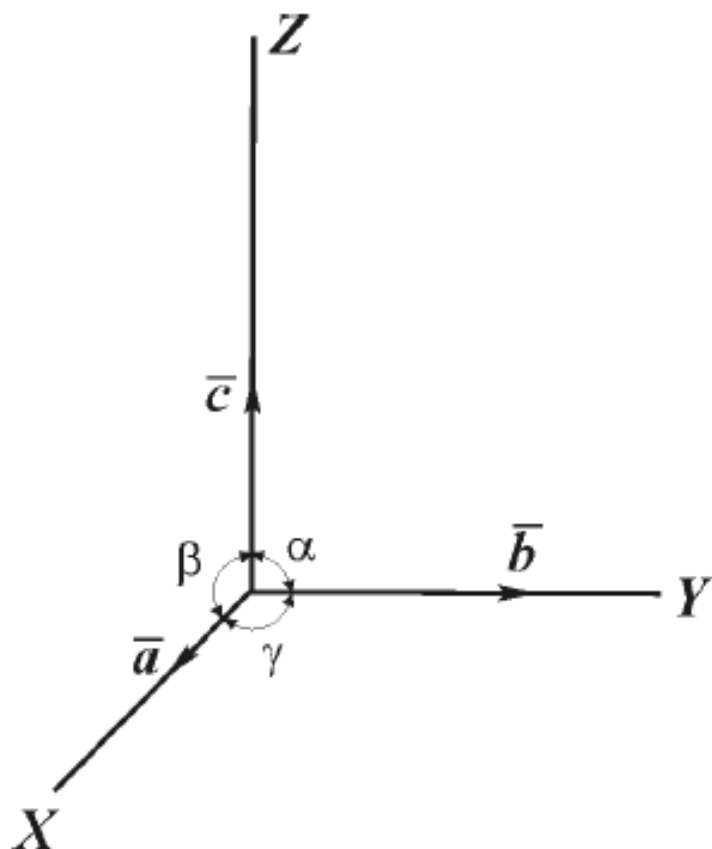
Число граней простой формы может быть от 1 (*моноэдр*) до 48 (*гексатетраэдр*)

Рене Гаюи (Haüy), 1801 г.: закон рациональных индексов
граней кристалла («закон целых чисел»)



Расположение всех граней кристалла можно задать фиксированными целыми числами, если направить оси координат по трем его непараллельным ребрам

Кристаллографические системы координат



Параметры, задающие ячейку

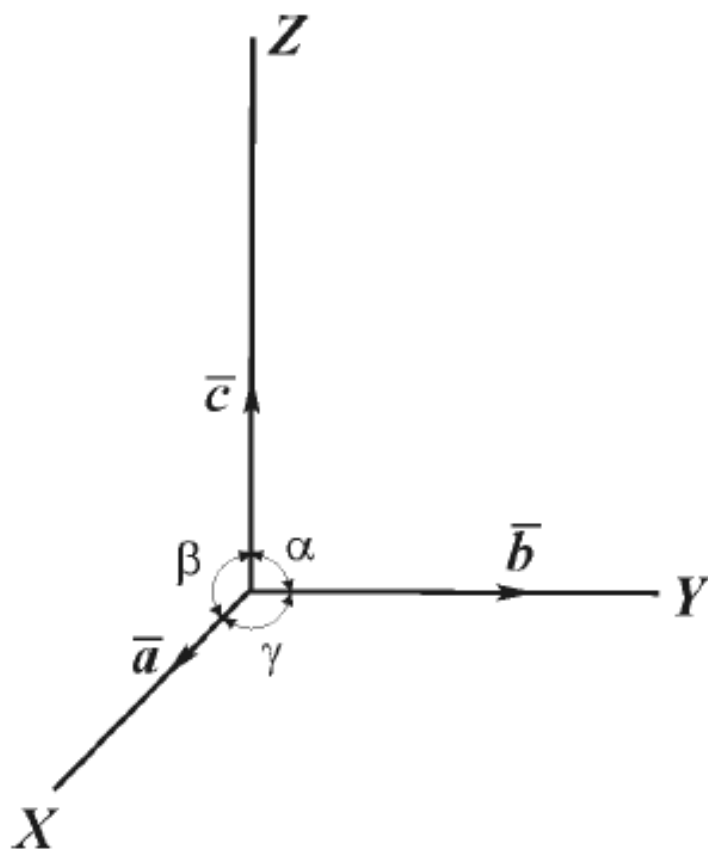
линейные параметры – длины векторов

a, b, c

угловые параметры – углы между векторами

α, β, γ

Кристаллографические системы координат



Кристаллический многогранник ориентируют таким образом, чтобы оси координат совпадали (шли параллельно) с имеющимися ребрами или гранями.

Это в значительной степени облегчает привязку элементов кристалла (грани, направления) и проведение геометрического сравнения внешнего облика для различных минеральных видов

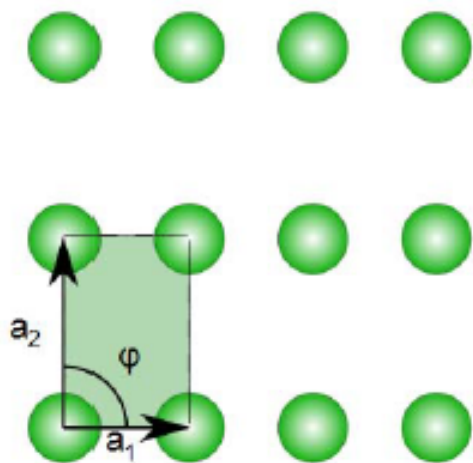
Прямоугольная система координат

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

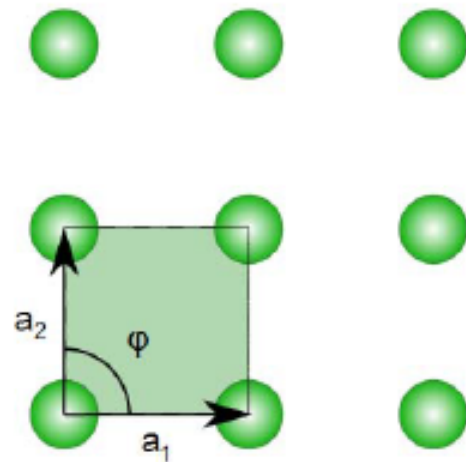
Кубическая сингония ($a = b = c$)

Тетрагональная сингония ($a = b \neq c$)

Ромбическая сингония ($a \neq b \neq c$)



$$|a_1| \neq |a_2|, \varphi = 90^\circ$$



$$|a_1| = |a_2|, \varphi = 90^\circ$$

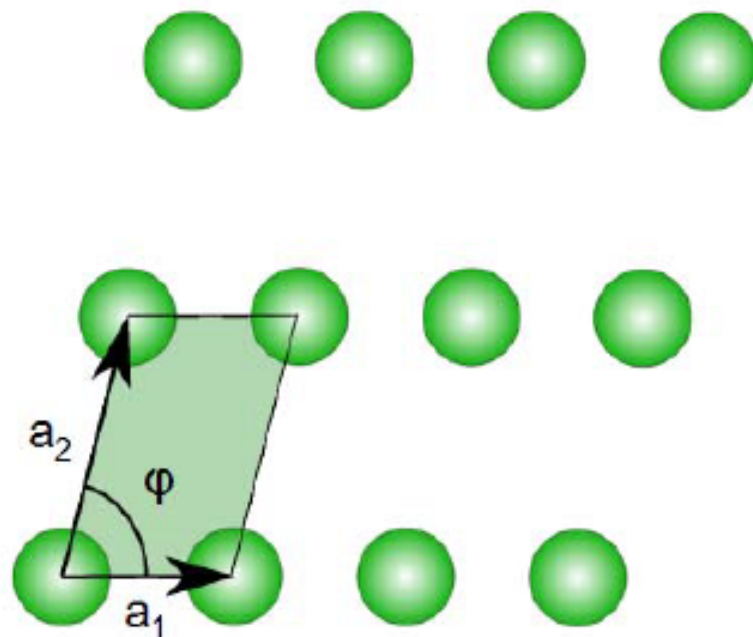
Косоугольная система координат

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$$

Моноклинная сингония ($a \neq b \neq c$)

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

Триклинная сингония ($a \neq b \neq c$)

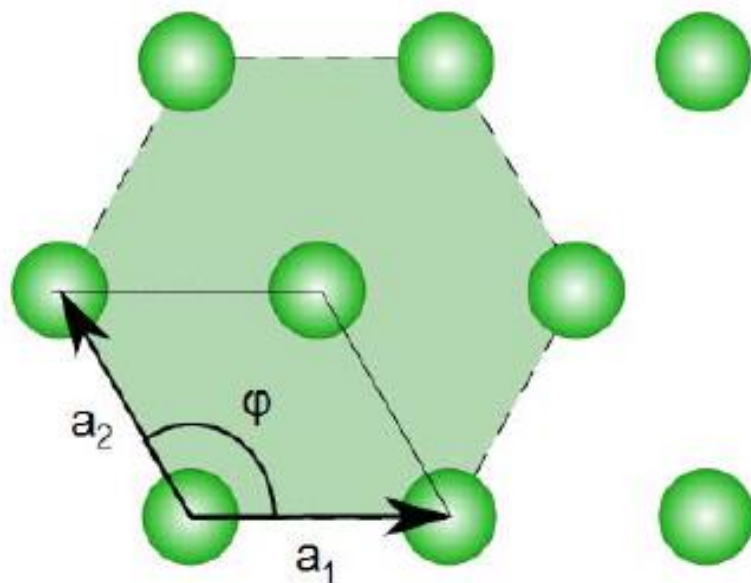


$$|a_1| \neq |a_2|, \quad \varphi \neq 90^\circ$$

Гексагональная система координат

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

Гексагональная и тригональная сингонии ($a = b \neq c$)



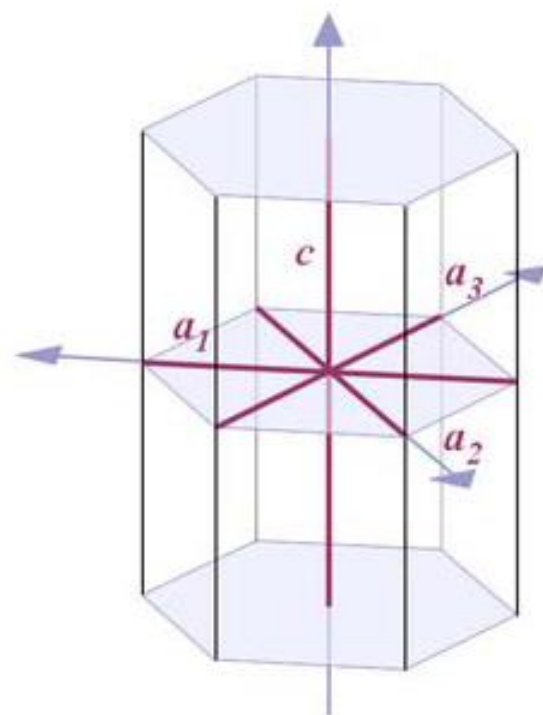
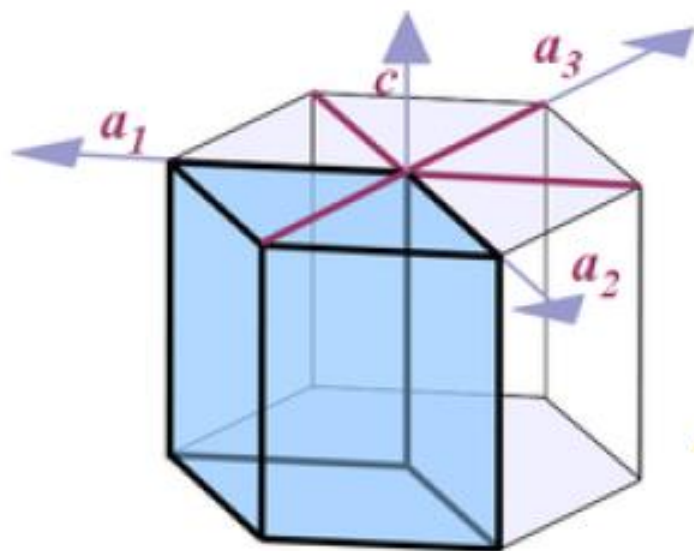
$$|a_1| = |a_2|, \quad \varphi = 120^\circ$$

Гексагональная система координат

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

Гексагональная и тригональная сингонии ($a = b \neq c$)

В силу структурных особенностей, в гексагональной системе координат вводится третья горизонтальная ось (W), равнодействующая осям X и Y



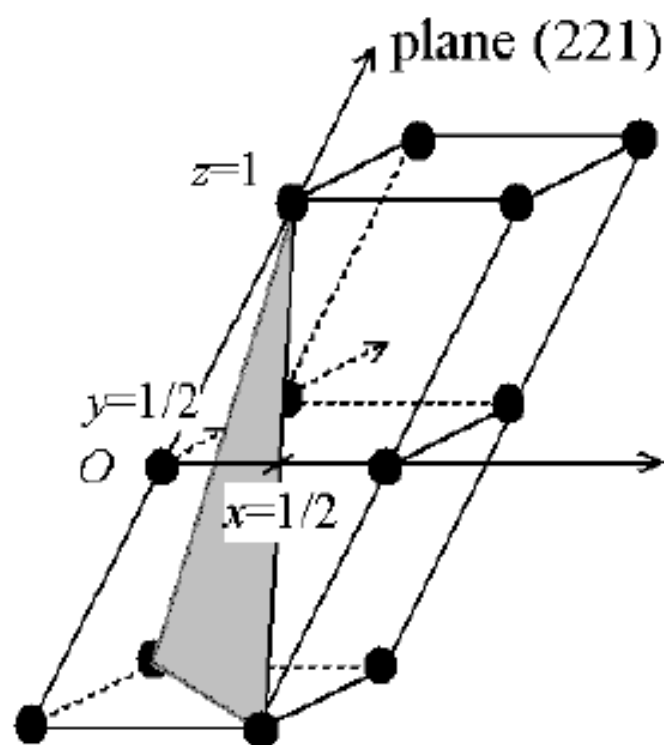
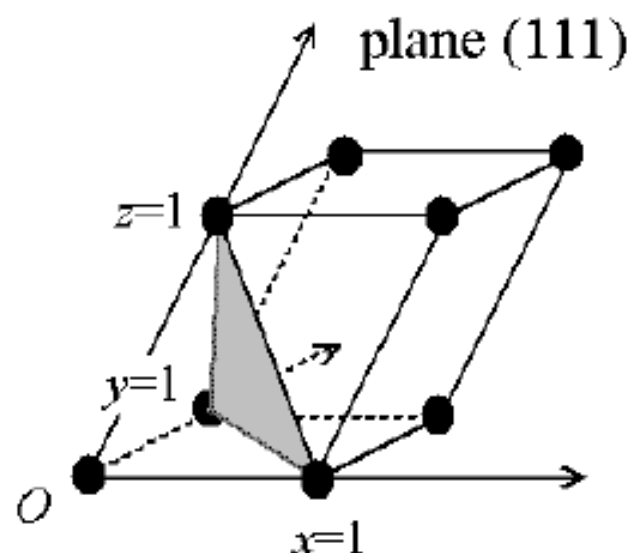
Символы граней

Символ грани записывается в виде группы цифр (hkl) , где индексы h , k и l символизируют положение плоскости относительно кристаллографических осей X , Y и Z , соответственно

Для тригональных и гексагональных кристаллов подобный индекс будет выглядеть $(hkil)$, где i – это символ грани относительно оси W , причем соотношение индексов описывается уравнением: $h + k = -i$

Символы граней

2. Сравнить единичные отрезки (111), с отрезками отсеченными другой гранью (abc) по кристаллографическим осям X, Y и Z:

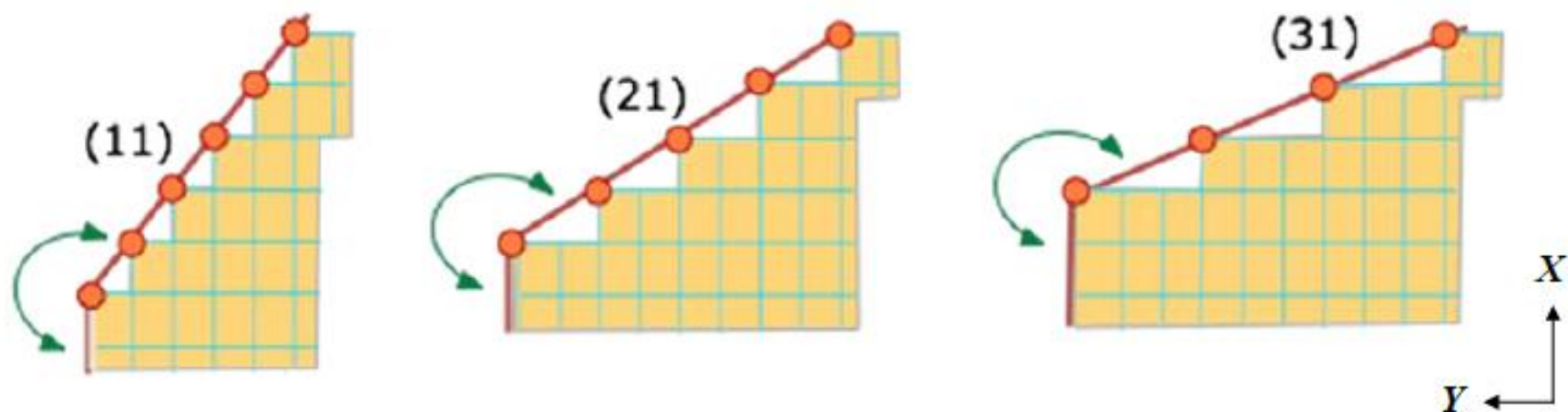


$$\frac{1}{x} \quad \frac{1}{y} \quad \frac{1}{z} = (hkl)$$

Чем больший отрезок отсекает грань, тем меньше ее индекс

Символы граней

2. Сравнить единичные отрезки (111), с отрезками отсеченными другой гранью (abc) по кристаллографическим осям X, Y и Z:



$$\frac{1}{x} \quad \frac{1}{y} \quad \frac{1}{z} = (hkl)$$

Чем больший отрезок отсекает грань, тем меньше ее индекс

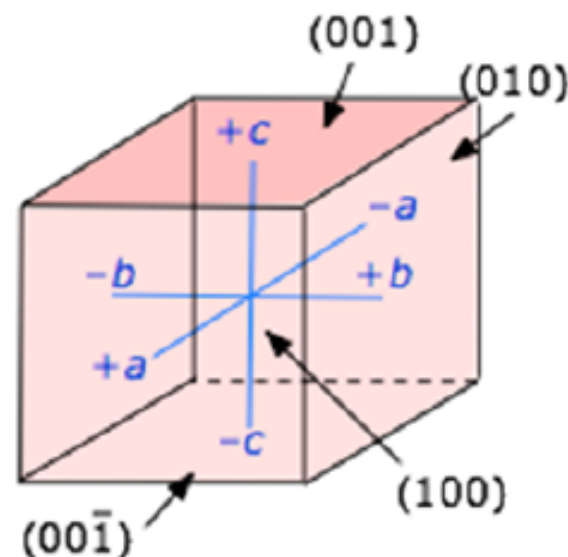
Символы граней

Если грань пересекает только одну кристаллографическую ось (например, верхняя грань 'куба'):

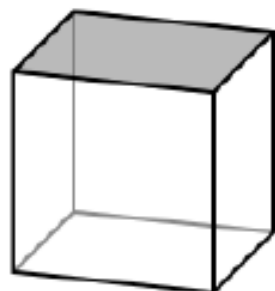
Она пересекает только ось Z^+ (сравнить эту отсечку с 'единичной' можно переместив первую параллельно самой себе, т.е. так или иначе здесь будет единичный отрезок)

Осям X и Y она параллельна (т.е. пересекает их в отметке ∞)

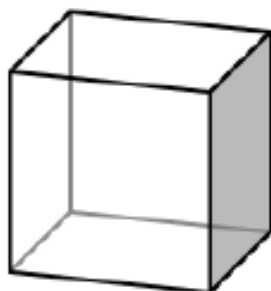
$$\frac{1}{\infty} \quad \frac{1}{\infty} \quad \frac{1}{1} = (001)$$



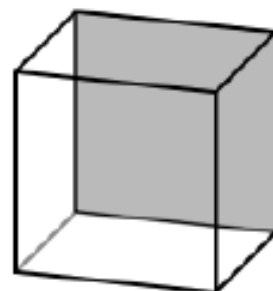
Символы граней простые случаи кубических кристаллов



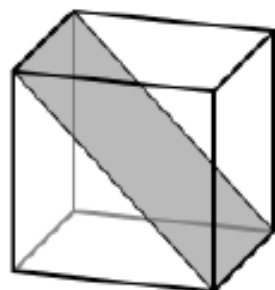
(001)



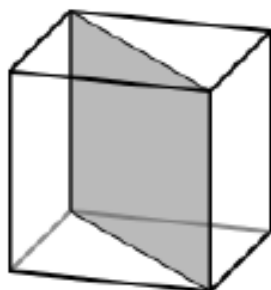
(100)



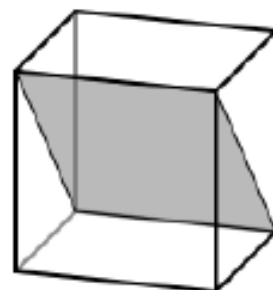
(010)



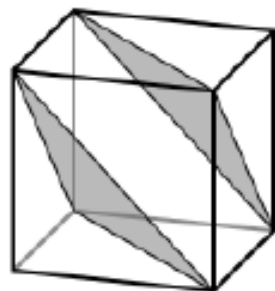
(101)



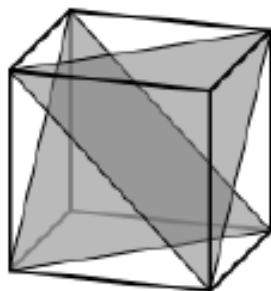
(110)



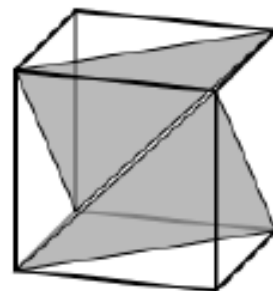
(011)



(111)



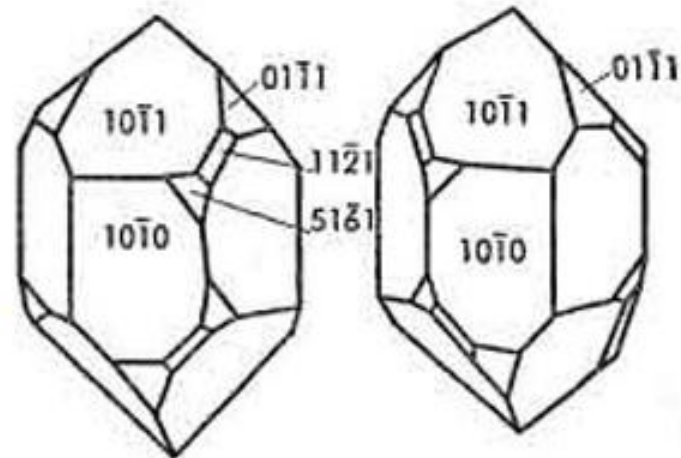
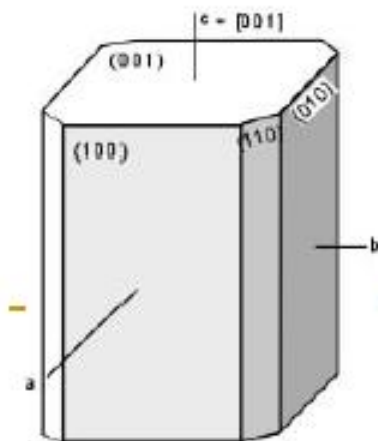
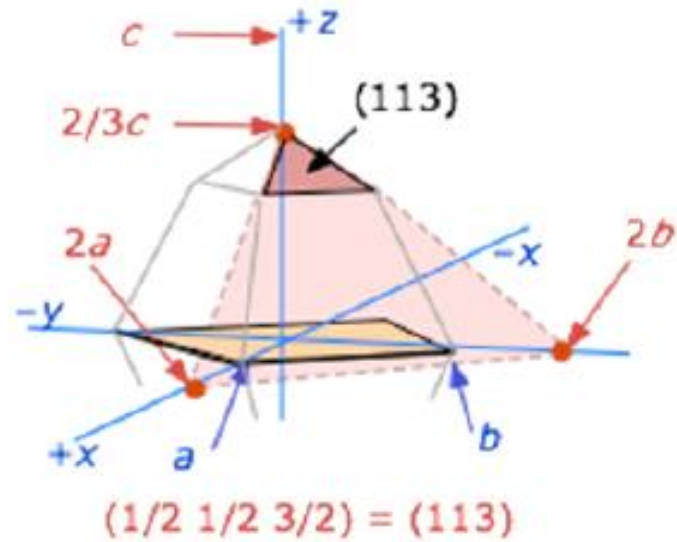
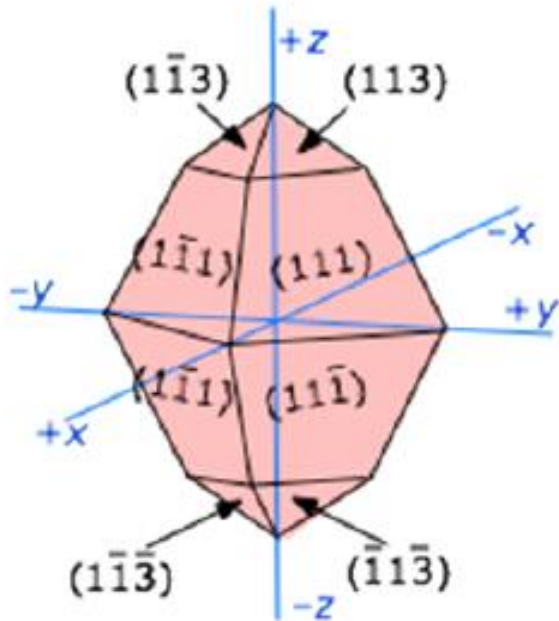
(11̄1)



(1̄11)

Символы граней

Индексы граней, составляющих одну зону являются схожими

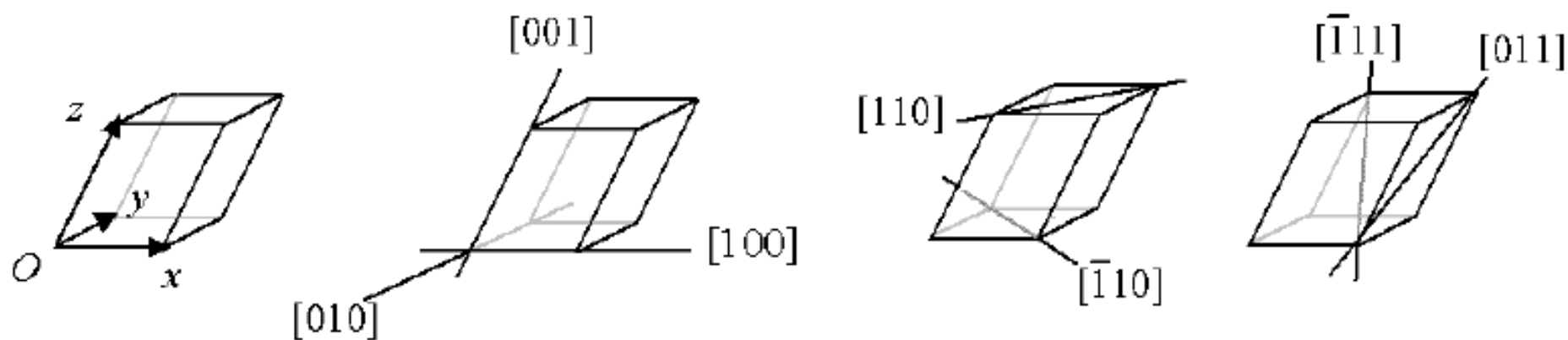


Символы направлений

Индекс направления записывается как $[hkl]$ и является перпендикуляром к грани с таким же числовым значением:

$[100]$ – направление вдоль X^+

$[00-1]$ – направление вдоль Z^-



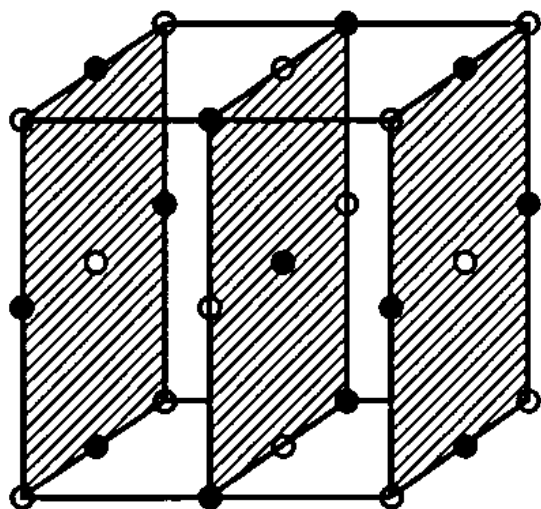
Символы простой формы

Индексы граней одной простой формы должны быть одинаковые (меняется только их положение в записи и знак). Так например индексы граней 'куба' будут записываться:

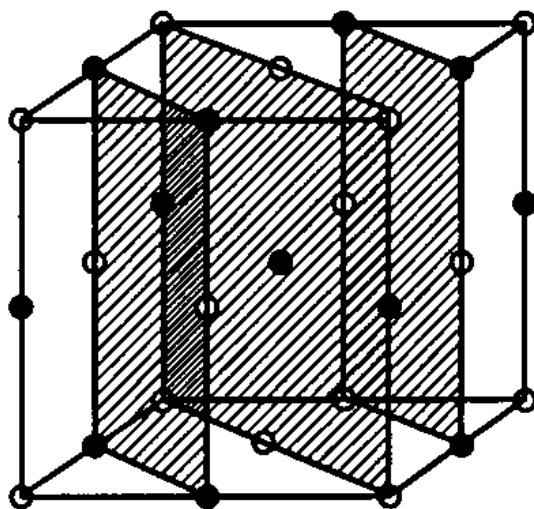
(100) , (010) , (001) , (-100) , $(0-10)$ и $(00-1)$.

Вместо этого можно записать индекс простой формы:

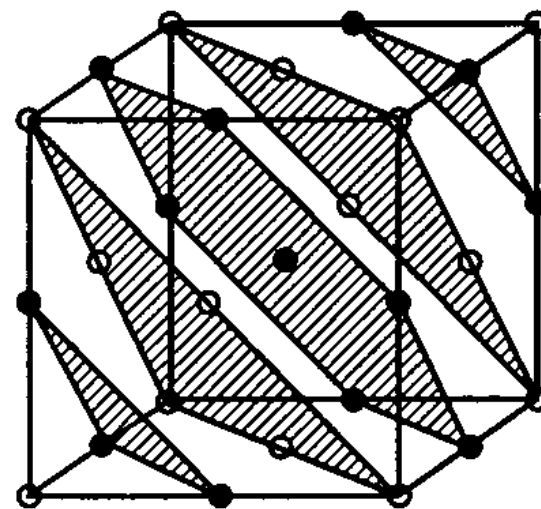
$\{100\}$



(100)

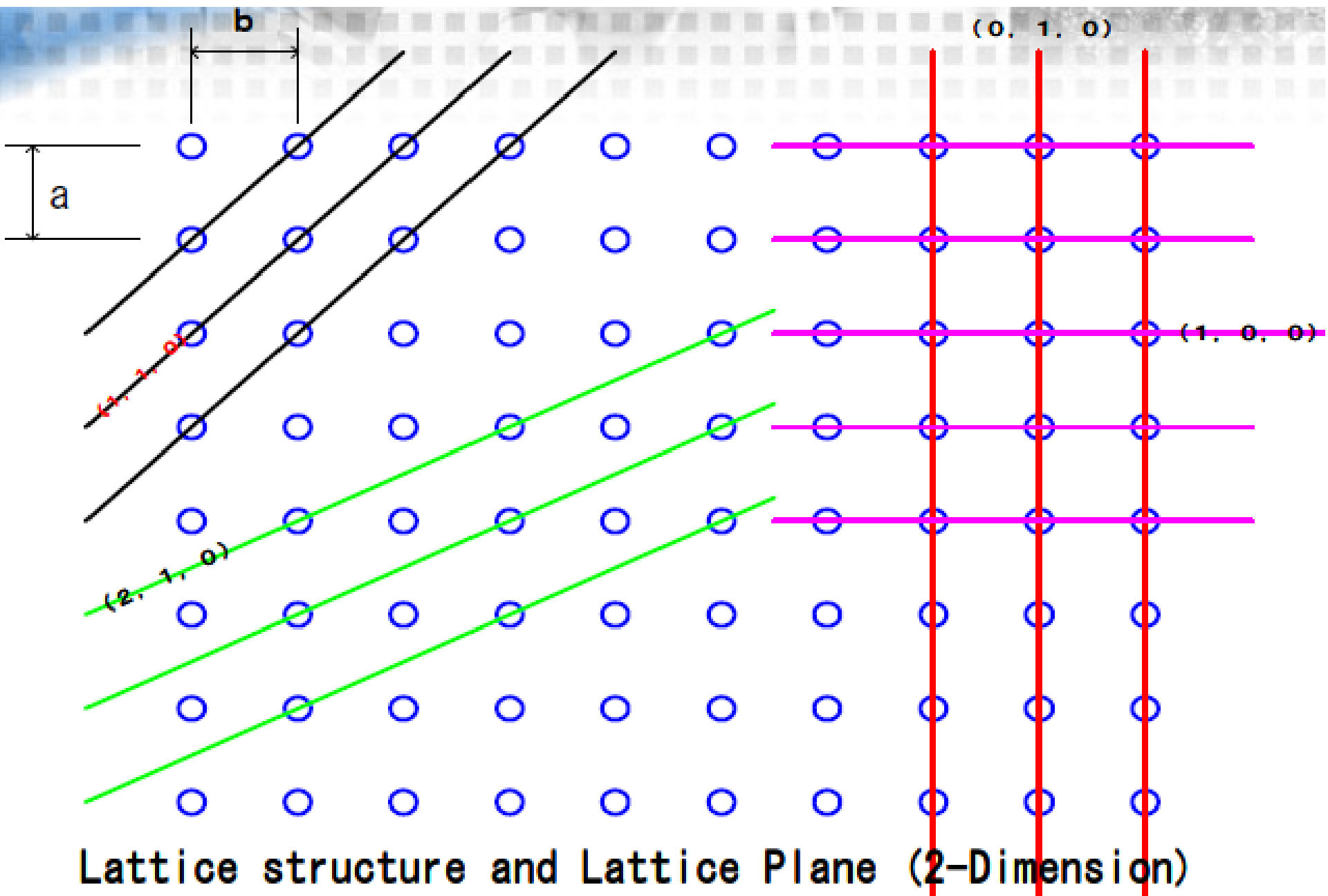


(110)



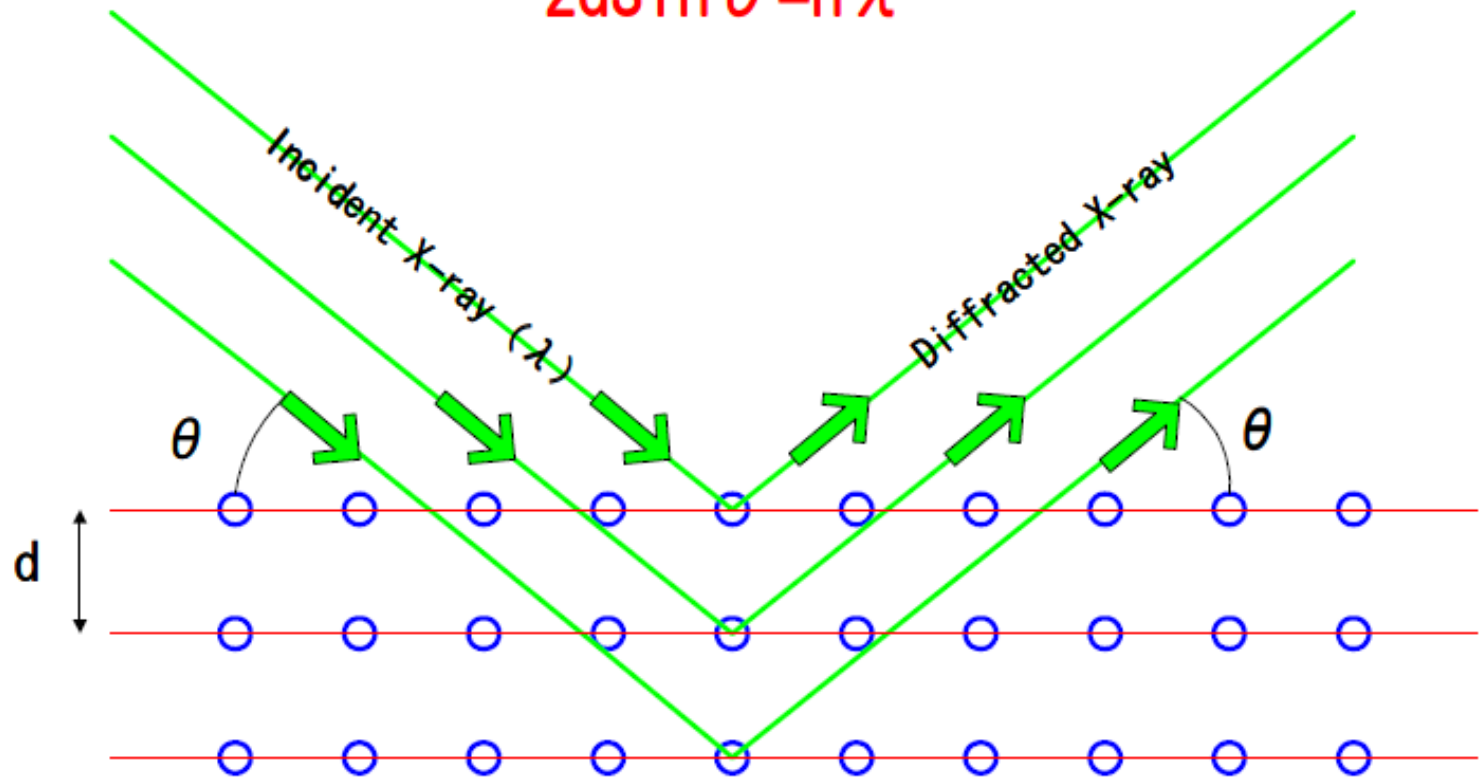
(111)

Рис 4 2 Атомные плоскости (100), (110) и (111) в структуре NaCl



Аналитическая работа с полученной рентгеновской дифрактограммой

Bragg's Equation
 $2d \sin \theta = n \lambda$



Полиморфизм

От греческого πολὺ- — «много», и μορφή — «форма»

Способность вещества существовать в различных кристаллических структурах

которые называются *полиморфными модификациями* (их принято обозначать греческими буквами α , β , γ и т. д.)

Открыт в 1798 году М. Клапротом на примере карбоната кальция (CaCO_3), для которого были обнаружены две модификации кальцит и арагонит.



Мартин Генрих Клапрот
1743 - 1817

Полиморфизм

Полиморфизм объясняется тем, что одни и те же атомы вещества могут образовывать различные устойчивые кристаллические решётки, соответствующие минимумам на поверхности энергии Гиббса.

$$G = U + PV - TS,$$

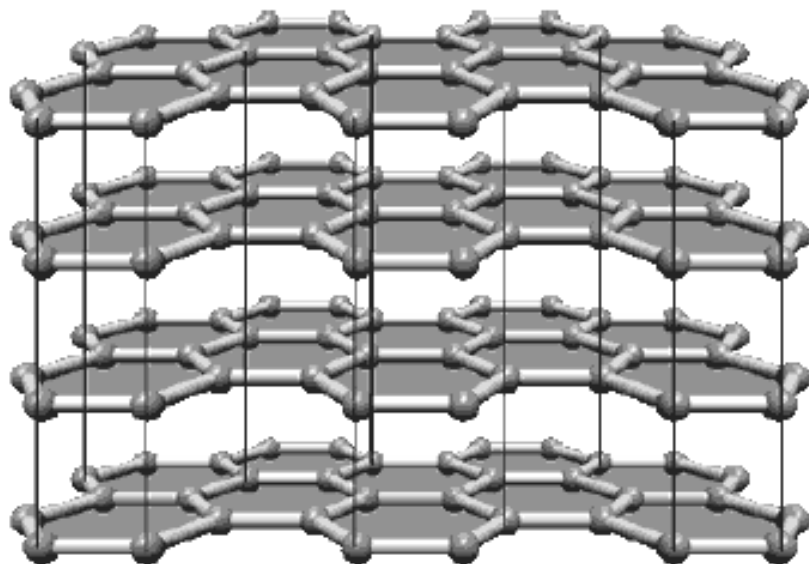
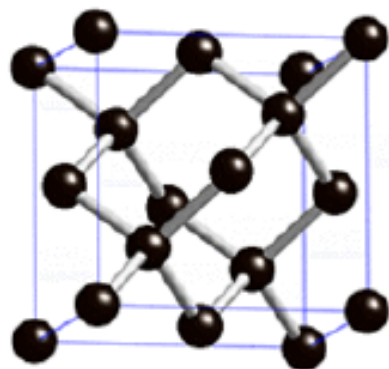
U – внутренняя энергия, P – давление, V – объем, T – абсолютная температура, S - энтропия

При повышении температуры более прочная кристаллическая решетка низкотемпературной модификации может характеризоваться меньшей энтропией за счёт того, что она менее восприимчива к возбуждению тепловых колебаний, поэтому другая модификация, характеризующаяся более крутой зависимостью энергии Гиббса от температуры, становится более выгодной.

Полиморфизм

Типы полиморфизма:

1. Реконструкционный – полное изменение структуры (распад до элементарных блоков: атомы, полиэдры)

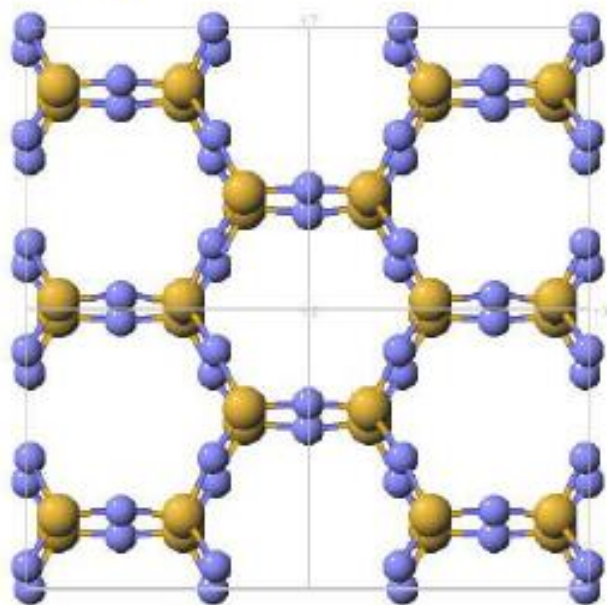


С изменением КЧ. Распад «до атомов»

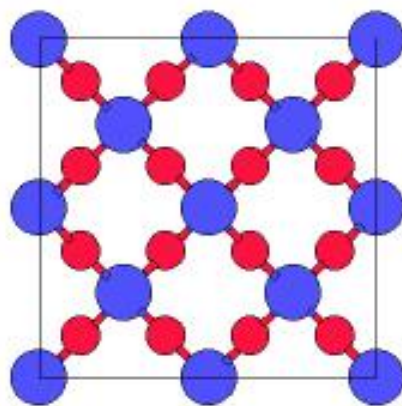
Полиморфизм

Типы полиморфизма:

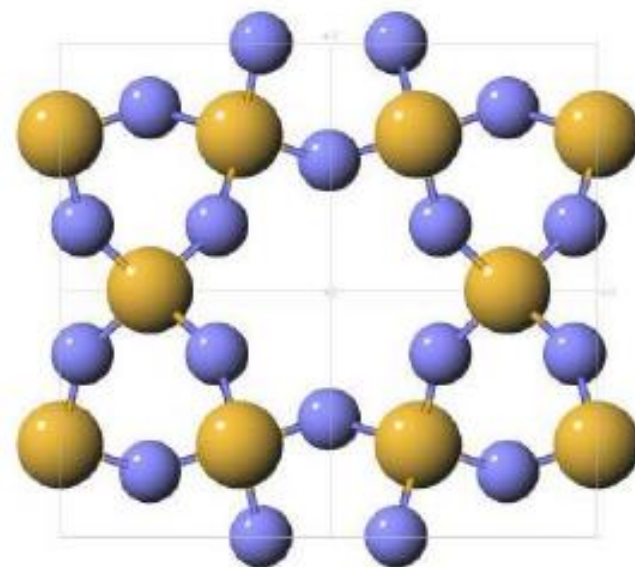
1. Реконструкционный – полное изменение структуры (распад до элементарных блоков: атомы, полиэдры)



Тридимит - ромбический



Кристаллит -
кубический



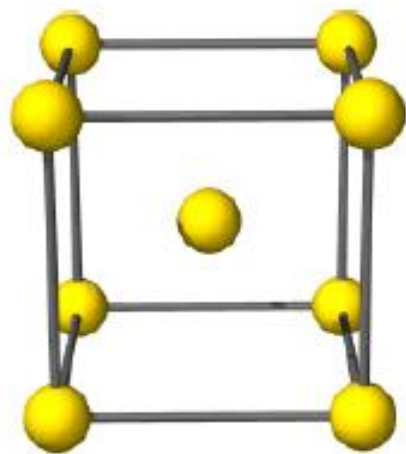
β -кварц -
гексагональный

Без изменения КЧ. Распад «тетраэдров»

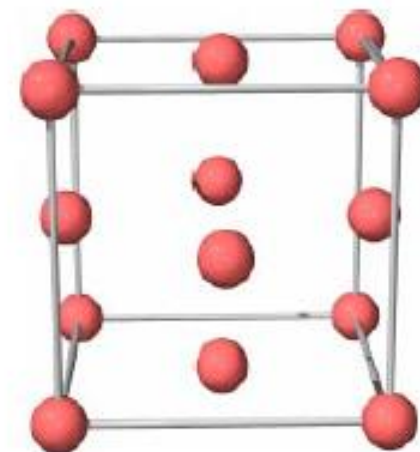
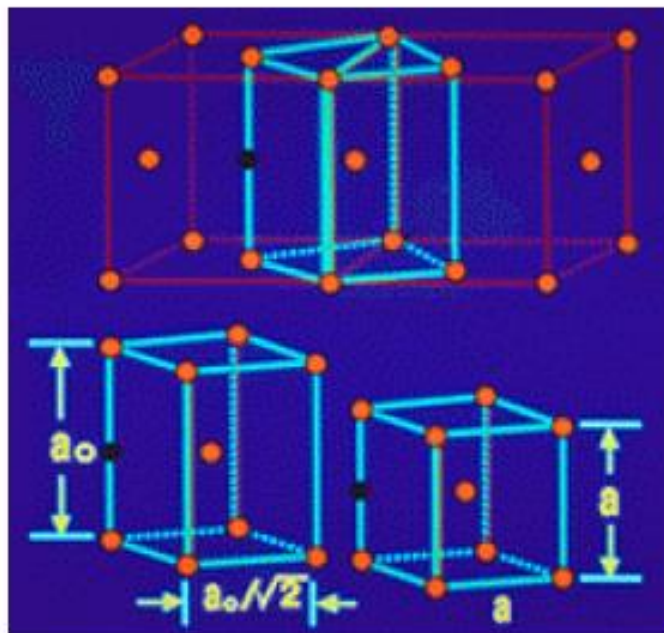
Полиморфизм

Типы полиморфизма:

2. Деформационный – сжатие / растяжение структуры



α -Fe



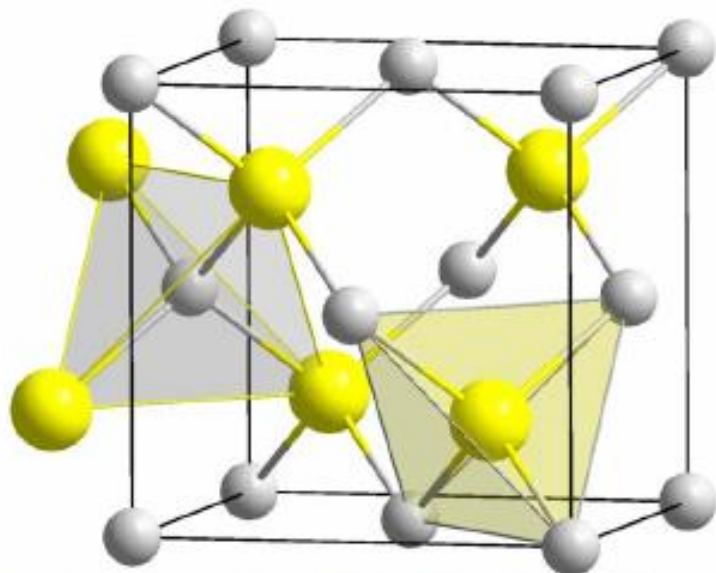
γ -Fe

В рамках кубической F-ячейки выбирается тетрагональная I по $\{110\}$.
Чтобы прийти к кубической – надо деформировать по (001) . И наоборот

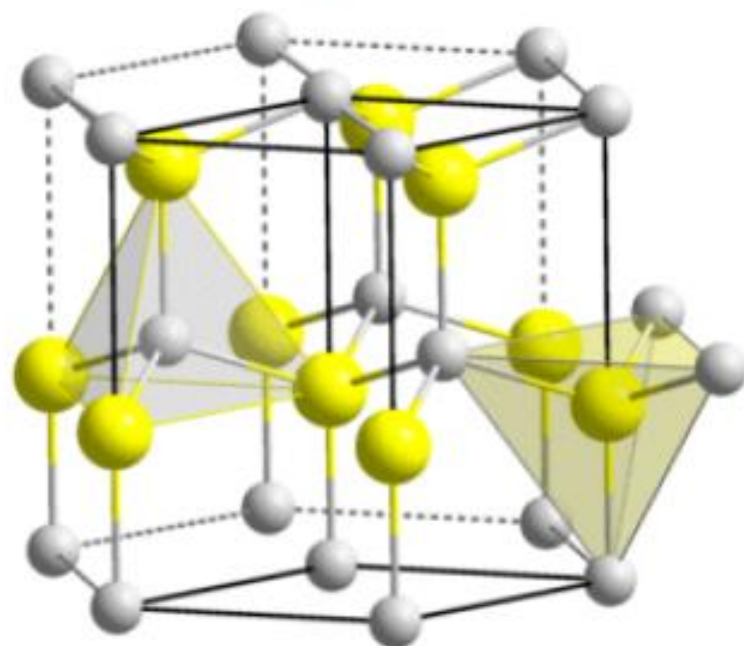
Полиморфизм

Типы полиморфизма:

3. Сдвиговый – смещение фрагментов структуры (слоев)



ZnS – сфалерит (кубическая)



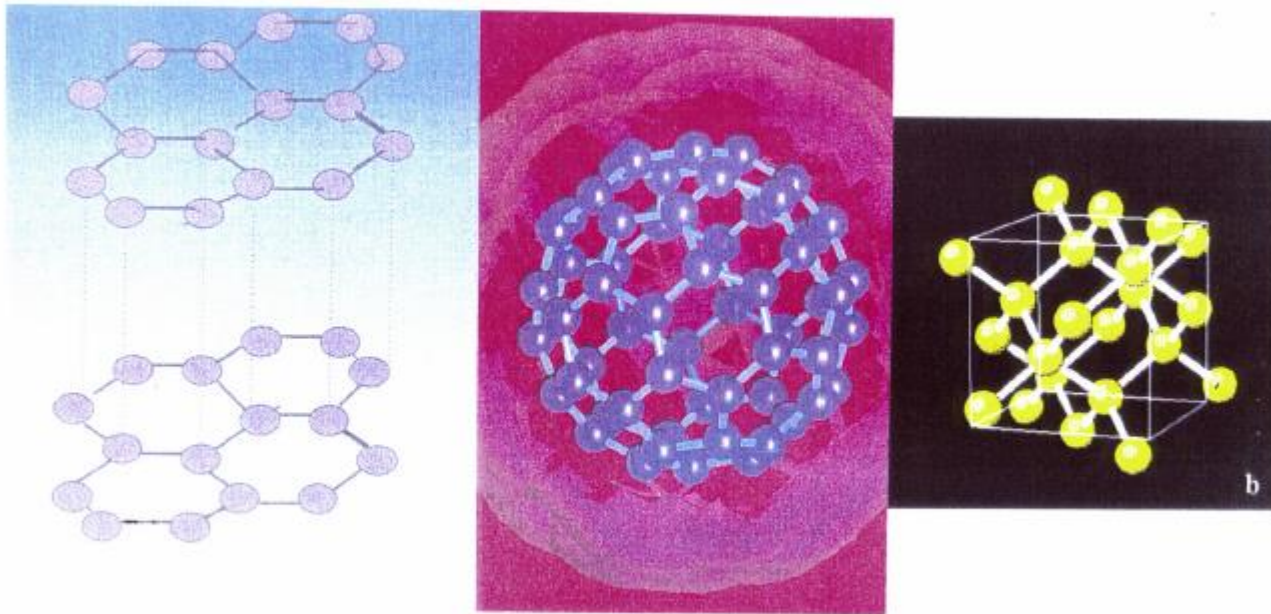
ZnS – вюртцит (гексагональная)

Сдвиг третьего слоя кубической плотнейшей упаковки, так, чтобы встал над первым (ГПУ). И наоборот

Полиморфизм

Полиморфизм простых веществ называют аллотропией (от греч. *αλλος* — «другой», *τροπος* — «поворот, свойство»)

Crystal Structures of different Carbons



Graphite

C60

Diamond

Дефекты кристаллов

Дефектами кристалла называют нарушение трансляционной симметрии кристалла (идеальной периодичности кристаллической решетки).

Различают несколько разновидностей дефектов по размерности:

- нульмерные (точечные)
- одномерные (линейные)
- двумерные (плоские)
- трехмерные (объемные)

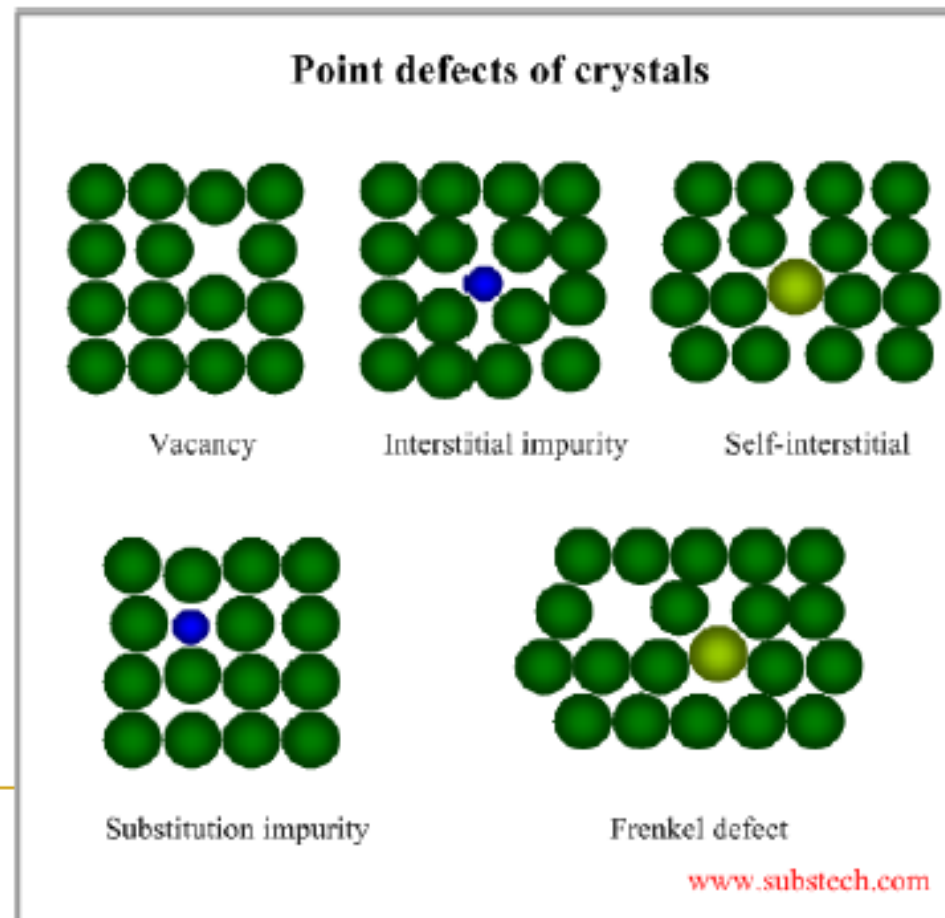
Дефекты в реальном кристалле можно разделить на химические примеси, нестехиометрию состава и собственно дефекты решетки.

Дефекты кристаллов

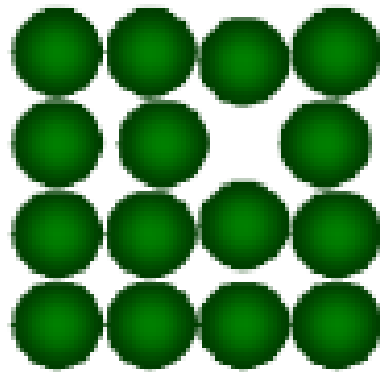
Нульмерные дефекты.

К точечным дефектам кристалла относят все дефекты, которые связаны со смещением или заменой небольшой группы атомов (собственные точечные дефекты), а также с примесями.

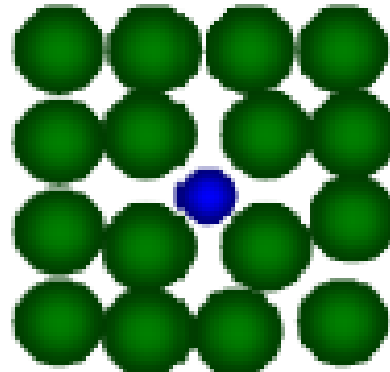
Вакансия – свободный, незанятый атомом, узел кристаллической решетки



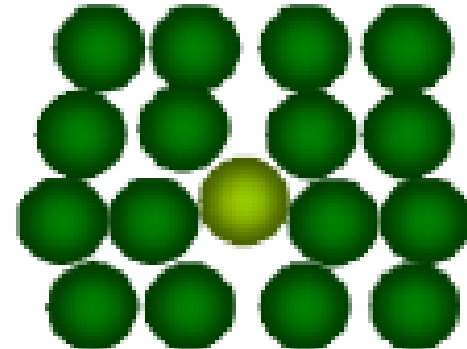
Point defects of crystals



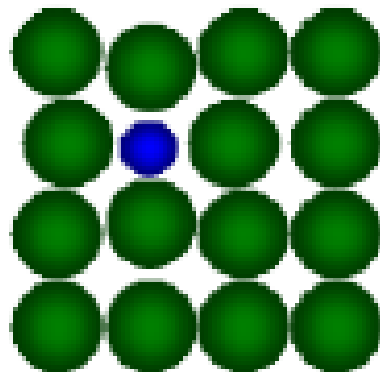
Vacancy



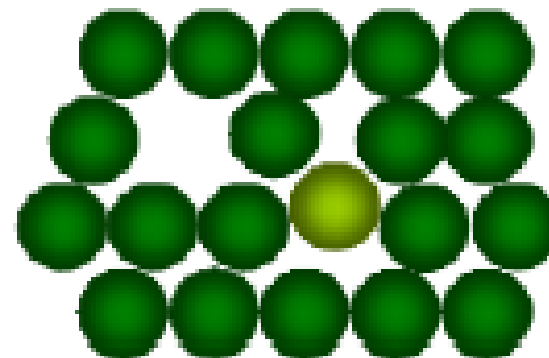
Interstitial impurity



Self-interstitial



Substitution impurity



Frenkel defect

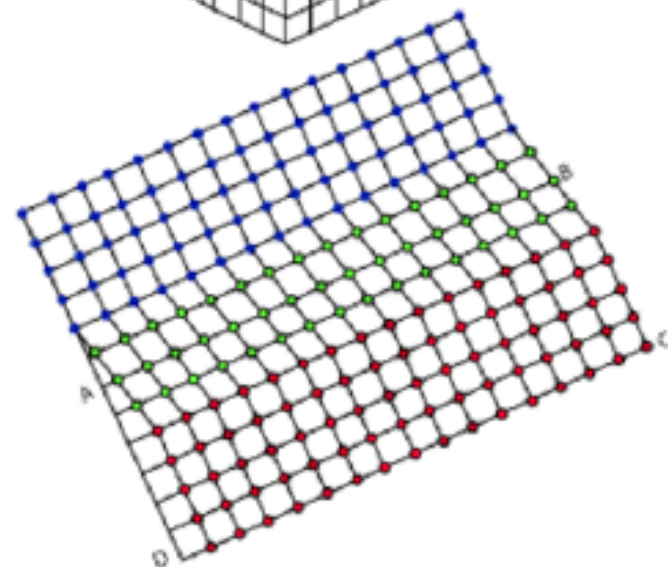
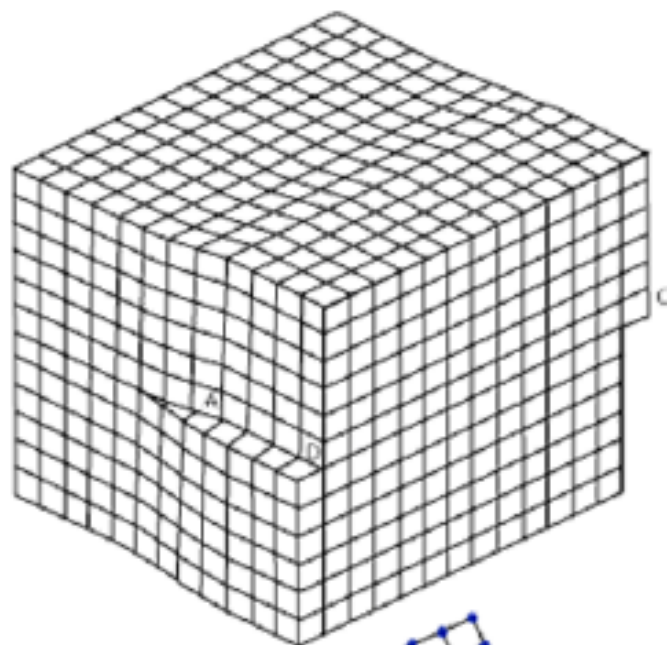
Дефекты кристаллов

Одномерные дефекты.

В реальных кристаллах некоторые атомные плоскости могут обрываться. Края таких оборванных (лишних) плоскостей образуют краевые дислокации.

Существуют также винтовые дислокации, связанные с закручиванием атомных плоскостей в виде винтовой лестницы.

Иногда линейные дислокации образуются из скопления точечных дефектов, расположенных цепочками.

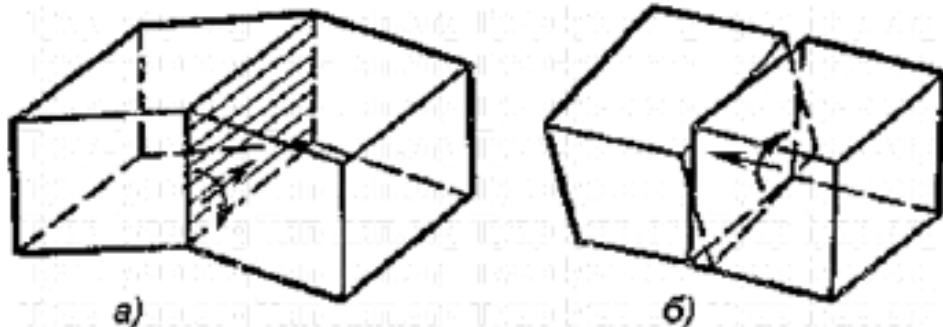


Дефекты кристаллов

Двумерные дефекты.

Граница зерен - это поверхность, по обе стороны от которой кристаллические решетки различаются пространственной ориентацией. Эта поверхность является двумерным дефектом, имеющим значительные размеры в двух измерениях, а в третьем - его размер соизмерим с атомным.

Двумерными дефектами являются границы между участками кристалла, повернутыми на разные (малые) углы по отношению друг к другу; границы двойников.



Дефекты кристаллов

Трёхмерные дефекты.

Объёмные дефекты. К ним относятся скопления вакансий, образующие поры, каналы и трещины; частицы, оседающие на различных дефектах (декорирующие), например пузырьки газов, пузырьки маточного раствора; скопления примесей в виде секторов и зон роста.

Происхождение — нарушение режимов роста кристалла, распад пересыщенного твердого раствора, загрязнение образцов. В некоторых случаях объёмные дефекты специально вводят в материал, для модификации его физических свойств.

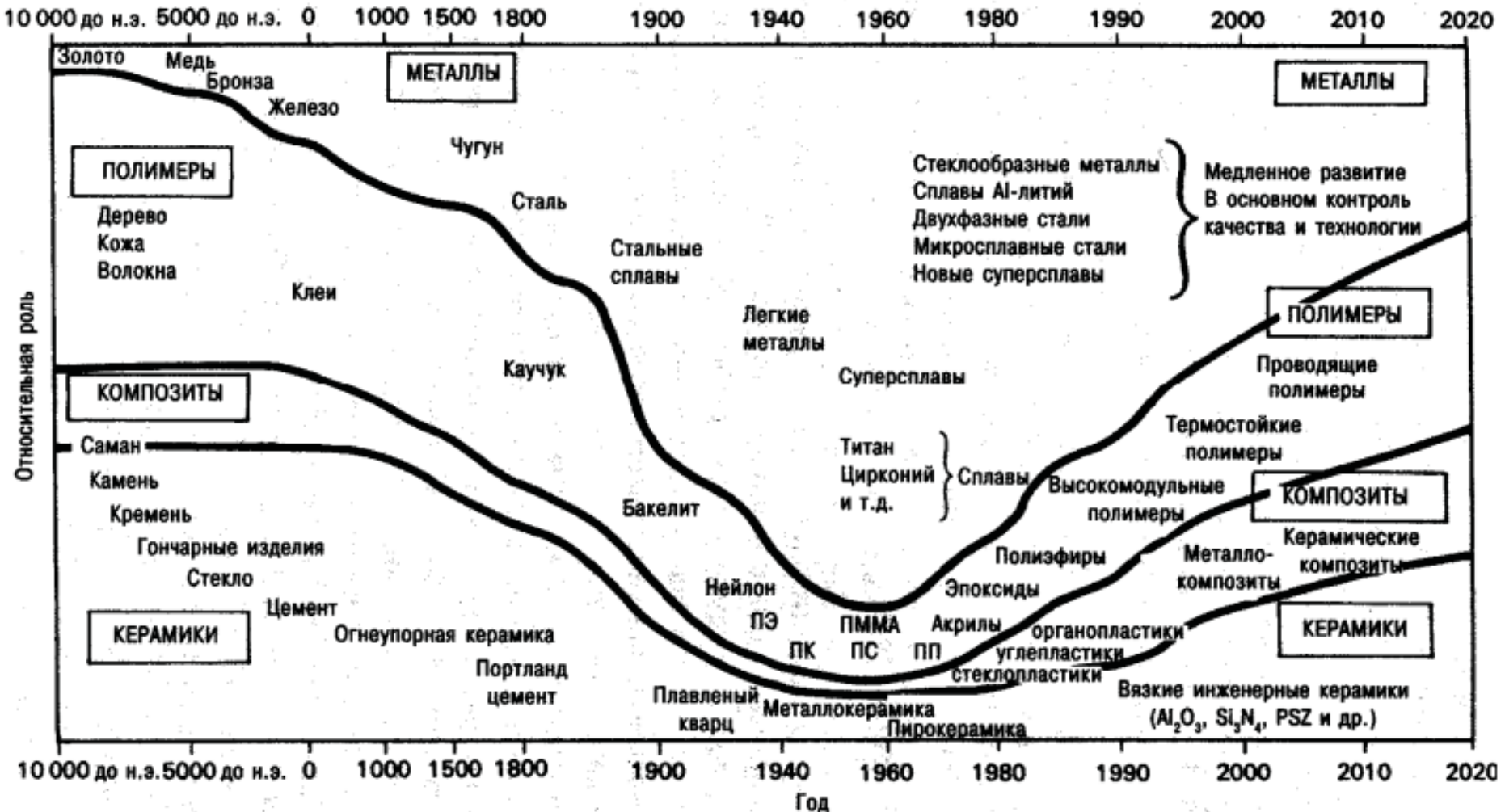
Двойникование кристаллов

Двойникование кристаллов – это закономерное непараллельное срастание кристаллических индивидов одного минерала, связанных друг с другом осью или плоскостью симметрии, которых нет в одиночных кристаллах.



Развитие керамики

Развитие инженерных материалов



лишь один из способов (традиционных), возможно использование кристаллизации, ударного пресования...⁵¹

Понятие о керамике

Керамика – неметаллический поликристаллический материал (обычно получаемый спеканием порошков)

«**неметаллическая**» – оксиды, карбиды, нитриды и пр.

«**поликристаллическая**» – множества зерен микронного размера (иначе – область *наноматериалов*),

«**материал**» – наличие связей (перешейков, границ) между зернами, определенные механические свойства (обычно – но не всегда – твердость, хрупкость, достаточно высокая плотность).

«**получаемый спеканием**» – спекание – лишь один из способов (традиционных), возможно использование кристаллизации, ударного пресования...

Понятие о керамике

НЕ керамика – прессованные порошки металлов, стекло и аморфные материалы, аэрогели, ситаллы, стекловата, асбесты, монокристаллы, прессованные гранулярные пластмассы

Микроструктура керамики

Грубая (5-30% пор) – строительные материалы, огнеупоры

Высокопористая (~30% пор) - теплоизоляционные материалы

Тонкая керамика

- художественная (фарфор, фаянс),
- функциональная (пьезо-, сегнето-, магнитная, термоэлектрическая, сверхпроводящая, изоляционная, оптическая и др.)

Свойства и преимущества керамики

Свойства керамики определяются:

- физическими свойствами кристаллитов,
- размером и формой (анизотропией и пр.), кристаллитов,
- природой связи между кристаллитами,
- присутствием пор, жидких фаз и пр.

Преимущество керамики:

- относительно простые и выгодные методы получения из порошков (спекание),
- уникальные свойства керамики и керамических композитных материалов.

Магнитная и электротехническая керамика

Оксиды IV и V группы:

- TiO_2 , ZrO_2 (YSZ, стабилизация оксидами иттрия или кальция), титанаты, цирконаты, ниобаты, танталлаты Ba, Sr, Pb, K, Na, титанат-цирконат свинца (PZT) – высокая плотность, необходимые диэлектрическая проницаемость и тангенс потерь, *пьезоэлектроника и радиотехника, ионная проводимость и датчики кислорода (ZrO_2)*

- Al_2O_3 , MgO, SiO_2 - *электроизоляция*

Магнитная и электротехническая керамика

Ферриты:

- шпинели, ферриты Ni, Co, Mn, Ca, Mg, Zn, Li –
магнитопроводы, сердечники, устройства памяти.

Силициды:

- MoSi₂, сопротивление ~200 мкОм*см, устойчивость в
окислительной атмосфере до 1650 °С –
электронагреватели

Высокотемпературные сверхпроводники:

- перовскиты (и структуры срастания) REEВa₂Сu₃О₇,
Bi₂Sr₂CaCu₂О₈ (2212, 2223) – *токовводы, ограничители
предельно допустимого тока, сверхпроводящие ленты,
соленоиды, магнитная левитация*
- MgB₂ *электронагреватели*

Ядерная керамика

Изоляция:

- теплоизоляция - Al_2O_3 , SiO_2 ,
в реакционной камере – SiC , Si_3N_4 ,
- ограничители реакции – SiC , Al_2O_3 ,
- окна реакционной камеры – Al_2O_3 , BeO ,
- электроизоляция – Al_2O_3 , MgO , SiO_2 .

Ядерное топливо:

- UO_2 , UC , UN , PuO_2 ,
- оболочка тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) – SiC ,
 Si_3N_4 .

Замедление и отражение нейтронов:

- замедлители и отражатели нейтронов – BeO , ZrO_2 , Be_2C ,
- нейтронная защита – B_4C , HfO_2 , Sm_2O_3

Электротехническая керамика

В Уральском регионе, Новосибирской, Московской и Ленинградской областях созданы и действуют несколько предприятий, выпускающих керамические материалы для электротехнических устройств, это: Южноуральский арматурно-изоляционный завод, Южноуральский завод радиокерамики, ОАО НИИ «Гириконд», Новосибирский электровакуумный завод — НЭВЗ-Керамикс и другие.

В наши дни приоритетным направлением развития промышленности является импортозамещение, и изделия технической керамики отечественного производства становятся все более востребованными.

Диэлектрическая керамика

Классификация керамических материалов по назначению	Характерные свойства керамики	Название керамического материала
Керамика для установочных изделий и конденсаторов малой емкости (высокочастотные диэлектрики)	Незначительная диэлектрическая проницаемость ($\epsilon < 10$); низкие диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$) при частоте 10^6 Гц; высокие значения: удельного объемного сопротивления, механической прочности, пробивного напряжения	Стеатит; ультрафарфор; корундовая, корундомуллитовая, цельзиановая, форстеритовая, кордиеритовая, бромеллитовая керамика

Конденсаторная керамика

Классификация керамических материалов по назначению	Характерные свойства керамики	Название керамического материала
1) для высокочастотных контурных, в том числе термокомпенсирующих и разделительных конденсаторов;	Высокое значение диэлектрической проницаемости, отрицательное значение температурного коэффициента диэлектрической проницаемости (ТК ϵ)	Рутиловая керамика (тиконд Т-80); перовскитовая керамика — Т-150 (основа CaTiO ₃)
2) для высокочастотных термостабильных конденсаторов;	Низкое значение ТК $\epsilon \approx 0$	Титано-циркониевая керамика (Т-20, Т-40); станнатная керамика С-15 (имеющая кристаллическую фазу в виде твердых растворов станната кальция CaSnO ₃ , титаната кальция CaTiO ₃ и цирконата кальция CaZrO ₃); CaTiO ₃ –LaAlO ₃ ; ТЛ-47*, ТЛ-75*
3) для низкочастотных конденсаторов (линейных)	Очень высокое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon < 300$)	СВТ — стронций-висмутовый титанат SrTiO ₃ ·Bi ₂ O ₃ ·2NiO ₂

* Цифрой обозначен температурный коэффициент емкости $\times 10^{-6}$.

** Цифрой, как правило, обозначают величину диэлектрической проницаемости,

Т — титанат

Пористая керамика

Изоляция при высоких температурах

Классификация керамических материалов по назначению	Характерные свойства керамики	Название керамического материала
1) для изоляторов электронных ламп;	Низкое значение тангенса угла диэлектрических потерь	Пористая корундовая и пористая стеатитовая керамика
2) оснований проволочных сопротивлений (резисторов)	Высокая термическая стойкость	Шамот, алунд (спеченный корунд), кордиеритовая керамика

Сегнето- и пьезокерамика

Наличие сегнетоэлектрического гистерезиса

Твердые растворы титанатов, цирконатов, станнатов

Классификация керамических материалов по назначению	Характерные свойства керамики	Название керамического материала
1) для низкочастотных конденсаторов;	Сверхвысокая диэлектрическая проницаемость (достигающая нескольких тысяч)	СМ-1, Т-7500**, Т-10000**, материалы на основе BaTiO ₃
2) пьезоэлементов;	Высокое значение пьезомодуля	Т-1700, ЦТС — цирконат-титанат свинца PbZrO ₃ –PbTiO ₃
3) нелинейных элементов	Резкая зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля	Вариконды

* Цифрой обозначен температурный коэффициент емкости $\times 10^{-6}$.

** Цифрой, как правило, обозначают величину диэлектрической проницаемости,

Т — титанат

Полупроводниковая керамика

Высокая электронная проводимость

Классификация керамических материалов по назначению	Характерные свойства керамики	Название керамического материала
1) для радиосопротивлений большой мощности, волноводных нагрузок, высокотемпературных нагревателей;	Малая зависимость сопротивления от температуры и напряжения	Керамика на основе карбида кремния, а также содержащая графит (силит, керакс)
2) для нелинейных элементов (варисторы);	Резкая зависимость сопротивления от напряжения	Керамика на основе карбида кремния (вилит, НПС на основе ZnO с добавками)
3) Для термосопротивлений (термисторы и позисторы))	Резкая зависимость сопротивления от температуры	Керамика на основе медно и кобальто-марганцевых обратных шпинелей

Магнитная керамика:

Высокая магнитная проницаемость при высоком электрическом сопротивлении

Классификация керамических материалов по назначению	Характерные свойства керамики	Название керамического материала
1) магнитомягкая;	Низкое значение коэрцитивной силы	Никель-цинковые, марганцево-цинковые, магниевые и другие ферриты
2) магнитотвердая	Высокое значение коэрцитивной силы	Бариевые ферриты

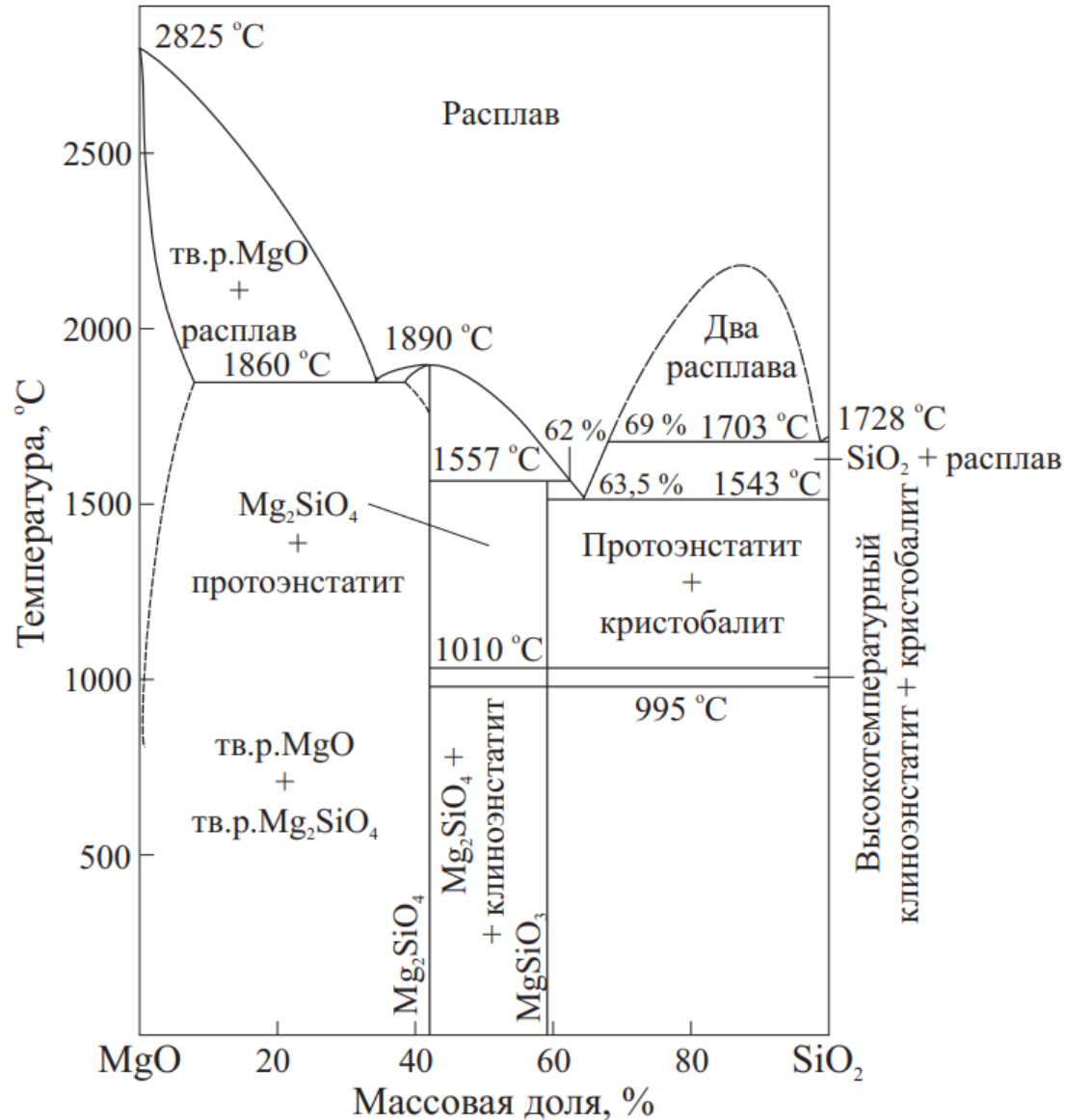
Толкачева, А.С. Технология керамики для материалов электронной промышленности : учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1 / А.С. Толкачева, И.А. Павлова. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 124 с.

Стеатитовая (энстатитовая) керамика

Стеатит — керамика на основе природного магнезиального (силикатного) сырья, преимущественно талька ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), и глинистых компонентов. Плотные разновидности талька называют стеатитом. Стеатитовая (клиноэнстатитовая) керамика получила название по основной кристаллической составляющей этого вида керамики — метасиликату магния $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ — клиноэнстатиту.

Метасиликат магния образует ряд полиморфных модификаций. Кроме того, известна широко встречающаяся в природе фаза — энстатит (остальные в природе не обнаружены, существуют только в искусственных продуктах). До настоящего времени в научной литературе нет единого мнения о фазовых превращениях метасиликата магния.

Стеатитовая (энстатитовая) керамика



Стеатитовая (энстатитовая) керамика

MgSiO_3 характеризуется очень маленькими диэлектрическими потерями (тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = (3-4) \cdot 10^{-4}$; для сравнения электротехнический фарфор характеризуется $\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-2}$), поэтому является кристаллической основой высокочастотного диэлектрика.

Преимущества стеатитовой керамики:

- дешевый материал (в основе содержится природное сырье — мелкокристаллический тальк);
- хорошие диэлектрические свойства и высокая механическая прочность при комнатной и повышенной температуре и в высокочастотном поле;
- малая абразивность, что в значительной мере облегчает условия работы пресс-формы и процесс полусухого формования изделий.

Недостатки стеатитовой керамики: узкий интервал спекания (10–30 °C), используются печи с карбидкремниевыми нагревателями; старение (деградация диэлектрических свойств и механической прочности во времени).

Стеатитовая (энстатитовая) керамика

Стеатит отлично зарекомендовал себя в бесчисленных областях применения, например как корпус низковольтных предохранителей ППН, ПН-2 или НН, как цоколь для галогенных ламп, носитель и держатель нагревательных элементов, венчик газовых горелок, изолятор, корпус термостатов и т.д.

Для всех видов стеатитовой керамики характерны низкие значения диэлектрических потерь, высокая механическая прочность, в два раза превышающая прочность электротехнического фарфора, большое значение пробивного напряжения. Благодаря этим свойствам стеатитовую керамику широко используют в электро- и радиотехнике в качестве высоковольтных и высокочастотных диэлектриков.

Форстеритная керамика

Форстерит — материал электронной техники на основе ортосилика- та магния Mg_2SiO_4 . Разработчики этого материала в России: Г.И. Бердов, М. Г. Корпачев, А. И. Корпачева (г. Новосибирск), П. Г. Усов, В.И. Верещагин (г. Томск) и др. В Японии был разработан марганцевый форстерит.

Минерал форстерит встречается в природе.

Отличительными особенностями форстеритовой плотно спекшейся керамики являются высокие значения электрофизических свойств и повышенный по сравнению с клиноэнстатитовой керамикой коэффициент линейного расширения. Благодаря высокому его значению форстеритовую керамику применяют в электровакуумной технике как изолятор на контакте с металлами, обладающими соответствующим коэффициентом линейного расширения. В результате отсутствия полиморфных превращений форстеритовая керамика не подвержена старению. Главным недостатком форстеритовой керамики является низкая термостойкость и высокое значение ТКЛР. В связи с этим изделия производят небольших размеров.

Стеатитовая (энстатитовая) керамика

Преимущества форстеритовой керамики:

- высокая механическая прочность;
- высокие диэлектрические свойства вплоть до 500 °С;
- возможность получения вакуумно-плотного материала;
- радиационно стойкий материал;
- возможность вакуумно-плотного соединения с металлическим титаном по активной технологии (без предварительной металлизации);
- простая технология изготовления с применением умеренных температур обжига (1350–1380 °С);
- более низкий коэффициент вторичной электронной эмиссии, чем у алюмооксидной керамики, например корундовой.

Форстеритовую керамику применяют для изготовления оснований непроволочных сопротивлений и в качестве изолятора в контакте с металлами. В последнее время форстеритовая керамика активно исследуется в качестве биосовместимой и биоразлагаемой керамики для изготовления костных протезов. Благодаря отсутствию поли-морфных превращений форстерит является более перспективным материалом в этом направлении, чем стеатит.

Кордиеритовая керамика

В системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ имеется кордиерит – тройное кристаллическое соединение с формулой $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, которое встречается в природе.

Кордиеритовую керамику изготавливают из природных материалов (талька, огнеупорных глин) и искусственных (глинозема, электроплавленного корунда).

Кордиеритовая керамика

Отличительным свойством кордиеритовой керамики является низкий термический коэффициент линейного расширения, благодаря чему кордиеритовая керамика отлично переносит резкие тепловые удары, то есть является весьма термостойким материалом. Высокая термостойкость кордиеритовой керамики позволяет применять ее **в высоковольтной и низковольтной электротехнике, в частности для изготовления деталей дугогасительных камер в высоковольтных выключателях.**

Кордиеритовая керамика характеризуется невысоким значением тангенса угла диэлектрических потерь, равным 10^{-2} , диэлектрической проницаемостью 5 при частоте 1 МГц. Высокая механическая прочность и химическая стойкость позволяет применять кордиерит в качестве термостабильного носителя катализаторов окислительно-восстановительного типа для контроля выхлопных газов автомобилей. Возможно участие в каталитических реакциях кислорода, выделяющегося с поверхности кордиерита в виде анионов или в молекулярной форме. Кордиерит применяют в качестве теплообменника в газовых турбинах, в качестве огнеупора в промышленных печах, при производстве огнеупорных покрытий металлов. Последнее время кордиерит активно применяется в качестве материала субстрата для интегральных схем и в многослойной керамике с низкой температурой спекания (LTCC). Стеатит и форстерит обычно белого цвета, кордиерит может быть желтоватым из-за примесей железа.

Композиты (композиционные материалы)

Принцип **химического и физического соответствия** – отсутствие деградации свойств матрицы за счет загрязнения посторонними химическими элементами или при образовании дефектов, ухудшающих функциональные свойства (*взаимная химическая инертность, отсутствие фазовых переходов, соответствие коэффициентов термического расширения и пр.*)

- микрочастицы и глобулы в матрице,
- слоистые композиты,
- армирующие нити,
- трехмерная сетка и пр.

Высокоглиноземистая керамика

В зависимости от соотношения $Al_2O_3-SiO_2$ различают следующие виды керамики:

- муллитокремнеземистая (домуллитового состава) содержит 45–70% Al_2O_3 ;
- муллитокорундовая (или иначе — высокоглиноземистая, например УФ-46, УФ-53, КМ-1, М-4 и др.) содержит 70–95% Al_2O_3 ; фазовый состав керамики определяется соотношением Al_2O_3 и SiO_2 ;
- корундовая — 95–100 % Al_2O_3 . Высокоглиноземистая и корундовая керамика относится к виду установочной. Основным компонентом высокоглиноземистой керамики является оксид алюминия.

Высокоглиноземистая керамика

На физические и технические свойства высокоглиноземистой керамики с муллитовой и муллитокорундовой кристаллизацией оказывают влияние следующие факторы:

- химический состав, в основном содержание Al_2O_3 , соотношение Al_2O_3/SiO_2 и содержание примесей, а также введенных добавок;
- фазовый состав и соотношение основных кристаллических фаз — корунда и муллита, а также наличие и состав стекловидной фазы в изделии;
- микроструктура материала — в первую очередь размер и форма зерен, характер распределения стекловидной фазы и пор.

Высокоглиноземистая керамика

Высокоглиноземистая и корундовая керамика применяется в качестве изоляторов запальных свечей двигателей внутреннего сгорания, различных деталей радио- и элеткроаппаратуры, изоляционного ультрафарфора УФ-46 и УФ-53.

Преимущества высокоглиноземистой и корундовой керамики:

- высокие диэлектрические свойства при комнатной температуре и при повышенных температурах (вплоть до 300 °С);
- высокая химическая стойкость;
- высокая механическая прочность;
- высокая термостойкость.

Недостатки высокоглиноземистой и корундовой керамики:

использование сравнительно высоких температур обжига (для корундовой керамики); узкий интервал спекания (для УФ-46); высокая абразивность (для корундовой керамики).

Композиты

Имеют пять отличительных свойств:

1. Состоят из двух и более фаз, отличающихся по своему химическому и минеральному составам, фазы разделены явно выраженной границей.
2. Материалы приобретают новые свойства, отличающиеся от свойств составляющих их компонентов.
3. Материалы неоднородны в нано- микрометровом размерном диапазоне (до 500 мкм), но достаточно однородны с точки зрения макроскопических характеристик (плотность, твердость, цвет).
4. Состав, форма и распределение компонентов материала спроектированы заранее.
5. Свойства материала определяются каждым из его компонентов.

Композиты

Непрерывная фаза, которая, как правило, имеет более высокую долю в объеме композиционного материала, называется **матрицей**.

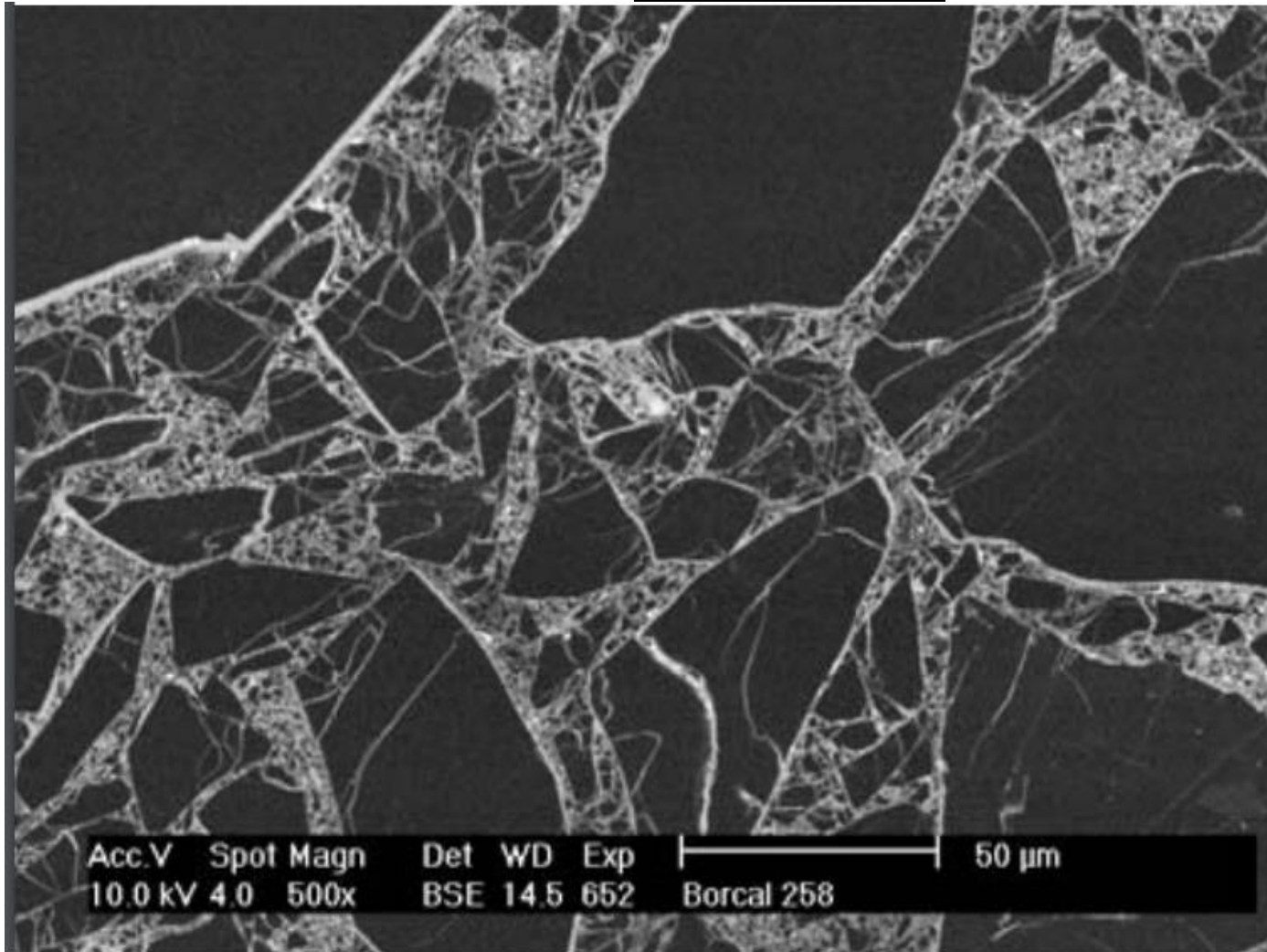
Композит может иметь *керамическую, металлическую или полимерную матрицу*.

Второй компонент называют наполнителем или **армирующей фазой**, роль которой часто состоит в увеличении механических свойств матрицы.

Композиты

МАТРИЦА	НАПОЛНИТЕЛЬ	СВОЙСТВА
полимеры	стекловолокна	высокая прочность
углерод	углеродное волокно	низкая плотность, высокая теплопроводность, огнеупорность (~2000 °C)
металл	оксид металла	дисперсионное упрочнение
металл	керамика (керметы)	жаропрочность, твердость
керамика	металл (ультракерметы)	повышенная прочность, теплопроводность
Al_2O_3	Cr, W-Cr	(газовые турбины)
TiC	Ni, Cr	(износостойкость)
ThO ₂	Mo	(эмиссионные катоды)
керамика	керамика	ВТСП (пиннинг), огнеупоры

Кермет



Карбид бора
в алюминии

WC, TaC, VC TiC-Co (Cr, Bi, W, Mo, Fe, Al...)

твёрдость карбидов + вязкость металла

- Износоустойчивость, удароустойчивость, термоустойчивость

Понятие о нанотехнологиях

Термин «нанотехнологии» впервые появился в литературе в 1974 году в работе Н. Танигучи (Япония). В самом общем смысле **нанотехнологии** включают создание и использование материалов, устройств и технических систем, функционирование которых определяется наноструктурой, то есть её упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм. Важнейшей составной частью нанотехнологии являются наноматериалы, то есть материалы, необычные функциональные свойства которых обусловлены упорядоченной структурой их нанофрагментов размером от 1 до 100 нм.

Понятие о нанотехнологиях

Концепция **наноструктуры** твёрдого тела была предложена Глейтером Г., им же практически реализован способ получения компактных материалов с зёрнами (кристаллитами) нанометрового размера. Начиная с этого времени компактные и дисперсные материалы, состоящие из нанометровых частиц, стали называть **нанокристаллическими**.

В настоящее время применяются следующая классификация порошков:

грубодисперсные (200–1000 мкм),

среднедисперсные (10–200 мкм),

тонкодисперсные (0,1–10 мкм),

ультрадисперсные или нанокристаллические (до 100 нм).

Порошки с частицами нанометровых размеров выделяют в отдельный класс материалов в силу уникальности их строения и свойств и называют ультрадисперсными или нанопорошками.

Использование наноматериалов

Имеются два пути использования ультрадисперсных материалов: в виде полученного в производстве порошка или в форме компактов – изделий.

В виде порошков они находят применение как модификаторы литых сплавов, наполнители композитов, пластмасс, резины, нанесение различных покрытий, производство полировочных коллоидных паст и другие применения.

Для получения объёмных изделий из ультрадисперсных порошковых материалов в большинстве случаев требуется провести их компактирование (*следующая лекция*).

Классификация наноматериалов

В настоящее время во всём мире ведутся интенсивные исследования и разработки производства наноструктурных материалов. Классификация наноматериалов включает:

- полупроводниковые наноструктуры (квантовые проволоки, квантовые точки, фотонные кристаллы и др.);
- магнитные наноструктуры;
- двумерные многослойные структуры из плёнок нанометровой толщины;
- молекулярные наноструктуры;
- фуллереноподобные материалы;
- конструкционные наноматериалы.

Классификация наноматериалов

Выделяют следующие типы наноматериалов:

- нанопористые структуры;
- наночастицы;
- нанотрубки и нановолокна;
- нанодисперсии (коллоиды);
- наноструктурированные поверхности и плёнки;
- нанокристаллы и нанокластеры.

Последние представляют собой частицы упорядоченного строения размером от 1 до 5 нм, содержащие до 1000 атомов. Собственно наночастицы диаметром от 5 до 100 нм состоят из $10^3 - 10^8$ атомов. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или два линейных размера, превышающих пороговое значение, но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. Если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер её структурного элемента. Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причём их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм

Свойства наноматериалов

Наноструктурные материалы обладают уникальными свойствами вследствие проявления специфических размерных эффектов, связанных с характерными масштабами протекания фундаментальных физико-химических процессов в структурных элементах, имеющих в каком-либо измерении размеры порядка 1–100 нм – в промежуточном диапазоне между атомно-молекулярными размерами и классическими кристаллами. Поэтому наносостояние рассматривают как особое состояние вещества между микромиром и макромиром.

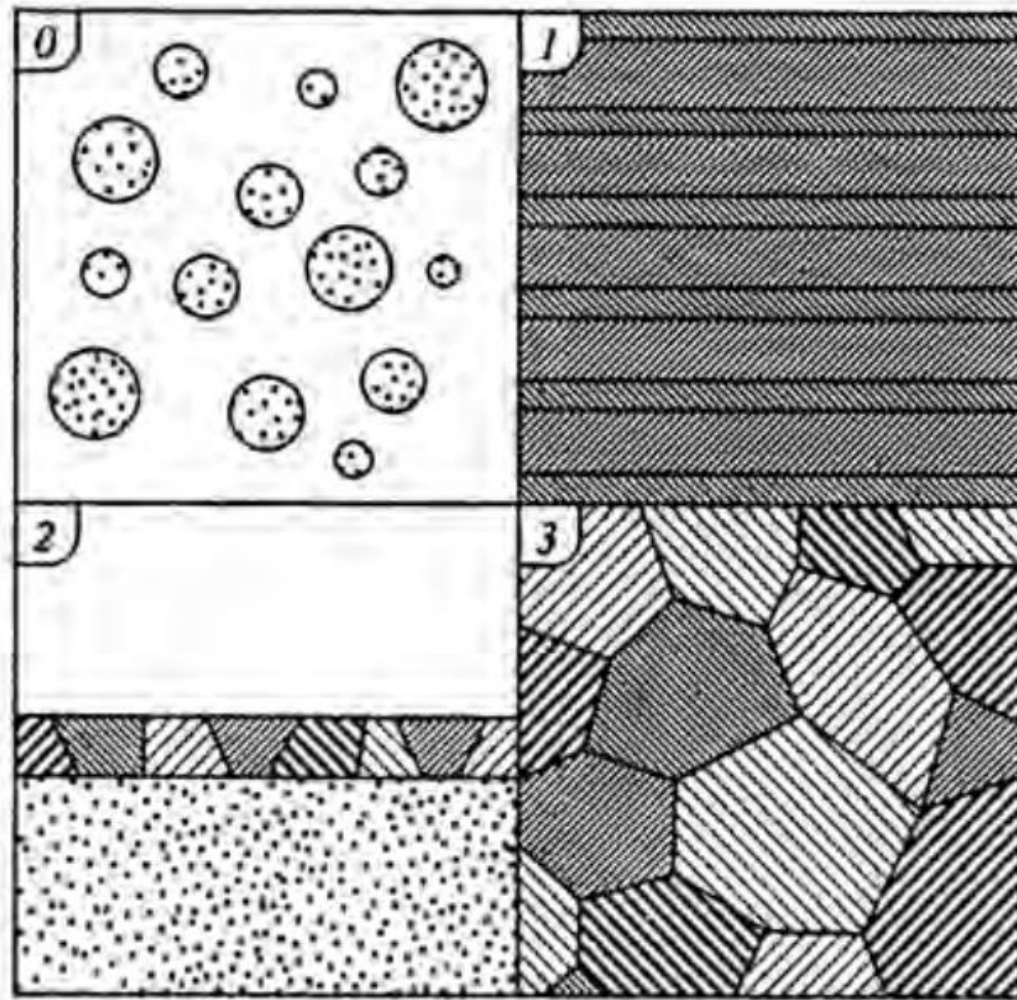
Уникальность структуры нанопорошков обусловлена тем, что при размере частиц менее 10 нм высокая доля атомов на поверхности приводит к большому влиянию на структуру сил поверхностного натяжения (лапласовского давления), и поэтому кристаллическая структура характеризуется несколько меньшими межатомными расстояниями, более высокой плотностью упаковки атомов и более высокой нестабильностью этой упаковки. С уменьшением размера частиц от 30 нм до 10 нм наблюдаются резкие изменения физических свойств: снижение температуры плавления, скорости звука, равновесной концентрации вакансий, увеличение теплоёмкости, коэффициента термического расширения и диффузии.

Свойства наноматериалов

По мере того как размер зерен или частиц становится все меньше и меньше, всё большая доля атомов оказывается на границах или свободных поверхностях.

Развитая поверхность оказывает влияние, как на решеточную, так и на электронную подсистемы. Появляются аномалии поведения электронов, квазичастиц (фононов, плазмонов, магнонов) и других элементарных возбуждений, которые влекут за собой изменения физических свойств наносистем, по сравнению с массивными материалами.

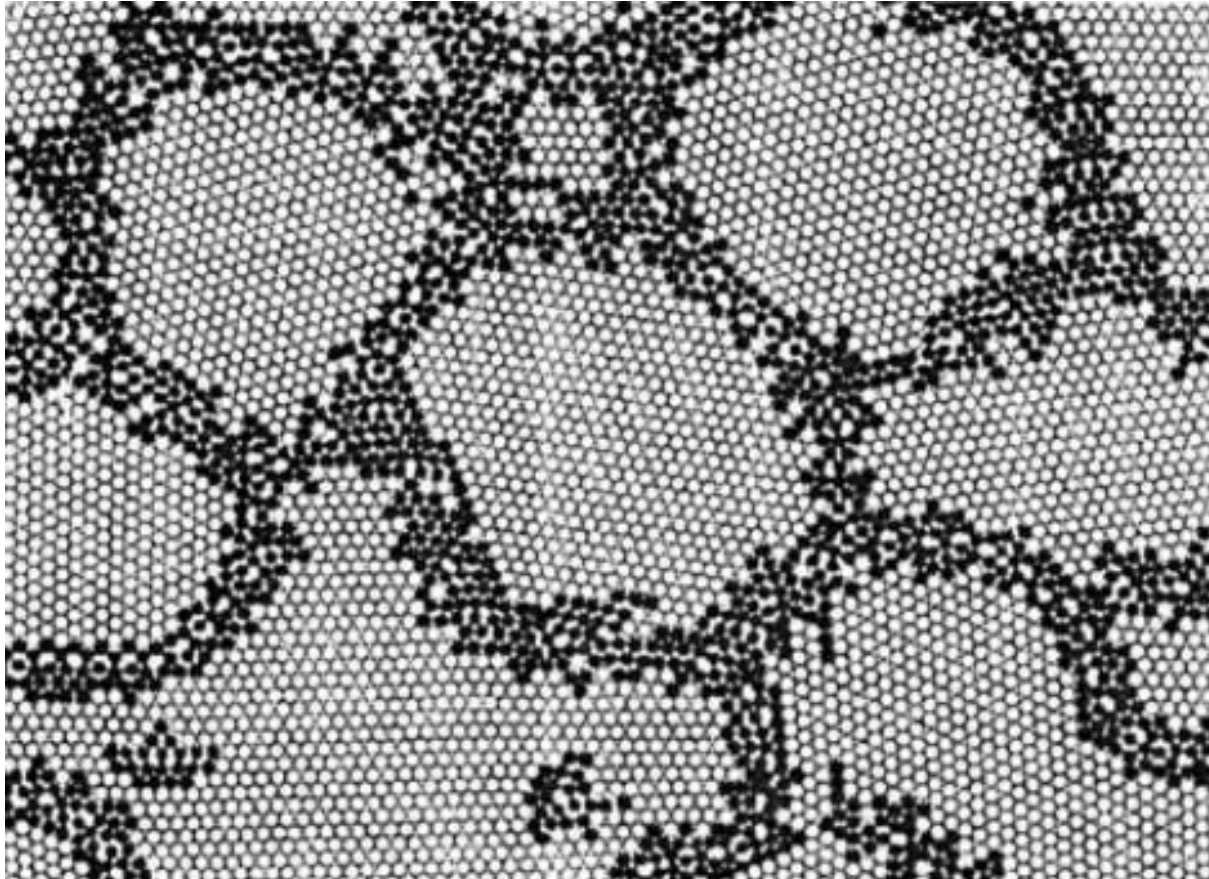
Классификация наноматериалов



Схематическое представление четырёх типов наноструктурных материалов, различающихся размерностью структурных единиц:

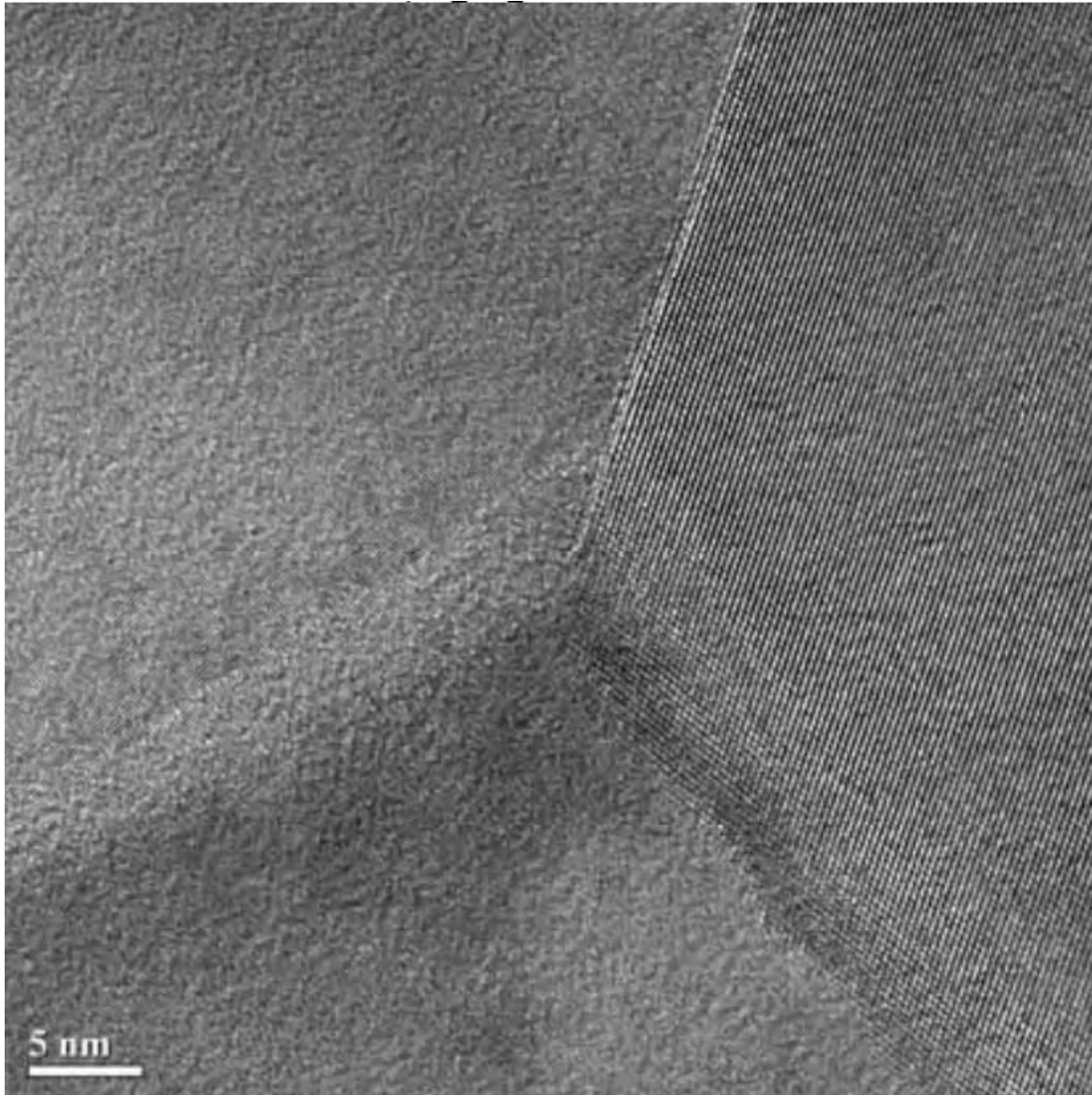
0 – атомные кластеры и частицы; 1 – мультислои; 2 – ультрамелкозернистые покрытия; 3 – объёмные нанокристаллические материалы

Наноматериалы



Смоделированная с использованием потенциала Морзе модель атомной структуры нанокристаллического материала (чёрным обозначены атомы в зернограничных областях)

Наноматериалы



Микрофотография
границы зёрен и
тройного стыка:
диоксидциркониевой
керамики,
изготовленной в
Нано-Центре ТПУ
(просвечивающий
электронный
микроскоп JEM-2100
F, JEOL)

Электрические свойства наноструктур

Переход «сверху вниз» от массивного материала к наноматериалу происходит с разделением электронных зон на подзоны и отдельные электронные уровни. Переход «снизу вверх» от отдельной молекулы к наноматериалу сопровождается расширением отдельных уровней до зон. Появление дискретных электронных уровней связано с ограничением длины свободного пробега электронов и характеризует эффекты квантового ограничения в нанокластерах. Уменьшение размера кластера приводит к уменьшению электропроводности. Появляется кулоновский барьер для одноэлектронного перехода между уровнями.

Вольтамперные характеристики проводимости для нанокластеров обладают ступенчатыми зависимостями. Количество ступеней и величина возрастают с уменьшением размера кластера и температуры. Уменьшение размера кластера сопровождается переходом от металлического состояния к непроводящему молекулярному состоянию. Рассеяние электронов проводимости на поверхности кластера увеличивается при уменьшении размеров кластера

Магнитные свойства наноструктур

Магнитные свойства наноструктур обладают большим разнообразием и отличаются от массивного материала. Основной вклад вносят размерные эффекты, влияние поверхности, межкластерные взаимодействия и взаимодействия кластера с матрицей.

К магнитным свойствам нанокластеров и наноструктур относятся:

1. Суперпарамагнетизм проявляется при размерах магнитных кластеров 1-10 нм.
2. Магнитная однодоменность нанокластеров и наноструктур до 20 нм
3. Магнитное квантовое туннелирование, при котором намагниченность меняется скачками,
4. Гигантское магнетосопротивление (ГМС)
5. Магнитные фазовые переходы первого рода: Магнитное упорядочение в наносистеме исчезает скачком и наносистема переходит в парамагнитное состояние, минуя суперпарамагнитное состояние магнитного упорядочения ниже точки Кюри.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!!!