

Керамические материалы и их применение

Кера́мика (др.-греч. κέραμος — глина) — изделия из неорганических материалов (например, глины) и их смесей с минеральными добавками, изготавливаемые под воздействием высокой температуры с последующим охлаждением

Керамика, керамические материалы - это поликристаллические материалы, получаемые спеканием глин и их смесей с минеральными добавками, а также спеканием оксидов и других тугоплавких соединений.

Самая ранняя керамика использовалась как посуда из глины или из смесей её с другими материалами. В настоящее время керамика применяется как материал в промышленности (машиностроение, приборостроение, авиационная промышленность и др.), строительстве, искусстве, широко используется в медицине, науке. В XX столетии были созданы новые керамические материалы для использования в полупроводниковой индустрии и др. областях.

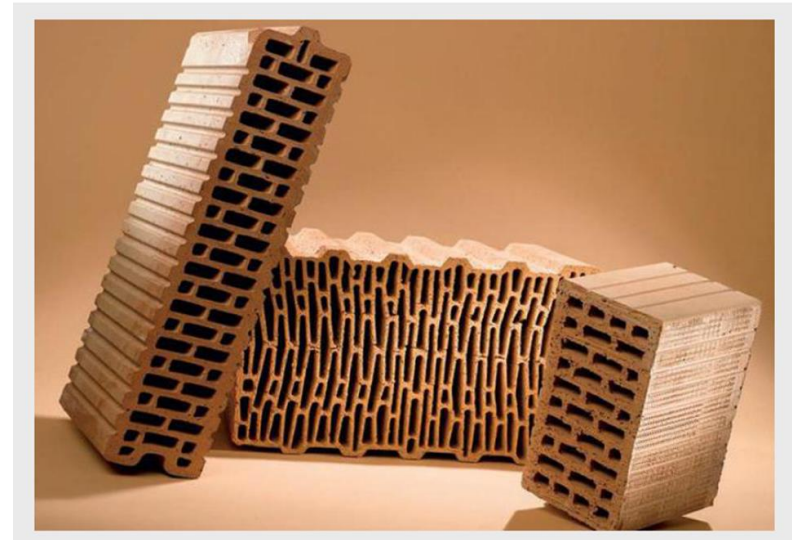
В настоящее время **керамику** можно определить как совокупность изделий, обладающих общими признаками. Керамические изделия изготавливают из одного либо нескольких природных или техногенных неорганических неметаллических материалов путем их предварительного дробления, измельчения и перемешивания с добавлением при необходимости связующих и иных компонентов. Далее следуют формование полуфабриката из полученных масс (порошкообразных, тестообразных или жидкотекучих) и завершающая термическая обработка, обеспечивающая получение готовых изделий с заданной структурой, фазовым составом и свойствами.

Классификация керамик

Керамику принято подразделять, независимо от ее химического и фазового состава, по характеру структуры на два больших класса: грубую и тонкую, а по областям применения - на строительную, хозяйственно-бытовую, техническую, огнеупоры. При этом строительная керамика и огнеупоры относятся преимущественно к классу грубых изделий, хозяйственно-бытовая и техническая -- к классу тонких изделий.

Строительная керамика включает производство как грубозернистых (кирпич, черепица, канализационные и дренажные трубы), так и тонкозернистых (глазурованные плитки, плитки для полов, санитарные изделия) изделий.

Изготовление строительной керамики - это многотоннажное производство, в котором используют исключительно природное сырье - глины, кварцевый песок и др., а в последнее время также шлаки, золы и другие отходы промышленности.



Классификация керамик

Хозяйственно-бытовая керамика включает разнообразные фарфоровые, фаянсовые, майоликовые, гончарные, тонкокерамические и другие изделия. Для производства большинства из них характерно применение природных материалов - глин, каолинов, кварца, полевого шпата, пегматита, некоторых искусственных плавней. Для их производства используют достаточно сложные многооперационные технологические схемы, включая двукратный, а в некоторых случаях и трехкратный обжиг, обусловленный необходимостью закрепления глазурей и декоров.

Классификация керамик

Техническая керамика наиболее разнообразна по своему составу, свойствам и применению. Это изделия электротехнического назначения (разнообразные изоляторы), для электронной техники (конденсаторы, вакуумплотная керамика для различных узлов приборов), конструкционного назначения (детали для эксплуатации в условиях воздействия высоких механических нагрузок, температуры, агрессивных сред). К технической относят также пьезо- и ферромагнитную керамику, оптически прозрачную керамику, твердые керамические электролиты, проводящую и **сверхпроводящую керамику, биокерамику** и некоторые другие.

Изделия технической керамики должны обладать точными размерами и комплексом разнообразных специфических свойств, что обеспечивается совершенством технологии и тщательностью контроля качества полуфабриката и готовой продукции.

Классификация керамик

Огнеупоры, по технологии, оборудованию, структуре практически являются также керамическими изделиями, предназначены для использования при высоких температурах преимущественно в тепловых агрегатах. Поскольку условия их эксплуатации (температура, механические нагрузки, газовые среды) весьма различны, их состав отличается большим разнообразием, обусловленным главным образом видом и чистотой исходного сырья.

Для производства огнеупоров используют различные виды природного и искусственного сырья. Это огнеупорные глины и каолины, кварциты, магнезит, доломит, хромиты, а также искусственно полученное сырье - глинозем, другие оксидные материалы, карбид и нитрид кремния и т. п.

Классификация керамик

В зависимости от строения различают **тонкую** керамику (черепок стекловидный или мелкозернистый) и **грубую** (черепок крупнозернистый).

Основные виды тонкой керамики - **фарфор, полуфарфор, каменная керамика, фаянс, майолика**.

Основной вид грубой керамики - **гончарная керамика**. Кроме того, различают керамику карбидную (карбид вольфрама, карбид кремния), алюмооксидную, циркониевую (на основе ZrO_2), нитридную (на основе AlN) и пр.

Фарфор имеет плотный спёкшийся черепок белого цвета (иногда с голубоватым оттенком) с низким водопоглощением (до 0,2 %), при постукивании издаёт высокий мелодичный звук, в тонких слоях может просвечивать. **Глазурь** не покрывает край борта или основание изделия из фарфора. Сырьё для фарфора — каолин, песок, полевой шпат и другие добавки.

Фаянс имеет пористый белый черепок с желтоватым оттенком, пористость черепка 9 -12 %. Из-за высокой пористости изделия из фаянса полностью покрываются бесцветной глазурью невысокой термостойкости. Фаянс применяется для производства столовой посуды повседневного использования. Сырьё для производства фаянса — беложгущиеся глины с добавлением мела и кварцевого песка.

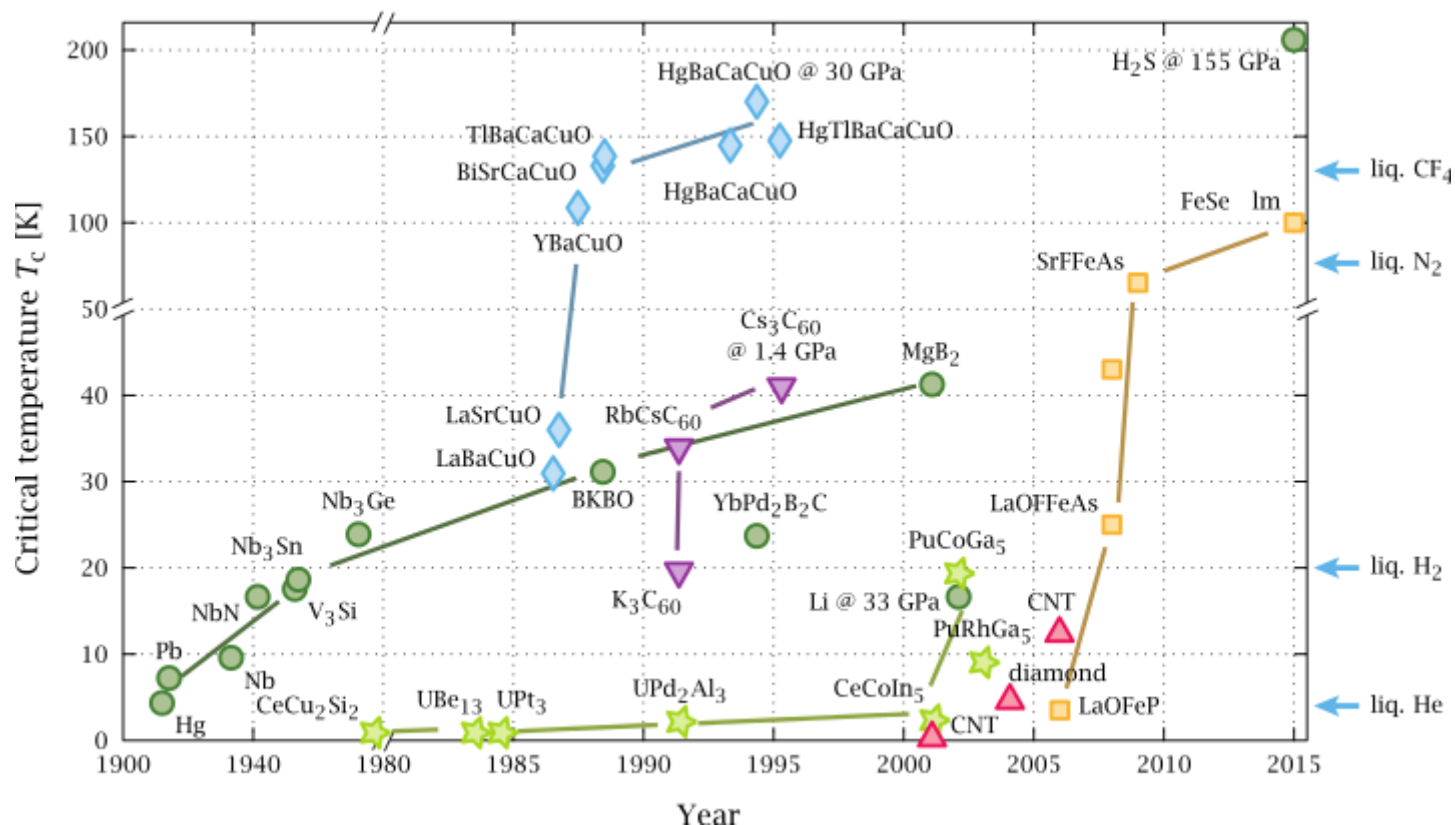
Полуфарфор по свойствам занимает промежуточное положение между фарфором и фаянсом, черепок белый, водопоглощение 3 - 5 %, используется в производстве посуды.

Классификация керамик

Майолика имеет пористый черепок, водопоглощение около 15 %, изделия имеют гладкую поверхность, блеск, малую толщину стенок, покрываются цветными глазуриями и могут иметь декоративные рельефные украшения. Для изготовления майолики применяется литьё. Сырьё — беложгущиеся глины (фаянсовая майолика) или красножгущиеся глины (гончарная майолика), плавни, мел, кварцевый песок.

Гончарная керамика имеет черепок красно-коричневого цвета (используются красножгущиеся глины), большой пористости, водопоглощение до 18 %. Изделия могут покрываться бесцветными глазуриями, расписываются цветными глиняными красками — ангобами.

Современные высокотемпературные сверхпроводящие материалы также являются керамикой



Высокотемпературная сверхпроводимость (ВТСП, высокотемпературные сверхпроводники) - сверхпроводимость при относительно больших температурах. Исторически граничной величиной является температура в 30 К, однако ряд авторов под ВТСП подразумевает сверхпроводники с критической температурой выше точки кипения азота (77 К или -196 °С).



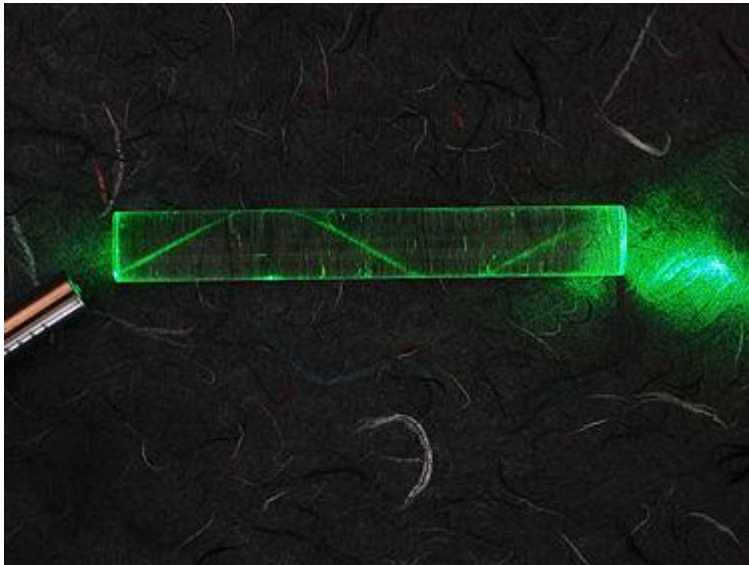
Керамика известна с глубокой древности и является, возможно, первым созданным человеком искусственным материалом. Считалось, что возникновение керамики напрямую связано с переходом человека к оседлому образу жизни, поэтому оно произошло намного позднее, чем корзины. Ещё недавно первые известные нам образцы керамики относились к эпохе верхнего палеолита (граветтская культура). Древнейший предмет из обожжённой глины датируется 29—25 тысячелетиями до нашей эры. Это **вестоницкая Венера**, хранящаяся в Моравском музее в Брно.



Классификация керамик

Прозрачные керамические материалы - материалы, прозрачные для электромагнитных волн, получаемые на базе нанопорошковых керамических материалов. Имеют кубическую симметрию расположения атомов, наноразмерные межкристаллитные границы.

Обладая всеми свойствами силикатных неорганических стекол, они превосходят их целым рядом важных оптических показателей: коэффициентом преломления, твёрдостью, способностью изменять частоту колебаний электромагнитных световых лучей (прозрачные керамические материалы для твердотельных сцинтилляторов) и др.



Волновод на базе прозрачной керамики

В процессе высокотемпературного прессования получают материалы с плотностью, близкой к плотности монокристаллов соответствующих соединений, обладающие минимальным рассеянием света, высокой прозрачностью и твёрдостью (коэффициент преломления $n = 2,08$, показатель преломления (абсолютный показатель преломления) вещества — величина, равная отношению фазовых скоростей света (электромагнитных волн) в вакууме и в данной среде $n = c/v$

Классификация керамик

В настоящее время прозрачные керамические материалы на базе нанопорошковой технологии получают, например, для изготовления линз, сцинтилляторов и матриц фотонных (квантовых) генераторов и др. на базе оксидов Al_2O_3 (Лукалокс), Y_2O_3 (Иттралокс) и производных оксидов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и YAlO_3 , а также MgO , BeO , а также на базе оксидов Lu_2O_3 и Y_2O_3 .

Способ получения заключается в следующем:

Приготавливается шихта из оксидов, взятых в стехиометрической пропорции;

После чего смесь перетирается и прессуется под давлением 35 МПа с температурой обжига в 1200°C ;

Полученные таблетки из указанной смеси подвергаются сильному лазерному импульсному облучению (CO_2 -лазера) с мощностью в 665 Вт. В результате лазерного испарения таблеток получают нанопорошки оксидов размером до $\sim 30\text{нм}$.

Классификация керамик

Нанокерамика - керамический наноструктурный материал (англ. nanoceramics) - компактный материал на основе оксидов, карбидов, нитридов, боридов и других неорганических соединений, состоящий из кристаллитов (зёрен) со средним размером до 100 нм.

Нанокерамика применяется для производства бронекерамики, генераторных ламп СВЧ-диапазона, подложки для полупроводниковых приборов, изоляторов для вакуумных дугогасительных камер, силовых полупроводниковых приборов и электроннооптических преобразователей в приборах ночного видения.

Структурно-чувствительные свойства нанокерамик могут значительно отличаться от характеристик традиционных керамик с зерном микронного размера. При этом возможно улучшение механических (Al_2O_3), электрических (Y:ZrO_2), оптических ($\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$) свойств, однако характер изменения свойств с размером зерна очень индивидуален и зависит как от физической природы исследуемого свойства, так и от физико-химических особенностей используемой керамики.

Технология производства керамических изделий

Технологическая схема производства керамической плитки включает следующие основные фазы.

1. Приготовление шликера;
2. Формовка изделия;
3. Сушка;
4. Приготовление глазури и глазуровка (эмалировка);
5. Обжиг.

Сырьё для керамических масс подразделяется на пластичное (глины и каолины) и непластичное. Добавки шамота и кварца уменьшают усадку изделий и вероятность растрескивания на стадии формования. В качестве стеклообразователей используют свинцовый сурик, буру.



Свойства керамических материалов

Свойства керамик определяются ее составом, структурой и пористостью.

Основные свойства керамических материалов относятся:

- плотность - 1800–3900 кг/м³ и более;
- водопоглощение – для пористой керамики 6–20% по массе (12–40% по объему), а для плотной – 1–5% по массе (2–10% по объему);
- теплопроводность в зависимости от пористости и химического состава 0,8–1,16 Вт/(м·К) (Сравнительно высокая теплопроводность у керамики на основе Al₂O₃ и, особенно, на основе BeO;
- $\sigma_{\text{раст}}=30\text{--}300$ МПа, $\sigma_{\text{сж}}=3000$ МПа и более;
- твердость, близкая к твердости алмаза;
- высокая хрупкость;
- высокое электрическое сопротивление, отличные диэлектрические свойства;
- водостойкость, химическая стойкость, коррозионная стойкость и жаростойкость.

Свойства керамических материалов

Состав керамики образован многокомпонентной системой, включающей: кристаллическую фазу (более 50%) - химические соединения и (или) твердые растворы, стекловидную фазу, газы.

Кристаллическая фаза является основой керамики и определяет значения механической прочности, термостойкости и других основных свойств.

Стекловидная (или аморфная) фаза (1–40%) – прослойки стекла, химический состав которого отличается от химического состава кристаллической фазы.

Стекловидная фаза ухудшает механическую прочность и тепловые показатели, однако стеклообразующие компоненты (глинистые вещества) облегчают технологию изготовления изделий.

Газовая фаза - это газы, находящиеся в порах.

По структуре порового пространства различают керамику с открытыми, т.е. сообщающимися с внешней средой, и закрытыми порами. Наличие даже закрытых пор ведет к снижению механической и электрической прочности, росту электрических потерь. Способами воздействия на свойства керамических изделий являются химикотермическая обработка и использование покрытий, в том числе глазури.

Биокерамика

Биокерамика или биосовместимая нанокерамика, (англ. *biocompatible nanoceramics* или англ. *nanostructured bioceramics*) — наноструктурированный керамический материал, используемый в медицине для восстановления (замещения) поврежденных твёрдых тканей.

В медицинской практике (в ортопедии и травматологии, челюстно-лицевой хирургии, стоматологии) наиболее часто используют керамику на основе: β -трикальциевого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; оксида алюминия Al_2O_3 ; оксида циркония ZrO_2 .

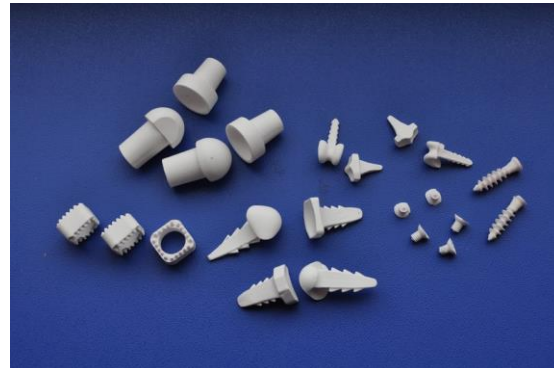
Керамика, по большей части, биологически инертна и не вызывает побочных клинических проявлений (например, воспаления или отторжения имплантата), поэтому её часто используют в качестве покрытий имплантируемых материалов. Благодаря своей твёрдости она существенно улучшает износостойкость имплантатов, минимизирует их деградацию и образование иммуногенных микрочастиц и продуктов коррозии.

Гидроксиапатит и различные фосфаты кальция представляют некоторое исключение среди керамик с точки зрения биосовместимости. Эти материалы биологически активны, за счет чего способствуют взаимодействию костной ткани с имплантатом и улучшают регенерацию кости.

Биокерамика



Титановый протез тазобедренного сустава, с керамической головкой и полиэтиленовой ацетабулярной чашкой



Биокерамические покрытия

Гидроксилапатит (гидроксиапатит) — минерал $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ из группы апатита, гидроксильный аналог фторапатита[d] и хлорапатита[d]. Является основной минеральной составляющей костей (около 50 % от общей массы кости) и зубов (96 % в эмали).

В медицине синтетический гидроксиапатит используется как наполнитель, замещающий части утерянной кости (в травматологии и ортопедии, хирургии кисти), и как покрытие имплантатов, способствующее нарастанию новой кости. В стоматологии гидроксиапатит применяется в зубных пастах как элемент, реминерализующий и укрепляющий зубную эмаль.

Биокерамические покрытия

Основой, как правило, является **гидроксиапатит**

Формула: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Цвет: бесцветный, белый, серый, жёлтый, жёлто-зелёный

Твёрдость: 5

Излом: хрупкий

Плотность: 3,14–3,21 (измеренная), 3,16 (расчётная) г/см³

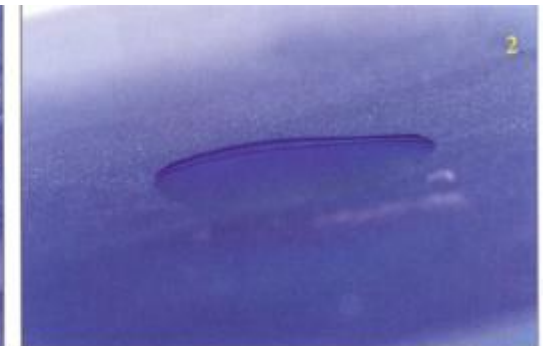
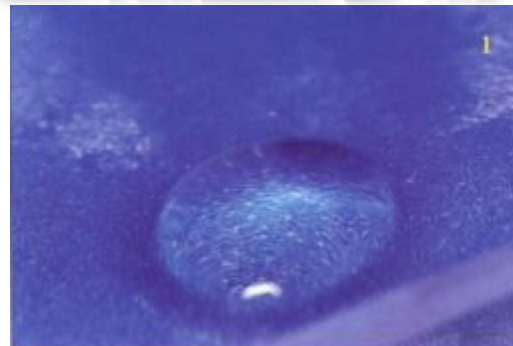
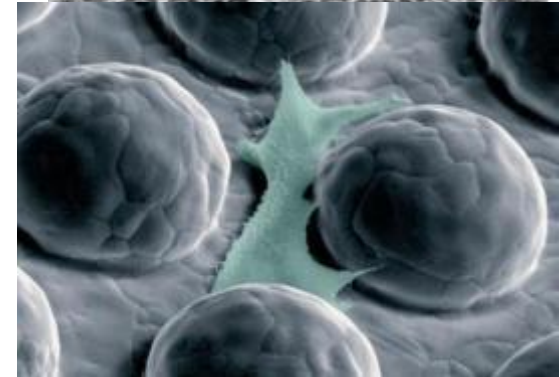
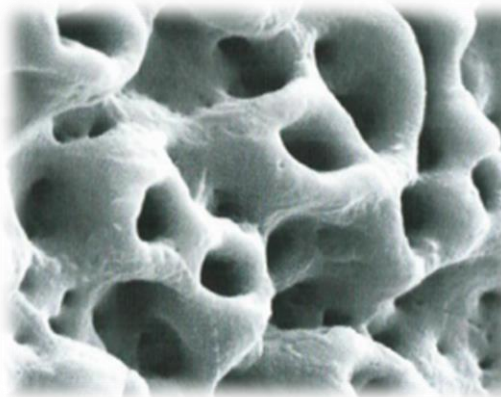
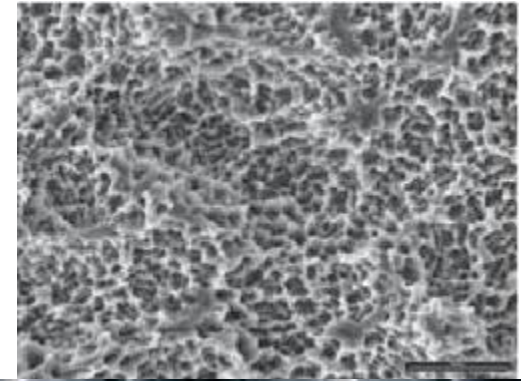
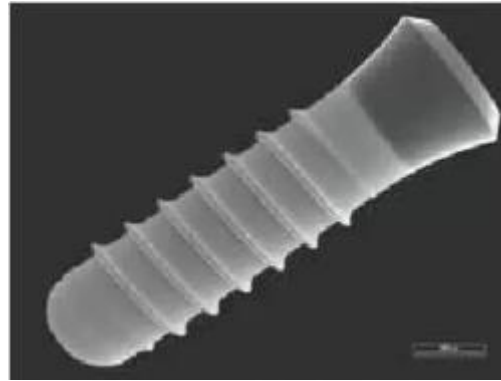
Сингония: гексагональная, гексагонально-дипирамидальный вид симметрии

Показатель преломления: $n = 1,644$



Requirements for Medical Implants

- ✓ The presence of porous (rough) surface
- ✓ Low contact angle and good wettability
- ✓ High adhesion strength of the coating to the implant surface is not less than 15 MPa (ISO 13779-4)
- ✓ The absence of toxicity
- ✓ The biocompatibility of the implant material with the bone tissue

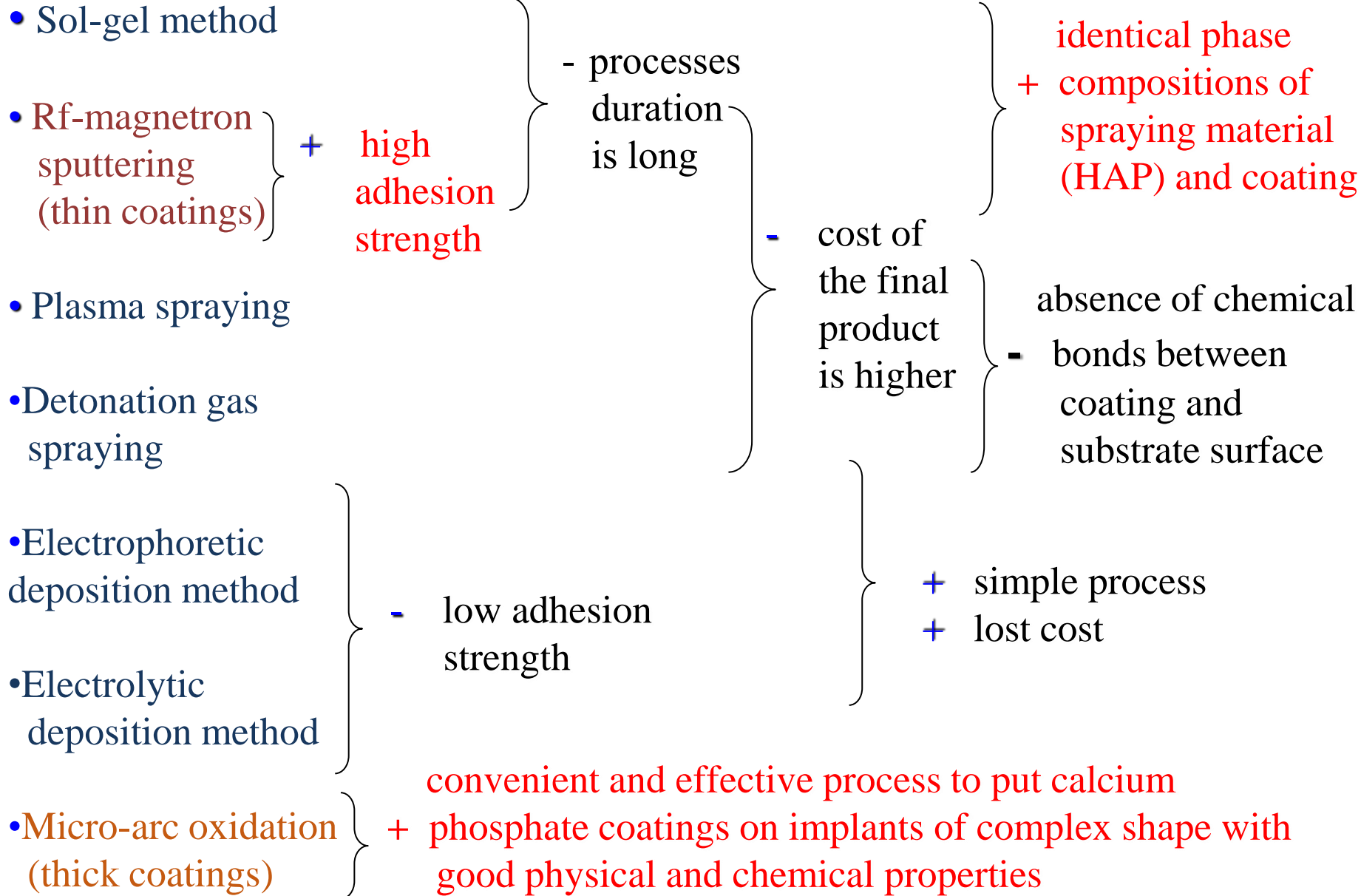


Advantages of Ca-P Coatings

- 1. Ca-P coating is source of Ca and P**
- 2. Ca-P coating improves osteointegration process**
- 3. Ca-P coating protects metallic implants from corrosion**

Hydroxyapatite is main component for coating deposition.

Methods of Ca-P biocoating deposition



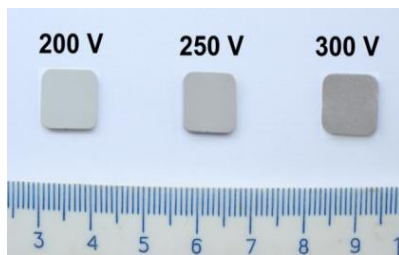
Micro Arc Oxidation Method

MicroArc 3.0 System



Substrate:

Ti (VT1-0)
10×10×1 mm³



Electrolyte composition

Electrolyte № 1

- 30% H₃PO₄
 - CaCO₃
 - Ca_{10-x}La_x(PO₄)_{6-x}(SiO₄)_x(OH)₂*
- X= 0.5 mol

Electrolyte № 2

- NaOH
- Na₂HPO₄
- β-Ca₃(PO₄)₂
- AgNO₃

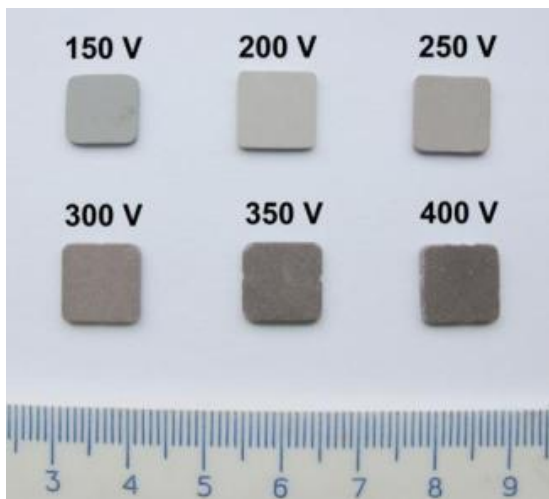
Technical parameters

Anode regime	
Pulse frequency	50 Hz
Pulse duration	100-500 μs
Electrical voltage	200 ÷ 450 V
Deposition time	5-10 min

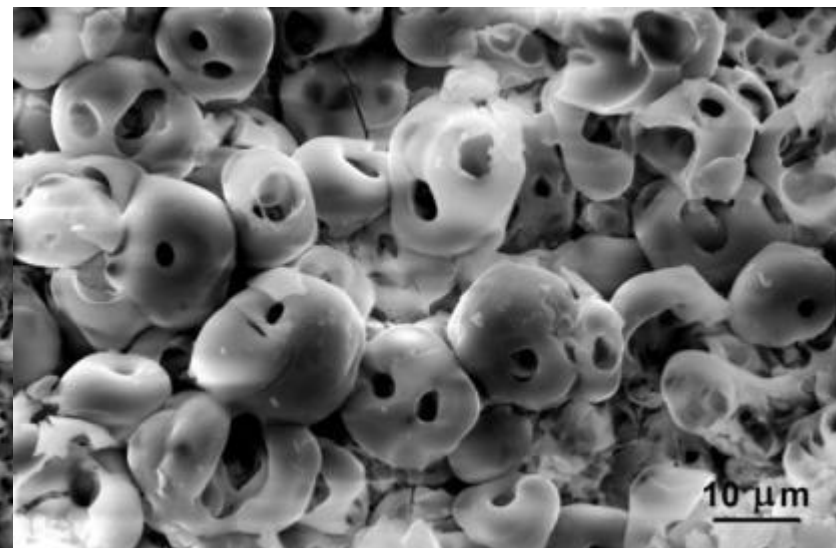
Pure HA and substituted HA were produced by mechanochemical synthesis at Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk



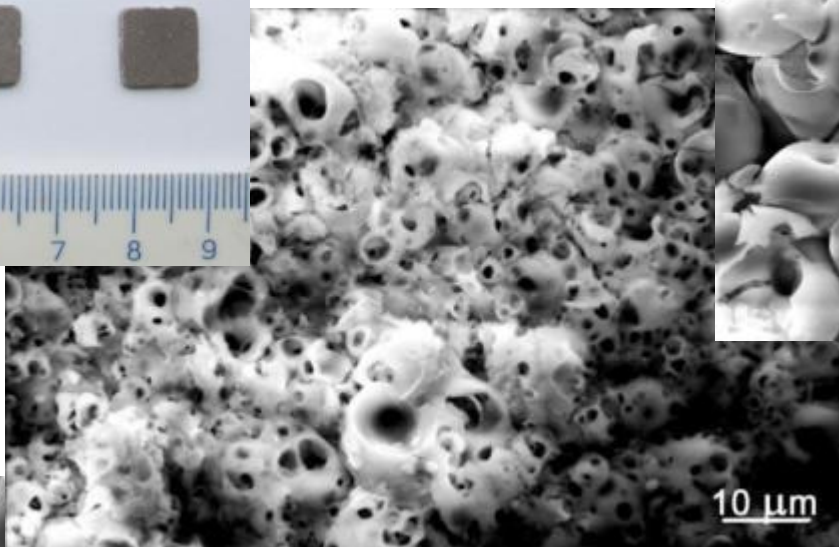
Microarc oxidation method coatings 200 V



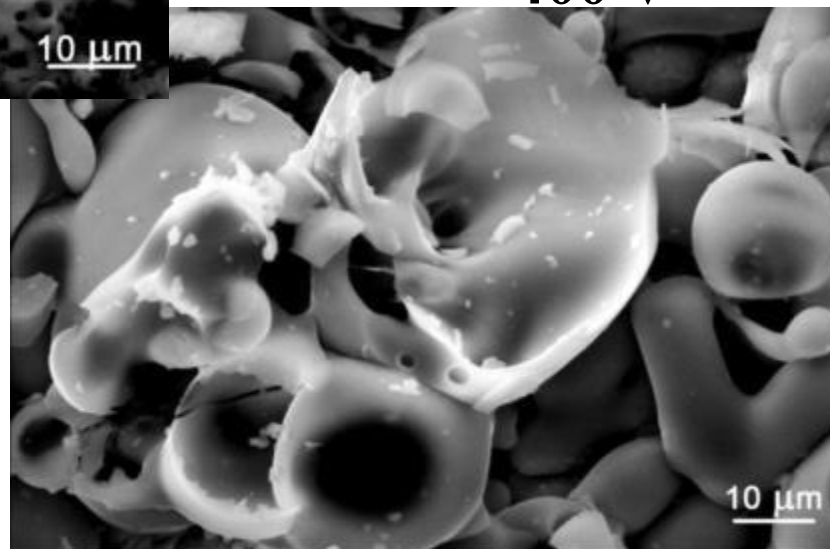
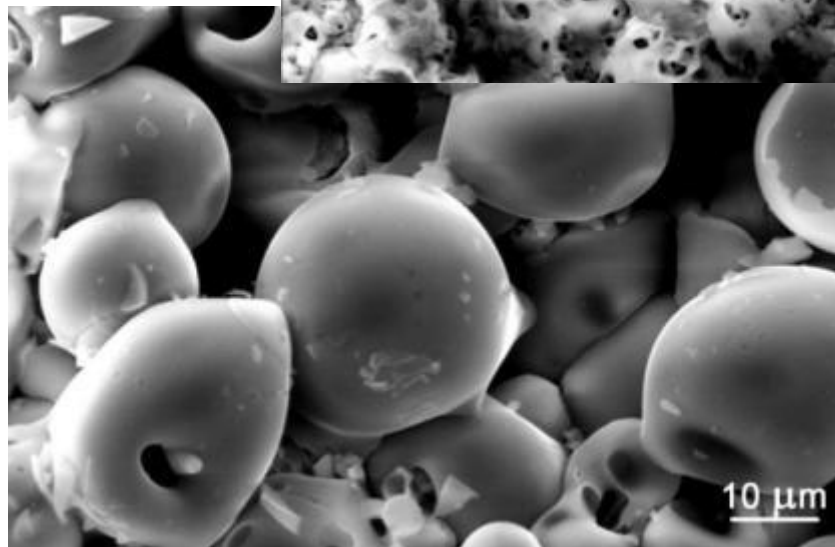
150 V



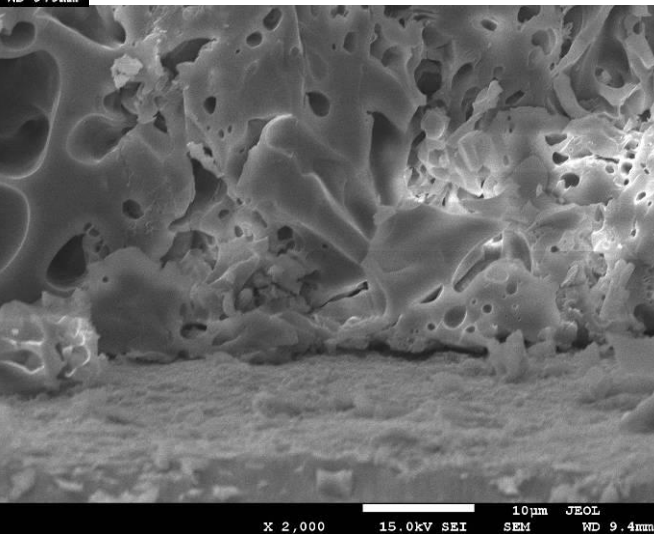
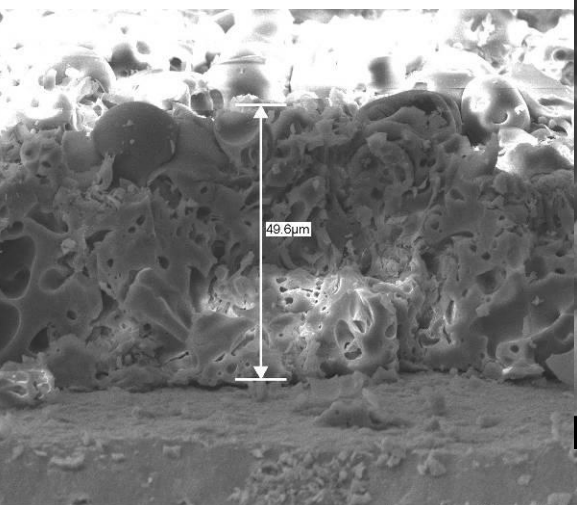
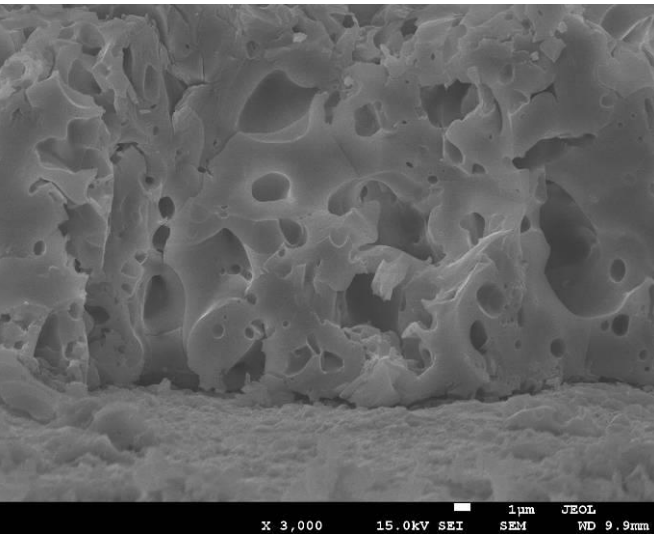
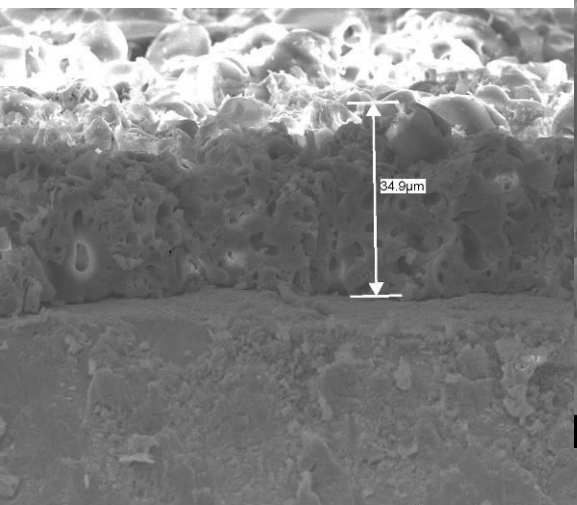
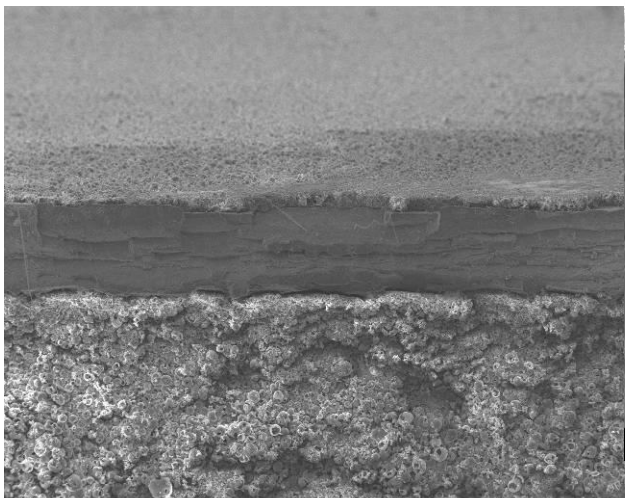
300 V



400 V

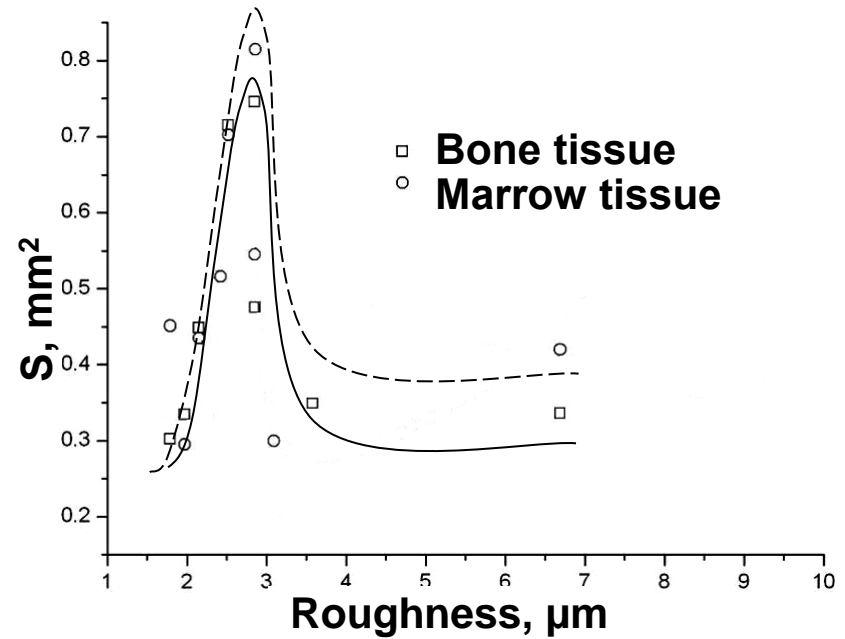
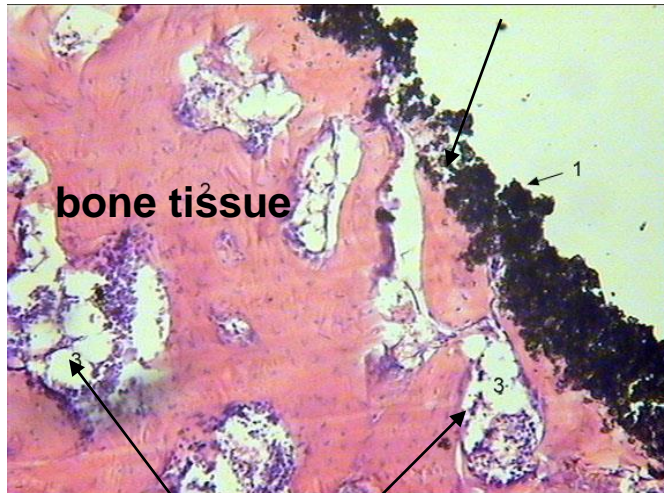


Microarc oxidation method coatings

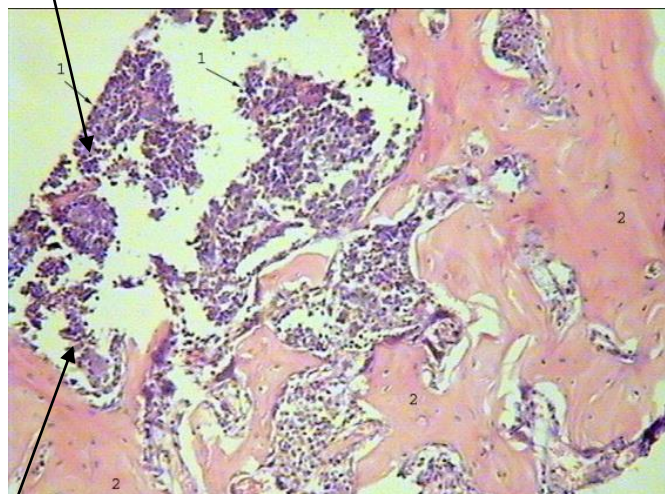


Biological test in vivo

coating



adipose tissue elements
Marrow tissue



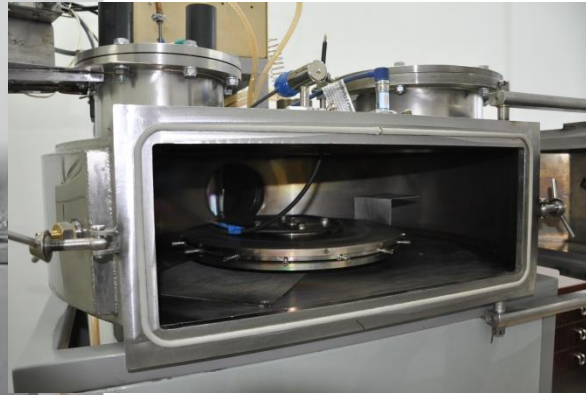
bone tissue

Probability of bone tissue growth on CaP coating was 83%. In the other case marrow sites, adipose tissue and connective tissue were revealed. Thus, biological tests have proved that formation of CaP coating on implant surface gives it bioactive and osteogenic properties.

RF-Magnetron Sputtering Setup



The RF-magnetron sputtering method is used to fabricate nanostructured biocompatible calcium phosphate coatings.



RF-magnetron sputtering setup was designed for forming multicomponent, multilayered, and gradient biocoatings on the surface of ceramics and bioinert metals.



The magnetron CaP target is formed from the hydroxyapatite (HA), tricalcium phosphate (TCP) or another calcium phosphate powders by pressing and annealing in the air.

Preparation Before Sputtering

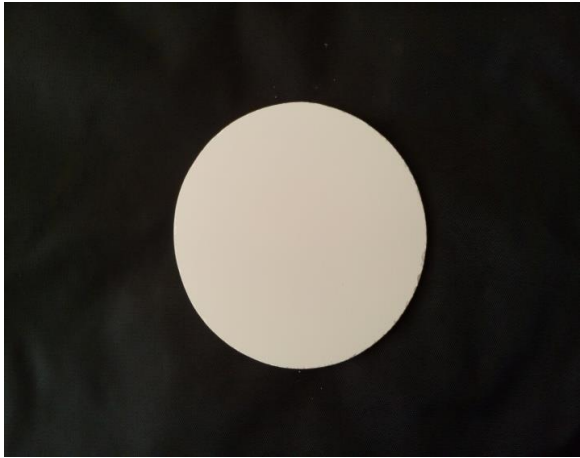


Target for sputtering made from pure hydroxyapatite powder



Magnetron with cathode from hydroxyapatite

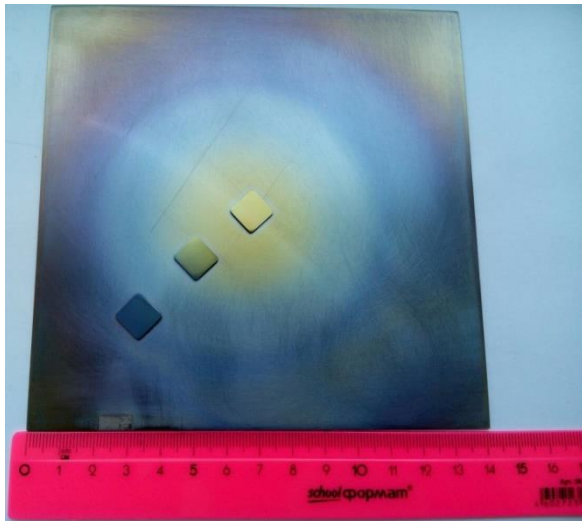
Magnetron Sputtering Process



Sintered target of HA-0.4Zn that will be placed on the magnetron



Sputtering process

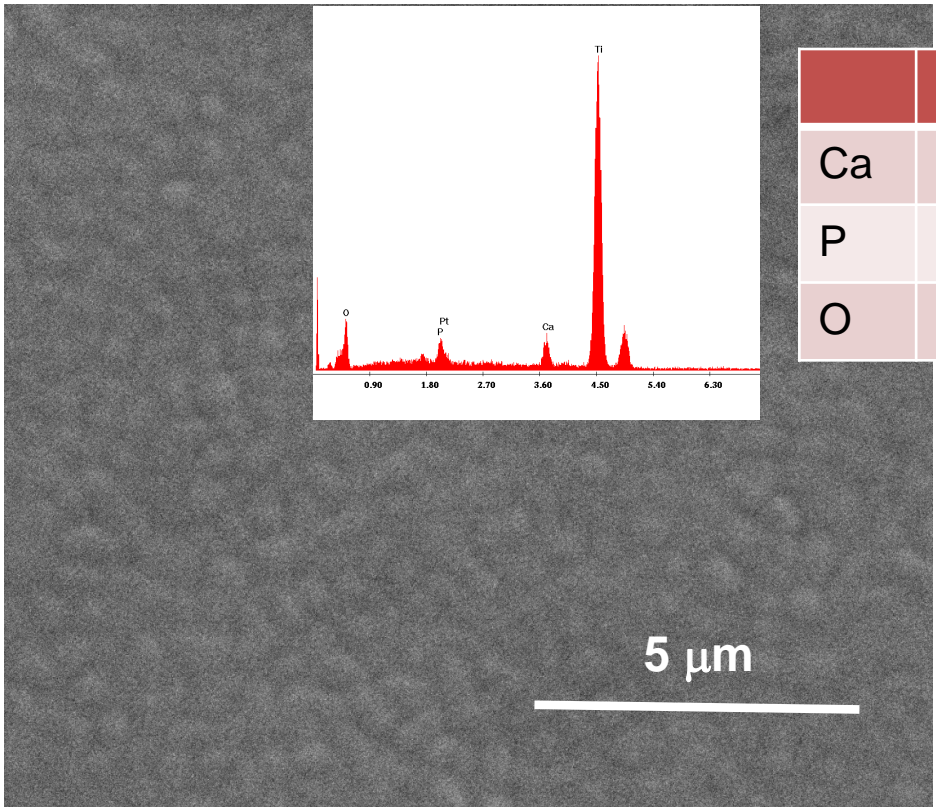


Calcium-phosphate coating



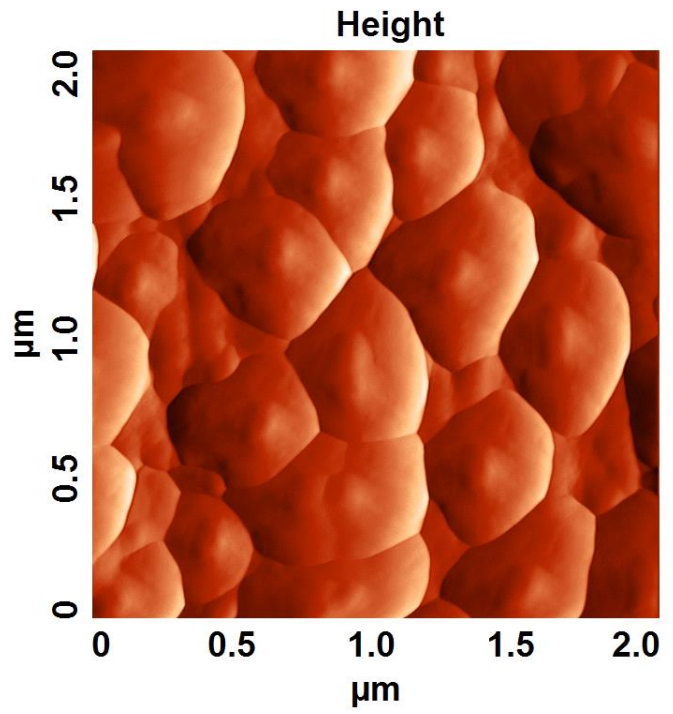
Erosion on the target surface

Morphology and Element Composition of RF-Magnetron CaP Coatings

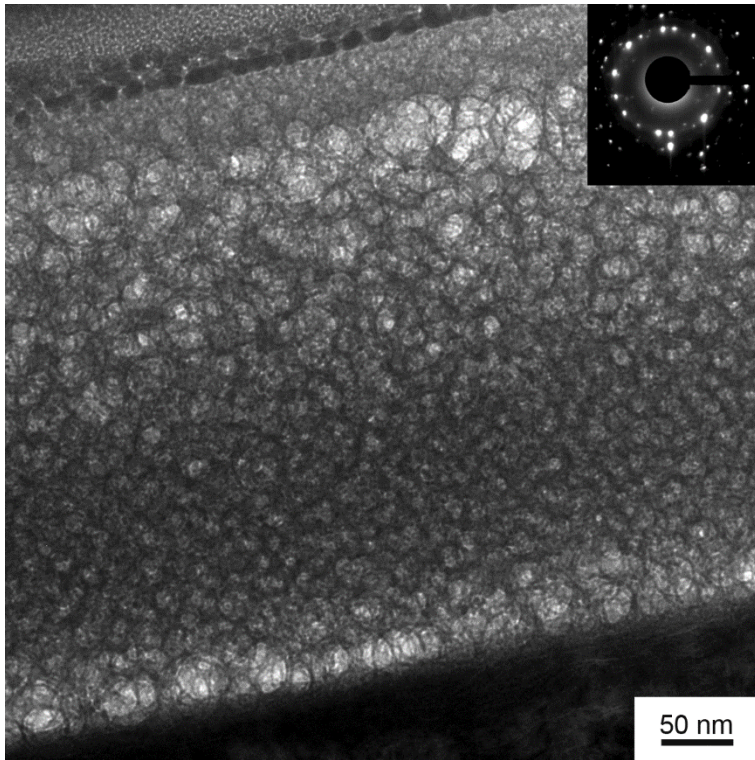


	at. %	wt. %
Ca	15.66	30.16
P	6.99	10.40
O	77.35	59.44

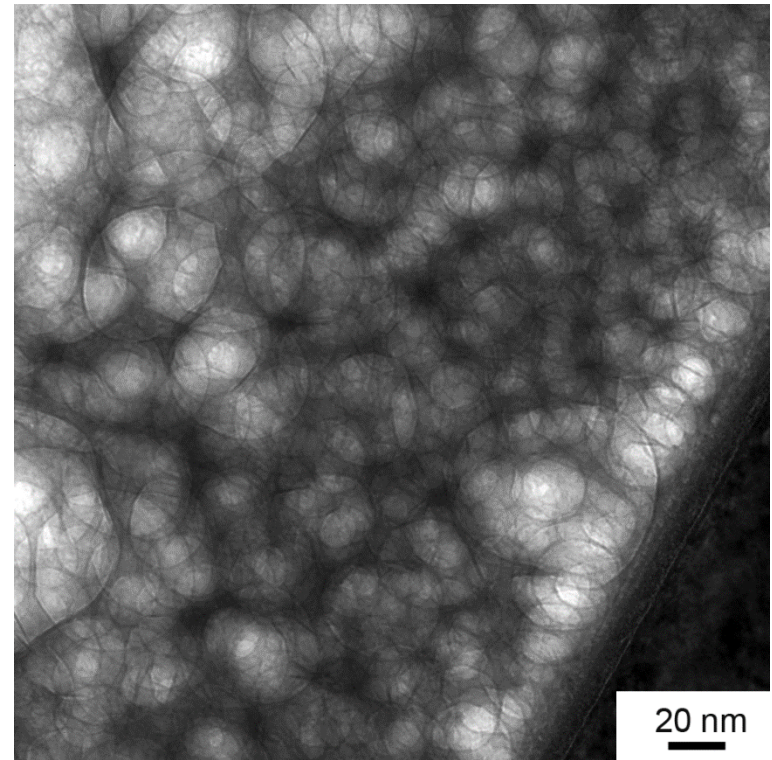
Ca/P=2.24



TEM Results



Cross-section high-resolution
TEM of HA-Zn coating



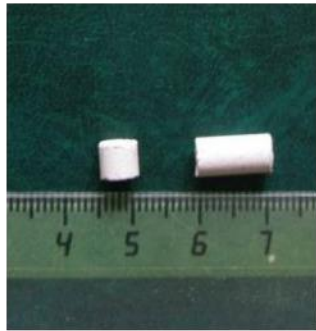
Cross-section high-resolution in
Scanning TEM of HA-Zn coating

Set of Dental Intraosteal Screw Implants from Nanosructured Titanium with Tools and Accessories



The dental implants from nanosructured titanium have been tested in clinics of Moscow, Novosibirsk, Novokuznetsk and Tomsk.

Ceramic Samples with RF-Magnetron CaP Coatings



Ceramic samples without CaP coating



Ceramic samples with CaP coating



Идея!

Материал для имплантатов

Ti-Al-V

Ti-Al-Nb

Mg



Нанесение
бактерицидного
покрытия



Антибактериальные ионы металлов:
Cu, Zn

Управление временем биodeградации
посредством нанесения плотного
кристаллического антибактериального
покрытия на основе гидроксиапатита
методом ВЧ магнетронного распыления

Интрамедуллярные фиксаторы

