

MATERIAŁY CERAMICZNE ORAZ ICH WPŁYW NA ROZWÓJ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ W POLSCE

Roman Pampuch

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademia Górniczo-Hutnicza
e-mail: roman.pampuch@neostrada.pl

1. Wprowadzenie

Pod nazwą *materiały ceramiczne* rozumie się trwałe termicznie materiały nieorganiczno-niemetaliczne. W materiałach tych dominują pierwszorzędowe kowalencyjne i jonowe wiązania atomowe, które tworzą zazwyczaj sieć przestrzenną, co nadaje materiałom wysokie temperatury topnienia, dużą sztywność i twardość oraz odporność na agresywne środowisko. Wysokie temperatury topnienia, duża sztywność i twardość oraz odporność na agresywne środowiska - zachowywane do wysokich temperatur - były od wielu lat i są nadal wykorzystywane w ceramicznych materiałach konstrukcyjnych.

Od drugiej połowy XX wieku coraz większe znaczenie ma wykorzystanie własności materiałów ceramicznych związanych z ich strukturą elektronową. Jedną klasę tych ceramicznych materiałów funkcjonalnych tworzą dielektryki, gdzie pole elektryczne wywołuje tylko polaryzację tj. niewielkie rozsunięcie ładunków ujemnych i dodatnich (anionów i kationów oraz elektronów i dodatnio naładowanych rdzeni atomów). Dielektryki nie są także zdolne do absorpcji fotonów światła widzialnego i są przezroczyste (jeśli pozbawione są porów i zanieczyszczeń). W drugiej klasie funkcjonalnych materiałów ceramicznych – półprzewodnikach fotony światła mogą ulegać absorpcji oddając swą energię elektronom. W polu elektrycznym pociąga to za sobą przepływ prądu względnie powstanie napięcia (co wykorzystuje się np. w ogniwach słonecznych) a w innych przypadkach - emisję światła wskutek uwolnienia energii wzbudzonych elektronów (jak np. w przypadku diod elektroluminescencyjnych LED). Te i inne jeszcze własności związane ze strukturą elektronową materiałów ceramicznych

eksploatuje się przy wytwarzaniu urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych współczesnych zaawansowanych technologii.

Materiały ceramiczne otrzymywano pierwotnie z substancji pochodzenia naturalnego, które formowano i następnie spiekano w wysokiej temperaturze. Rozwinięte w końcowych dekadach XX wieku materiały ceramiczne drugiej generacji otrzymuje się natomiast przede wszystkim z syntetycznych surowców o wysokiej czystości: dzięki temu uwypuklają się tu unikalne własności substancji nieorganiczno-niemetalicznych (ceramicznych). Te zaawansowane materiały ceramiczne wytwarza się w różnej postaci (lite kształtki, cienkie warstwy, włókna) przy pomocy szerokiej gamy makro- i mikrotechnologii. Wskutek tego materiały ceramiczne nie kojarzą się już tylko z ceglami, porcelaną czy materiałami produkowanymi przemysłowo od epoki rewolucji przemysłowej, takimi jak ceramika sanitarna, ceramika płytkowa, ceramika ogniotrwała czy kluczowy wynalazek XIX wieku cement portlandzki (i beton wytwarzany na jego podstawie). We wszystkich tych dziedzinach obserwuje się nadal dalszy postęp, niemniej tematyka klasycznych materiałów ceramicznych nie wiąże się z zakresem niniejszego opracowania i nie będzie tu omawiana. Ze względu na wymaganą zwartą formę opracowania, nie opisano tu bliżej bardzo różnorodnych metod otrzymywania zaawansowanych materiałów ceramicznych, mimo, że obecnie większość publikacji dotyczy tego zakresu.

Tak, jak i w wielu innych domenach życia społecznego, istotne zmiany w dziedzinie materiałów ceramicznych pojawiły się nie przypadkowo w latach siedemdziesiątych XX wieku. Z jednej strony, w tych latach wybuchł kryzys naftowy, który uświadomił, że system ekonomiczny stworzony przez rewolucję przemysłową zbliżył się (m.in. wskutek jego globalizacji) do granic swych możliwości. Z drugiej, w tym okresie zaczęła się kształtować nowa cywilizacja - cywilizacja informacyjna, której głównymi atrybutami są komputery i sieci telekomunikacyjne oraz komputerowe. Panuje też przekonanie, że od tych lat zaczyna powstawać *gospodarka oparta na wiedzy*. Nieprzypadkowo więc w latach siedemdziesiątych XX wieku ukształtowała się inżynieria materiałowa, która wykorzystuje wiedzę podstawową dla wprowadzania innowacji w dziedzinie materiałów. W latach tych pojawiła się też klasyczna książka „ojca współczesnej

ceramiki” W. D. Kingery i jego współpracowników (W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. Wiley Interscience, New York 1976) zawierająca wiedzę podstawową w zakresie zaawansowanych materiałów ceramicznych. Niewiele później wydano zagranicą podobnego charakteru książkę polskiego autora (R. Pampuch, *Ceramic Materials. An Introduction to Their Properties*, PWN, Elsevier Amsterdam, 1976).

Dla ilustracji wpływu materiałów ceramicznych na rozwój inżynierii materiałowej w Polsce, w opracowaniu wybrano innowacje z ostatnich dekad, które upływ czasu zweryfikował jako przełomowe, tak w sferze myślenia, jak i w gospodarce oraz w życiu codziennym. Bliższy opis każdej z nich uzupełniają nieliczne pozycje literatury. Z jednej strony uwzględniono tu pozycje, które uznawane są dość powszechnie jako te, które zainicjowały przełom. Z drugiej strony, tytuł opracowania nakazuje podanie również wybranych polskich publikacji: są wśród nich pozycje o istotnym znaczeniu dla rozwoju danej dziedziny a niekiedy i pionierskie w skali międzynarodowej. Ponieważ niniejsze opracowanie jest z założenia zaadresowane do ogólnie tylko przygotowanego Czytelnika, treść opracowania napisana jest w możliwie najprostszym języku, który jednak nie powinien obrażać profesjonalisty.

2. Ważniejsze innowacje zapoczątkowane w ostatnich dziesięcioleciach XX w.

Ceramika oparta na złożonych tlenkach

Otrzymanie niektórych złożonych tlenków umożliwiło praktyczne wykorzystanie efektów, które wynikają z ich polaryzacji, samorzutnej lub wzbudzonej przez zewnętrzne pole elektryczne, mianowicie efektów piroelektrycznych, piezoelektrycznych i ferroelektrycznych. Istotną rolę odegrały tu początkowo tlenki o strukturze perowskitu, takie jak tytanian baru BaTiO_3 , PZT, tj. tytanian-cyrkonian ołowiu $[\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3]$ oraz PZLT, który otrzymuje się z PZT wbudowując do jego struktury atomy lantanu (La). Obecnie zainteresowanie

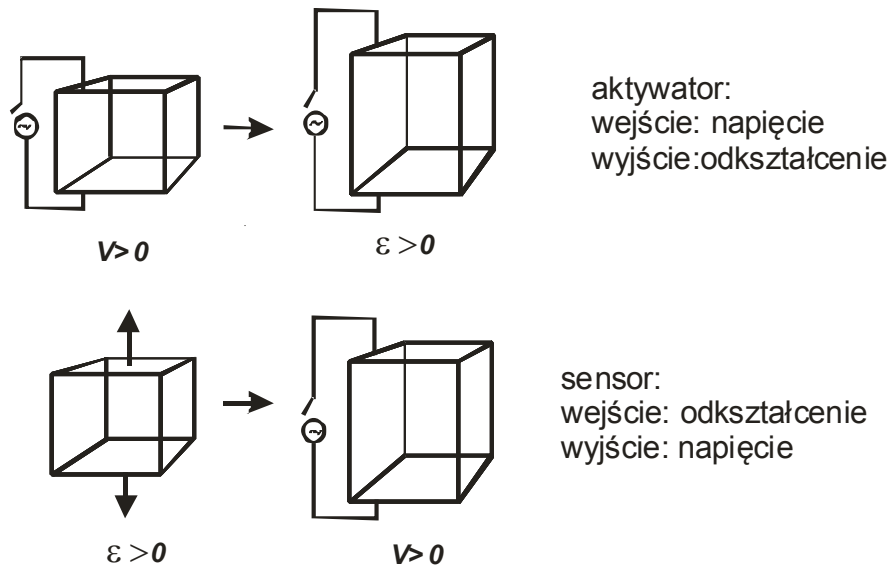
budzą złożone tlenki, które nie zawierają szkodliwego dla zdrowia ołowiu, takie jak ferryt bizmutu, BiFeO_3 , czy niobiany [LiNbO_3 , $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$].

W strukturze krystalicznej wszystkich tych materiałów nie ma centrum symetrii. W związku z tym można ich budowę opisać w przybliżeniu jako złożoną w określonym kierunku z ciągów dipoli, których biegun ujemny tworzą aniony a dodatni - sąsiadujące z nimi kationy. Zaczniemy od efektu piroelektrycznego, który pozwala przetwarzać energię cieplną w elektryczną. Może on wystąpić w materiałach, których struktura krystaliczna jest nie tylko pozbawiona centrum symetrii, ale i ma tylko pojedynczą oś symetrii. Kiedy taki materiał znajdzie się w obwodzie elektrycznym między dwiema przewodzącymi okładkami, to wówczas ładunek dipoli na powierzchniach materiału kompensuje i wiąże ładunki przeciwnego znaku na okładkach. W tych ostatnich powstają więc ładunki związane, które nie są zdolne do przemieszczania się w obwodzie elektrycznym. Niech teraz jedna powierzchnia materiału spolaryzowana tak, że dominują na niej dodatnie bieguny dipoli, zostanie wystawiona na działanie źródła ciepła i wskutek tego nagrzej się. Przez pobudzenie w podwyższonej temperaturze ruchów cieplnych jonów pierwotnie uporządkowana orientacja dipoli ulega zaburzeniu i teraz mniej nośników ładunku ujemnego (elektronów) na okładce jest wiązanych przez dodatnie bieguny dipoli. Na okładce zmniejsza się więc stężenie związanych elektronów a zwiększa - elektronów swobodnych. W przypadku obwodu otwartego zwiększa to napięcie między okładkami, a w obwodzie zamkniętym powoduje przepływ prądu. Są to efekty znaczne. Już bowiem niewielki wzrost temperatury powierzchni materiału, np. o $0,1^\circ\text{C}$ wywołać może między okładkami napięcia rzędu 100 V. Współczesne przyrządy pomiarowe pozwalają zanotować zmiany napięcia rzędu ułamków wolta. Nie trudno więc zarejestrować pojawienia się słabych źródeł ciepła w bliskim otoczeniu lub źródeł bardzo intensywnych (maszyny cieplne, silniki rakiet), ale odległych. W związku z tym sensory, które wykorzystują efekt piroelektryczny są szeroko rozpowszechnione tak w dziedzinie wojskowej, jak i w układach ostrzegających o rozpoczynającym się pożarze lub o próbie włamania się przez obcych do domu czy samochodu.

Z polaryzacją materiałów ceramicznych wiążą się też efekty piezoelektryczne. Efekty te pozwalają przetwarzać energię mechaniczną w elektryczną i na odwrót.

Materiał umieszczony pomiędzy dwiema przewodzącymi okładkami naładowanymi, odpowiednio: ujemnie i dodatnio, polaryzuje się - ciągi dipoli orientują się w zbliżonym kierunku. Wskutek tego między dwiema przeciwległymi powierzchniami materiału kształtuje się wewnętrzne pole elektryczne - E , którego wielkość mierzy napięcie U między powierzchniami materiału: $U = E \cdot d$, gdzie d – jest odległością między powierzchniami. Jeśli materiał ścisnąć, to odległości między jonami (inaczej mówiąc, między przeciwnie naładowanymi biegunami dipoli) zmniejszają się, a zwiększają się, gdy materiał rozciągnąć. Zgodnie ze wzorem zmniejszenie d przy ściśnięciu materiału spowodować musi spadek napięcia między okładkami zaś rozciągnięcie materiału i zwiększenie d – wzrost napięcia. Jest to tzw. prosty efekt piezoelektryczny. Efekt ten wykorzystuje się np. dla konstrukcji sensora, który wysyła sygnał elektryczny (zmianę napięcia) przy zmianie rozmiarów materiału pod wpływem ciśnienia w otoczeniu (rys. 1 dolny schemat). Tak zwany odwrotny efekt piezoelektryczny występuje, gdy do układu przyłożą się zewnętrzne napięcie, co powoduje zwiększenie stężenia ładunków na przewodzących okładkach. Efektem jest wzrost siły odpychania identycznie naładowanych nośników ładunku na okładkach i biegunów dipoli w materiale (i przyciągania odmiennie naładowanych nośników i biegunów dipoli). A to skutkuje zwiększeniem rozstępu biegunów dipoli i wydłużeniem materiału (zwiększeniem d). Tak więc materiał o własnościach piezoelektrycznych, do którego dociera sygnał elektryczny w postaci wzrostu napięcia zwiększa swe rozmiary. Można to wykorzystać dla konstrukcji aktywatorów, które zamieniają energię elektryczną na energię mechaniczną np. w postaci nacisku wywieranego przez aktywator na otoczenie (rys. 1 górny schemat).

Zakres zastosowań piezoelektrycznych sensorów i aktywatorów jest bardzo szeroki, szczególnie w tzw. układach inteligentnych. Układy te naśladują właściwą dla przyrody ożywionej zdolność do uświadamiania sobie natury środowiska i natychmiastowego oraz racjonalnego reagowania na bodźce pochodzące z tego środowiska. W układach takich sensor i aktywator powiązane są pętlą sprzężenia zwrotnego, którego tor biegnie zazwyczaj przez elektroniczny element sterujący.



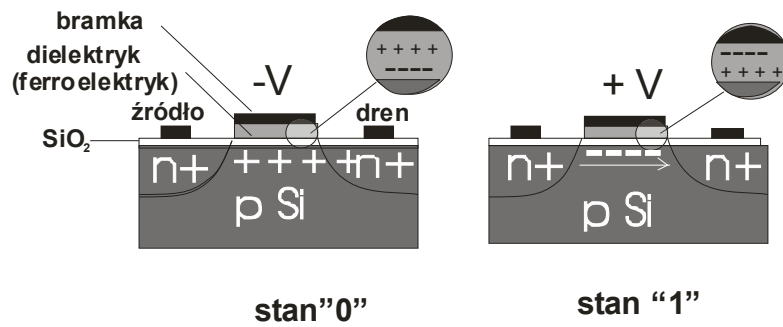
Rys. 1. Sensor i aktywator wykorzystujące własności piezoelektryczne materiałów ceramicznych

W pętli wykorzystuje się - jak dotąd - zjawiska elektryczne. Piezoelektryczny sensor jest więc przetwornikiem, którego zadaniem jest np. zlokalizowanie i wykrycie zmian ciśnienia w otoczeniu i przetworzenie zarejestrowanych impulsów w sygnały elektryczne (w zmiany napięcia). Sygnały te sensor wysyła do elektronicznego układu kontrolnego, który sygnały analizuje i - dzięki odpowiedniemu zaprogramowaniu - przesyła określone sygnały elektryczne do aktywatora. Ten ostatni jest przetwornikiem, który zamienia impulsy elektryczne (np. napięcie) na zmiany swoich rozmiarów. Do najszerzej aktualnie stosowanych należą inteligentne układy kontroli spalania silników samochodowych (otwierające lub zamykające zawory paliwa przy stwierdzeniu nieprawidłowego stężenia tlenu w spalinach), układy pozwalające na ultra - dokładne ustalanie pozycji urządzeń optycznych i wiele innych. Materiały piezoelektryczne wykorzystywane są także w głowicach drukarek atramentowych (NB duże drukarki stosowane są do nanoszenia wzorów z barwnych szkliv na płytki ceramiczne). Szybkozmiennie, cykliczne zwiększanie średnicy mikroskopijnej dyszy wskutek przełączenia

napięcia powoduje pobranie pewnej porcji atramentu do dyszy, a następujące po tym zmniejszenie średnicy - wyciskanie mikroskopijnych kropeł atramentu.

W klasie materiałów ceramicznych zwanych ferroikami polaryzacja (a także zmiany rozmiarów lub namagnesowania) występuje samorzutnie, w wąskim przedziale temperatury w wyniku przemian fazowych, które wiążą się ze zmianą symetrii struktury. Gdy dominuje lub interesuje polaryzacja dipoli elektrycznych mówi się tu o ferroelektrykach, kiedy ważna jest polaryzacja dipoli magnetycznych (namagnesowanie) – o ferromagnetykach, zaś gdy istotne są zmiany rozmiarów – o ferroelastykach. W niektórych materiałach, nazywanych multiferroikami, obserwuje się łączne zmiany wszystkich wymienionych efektów. Polaryzację w ferroikach można (łatwo) odwracać, a więc i kontrolować przez zewnętrzne bodźce magnetyczne, elektryczne, mechaniczne i cieplne. Pociąga to za sobą szerokie pole dla zastosowań. Bliżej opiszemy tu tylko zastosowania w pamięciach komputerów i w tzw. kartach inteligentnych. Komputery zawdzięczają swe powstanie i rozpowszechnienie mariażowi dwójkowego systemu matematycznego (instrukcje, dane i wyniki są przedstawiane jako ciąg cyfr „0” i „1”, tzw. bitów) z układami scalonymi, tj. zminiaturyzowanymi obwodami elektronicznymi w cienkiej warstwie półprzewodnika. Istotną składową komputerów jest ich pamięć. Elementami czynnymi najbardziej rozpowszechnionych pamięci komputerów, mianowicie dynamicznych pamięci o dostępie bezpośrednim (DRAM), są tranzystory polowe.

W zilustrowanym na rys. 2 tranzystorze polowym zbudowanym na warstwie półprzewodnika typu p (gdzie większościami nośnikami ładunku są dodatnio naładowane dziury elektronowe) utworzono dwa małe obszary typu n, tj. obszary, gdzie większościami nośnikami są ujemnie naładowane elektrony. Do obszarów typu n podłączone są przewodzące metalowe elektrody, z których jedna zwana jest źródłem a druga – drenem (upływem). Pomiędzy źródłem, a drenem występuje charakterystyczny element o budowie kondensatora – jedną przewodzącą okładkę stanowi tu półprzewodnik typu p, a drugą okładkę – metalowa elektroda, nazywana bramką. Między tymi okładkami znajduje się warstwa ceramicznego dielektryka.



Rys. 2. Kontrola prądu płynącego do drenu tranzystora polowego; zmiany polaryzacji dielektryka (lub ferroelektryka) pozwalają zrealizować stany „0” i „1” kodu dwójkowego

Przyłożenie małego dodatniego napięcia do bramki (prawy schemat rys. 2) powoduje taką polaryzację warstwy dielektryka, że z położonym pod bramką obszarem półprzewodnika typu p stykają się dodatnie bieguny dipoli dielektryka. Wskutek odpychania jednoimiennych ładunków z obszaru tego zostają wyparte nośniki dodatniego ładunku a większościami nośnikami stają się ujemnie naładowane elektrony, które mogą teraz przepływać między źródłem i drenem. Jeśli napięcie na bramce przełączy się następnie na ujemne (lewy schemat rys. 2), to prąd przestaje płynąć, ponieważ teraz z obszarem półprzewodnika typu p pod bramką stykają się ujemne bieguny dipoli dielektryka i elektrony są z tego obszaru wypychane. W ten sposób można generować stany „0” kodu dwójkowego tj. brak przepływu prądu oraz stany „1” kodu dwójkowego, tj. przepływ prądu między źródłem a drenem.

Stosując nadal dielektryki, takie jak SiO_2 , Si_3N_4 nie można już dalej zwiększać pojemności „układu kondensatorowego” w tranzystorach o aktualnych małych rozmiarach lub utrzymywać wysoką pojemność przy zmniejszeniu rozmiarów tranzystorów. Celowe staje się więc zastosowanie w tranzystorach polowych warstw materiałów ferroelektrycznych, ponieważ - z jednej strony - ferroelektryki cechuje wysoka zdolność gromadzenia ładunku (dzięki wysokiej stałej dielektrycznej), a - z drugiej - duża łatwość zmian polaryzacji przy zmianach znaku napięcia. Najpopularniejszymi pamięciami w komputerach są dynamiczne pamięci ulotne o dostępie swobodnym (DRAM). W pamięciach DRAM, w których w „układzie kondensatorowym” wykorzystuje się cienkie warstwy ferroelektryczne

(FeRAM), uzyskuje się szybszy odzew na zmiany napięcia, co pozwala na skrócenie czasu dostępu i to przy niższych napięciach niż to miało dotąd miejsce. Dzięki temu przewiduje się zastosowanie FeRAM także w kartach inteligentnych (smart cards) oraz w szybkich urządzeniach telekomunikacyjnych.

Wybrane pozycje literatury:

- Y. Takagi, G. Shirano, E. Sawaguchi, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press, Oxford, 1962.
- Y. Saito, H. Takao, T. Tanil, T. Nonoyama, T. Kazumasa; T. Homma, i in. Lead-free piezoceramics, *Nature* 432 (2004) 81–87.
- P. Pasierb, St. Komornicki, M. Radecka, Structural and optical properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ thin films prepared by rf sputtering, *Thin Solid Films* 324, (1998) 134..
- E. G. Fesenko, V. G. Gavriyachenko, V. D. Komarov, A. Leydeman, Z. Surowiak, Otrzymywanie ferroelektrycznych mikrokryształów PbTiO_3 i niektóre ich właściwości, *Archiwum Nauki o Materiałach* 23 (2002) 311-331.
- Z. Surowiak, D. Bochenek, Ferroikowe materiały inteligentne, *Elektronika* 48 (2007) 50-60.

Elektrolity stałe a ogniwa paliwowe

W materiałach ceramicznych zbudowanych z jonów nośnikami ładunku są zarówno elektrony i dziury elektronowe, jak i jony. Wskutek znacznie większej masy ruchliwość tych ostatnich w polu elektrycznym jest jednak niższa niż u pozostałych nośników ładunku i przewodzenie elektryczne odbywa się najczęściej przez transport elektronów i dziur. Są jednak nieliczne materiały, w których - w wysokiej temperaturze - transport jonów ma znaczny udział w przewodnictwie elektrycznym. Do nich należą roztwory stałe dwu- lub trójwartościowych kationów, takich jak Ca i Y, w ZrO_2 ($\text{ZrO}_2\text{:Ca}$ i $\text{ZrO}_2\text{:Y}$). Ich struktura jest stosunkowo otwarta, ponieważ równowaga sił elektrostatycznych wymaga, aby tylko połowa centralnych pozycji w sześciennych zespołach koordynacyjnych była

tu zajmowana przez kationy. Otwartość struktury wzmagają się jeszcze w przypadku utworzenia roztworu stałego Ca^{2+} lub Y^{3+} w ZrO_2 , bo podstawienie w roztworze stałym części Zr^{4+} przez kationy o mniejszym ładunku pociąga za sobą utworzenie wakancji tlenowych, tj. brak jonów tlenu w pozycjach normalnie obsadzonych przez te jony. Jeśli np. migracja anionów w polu elektrycznym zachodzi drogą przeskoków pomiędzy wakacjami (mechanizm wakacyjny), sprzyja to dużej ruchliwości anionów w podwyższonej temperaturze. Do innych znanych elektrolitów stałych należą poligliniany o ogólnym składzie $\text{Me}_2\text{O} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$), znane też pod nazwą β i $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, oraz NASICON, tj. związek o składzie $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (gdzie $0 < x < 3$).

Wspomniane elektrolity stałe znalazły zastosowanie w galwanicznych ogniwach elektrochemicznych, które stosowane są m.in. jako sensory tlenu w gazach spalinowych. Głównie jednak zainteresowanie elektrolitami stałymi wynika ostatnio z ich wykorzystania w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych. Ogniwa te są urządzeniami elektrochemicznymi, gdzie reakcje utleniania (spalania) paliw pozwalają wytwarzać prąd elektryczny. W obwodzie elektrycznym wysokotemperaturowego ogniwa paliwowego występują: porowata anoda (np. warstwa ZrO_2 zawierająca wtrącenia metalicznego Ni) i porowata katoda (np. warstwa LaMnO_3), rozdzielone przez elektrolit stały. Ujemnie naładowane jony tlenu elektrolitu stałego migrują do (dodatnio naładowanej) anody, do której z zewnątrz dopływa paliwo gazowe. Jeśli paliwem jest wodór to zachodzi tu reakcja: $\text{H}_2(\text{gaz}) + 2\text{O}^{2-}(\text{ciało stałe}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{gaz}) + 2\text{e}^-$. Wydzielone w ten sposób elektrony (e^-) płyną przez zewnętrzny obwód elektryczny do (ujemnie naładowanej) katody. Dopływ tlenu z powietrza do katody zapewnia ciągłość działania ogniwa. Mianowicie, reakcja zaadsorbowanych na katodzie cząsteczek gazowego tlenu z dopływającym do niej strumieniem elektronów według schematu: $\text{O}_2(\text{gaz}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}(\text{ciało stałe})$ przekształca cząsteczki tlenu w jony tlenu. Jony te następnie wbudowują się do struktury elektrolitu stałego, co podtrzymuje większe stężenie ujemnych jonów O^{2-} w pobliżu katody niż w pobliżu anody. Ten zaś gradient stężenia wymusza (dyfuzyjną) migrację O^{2-} do anody, gdzie reagują one z wodorem lub innym paliwem. I tak *da capo al. fine*.

Przepływ prądu przez zewnętrzny obwód ogniwa paliwowego może stać się użytecznym źródłem wtórnej energii elektrycznej, z uwagi na używane tu paliwa ubogie w węgiel (co zmniejsza emisję gazów cieplarnianych) jak i na 60 procentową sprawność przekształcania energii chemicznej w elektryczną; sprawność generowania energii elektrycznej metodami konwencjonalnymi nie przekracza natomiast 35%. Występuje też tendencja do wytwarzania energii elektrycznej możliwie blisko miejsca jej zużycia w małych kwartałach domów, szpitalach, szkołach i średnich zakładach przemysłowych, aby nie zwiększać dalej już i tak nadmiernie gęstej sieci kabli elektroenergetycznych. Stwarza to dużą szansę dla elektrowni o mocy od 1 do 10 MW wykorzystujących wysokotemperaturowe ogniwa paliwowych. Takie elektrownie są już budowane.

Wybrane pozycje literatury:

Praca zbiorowa: *Fast Ion Transport in Solids*, Utrecht 1973.

G. D. Agnew, S. H. Pyke, M. B. Jocer, R. P. Travis, Large scale hybrid SOFC Power Generation from Rolls-Royce Fuel Cell System, w: *Ceramic Materials in Energy Systems for Sustainable Development*, L. Gauckler (ed), World Academy of Ceramics Monographs 8, Techna Group, Faenza (2009) 163-173.

G. Róg, R. Pampuch, W. Pyda, K. Haberko, Determination of thermodynamic functions of ZrO_2 -CaO s.s. by EMF measurements, *Journ. de Chimie Physique*, 87 (1990) 1479-1485.

M. Bućko, K. Haberko, M. Faryna, Crystallization of zirconia under hydrothermal conditions, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 3307-3400.

E. Zielińska, M. Borczuch - Łączka, E. Rysiakiewicz - Pasek, Organic-inorganic hybrid materials for solid state electrolytes, *Europ. J. of Glass Science and Technology*, 49 (2008) 198-201.

Ceramiczne nadprzewodniki wysokotemperaturowe

Nadprzewodnictwem nazywa się obserwowany w określonej niskiej temperaturze i określonym natężeniu pola magnetycznego przepływ prądu przy

niemierzalnie małej wartości rezystywności. Dla nadprzewodnictwa nie ma do tej pory zadowalającego wyjaśnienia. Jest jednak mało wątpliwości co do tego, że chodzi tu o zjawisko jakościowo różne od klasycznego przewodnictwa elektrycznego. Świadczy o tym np. fakt, że w przypadku metali dobrze przewodzących w temperaturze pokojowej i wyższej, jak Ag czy Cu, nie udało się wykryć nadprzewodnictwa aż do bardzo niskich temperatur. W metalach, u których udało się zaobserwować nadprzewodnictwo, występuje ono tylko przy bardzo niskich temperaturach, poniżej 39 K. Od końcowych dekad XX wieku wiadomo natomiast, że nadprzewodnictwo występuje także w niektórych tlenkach o strukturze perowskitu, tlenkach które należą ogólnie do grupy izolatorów lub (po domieszkowaniu odpowiednimi pierwiastkami) co najwyżej do półprzewodników. Co więcej, nadprzewodnictwo pojawia się tu w temperaturach dochodzących do 180 K (stąd ich nazwa: nadprzewodniki wysokotemperaturowe). Temperatury takie można praktycznie osiągnąć przy użyciu ciekłego azotu, co stworzyło realne możliwości praktycznego wykorzystania nadprzewodnictwa. Pierwszymi i - jak dotąd - głównie wykorzystywanymi praktycznie nadprzewodnikami wysokotemperaturowymi stały się tlenki itrowo-barowo-miedziowe, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Pojawiło się jeszcze kilka innych związków ceramicznych, które wykazują nadprzewodnictwo w temperaturach rzędu 120-180 K, takie jak tlenek barowo-olowiowo-strontowo-wapniowo-miedziowy $[(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}]$ czy tlenek rtęciowo-barowo-wapniowo-miedziowy. Rozpoczęło się już praktyczne wykorzystanie ceramicznych nadprzewodników wysokotemperaturowych w zakresie przesyłu energii elektrycznej. Przy zerowej rezystywności materiału można bowiem znacznie zwiększyć sprawność przesyłu i wykorzystania energii elektrycznej. Pracują już długie kable elektroenergetyczne przesyłające prąd elektryczny o gęstości 150 razy większej niż było to możliwe przy pomocy kabli miedziowych. W miastach wzrasta liczba sieci elektroenergetycznych, a wraz z coraz większą gęstością kabli tych sieci wzrasta częstość występowania prądów zakłóceńowych. Prąd zakłóceńowy powoduje niebezpieczne zwiększenie poziomu gęstości prądu i temperatury w kablu. W przypadku kabli z nadprzewodników wysokotemperaturowych w takiej sytuacji następuje jednak szybki powrót do normalnego stanu, ponieważ ze wzrostem gęstości prądu i

temperatury w nadprzewodnikach pojawia się i wzrasta znacznie rezystywność. Początkowe problemy z praktycznym wykorzystaniem nadprzewodników wysokotemperaturowych w kablach stwarzały ich słabe własności mechaniczne. Udało się je przezwyciężyć m.in. dzięki wytwarzaniu kabli w postaci kompozytów: pokrytych srebrem cienkich warstw nadprzewodnika na wzorzystym podłożu. Postępy te umożliwiły uruchomienie ostatnio na Long Island (w pobliżu Nowego Jorku) sześciuset metrowego kabla elektroenergetycznego z nadprzewodników wysokotemperaturowych dla przesyłu prądu o natężeniu 2400 A pod napięciem 138 kV.

Wybrane pozycje literatury:

- J. G. Bednorz, K. Alex Muller, Perovskite-type oxides: the new approach to high- T_c superconductivity, *Rev.Mod.Phys.* 60 (1988) 585-600..
- A. P. Malozemoff, Applications of high-temperature superconductors w: *Ceramic Materials in Energy Systems for Sustainable Development*, L.Gauckler (ed), World Academy of Ceramics Monographs 8, Techna Group, Faenza (2009) 279-285.
- J. Molenda, A. Stokłosa, Transport properties of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ at high temperature, *Physica C* 175 (1991) 555-565.
- K. Przybylski, J. Chmista, R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, Effect of microstructure on properties of MgB_2 synthesized by SHS method, *Physica C, Superconductivity*, 408-410 (2004) 117-119.

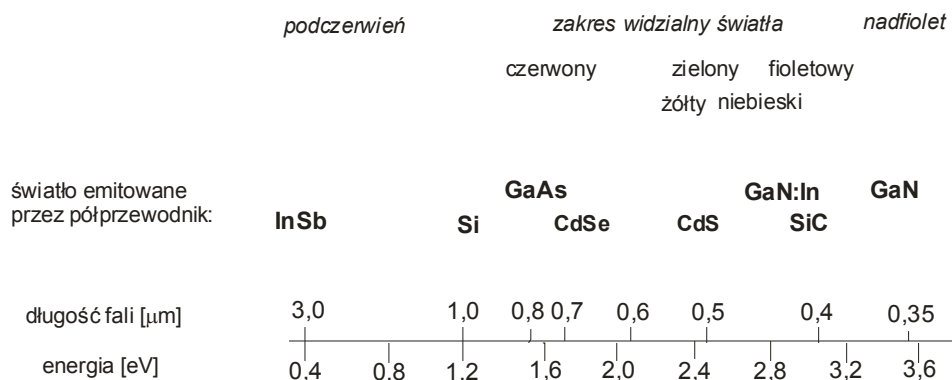
Półprzewodniki ceramiczne a absorpcja i emisja światła

Jeśli pominąć znane szeroko zastosowania cienkich warstw mono- i polikrystalicznego krzemu dla wytwarzania obwodów scalonych, to ceramiczne półprzewodniki (w tym także krzem stosowany w ogniwach fotowoltaicznych) znalazły praktyczne zastosowanie przede wszystkim w zakresie wykorzystania absorpcji i emisji światła. Absorbowane przez półprzewodnik fotony przekazują swą energię materiałowi. Może to zwiększyć energię drgających atomów materiału i podwyższyć jego temperaturę albo wzbudzić w nim elektrony (ze stanu podstawowego do stanu o wyższej energii). Ten ostatni efekt wykorzystuje się np.

od końcowych dekad XX wieku w przypadku warstw lub cząstek TiO_2 dla wywołania reakcji chemicznych. Gdy na taką warstwę lub cząstkę pada światło z zakresu nadfioletu (ale także światło niebieskie zakresu widzialnego), wzbudzone elektrony TiO_2 reagują z zaadsorbowanymi na jego powierzchni cząsteczkami wody i tlenu według schematu: $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 e' \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}^-$; gdzie: e' – oznacza ujemnie naładowane elektrony zaś H_2O^- i O_2^- rodniki, tj. cząsteczki (tutaj wody i tlenu), w których występują nie sparowane elektrony. Ponieważ rodniki zabijają bakterie, takie jak np. *Staphylococcus aureus*, pokrywane warstwami TiO_2 płytki ceramiczne znalazły zastosowanie np. w szpitalach i innych miejscach wymagających sterylności. Duża reaktywność rodników generowanych przez światło umożliwia także wykorzystanie cząstek TiO_2 dla zainicjowania reakcji, które prowadzą do degradacji zanieczyszczeń wody, takich jak polimery, barwniki, środki powierzchniowo czynne i pestycydy, z utworzeniem związków nietoksycznych (CO_2 i H_2O).

Praktycznie wykorzystywanym efektem emisji światła przez ceramiczne półprzewodniki jest luminescencja wywołana przez wymuszoną rekombinację wzbudzonych elektronów z dziurami elektronowymi. Zdolnością tą obdarzone są tylko niektóre półprzewodniki ceramiczne (nie będziemy tu dowodzić dlaczego), takie jak fosfoarsenek galu ($\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$), fosforek galu (GaP) i - najbardziej znany - azotek galu (GaN), ale już nie krzem (Si) i german (Ge). Obrazowo mówiąc, rekombinacja oznacza zapelnienie dziur elektronowych przez wzbudzone elektrony. Energia tych ostatnich leży w przedziale wyżej położonego w skali energii pasma przewodnictwa, natomiast dziur - w przedziale pasma walencyjnego, o energii niższej od pasma przewodnictwa o E_g . Przy rekombinacji elektron o wyższej energii (E_1) przechodząc na podstawowy (niższy) poziom energii (E_2) - tj. w wyniku przejścia optycznego (z emisją światła) $E_1 \rightarrow E_2$ - traci więc energię równą w przybliżeniu E_g . Energia emitowanych fotonów musi być równa tej traconej przez elektrony. Ponieważ E_g zmienia się od półprzewodnika do półprzewodnika, różne ich rodzaje emitują wskutek rekombinacji fotony o różnej energii: $E = h\nu = h/\lambda$, gdzie: h jest stałą Plancka; ν – częstością drgań fal światła; λ – długością fal. Innymi słowy, fotony emitowane przez różne półprzewodniki mają różne długości fali (od zakresu podczerwieni do ultrafioletu). W zakresie

widzialnym określone zakresy długości fal promieniowania wywołują wrażenie różnej barwy: oznacza to emisję światła o różnej barwie (rys. 3). Na przykład, arsenek galu GaAs emituje światło czerwone, fosforek galu (GaP) - światło zielone, zaś domieszkowany indem azotek galu, GaN:In - światło niebieskie. Dla wymuszenia rekombinacji elektronów i dziur i sterowania emisją światła odpowiedni półprzewodnik kształtuje się jako diodę, tj. wytwarza się w nim złącze pn. Złącze pn powstaje na styku dwu części półprzewodnika (swoistego), które zostały domieszkowane przez odmienne atomy tak, że w jednej z części powstaje (nieswoisty) półprzewodnik typu n z elektronami jako większościowymi nośnikami ładunku a w drugiej - nieswoisty półprzewodnik typu p, gdzie większościowymi nośnikami ładunku są dziury elektronowe.



Rys. 3. Charakterystyka światła emitowanego przez diody elektroluminescencyjne oparte na różnych półprzewodnikach

Bez przyłożenia do diody zewnętrznego źródła napięcia, wewnętrzne pole elektryczne przeciwdziała dyfuzji obydwu rodzajów nośników ładunku przez złącze pn; podobnie dzieje się, gdy do obszaru typu p przyłożone jest napięcie o znaku ujemnym a do obszaru typu n – napięcie o znaku dodatnim (polaryzacja wsteczna). Przy odwrotnym jednak przyłożeniu (tzw. polaryzacji w kierunku przewodzenia) wzbudzone elektrony znoszone są z obszaru n do obszaru p, a dziury w kierunku przeciwnym. W ten sposób zwiększa się liczbę zdarzeń rekombinacji, intensyfikuje i kontroluje emisję światła. Diody tak działające nazywane są diodami świecącymi albo LED (akronim angielskiej nazwy light emitting diodes) lub diodami elektroluminescencyjnymi. Diody te są tanie:

kosztują tyle co dwie lub trzy filiżanki kawy. Mimo to można tu osiągnąć prawie pięciokrotnie większą jaskrawość światła niż w przypadku sześćdziesięciowatowej żarówki (60 W) przy poborze mocy około sześciokrotnie niższym niż u żarówek. Co więcej, w odróżnieniu od żarówek sprawność przetwarzania energii elektrycznej w świetlną dochodzi w diodach elektroluminescencyjnych do 100%, przy stosowaniu napięć od kilku do kilkunastu wolt (V) i przepływów prądu od 20 do 100 mA (miliamperów). Oszczędność zużycia energii w połączeniu z małymi rozmiarami - rzędu milimetrów - sprawiła, że diody elektroluminescencyjne są już szeroko wykorzystywane w telefonach komórkowych, m.in. dla podświetlania ich małych ekranów ciekłokrystalicznych i klawiatury, a także dla wykonywania fotografii i nagrywania krótkich filmów w aparacie komórkowym. Ostatnio firma Philips wygrała przetarg rządu USA na dostarczenie energooszczędnych lamp opartych na koncepcji LED. Można także oczekiwać przełomu w dziedzinie oświetlenia przedmiotów o większych rozmiarach, jak w przypadku oświetlenia ulic i domów oraz świateł drogowych samochodów. Chodzi tu przy tym o źródła światła białego o dużej jaskrawości. Rozpatrzmy np. diodę elektroluminescencyjną, w której półprzewodnikiem jest azotek galu domieszkowany atomami indu (GaN:In); dioda ta emituje bardzo jaskrawe światło niebieskie. Jeśli zmiesza się to światło ze światłem żółtym, to można uzyskać światło białe. Światło żółte emituje na przykład domieszkowany cerem glinian itru ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$), nazywany też skrótowo YAG, jeśli się go naświetla światłem z innego źródła. A zatem, jeśli się pokryje diodę elektroluminescencyjną z GaN:In cienką warstwą YAG, to świeci ona jaskrawym światłem białym.

Specjalnym przypadkiem luminescencji jest emisja wzmocnionego światła o bardzo wąskim przedziale częstotliwości, które rozprzestrzenia się w postaci wiązki równoległych promieni; wiązka - o bardzo małej średnicy rzędu mikrometrów - ulega rozproszeniu tylko w minimalnym stopniu z odległością (kolimacja). Materiały, które wykorzystuje się do emisji takiego światła nazywane są laserami (od angielskiego określenia light amplification by stimulated emission of radiation). Luminescencję w laserach można wzbudzić w różny sposób: przy pomocy szybkich elektronów, przez przyłożenie napięcia elektrycznego i - w końcu lecz nie na końcu - przez naświetlanie intensywnym źródłem światła.

Istotne przy tym jest osiągnięcie tzw. inwersji obsadzeń stanów elektronów, tj. osiągnięcie w materiale stanu, w którym liczba elektronów wzbudzonych do wyższych poziomów energii przeważa nad liczbą elektronów ulegających w danym czasie samorzutnej rekombinacji z dziurami. Aby zaś światło ulegało wzmocnieniu, liczba fotonów o tej samej energii, częstotliwości i fazie musi wzrastać w czasie. Dla bliższego objaśnienia działania laserów ograniczymy się do omówienia przypadku łatwiejszego do objaśnienia. Mianowicie, do podstaw działania laserów, w których do przezroczystego ośrodka ceramicznego (Al_2O_3 , szkło krzemianowe, MgSiO_4 a szczególnie monokrystaliczny oraz polikrystaliczny YAG) wbudowane są kationy pierwiastków ziem rzadkich lub grup przejściowych, np. Cr^{3+} lub Nd^{3+} . Gdyby w absorpcji uczestniczyły tylko elektrony kationów znajdujące się wyłącznie na dwu poziomach energii: E_1 (poziom o wyższej energii) i E_2 (poziom podstawowy), to częstość przejść optycznych $E_1 \rightarrow E_2$ byłaby wówczas dokładnie taka sama jak częstość zdarzeń absorpcji: $E_2 \rightarrow E_1$. Nie można by więc wówczas uzyskać inwersji obsadzeń. Dlatego inwersję obsadzeń tłumaczy się w następujący sposób: absorpcja fotonów zewnętrznego źródła światła wzbudza elektrony Cr^{3+} (lub Nd^{3+}) z poziomu podstawowego E_2 do poziomów położonych wysoko w skali energii. Elektrony wzbudzone do tych poziomów szybko tracą swą energię przechodząc do pośrednich metatrwałych poziomów. Ponieważ odstępów dwu sąsiednich poziomów są tu rzędu wielkości kwantów energii drgań atomów (fononów), to przejściom tym nie towarzyszy emisja światła, a tylko wzrost energii fononów i temperatury materiału. Wspomniane metatrwałe poziomy są jednak o tyle wyjątkowe, że czas życia elektronów na tych poziomach jest zazwyczaj stosunkowo długi (około $4 \cdot 10^{-3}$ s). Pozwala to na nagromadzenie się na tych poziomach dużego stężenia wzbudzonych elektronów. Dzięki temu uzyskuje się inwersję obsadzeń i przejścia optyczne z poziomów metatrwałych do stanu podstawowego mogą zachodzić częściej niż zdarzenia absorpcji. Z kolei wzmocnienie światła jest wyjaśniane w następujący sposób: niech elektrony kationów Cr^{3+} lub Nd^{3+} są w stanie wzbudzonym. Gdy teraz w bezpośrednim sąsiedztwie takich kationów przelatuje foton o energii $h\nu$, to stan ten ulega zaburzeniu; owocuje to natychmiastowym „strąceniem” wzbudzonego elektronu do stanu podstawowego i towarzyszącą temu emisją fotonu o energii $h\nu$. Pierwotny

foton nie ulega przy tym zniszczeniu. W ten sposób w danym miejscu i czasie pojawiają się dwa fotony o tej samej energii i częstotliwości. Każdy z tych dwu fotonów może z kolei wymusić w ten sam sposób emisję dalszych dwu fotonów. Proces ten określa się nazwą wymuszonej emisji fotonów. Jeśli nie dopuszcza się przez pewien czas do opuszczenia lasera przez fotony (np. używając półprzepuszczalnych luster), to w rezultacie uzyskuje się w laserze lawinowy wzrost liczby fotonów o tej samej energii, częstotliwości i fazie.

W omawianych procesach ważną rolę odgrywają własności przezroczystego ośrodka ceramicznego. Prawdopodobieństwo znacznego skrócenia czasu życia elektronów w stanach metatrwałych (i zmniejszenia stopnia inwersji obsadzeń poziomów) maleje ze spadkiem maksymalnej wartości energii fononów takiego ośrodka. Taką właśnie charakterystyką odznaczają się monokrystaliczny oraz polikrystaliczny YAG oraz pozostałe wyżej wymienione przezroczyste ośrodki ceramiczne.

Wybrane pozycje literatury:

- A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline YAG:Nd ceramics for solid-state lasers, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1022-1040.
- S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol, *The blue laser diode: the complete story*, Springer Verl. Berlin, London, 2000.
- M. Łączka, *Optyka i spektroskopia szkieł*, Polska Akademia Nauk O/Kraków, Prace Kom. Nauk Ceramicznych, *Ceramika* 58(1999) 5-86.
- S. Porowski, *Możliwości błękitnego światła*, *Przegląd Techniczny* 12 (2004).
- Z. Librant i in. Preparation and characterization of transparent YAG:Nd ceramics, *Optoelectronic Review*, 17 (2009) 73-77.
- K. Michalow, M. Radecka, A. Heel, T. Graule, M. Rękas, *Flame-made tungsten-doped TiO₂ nanopowders used as photoelectrodes and photocatalysts*, *Ann. Chim. Sci. des Materiaux*, 3/ Suppl.1 (2008) 3207-214.

Ceramika węglkowa i azotkowa

Materiały wytwarzane z syntetycznych węglików, takich jak węglik tytanu czy węglik wolframu zostały po raz pierwszy zastosowane w latach czterdziestych XX wieku - ze względu na ich bardzo wysoką twardość - do obróbki metali skrawaniem. Począwszy od drugiej połowy XX wieku ważną rolę zaczęły odgrywać także inne syntetyczne materiały grupy węglików i azotków: węglik krzemu (SiC), azotek krzemu (Si_3N_4) i sialony (materiały oparte o skład pierwiastkowy Si-Al-O-N). Strukturę tych materiałów tworzy przestrzenna sieć wysoko wytrzymałych wiązań. Nadaje to tym materiałom wysoką twardość i wytrzymałość mechaniczną oraz trwałość termiczną. Własności materiałów azotkowych spowodowały ich zastosowanie m.in. do obróbki metali skrawaniem i w przemyśle samochodowym, dla wykonywania części zużywalnych oraz łożysk pracujących w trudnych warunkach i agresywnych środowiskach. Wysoka rezystywność, niska przewodność cieplna, odporność na wstrząsy cieplne oraz mała reaktywność azotku krzemu i sialonów względem metali pozwoliły na ich zastosowanie w grzejnictwie indukcyjnym, dielektrycznym i mikrofalowym, gdzie materiał ceramiczny styka się z gorącymi metalami. Si_3N_4 wykorzystuje się także szeroko jako dielektryk w układach scalonych, w tym w tranzystorach polowych (patrz: punkt *Ceramika oparta na złożonych tlenkach*). Równie bogatą, jeśli nie szerszą gamę własności i aktualnych oraz potencjalnych zastosowań mają materiały oparte na węgliku krzemu (tabela 1).

Pod koniec XX wieku szerokie zainteresowanie wzbudził węglik tytanowo-krzemowy Ti_3SiC_2 , który wykazuje zarówno własności typowe dla materiałów metalicznych, jak i dla materiałów ceramicznych. Przyjmuje się, że w zespołach koordynacyjnych zbudowanych z centralnego atomu węgla i ligandów tworzonych przez tytan, występują zhybrydyzowane orbitale d^2sp^3 (wskutek przegrupowania dwu orbitali $3d^2$ tytanu z jednym orbitalem $2s^1$ i trzema orbitalami $2p$ atomu węgla). Orbitale te tworzą ze sobą kąty płaskie 90° , tak że ligandy Ti w zespole koordynacyjnym $[\text{CTi}_6]$ tworzą oktaedr. Uwspólniając krawędzie, te zespoły tworzą w Ti_3SiC_2 warstwy tytanowo-węglowe. Wewnątrz warstw występują wiązania częściowo jonowe, co oznacza, że elektrony przemieszczają się tu w kierunku atomów Ti i mogą uczestniczyć w tworzeniu wiązań metalicznych z

sąsiednimi warstwami atomów Si. Jest wielce prawdopodobne, że współistnieniu wiązań metalicznych i mieszanych wiązań kowalencyjno-jonowych Ti_3SiC_2 zawdzięcza zbliżone do metali własności takie, jak łatwość odkształcania, tolerowanie defektów mikrostruktury i doskonałą zdolność do obróbki mechanicznej, które występują obok trwałości termicznej do 1400 °C, wysokiej odporności na utlenienie w podwyższonej temperaturze i niskiej gęstości, a więc własności typowych dla materiałów ceramicznych.

Tabela 1

Zastosowania materiałów otrzymywanych z syntetycznego węgla krzemu

Własność	Przykład wykorzystania własności
Twardość	Materiał ścierny
Odporność na ścieranie	Zamknięcia mechaniczne, dysze
Twardość połączona z pękaniem „na piasek” przy udarze pocisku	Kuloodporne kamizelki osobiste, ochrona przed pociskami w kabinach śmigłowców
Zachowanie do wysokiej temperatury dobrych własności mechanicznych i stabilności wymiarów, odporność na korozję wysokotemperaturową w agresywnym środowisku a także bardzo wysokie (jak na materiał ceramiczny) przewodnictwo cieplne	Materiał ogniotrwały o uniwersalnych zastosowaniach w metalurgii oraz w spalarniach śmieci; używany w postaci przewodnic, płyt, retort, i wykładzin ogniotrwałych oraz w wysoko temperaturowych wymiennikach ciepła, szczególnie w energetyce opartej na spalaniu węgla.
Stabilność wymiarów do wysokiej temperatury, bardzo wysoki współczynnik przewodnictwa cieplnego i mała reaktywność względem metali	Rolki i przewodnice w urządzeniach do walcowania (na zimno i na gorąco) blach stalowych i miedzianych.
Niski współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz niska gęstość i wysoki współczynnik przewodnictwa cieplnego	Do 75% udziałów objętościowych ziaren SiC wprowadzonych do osnowy aluminiowej umożliwia kontrolę cieplną układów elektronicznych wysokiej mocy i dla wysokich częstotliwości oraz układów elektronicznych satelitów ziemskich i innych konstrukcji kosmicznych.

cd. tab. 1

Niski współczynnik rozszerzalności cieplnej, niska gęstość i wysoka sztywność (wysoki moduł Young'a) oraz wysoka twardość .	Utwardzanie i zwiększanie odporności na ścieranie osnów metalicznych (Al, Mg) w kompozytach o osnowie aluminiowej i magnezowej przeznaczonych na tłoki silników wysokoprężnych, wały napędowe ciężarówek itp.
Większa niż u Si przerwa energetyczna i większe napięcie przebicia oraz wyższa ruchliwość elektronów (i dziur) przy nasyceniu (w podwyższonej temperaturze)	Wytwarzanie szybko pracujących mikroukładów elektronicznych i optoelektronicznych wysokiej mocy dla wysokich częstotliwości pracujących w podwyższonej temperaturze.
Szeroka przerwa energetyczna E_g oraz stabilność rozmiarów i zachowanie sztywności do wysokiej temperatury a także odporność chemiczna (dzięki pasywacji) i odporność na promieniowanie wysokiej energii.	Wytwarzanie mikrosensorów ciśnienia i odkształcenia dla temperatur $> 600^{\circ}\text{C}$, np. dla kontroli pracy silników spalinowych, silników odrzutowych, turbin w energetyce konwencjonalnej, elementów aparatury kosmicznej, urządzeń energetyki jądrowej.
Wysoka odporność na promieniowanie jądrowe	Koszulki elementów paliwowych reaktorów jądrowych

Odształcenie Ti_3SiC_2 wiąże się tak, jak w plastycznych metalach, z poślizgiem dyslokacji ale - w odróżnieniu od metali – poślizg ten jest tu procesem odwracalnym, zachodzi tylko w jednej płaszczyźnie i odkształcenie nie prowadzi do powstania sieci dyslokacji i utwardzenia materiału. Efektem jest rozpraszanie około 25 % energii mechanicznej, co sprawia, że węgiel tytanowo-krzemowy tłumi drgania (powstające przy pracy maszyn czy ruchu pojazdów) skuteczniej nawet niż drewno. Rozpraszanie energii w warunkach dynamicznych naprężeń ściskających stało się powodem prób wprowadzania warstw Ti_3SiC_2 w ceramicznych pancerzach pojazdów wojskowych. Struktura i sposób odkształcania Ti_3SiC_2 sprawiają także, iż materiał ten ma wyjątkowo niski współczynnik tarcia. W połączeniu z odpornością termiczną tworzy to z węgliku tytanowo-krzemowego samosmarujący się materiał dla zastosowań wysokotemperaturowych. Trwałość termiczna oraz warstwowe pękanie spowodowały, z kolei, wykorzystanie Ti_3SiC_2

w postaci warstw pośrednich pomiędzy włóknami ceramicznymi a osnową ceramiczną w kompozytach zbrojonych włóknami, Zapewnia to – przy koniecznych w tym przypadku słabych granicach rozdziału efektywne przenoszenie naprężeń z osnowy na włókna.

Wybrane pozycje literatury:

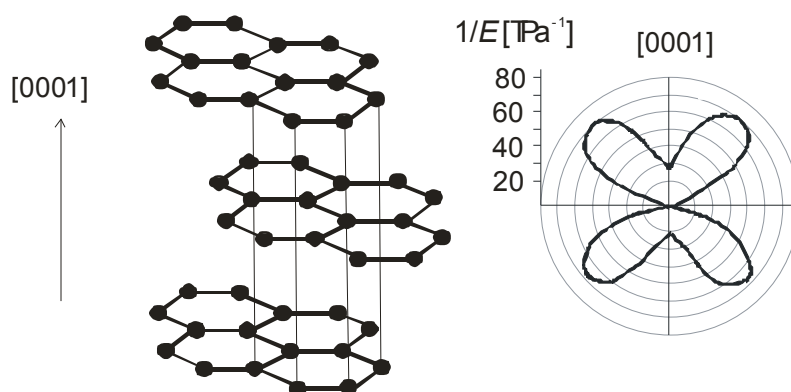
- K. H. Jack, W. I. Wilson, Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems, *Nature Physic Science* 238 (1972) 28–29.
- P. G. Neudeck, Progress in silicon carbide semiconductor electronics technology, *J. of Electronic Materials*, 24 (1995) 283-299.
- R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski, L. Tymkiewicz, Solid combustion synthesis of Ti_3SiC_2 , *J.Europ.Ceram.Soc.* 5 (1989) 412-417.
- R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski, Synthesis of sinterable β -SiC powders by a solid combustion method, *J.Am. .Ceram.Soc.*,72 (1989) 1434-1436.
- J. Lis, Spiekalne proszki związków kowalencyjnych otrzymywane metodą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej, *Polska Akademia Nauk O/Kraków, Prace Kom. Nauk Ceramicznych, Ceramika* 44 (1994).5-168.
- M. W. Barsoum, T. El-Raghy, Synthesis and characterisation of a remarkable ceramic Ti_3SiC_2 , *J.Am.Ceram.Soc.* 79 (1996), 1933-1950.
- J. Lis, Y. Miyamoto, R. Pampuch, K. Tanihata, Ti_3SiC_2 -based materials prepared by HIP-SHS techniques, *Materials Letters* 22 (1996) 163-168.
- D. Kata, J. Lis, R. Pampuch, Combustion synthesis of multiphase powders in the Si-C-N system, *Solid State Ionics*, 101-103 (1997) 65-70.
- A. R. Olszyna, *Ceramika supertwarda*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa (2001).
- L. Stobierski, *Ceramika węglkowa*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków (2005).
- M. Sopicka-Lizer i in., The effect of mechanical activation on the properties of β -sialon precursor, *J.Europ.Ceram.Soc.* 28 (2008) 279-285.

Materiały węglowe

Do syntetycznych materiałów, dzięki którym można było w ostatnich dziesięcioleciach wprowadzić szereg istotnych innowacji, zaliczyć trzeba materiały zbudowane wyłącznie z atomów węgla, takie jak diament (techniczny) i warstwy diamentopodobne na podłożach oraz - wywodzące się z grafitu - włókna węglowe, grafeny i nanorurki węglowe. Krystaliczną strukturę diamentu tworzy regularna sieć przestrzenna atomów węgla, zbudowana z tetraedrycznych (czworościennych) zespołów koordynacyjnych [CC₄], które powstają przy hybrydyzacji sp³ orbitali atomów węgla. Jednak gdy orbital 2s centralnego atomu węgla przegrupowuje się nie z trzema lecz z dwoma orbitalami 2p (hybrydyzacja sp²), to wówczas powstają trzy zhybrydyzowane orbitale sp², które są położone w jednej płaszczyźnie i tworzą między sobą kąty płaskie 120°. Szereg takich zespołów koordynacyjnych buduje płaskie warstwy gęsto heksagonalnie ułożonych atomów węgla, tzw. grafeny. Pozostały, trzeci orbital 2p centralnego atomu węgla jest skierowany prostopadłe do płaszczyzny, w której położone są zhybrydyzowane orbitale sp². Nakładając się na siebie wzdłuż osi c, grafeny tworzą pakiety typowe dla struktury drugiej odmiany alotropowej węgla - grafitu (rys. 4 – lewy schemat). W takiej strukturze orbital 2p nakłada się na identyczny orbital sąsiedniego grafenu i tworzy się w ten sposób słabe wiązanie, nazywane wiązaniem π. Przeskoki elektronów wiązań π z pozycji do pozycji – powodują stosunkowo znaczne przewodzenie prądu (a także znaczne przewodzenie ciepła) w płaszczyźnie grafenów.

Sprężyste wydłużenie wiązań atomowych C-C i ich zerwanie wymaga bardzo dużego wkładu energii; w istocie wytrzymałość mechaniczna wiązań C-C jest największa ze spotykanych w przyrodzie. W związku z tym diament, w którym występuje przestrzenna sieć wiązań C-C jest najtwardszym materiałem na ziemi. Jego twardość wykorzystuje się przede wszystkim do cięcia i szlifowania różnych materiałów. Na przykład, diamentowa koronka wiertła do wiercenia szybów naftowych wytrzymuje siedem razy dłużej niż koronka metalowa. Wprawdzie większość diamentów znajdujących się na rynku jest pochodzenia kopalnego ale ich część – głównie dla zastosowań technicznych - jest otrzymywana syntetycznie. Ponieważ diament jest fazą trwałą dopiero pod bardzo wysokim ciśnieniem, dominują tu wysokociśnieniowe metody otrzymywania. Niemniej okazało się, że

diament powstaje także w pewnych metodach krystalizacji z fazy gazowej (np. wykorzystujących zimną plazmę). Dało to impuls do opracowania metod osadzania z fazy gazowej amorficznych lub parakrystalicznych warstw diamentopodobnych na różnych podłożach. W warstwach tych dominują tetraedryczne zespoły koordynacyjne powstałe wskutek hybrydyzacji sp^3 ; dzięki temu warstwy te wykazują wiele własności diamentu, szczególnie twardość i odporność na zużycie. Równie istotna dla zastosowań technicznych jest przezroczystość diamentu a także – przy małych stężeniach zanieczyszczeń - jego bardzo dobre przewodnictwo cieplne (dzięki temu, że struktura diamentu składa się z jednego tylko rodzaju atomów, o jednakowej masie).



Rys. 4. Struktura heksagonalnej odmiany grafitu (lewy schemat) oraz odwrotność modułu sztywności podłużnej (modułu Younga) w zależności od kierunku krystalograficznego w strukturze grafitu (prawy schemat)

W odróżnieniu od diamentu grafity łatwo się łuszczy i jest łatwo odkształcalny a to wskutek słabych wiązań π między grafenami w ich pakietach. Prawy schemat na rysunku 4 ilustruje zmiany podatności na odkształcenie struktury krystalicznej grafitu w zależności od odchylenia kierunku krystalograficznego od osi c pakietów grafenów. Podatność tę wyraża odwrotność modułu Younga E (modułu sztywności podłużnej): im wyższa wartość $1/E$ w danym kierunku tym większa podatność na odkształcenie. Podatność ta jest więc znikomo mała w płaszczyźnie równoległej do warstwy grafenów; moduł Younga jest w tej płaszczyźnie porównywalny z modułem diamentu. Z substancji zawierających pakiety grafenów można więc

wytworzyć sztywne materiały, jeśli zewnętrzne obciążenie działa równoległe do płaszczyzny warstw tych pakietów. W pewnym stopniu udało się to osiągnąć w przypadku włókien węglowych, gdzie występują wstęgi nanometrycznych krystalitów zbudowanych z pakietów grafenów, zorientowane prawie równoległe do osi włókien. Pozwoliło to na osiągnięcie wytrzymałości włókien na rozciąganie rzędu kilku GPa (w porównaniu z wytrzymałością rzędu ułamka GPa w typowych materiałach ceramicznych) i sztywności cechującej się modułami Younga rzędu 1000 GPa. Nic więc dziwnego, że włókna węglowe wykorzystuje się szeroko w kompozytach (patrz też punkt *Kompozyty*) o osnowie polimerowej, co pozwala osiągać unikalne własności mechaniczne. Z kompozytów takich przykładowo wykonano elementy konstrukcji oddanego ostatnio do eksploatacji samolotu Boeing Dreamliner wykonuje się od wielu lat tyczki, wędziska oraz endoprotezy stawu biodrowego czy sprężyste protezy nóg. Przy odpowiedniej modyfikacji struktury (co pozwoliło na zwiększenie wydłużenia przy zniszczeniu) włókna węglowe zostały swego czasu zastosowane jako dobrze tolerowany przez żywy organizm biomateriał (tj. materiał, który - wszczepiony do żywego organizmu - leczy, wzmacnia lub zastępuje jego tkanki, względnie poprawia ich funkcjonowanie). Jeszcze lepsze wykorzystanie dużej wytrzymałości wiązań C-C osiągnąć można w przypadku wyizolowanych pojedynczych grafenów (o szerokości od 10 do 50 nm i długości od 0,2 do 1 μm). Niemniej możliwe jest to tylko wówczas, gdy grafen osadzi się na odpowiednim podłożu, ponieważ wyizolowane pojedyncze grafeny wykazują tendencję do skłębiania się w kuliste twory (fullereny) lub zwijania się w rurki o wymiarach nanometrycznych (nanorurki węglowe). Typowe nanorurki węglowe mają średnicę od jednego do kilku nanometrów przy długości dochodzącej do milimetrów. Wytrzymałość na rozciąganie (jednościennych) nanorurek węglowych przekracza 65 GPa, moduł Younga osiąga wartość około 1000 GPa, zaś odkształcenie względne przy rozciąganiu wynosi tu od 10 do 30%. Są to wartości około stukrotnie wyższe od osiągalnych w przypadku stopów metali czy najlepszych konstrukcyjnych materiałów ceramicznych.

Główną przyczyną zainteresowania, jakim cieszą się odkryte ponownie po stu latach nanorurki węglowe jest jednak ich wysoka efektywna przewodność

elektryczna w płaszczyźnie grafenów, a więc wzdłuż osi nanorurek; jest ona bowiem najwyższa wśród wszystkich znanych materiałów. Wynikają stąd różne aktualne i potencjalne zastosowania nanorurek węglowych lub samych grafenów na podłożach, m.in w postaci paneli złożonych z nanorurek działających jako miniaturowe lampy elektropromieniowe (lampy katodowe) wysokiej świetlistości albo w postaci ścieżek dla elektronów w tranzystorach polowych (patrz też rys. 2 w punkcie *Ceramika oparta na złożonych tlenkach*). Intuicyjnie uważa się, że przeciwdziałające wysokiej przewodności wynika z wzajemnego oddziaływania elektronów oraz oddziaływania elektronów z ruchami drgającymi atomów (fononami) szczególnie, jeśli ruchy te są zaburzone wskutek różnej masy atomów i obecności defektów struktury. Racjonalnym wyjaśnieniem wysokiej przewodności elektrycznej nanorurek węglowych byłby więc jednolity rodzaj atomów oraz nanometryczne ich rozmiary, ponieważ przy tych rozmiarach rozkład stanów elektronów staje się nieciągły (jak u izolowanych, pojedynczych atomów). Dzięki temu własności elektronów nie są wzajemnie zakłócone tak, jak to się dzieje wskutek pasmowej struktury elektronów przy większych rozmiarach materiału. Takie wyjaśnienie ma jednak tylko ograniczoną wartość, bo bardzo małe stężenia defektów (rzędu 0,01%) wprowadzonych do grafenów rezystywności nie zmniejszają lecz zwiększają.

Unikalną postacią materiałów węglowych opartych na strukturze grafitu są także wysoko porowate pianki węglowe. Przy wspólnym dla wszystkich pianek niskim ciężarze i względnie wysokiej wytrzymałości na ściskanie (patrz następny punkt *Materiały porowate*), uporządkowanie struktury pakietów grafenów w ściankach pianek węglowych powoduje tu nie niską – jak u innych pianek- lecz wysoką przewodność cieplną (do 180 W/m.K). Te, jak i inne, unikalne własności pozwalają przewidywać zastosowanie pianek węglowych do odprowadzania ciepła i chłodzenia urządzeń elektroniki dużej mocy, jako osłon przed przenikaniem promieniowania elektromagnetycznego czy do wzmocnienia osnów polimerowych kompozytów.

Wybrane pozycje literatury:

H. Liander, High-temperature, high-temperature diamond synthesis, ASEA Journal, 28 (1953) 97.

- R. Mania, L. Stobierski, R. Pampuch, Diamond synthesis in cool plasma, *Crystal Research and Technology*. 16(1981) 785-788 .
- S. Mitura, Novel synthesis of nanocrystalline diamond films w: *Films and Nanocrystalline Powders*, IC Press, London (2001).
- R. Moreton, W. Watt, W. Johnson, Carbon fibres of high strength and high breaking strain, *Nature* 213 (1967) 690-691.
- R. Pampuch, S. Błażewicz, J. Chłopek, A. Górecki, W. Kuś, *Nowe materiały węglowe w technice i medycynie*, PWN Warszawa 1988.
- S. Błażewicz, Carbon fibres from a SO₂ –treated PAN precursor, *Carbon*, 27 (1989) 777-783.
- J. Chłopek, S. Błażewicz, Effect of processing variables on the properties of carbon-carbon composites, *Carbon* 29 (1991)127-131.
- M. Błażewicz; Carbon materials in the treatment of soft and hard tissue injuries, *European Cells and Materials* 2 (2001) 21-29.
- P. Avouris, P. G. Collins, M. S. Arnold, Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown, *Science*, 292 (2001).

Ceramiczne materiały porowate

Pory, czyli wypełnione gazem puste przestrzenie w stałym materiale występują w wielu materiałach ceramicznych. Zmniejszoną w obecności porów przewodność cieplną materiałów ceramicznych wykorzystuje się od dawna dla celów izolacji cieplnej urządzeń ogniowych (materiały ogniotrwałe). Tu jednak interesują materiały, których porowata mikrostruktura została ukształtowana celowo tak, aby pory mogły spełniać różne inne funkcje (patrz tabela 2). Należą do nich dwuwymiarowe (warstwowe) materiały komórkowe, które zawierają - celowo uformowane lub odziedziczone od prekursorów - pory kanalikowe o średnicy od kilku mikrometrów do kilku nanometrów komunikujące się z otoczeniem. Są one stosowane często jako membrany i filtry (patrz tabela 2). Do trójwymiarowych materiałów komórkowych należą pianki i nanopianki, w których występują wysokie udziały (do 90% objętościowych) prawie izometrycznych porów; dzięki równomiernemu rozprowadzeniu porów o podobnym kształcie i rozmiarach

uzyskuje się tu stosunkowo wysoką wytrzymałość na ściskanie przy niskiej gęstości i przy dużym rozwinięciu swobodnych powierzchni. Szczególnym przypadkiem są odwodnione postaci naturalnie występujących zeolitów, tj. glinokrzemianów sodu, potasu, baru czy wapnia, w których występują zazwyczaj połączone ze sobą puste klatki o średnicy od około 0,3 do 1 nm. Z tego tytułu zeolity nazywane są też sitami molekularnymi.

Przy zastosowaniu materiałów komórkowych jako membran i filtrów wykorzystuje się to, że przez łączące się z otoczeniem pory kanalikowe materiałów komórkowych przenikać mogą tylko cząstki i cząsteczki o wymiarach mniejszych od średnicy porów. Pozwala to zatrzymywać na membranach i filtrach występujące w strumieniu pierwotnym cząstki i cząsteczki o rozmiarach większych i otrzymać strumień wtórny pozbawiony tych zanieczyszczeń. Filtry a szczególnie membrany można też wykorzystać dla uzyskania efektu odwrotnego, mianowicie dla zagęszczenia – poprzez odessanie cieczy z zawiesiny – cennych cząstek i cząsteczek, które występują w strumieniu pierwotnym tylko w małym stężeniu.

Tabela 2

Zaawansowane ceramiczne materiały porowate i ich zastosowania

Nazwa	Przeciętna średnica porów	Przykładowe zastosowanie	Typowy materiał
<i>Filtracja płynów lub zagęszczanie rozproszonych</i>			
Sita	0,3-1 nm	Selektywna absorpcja małych cząsteczek (H_2O , NH_3 , H_2S i wymiana jonowa (Na^+ i K^+ za Ca^{2+} i Mg^{2+}) dla zmiękczenia	Odwodnione zeolity, mikroporowaty SiO_2
Membrany	kilka nm	Ultrafiltracja: wydzielanie stężanie i wydzielanie frakcji surowicy krwi; oczyszczanie w sztucznych nerkach.	Mezoporowaty Al_2O_3 ,
Membrany	<10 μm	Mikrofiltracja : klarowanie (piwa, wina i in); zagęszczanie odtłuszczonego mleka; oleju z wody.	Porowaty Al_2O_3 ; ZrO_2

cd. tab. 2

Filtry	>10 μm	Oddzielanie stałych cząstek i dopalanie w spalinach gazów spalinowych); cząstek niemetalicznych od odlewanych stopionych metali nadstopy, żeliwo).	SiC; ZrO ₂ ; mullit (3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂); kordieryt (2MgO.2Al ₂ O ₃ .SiO ₂)
<i>Zastosowania w mikrofluidyce</i>			
Trójwymiarowe materiały komórkowe z porami kanalikowymi	10-500	Mikroreaktory; głowice atramentowe; płytki (chips) dla mikrolaboratoriów biologicznych	Al ₂ O ₃ , SiC, SiO ₂ ; ceramiczne piezoelektryki; szkło krzemianowe,

Ceramiczne membrany i filtry wykorzystywane są wszędzie tam, gdzie konieczne jest zachowanie kształtu i wytrzymałości w podwyższonej temperaturze czy środowisku agresywnych gazów i cieczy. Dla zastosowań w przemyśle spożywczym i biotechnologiach istotne znaczenie ma wytrzymałość materiałów ceramicznych na ciśnienia od 0,2 do 10 MPa oraz ich obojętność na działanie płynów w praktycznie całym zakresie pH. W odróżnieniu np. od filtrów i membran polimerowych ułatwia to oczyszczanie i sterylizację membran i filtrów za pomocą silnych kwasów i zasad oraz przegrzanej pary wodnej.

Duże oczekiwania wiążą się wykorzystaniem ceramicznych materiałów w mikrotechnice strumieniowej, inaczej mówiąc w mikrofluidyce. Jest to technika, w której operuje się bardzo małymi objętościami płynów (od 0,1 μl do 5 ml) przepływającymi przez kanaliki o średnicy rzędu mikrometrów. Przepływ płynów (cieczy i gazów) przez kanaliki o takiej średnicy różni się jakościowo od przepływu przez kanały o średnicy większej, gdzie jest on najczęściej turbulentny (przy dominujących w tym przypadku siłach bezwładności w płynie obserwuje się chaotyczny ruch poszczególnych jego elementów we wszystkich kierunkach). Przy odpowiednio małej średnicy porów kanalikowych (poniżej 100 μm dla typowych lepkości gazów i cieczy od 1 do $10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) przepływ jest laminarny, a więc taki, gdzie transport masy występuje tylko w kierunku przepływu, tj. poszczególne cząstkowe strumienie w płynie przemieszczają się równolegle. Dzięki temu można osiągnąć duże szybkości przepływu płynu przy małym spadku ciśnienia w płynie i

pod niewielkim ciśnieniem hydraulicznym. Dzięki tym cechom przepływu laminarnego, zakres zastosowań w mikrofluidyce materiałów zawierających pory kanalikowe o wymienionych wyżej średnicach jest szeroki: rozciąga się od głowic drukarek atramentowych i elektrod ogniwo paliwowych do laboratoriów chemicznych i biologicznych („laboratoriów w dłoni”, „laboratoriów na płycie”) oraz mikroreaktorów o rozmiarach znaczka pocztowego. Mikroreaktory typowo zawierają pory kanalikowe o średnicy rzędu 10-500 μm i długości do 2000 μm . Duża wartość stosunku rozwinięcia powierzchni płynów w kanalikach do ich objętości zapewnia dobrą wymianę ciepła z otoczeniem. Pozwala to bezpiecznie przeprowadzać w mikroreaktorach silnie egzotermiczne reakcje chemiczne i to – dzięki dużej szybkości przepływu - ze zdumiewająco wysoką wydajnością. Na przykład połączenie kilkunastu mikroreaktorów ze sobą pozwala na produkcję chemikaliów w ilości dziesięciu tysięcy ton rocznie. Materiały wykorzystywane dla wykonywania mikrolaboratoriów i mikroreaktorów są różne: rozciągają się od metali i polimerów do szkła oraz ceramiki z Al_2O_3 i SiC . Zastosowanie tych ostatnich materiałów jest konieczne kiedy mikroreaktory mają służyć przeprowadzaniu egzotermicznych reakcji w wysokiej temperaturze i w agresywnym środowisku. Przykładem takich reakcji jest np. rozszczepianie wody na wodór i tlen przy użyciu tzw. cyklu jodowo-siarkowego w temperaturze dochodzącej do 1100 $^{\circ}\text{C}$, gdzie reagentami są m.in. dwutlenek siarki SO_2 i kwas siarkowy H_2SO_4 .

Wybrane pozycje literatury:

- G. M. Whitesides, The origins and the future of microfluidics; *Nature* 2006, 442, 368-373.
- P. Watts, Ch. Wiles Recent advances in synthetic micro reaction technology *Chem. Commun.* (2007), 443 – 467.
- M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, C. G. Jabbour, Inkjet printing –process and its application, *Advanced Materials* 10 (2009) 1002-1010.
- M. Szafran, Makroskopowe i mikroskopowe aspekty projektowania ceramicznych tworzyw porowatych, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej (1996).

M. Szafran, P. Wiśniewski, Effect of the bonding ceramic material on the size of pores in porous ceramic materials, *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects* 129 (2001) 201-208.

Kompozyty ceramiczne

Tabela 3 przedstawia ważniejsze aktualnie zastosowania ceramicznych materiałów konstrukcyjnych (tj. materiałów, które służą przenoszeniu i znoszeniu obciążeń). Zastosowania te można by rozszerzyć. Na przykład, zastosować te materiały w budowie silników spalinowych, na których opiera się transport drogowy i lotniczy oraz - w dużej mierze - transport szynowy. Podwyższenie maksymalnej temperatury pracy silników spalinowych do około 1400⁰C - a więc o 200 do 300⁰C wyższych niż jest to obecnie dopuszczalne w przypadku najlepszych metali (nadstopów) – pozwoliło by nie tylko zwiększyć - zgodnie z teorematem Carnota – sprawność silników ale i zmniejszyć także emisję szkodliwych tlenków azotu do atmosfery. Materiały ceramiczne są nie tylko odporne na korozję w agresywnym środowisku lecz zachowują sztywność i wytrzymałość oraz dopuszczalną szybkość pełzania do temperatur wyższych o kilkaset stopni niż superstopy metaliczne. Byłyby więc idealnym materiałem do tych celów, gdyby nie ich wada jaką jest kruchość a co za tym idzie - większa zawodność niż metali.

Tabela 3

Ważniejsze zastosowania współczesnych ceramicznych materiałów konstrukcyjnych

Zastosowania	Typowe wyroby lub procesy
<i>Zastosowania wysokotemperaturowe</i>	
Wytwarzanie metali i stopów	Operowanie stopionymi metalami: (wypustki kadzi) transport gorących metali (np. nastawniki, wałeczki)
Obróbka cieplna metali	Rury pieców muflowych
Silniki spalinowe	Rotory turboładowarek, pokrywki tłoków, gniazda zaworów

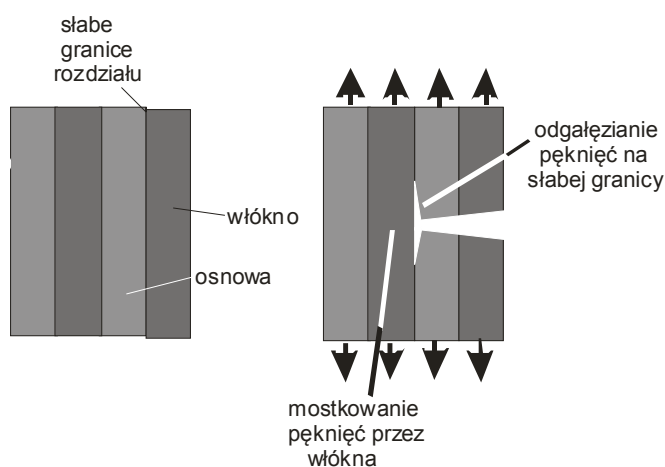
cd. tab. 3

Turbiny gazowe	Rotory, łopatki, stojany
Palniki	Palniki rekuperacyjne
Elektrownie o cyklu kombinowanym	Wysokotemperaturowe wymienniki ciepła
Pomiar temperatury	Izolacja termoelementów
<i>Zastosowania lotnicze</i>	Dysze raket, kopułki osłon radarów, osłona przed pociskami
<i>Zastosowania wojskowe</i>	Pancerze czołgów, elementy kamizelek kuloodpornych
<i>Zastosowania domowe</i>	Górne części podgrzewaczy
<i>Zastosowania mechaniczne</i>	
Maszyny mielące i kruszące	Wyłożenia młynów, środki mielące
Zastosowania rolnicze	Dysze pulweryzatorów
Okładziny odporne na ścieranie	Wyłożenia form, tłoczników dysz przędzalniczych
Łożyska toczne	Kule dla hybrydowych łożysk ceramicznych
Pompy	Wyłożenia, kulki zaworów zwrotnych
Obróbka metali skrawaniem	Wkładki noży skrawających
Przemysł papierniczy, produkcja taśm, nici	Dysze przędzalnicze (filiery)

Przełom może tu przynieść rozwój kompozytów ceramicznych. W kompozytach, złożonych z co najmniej dwu faz ceramicznych, można bowiem zmniejszyć szkodliwość kruchego pęknięcia. Jednym z rodzajów kompozytów dla zastosowań wysokotemperaturowych są kompozyty o osnowie ceramicznej wzmacniane przez ciągłe włókna ceramiczne. Włókna te mają najczęściej skład Si-C-O (Nicalon, Tyranno) lub są czystym SiC (Hi-Nicalon). Otrzymuje się je z

polimerowych prekursorów organicznych. Niektóre monomery, takie jak np. karbosilan i borazylen, zawierają mianowicie elementy strukturalne, które występują także w pochodnym materiale ceramicznym. Monomery te poddane polimeryzacji mogą być łatwo ukształtowane - drogą wyciskania - w ciągłe włókna. Są one następnie przekształcane we włókna ceramiczne (ulegają ceramizacji) dzięki reakcjom pirolitycznym w temperaturach od 500 do 1200 °C, podczas których z pierwotnych włókien eliminowane są pierwiastki inne niż Si i C.

We wzmacnianych włóknami ceramicznymi kompozytach o osnowie ceramicznej występuje jednak sytuacja odmienna niż np. w szeroko stosowanych kompozytach o osnowie polimerowej wzmacnianej włóknami węglowymi. Mianowicie, sztywność osnowy ceramicznej i włókien (SiC) jest tu porównywalna. Przy prostym wprowadzeniu sztywnych włókien ceramicznych do sztywnej osnowy ceramicznej o dekohezji kompozytu decydowałoby zachowanie się kruchej osnowy i wprowadzenie włókien nie powodowałoby wzmocnienia osnowy. Problem ten rozwiązano wykorzystując zjawisko rozwarstwiania się słabych granic rozdziału między włóknami a osnową; po dotarciu do nich pęknięć rozprzestrzeniających się w osnowie. Wynikiem jest odgałęzianie się pęknięć w kierunku prostopadłym do kierunku pierwotnego rozprzestrzeniania się, a więc w kierunku, w którym wartość siły rozprzestrzeniającej pęknięcie jest znacznie mniejsza niż w kierunku pierwotnym. Jednocześnie zachowując swą spistość włókna mostkują pęknięcia, utrudniając ich dalsze rozprzestrzenianie się.



Rys. 5. Odgałęzianie i mostkowanie pęknięć w kompozytach wzmacnianych włóknami

Wskutek tego w kompozycie pojawiają się tylko liczne lokalne mikropęknięcia, aż do osiągnięcia znacznego wydłużenia, przy którym spójność kompozytu zapewniają już tylko same włókna. Dzięki temu zachowanie się kompozytu o osnowie ceramicznej zaczyna upodabniać się do wzmacnianych włóknami ceramicznymi kompozytów o osnowie polimerowej. Granice rozdziału: włókno ceramiczne-osnowa ceramiczna muszą być jednak przy tym nie tylko na tyle słabe, aby mogły na nich występować rozwarstwienia, ale jednocześnie na tyle wytrzymałe, aby zapewnić przenoszenie obciążenia z osnowy na włókna. Te i inne - często sprzeczne - wymogi spełnia się wprowadzając między włókna a osnowę pośrednią warstwę innej substancji, najlepiej o warstwowej strukturze krystalicznej (grafit, heksagonalny BN i Ti_3SiC_2), w której możliwe jest wielokrotne rozwarstwianie się równoległe do osi włókien. Korzystny dla polepszenia własności mechanicznych mechanizm wielokrotnego rozwarstwiania się na granicach rozdziału występuje także w ceramiczno-ceramicznych laminatach i materiałach o funkcjonalnym gradiencie składu fazowego (FGM). Typowe laminaty ceramiczno-ceramiczne tworzą na przykład występujące na przemian warstwy bardziej wytrzymałego, lecz sztywnego i kruchego materiału (np. SiC) i warstwy słabszego, mniej sztywnego materiału (np. grafitu). Budowę warstwową mają również FGM, lecz skład fazowy poszczególnych warstw zmienia się tu płynnie i stopniowo, co pozwala m.in. zmniejszyć resztkowe naprężenia w materiale. Zasady budowy FGM – materiałów opracowanych pierwotnie dla pojazdów kosmicznych - wykorzystuje się również w biomateriałach, wkładkach narzędzi skrawających czy w ceramicznych pancerzach (celem osłabienia skutków dynamicznych obciążeń przy uderzeniu pociskami o dużej energii kinetycznej).

Z uwagi na możliwość zastosowania dobrze opanowanej i rozwiniętej klasycznej technologii ceramicznej (formowanie z proszków, a następnie spiekanie w podwyższonej temperaturze) duże znaczenie mają ceramiczne kompozyty ziarniste (w słownictwie angielskim: ceramic matrix composites). Kompozyty te tworzy typowo polikrystaliczna osnowa ceramiczna, w której zdyspergowane są mikro- lub nanokrystaliczne ziarna drugiej fazy ceramicznej o odmiennych własnościach. Składnikami tymi są najczęściej syntetyczne tlenki, węgliki, borki i azotki. Po ochłodzeniu spieczonego w wysokiej temperaturze kompozytu,

odmienne własności rozproszonych ziaren i osnowy, głównie współczynników rozszerzalności cieplnej i modułów sprężystości, powodują powstanie określonych pól resztkowych naprężeń cieplnych a te stymulują albo odchylenie albo mostkowanie pęknięć jak przypadku kompozytów wzmacnianych włóknami (porównaj tabelę 4).

Tabela 4

Oddziaływanie ziaren z pęknięciami w kompozytach ziarnistych

Współczynniki rozszerzalności cieplnej*	Moduły Younga*	Wpływ rozproszonych ziaren na trajektorię pęknięć w kompozycie	Wpływ wzrostu udziału ziaren na własności kompozytu
$\alpha(z) > \alpha(o)$	$E(z) > E(o)$ $E(z) = E(o)$ $E(z) < E(o)$	Omijanie ziaren przez pęknięcia	Silny wzrost odporności na kruche pęknięcie; niewielki wzrost wytrzymałości mechanicznej
$\alpha(z) = \alpha(o)$	$E(z) > E(o)$ $E(z) = E(o)$ $E(z) < E(o)$	Przypadkowy kierunek rozprzestrzeniania się pęknięć	Wzrost odporności na kruche pęknięcie i wytrzymałości mechanicznej
$\alpha(z) < \alpha(o)$	$E(z) > E(o)$ $E(z) = E(o)$ $E(z) < E(o)$	Przyciąganie pęknięć przez ziarna	Silny wzrost wytrzymałości mechanicznej; niewielki wzrost odporności na kruche pęknięcie

*) (o) odnosi się do osnowy; (z) do ziaren

Zachowanie się ceramicznych kompozytów ziarnistych podobnie, jak polikryształów ceramicznych opisuje dobrze podstawowe równanie liniowej mechaniki kruchego pęknięcia:

$K_{Ic} = \sigma_c \sqrt{a_c}$, gdzie: K_{Ic} jest odpornością na kruche pęknięcie [$\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$]; σ_c jest wytrzymałością mechaniczną [Pa]; a_c jest krytyczną długością pęknięcia, tj. długością, przy osiągnięciu której pęknięcie zaczyna się samorzutnie rozprzestrzeniać się aż do dekohezji materiału. Odchylenie pęknięć zwiększa ich długość zanim wywołają one dekohezję i zgodnie ze wzorem (przy stałej

wytrzymałości) podwyższa wartość odporności na kruche pękanie w porównaniu z ceramiką monolityczną. Mostkowanie pęknięć przez ziarna utrudnia zwiększanie ich długości, co - przy stałej odporności na kruche pękanie - zwiększa wytrzymałość kompozytu w porównaniu z ceramiką monolityczną. Jeśli obydwa zjawiska występują łącznie, to uzyskuje się parokrotne zwiększenie zarówno wytrzymałości jak i odporności na kruche pękanie. Zdyspergowanie do 20-25 % obj. ziaren w osnowie pozwala zwiększyć odporność na kruche pękanie i /lub wytrzymałość mechaniczną, często 2 do 3-krotnie w porównaniu z ceramicznymi materiałami monolitycznymi. Ze względu na własności mechaniczne do bardziej interesujących należą kompozyty ziarniste $ZrO_2 - Al_2O_3$ oraz $Al_2O_3 - SiC$ a ze względu na duże przewodnictwo cieplne połączone z odpornością na wysokie temperatury: $AlN - TiB_2$. W kompozytach zawierających węglík krzemu (SiC) i azotek krzemu (Si_3N_4) zaobserwowano zachowanie podobne do samorzutnych procesów gojenia się ran u organizmów żywych, a więc samorzutne zapełnianie defektów powierzchniowych w podwyższonej temperaturze umożliwiające intensywną dyfuzję. Eliminuje to przypadkowo występujące defekty (np. powierzchniowe rysy), od których rozpoczyna się rozprzestrzenianie się pęknięć prowadzące do dekohezji. Przyczyną tego samorzutnego „gojenia się” defektów jest dyfuzja, tj. wędrówka w materiale niektórych atomów o energii chwilowo większej niż średnia dla całego materiału. Dyfuzja jest tu ukierunkowana: pozycje chaotycznie poruszających się przy dyfuzji atomów znoszone są od powierzchni płaskich lub wypukłych (gdzie potencjał chemiczny atomów jest wyższy) w kierunku wklęsłych powierzchni rys i pęknięć (gdzie ten potencjał jest niższy). Istotne dla tego procesu „gojenia się ran” jest - przy typowych stężeniach tlenu w powietrzu - łączenie się tlenu w podwyższonej temperaturze z SiC , z utworzeniem stałego dwutlenku krzemu SiO_2 , według reakcji: SiC (ciało stałe) + $2O_2$ (gaz) → SiO_2 (ciało stałe) + CO_2 (gaz). Dyfuzja w SiO_2 zachodzi o wiele łatwiej niż w SiC i stąd tak istotna dla zapełniania defektów powierzchniowych jest obecność warstewki dwutlenku krzemu na powierzchni SiC . Warstewka SiO_2 tworzy się również w przypadku utleniania azotku krzemu.

Wybrane pozycje literatury:

- A. A. Kelly, H. Macmillan, *Strong solids*, Clarendon Press, Oxford, 1986
- P. F. Becher, Microstructural design of toughened ceramics *J.Am.Ceram.Soc.* 74 (1991) 255-269
- R. Naslain, Ceramic matrix processed by CVI: highly tailorable non-brittle ceramics for thermostructural applications, w N.Claussen (ed) *The Art. of Ceramics*, World Academy of Ceramics, Monographs in Materials and Society 5, Techna, Faenza (2001) 13-86
- J. Piekarczyk, R. Pampuch, Determination of elastic properties of fibre reinforced composites and of their components, w .M. Brandt, I. H. Marshall (eds) *Brittle Matrix Composites*, London-New York (1989) 321-326.
- K. J. Kurzydłowski, K. Roźniatowski, B. Ralph, Methods for quantifying microstructure of ceramic matrix composites, *British Ceram.Trans.* 95 (1996) 236-249
- H. Tomaszewski, J. Strzeszewski, W. Gębicki, The role of residual stresses in layered composites of Y-ZrO₂ and Al₂O₃, *J. European Ceramic Society* 19 (1999) 255-262.
- R. Pampuch, Właściwości kompozytów ziarnistych, *Polska Akademia Nauk O/Kraków, Prace Kom. Nauk Ceramicznych, Ceramika* 66 (2001) 43-52
- M. Szafran, K. Konopka, A. Olszówka-Myalska, Ceramic-metal composites with an interpenetrating network, *Material Chemistry and Physics*, 9 (2003) 774.
- J. Lis, L. Chlubny, M. Łopaciński, L. Stobierski, M. M. Bućko, Ceramic nanolaminates – processing and application, *Journal of the European Ceramic Society (International Journal of High Technology Ceramics)* 28 (2008) 1009-1013.
- G. Górny, M. Rączka, L. Stobierski, K. Roźniatowski, P. Rutkowski, Study of Ti₃SiC₂ composite reinforced with TiB₂, *Inż.Materiałowa* 29 (2008) 221-224.
- Z. Pędzich, Fracture of oxide matrix composites with different phase arrangement, w J. Dusza, R. Danzer, R. Morrell, G. D. Quinn (eds) *Fractography of Advanced Ceramics TransTech Publications*, [409] (2009), 244-251.

Dewitryfikacja szkła i włókna optyczne

W ostatnim pięćdziesięcioleciu do przełomowych innowacji w zakresie wykorzystania szkła zaliczyć można głównie dwie: ceramizację szkła oraz wytwarzanie ze szkła włókien optycznych jako światłowodów ("światło idzie tam, gdzie włókno").

Zacznijmy od ceramizacji szkła. Polega ona na uformowaniu najpierw ze szkła odpowiednich kształtek, które są następnie przekształcane – przez częściową krystalizację szkła - w dewitryfikaty, w których drobnokrystaliczne ziarna są spajane przez nie wykryształizowane pozostałe części szkła. Dzięki tej budowie własności dewitryfikatów są zbliżone do ceramiki: mają większą od szkła wytrzymałość mechaniczną, wytrzymałość na przebicie i odporność na gwałtowne zmiany temperatury. Dzięki temu można było połączyć łatwość formowania szkła w złożone kształty z uzyskaniem materiału o lepszych od szkła własnościach. Zarówno sposób otrzymywania, jak i własności dewitryfikatów pozwoliły na ich różnorodne wykorzystanie. W pierwszych zastosowaniach wykonywano z nich kopułki osłon anten radiolokacyjnych samolotów. Bardzo niski współczynnik przewodności cieplnej i prawie całkowita przezroczystość dla promieniowania (cieplnego) w zakresie podczerwieni spowodowały następnie szerokie wykorzystanie dewitryfikatów także w gospodarstwie domowym (płytki kuchenne, naczynia do gotowania i pieczenia, talerze, filiżanki). Ogólnie szkło powstaje i jest (meta)trwałe przez długi czas wskutek trudności, z jaką zachodzi krystalizacja ciekłych stopów glinokrzemianowych, z których wytwarza się głównie szkło. Stąd do otrzymywania dewitryfikatów nadają się tylko określone rodzaje szkieł o zwiększonej skłonności do tworzenia krystalicznych zarodków, a to dzięki wprowadzeniu do ich składu kationów modyfikatorów wiązby szkła oraz/albo dzięki występowaniu w nich zjawiska likwacji (niemieszania się cieczy z utworzeniem granic rozdziału). Typowe szkła stosowane do otrzymywania dewitryfikatów zestawia tabela 5.

Tabela 5

Typowe składy szkieł poddawanych ceramizacji z utworzeniem dewitryfikatów

Wyjściowe szkło otrzymane w układzie	Fazy krystaliczne w dewitryfikacie
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$ (n= 4 -6)	Kwarc (SiO_2): roztwór stały
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$ (n= 4-10)	β spodumen($\beta\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$)
$\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	β spodumen+ β celsjan ($\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$)
$2\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$	Kordieryt ($\text{Mg}_3[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$)
$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$	Dwukrzemian litu ($\{\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2\}$)

Przekaz informacji (słów, obrazów i symboli) z szybkością światła (około 30 000 kilometrów na sekundę) stał się jednym z podstawowych atrybutów kształtującej się cywilizacji informatycznej i objął już cały glob ziemski (z połączenia w jedno wielu węzłów sieci różnego typu powstał Internet). Wraz z falami radiowymi i mikrofalowymi przekaz taki umożliwiają fale świetlne przesyłane przez sieci przewodowe ze szklanych włókien optycznych. Przekaz przy pomocy sieci z włókien szklanych odznacza się największą szerokością pasma, które może tu dojść do 700 000 000 bitów na sekundę. (bit jest najmniejszą porcją informacji, reprezentowaną w stosowanym w komputerach systemie dwójkowym przez cyfrę "0" lub "1"). Wynika to z natury światła. W jednym kablu miedzianym przekazywać można jeden tylko rodzaj impulsu elektrycznego. Natomiast w światłowodach można multipleksować (splęść ze sobą) od kilkunastu do kilkudziesięciu fal światła o różnej długości (czy amplitudzie), ponieważ fale te nie oddziałują wzajemnie. Taka wiązka splecionych fal świetlnych może być na końcu światłowodu rozdzielona na pryzmacie na szereg oddzielnych wiązek fal o określonej długości λ dzięki temu, że współczynnik załamania światła jest różny dla różnych długości fal świetlnych. Można więc oddzielnie odczytać informacje przenoszone przez każdą z długości fal. Aby zlokalizować wiązkę światła wewnątrz włókna szklanego (o średnicy od 50 do 100 mikrometrów) wykorzystuje się zazwyczaj całkowite odbicie wewnętrzne. Zjawisko to występuje, gdy wiązka światła pada pod określonym kątem z ośrodka optycznie gęstszego na granicę rozdziału z ośrodkiem optycznie rzadszym, innymi słowami - z ośrodka o większym współczynniku załamania światła na granicę z ośrodkiem o

współczynnikiem mniejszym. W związku z tym rdzeń włókna wykonuje się np. ze szkła krzemionkowego zawierającego german, zaś otaczający ten rdzeń płaszcz włókna - z czystego szkła krzemionkowego. W ostatnich generacjach włókien światłowodowych, tzw. "dziurawych" (holey) włóknach, udaje się światło zlokalizować w rdzeniu wskutek ukształtowania płaszcza w postaci „kryształu fotonicznego”. Przyczyny tego spróbujemy wyjaśnić w miarę prosto. Promieniowanie elektromagnetyczne ulega mianowicie odbiciu, jeśli długość fali promieniowania jest zbliżona do stałej sieciowej a - periodycznej struktury tworzonej przez składowe elementy ośrodka, na który promieniowanie to pada. Taka sytuacja występuje np. w przypadku fal promieniowania rentgenowskiego, które odbija się (ulega dyfrakcji) od periodycznej struktury krystalicznej, ponieważ stała sieciowa struktury krystalicznej (od 0,3 do 0,6 nanometra) mieści się w przedziale długości fal promieniowania rentgenowskiego. W przypadku światła widzialnego, którego długość fal jest rzędu setek nanometrów, odbicie może wystąpić w przypadku periodycznych struktur o stałej sieciowej zbliżonej wielkości. Takie struktury mogą tworzyć np. periodyczna sieć słupków w ośrodku powietrza lub blok materiału z periodyczną siecią kapilarnych otworów wypełnionych powietrzem, o stałej sieciowej w pobliżu 1 mikrometra. Taką budowę ma też płaszcz „dziurawych” włókien optycznych, od którego wiązka światła - rozprzestrzeniająca się w rdzeniu włókien – odbija się. Światło może tu zmieniać bez strat swój kierunek nawet pod kątem 90° , jeśli o taki kąt zegnie się "dziurawe" włókno. Jest to niemożliwe w przypadku światłowodów działających na zasadzie całkowitego odbicia wewnętrznego. Dzięki tej własności „dziurawych” włókien można myśleć o zastąpieniu w komputerach impulsów elektrycznych przez optyczne.

Wybrane pozycje literatury:

Ch. K. Kao, Optical fibers technology, IEEE Press, New York, 1981.

P. W. McMillan, The glass phase in glass-ceramics, Glass Technology 15 (1994) 5-15.

- A. Waksmundzki, Development of investigation in the field of optical fibre technology, *Optica Applicata*, 28 (1998) 300-315.
- J. Dorosz, Teoretyczne i praktyczne aspekty technologii światłowodów wielordzeniowych, rozpr. habil. AGH Kraków (1997).
- J. Wasylak, M. Reben, A new oxyfluoride tellurite glasses for optoelectronics, *Europ. J. of Glass Sci. and Technology, Part B*, 48 (2007) 246-250.
- L. Stoch, Early stage of crystallization in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ and $\text{SiO}_2\text{-BPO}_4$ glasses: HRTEM Study, *Europ. J. of Glass Science and Technology, Part B* 49 (2008) 220-228.
- L. Stoch, Crystallochemical aspects of structure –controlled processes in oxide glass, *Optica Applicata* 38 (2008)225-235

Łączenie ceramiki z innymi materiałami

W wielu przypadkach materiały ceramiczne zastosowane być muszą lub korzystnie wykorzystane być mogą, jeśli są połączone w jedną całość z innymi materiałami. Stąd też etap łączenia danego materiału ceramicznego z innym materiałem ceramicznym lub innym materiałem np. metalicznym, należy uważać za ważny etap technologii otrzymywania współczesnych materiałów ceramicznych. W przypadku łączenia większymi rozmiarami części metalowych i ceramiki stosuje się różne metody łączenia bezpośredniego i pośredniego. Do pierwszych można zaliczyć proste łączenie mechaniczne metali i ceramiki za pomocą śrub i bolców. Niemniej bardziej odpowiednie jest tworzenie połączeń metali z ceramiką w podwyższonej temperaturze. Na przykład podgrzany metal ulegając pod odpowiednim obciążeniem odkształceniu plastycznemu wpływa do zagłębienia w powierzchni materiału ceramicznego i wiąże się z nim mechanicznie. W innej metodzie wykorzystuje się znaczną różnicę współczynnika rozszerzalności cieplnej ceramiki i metalu. Metal otaczający w podwyższonej temperaturze część próbki materiału ceramicznego przy ochłodzeniu takiego układu kurczy się bardziej niż ceramika i silnie zaciska na tej części. Bezpośrednie połączenie różnych rodzajów materiałów ceramicznych oraz ceramiki z metalami można uzyskać - również w podwyższonej temperaturze - drogą tzw. wiązania dyfuzyjnego. Przy ogrzaniu pod obciążeniem materiałów, których

powierzchnie stykają się ze sobą mikrowystępami, następuje trwałe odkształcenie tych ostatnich wskutek dyfuzji i zanik pustych przestrzeni między powierzchniami obydwu materiałów. Materiały łączą się teraz wiązaniami na dużej powierzchni; rozwinięcie tej powierzchni powiększa się dzięki dyfuzji powierzchniowej i po granicach ziaren. W metodach łączenia pośredniego wykorzystuje się pośrednie warstwy materiałów, których własności pozwalają połączyć ze sobą materiały różniące się istotnie własnościami chemicznymi, fizycznymi i mechanicznymi. W przypadku łączenia dwu materiałów ceramicznych warstwy pośrednie najłatwiej tworzyć ze szkła glinokrzemianowego; faza szklista tego rodzaju jest bowiem często obecna w obydwu materiałach. Typową metodą łączenia pośredniego jest też lutowanie twarde i miękkie.

Problemy łączenia ceramiki z metalami występują także w przypadku tzw. cienkowarstwowych i grubowarstwowych elektronicznych mikroukładów hybrydowych, szeroko stosowanych w elektronice. Są to zazwyczaj układy złożone z tworzących obudowę i podłoże warstw ceramicznych z naniesionymi na nie (np. metodą sitodruku) metalowymi ścieżkami przewodzącymi i metalowymi elementami opornościowymi (rezystory) i pojemnościowymi (kondensatory); mogą też zawierać elementy czynne jak tranzystory. Przykładem mogą być mikromoduły dla telekomunikacji w zakresie mikrofalowym. Aby poszczególne warstwy zespolić w jedną mechanicznie trwałą całość, trzeba je spiec w podwyższonej temperaturze. Ponieważ elementy metalowe (np. z Cu czy Ag) mięknią już w niewysokiej temperaturze, spiekanie trzeba prowadzić w stosunkowo niskiej temperaturze (850⁰C). Aby to zrealizować, pomiędzy folie wprowadza się warstwy szkła, które - przejściowo mięknięc - łączy się zarówno z ceramiką jak i metalem zapewniając spójność całości układu. Metoda taka nazywana jest - z angielska - metodą LTCC (low- temperature co-fired ceramics).

Wybrane pozycje literatury:

A. S. Annas, Advances in low temperature co-fired ceramic (LTCC) for ever increasing microelectronic applications Proceed. 53rd Electronic Components and Technology Conference (2003) 1691 – 1693.

W. Włosiński, The joining of advanced materials, wyd. Polit. Warszawskiej, 1999.

3. Prognozy rozwoju zaawansowanych materiałów ceramicznych w przyszłości

Prognozy – ujęte w formie tabelarycznej - oparto na szeregu tzw. map drogowych i prognoz typu foresight opublikowanych w USA, Anglii, RFN, Austrii, Szwajcarii i w naszym kraju. Większość przewidywanych kierunków rozwoju dotyczy już omówionych wcześniej rodzajów materiałów, a więc materiałów które pojawiły się począwszy od lat siedemdziesiątych XX wieku. Nie może to dziwić, bowiem współczesne technologie, zanim wejdą do powszechnego użytku, wymagają łącznego rozwiązania bardzo wielu problemów. W związku z tym ich cykle rozwojowe wynoszą zazwyczaj 20-25 lat. Klasycznym przykładem są kompozyty o osnowie polimerowej wzmocnione włóknami węglowymi. Ich własności rozpoznano już w latach siedemdziesiątych-osiemdziesiątych XX wieku, ale pierwsza większa konstrukcja użytkowa oparta na tych materiałach (samolot Boeing Dreamliner) pojawiła się dopiero niedawno. Obok materiałów tego rodzaju w tabelach występują także materiały (jak materiały termoelektryczne), nie opisane wcześniej, a to dlatego, że ich praktyczna aplikacja wymaga jeszcze wielu lat badań; występują również wcześniej także nie opisane ogniwa fotowoltaiczne i kolektory cieplne, a to dlatego, że w ich działaniu materiały ceramiczne *stricto sensu* spełniają tylko pomocniczą, choć istotną rolę.

Tabela 6

Cele zastosowań materiałów ceramicznych we współczesnej cywilizacji i środki ich realizacji

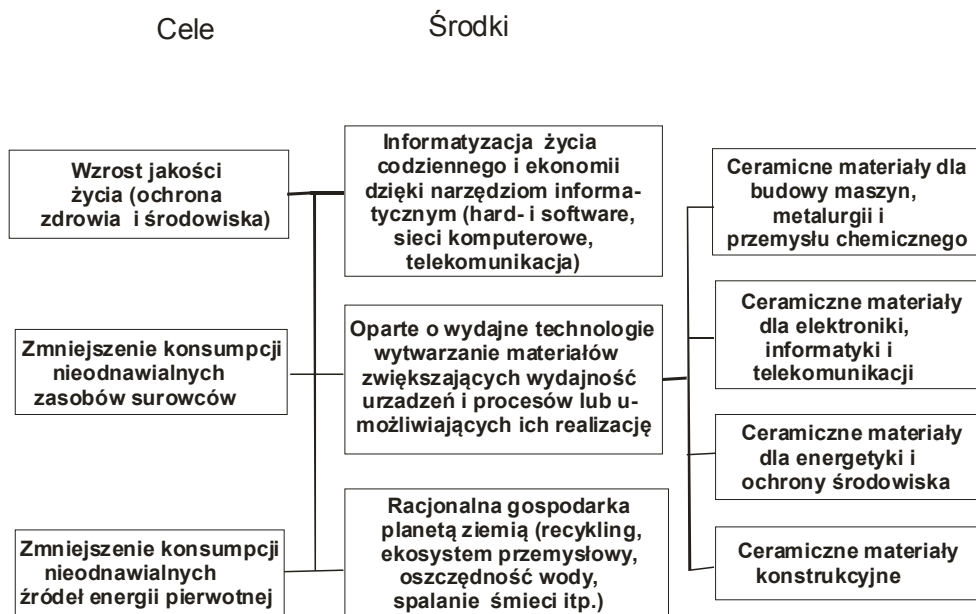


Tabela 7

Kierunki rozwoju materiałów ceramicznych w zakresie elektroniki i informatyki

Rodzaj materiałów	Kierunki dalszego rozwoju
Piezoelektryczne sensory i aktywatory dla układów inteligentnych	Piezoelektryczne składniki i urządzenia oparte na materiałach bezołowiowych
	Scalone wielofunkcyjne elementy układów inteligentnych
Sensory piroelektryczne oraz dla gazów i biosensory	Miniaturyzacja oraz przystosowanie dla małych objętości płynów
Elementy ceramiczne dla mikrofluidyki	Udoskonalone mikroreaktory i sensory
Wysoko scalone moduły LTCC dla wysokich częstotliwości	Moduły LTCC dla energetyki oraz dla pracy w warunkach ekstremalnych
Ceramiczne materiały o szerokiej przerwie energetycznej odznaczające się dużą ruchliwością elektronów (SiC)	Elektronika dużej mocy, dla pracy w ekstremalnych warunkach

cd. tab. 7

Elementy dielektryczne i ferroelektryczne tranzystorów polowych	Dielektryki o wysokiej stałej dielektrycznej dla bramek tranzystorów polowych celem osiągnięcia wyższych stopni scalenia
	Ferroelektryki ceramiczne dla pamięci nieulotnych komputerów o najwyższej gęstości zapisu
Szklane włókna optyczne	(Dziurawe) włókna o budowie kryształów fotonicznych

Tabela 8

Kierunki rozwoju materiałów ceramicznych w zakresie energetyki i ochrony środowiska

Rodzaj materiałów	Kierunek rozwoju
Materiały termoelektryczne ^{*)} dla konwersji energii cieplnej i na odwrót	Wysokotemperaturowa konwersja ciepła odpadowego spalin oraz zwiększenie sprawności działania chłodzi
Ceramiczne diody elektroluminescencyjne (LED)	LED dla oświetlenia o dużej świetlistości i niskim poborze prądu
Powłoki selektywnie absorbujące światło	Selektywne powłoki dla ogniw fotowoltaicznych i kolektorów ciepła ^{**)}

^{*)} Materiały termoelektryczne: materiały pozwalające przetworzyć różnicę temperatury dwu części materiału lub układu w napięcie względnie przepływ prądu i odwrotnie: przetworzyć napięcie w różnicę temperatury. Istotne efekty obserwowane tylko w przypadku półprzewodników ceramicznych takich, jak Tl_2SnTe_3 , $SrRuO_3$, $Sn_{24}P_{10,3}X_3J_9$ ($X=Te, Cl; < x < 8$); dla praktycznego wykorzystania materiałów termoelektrycznych konieczne jest jednak uzyskanie materiałów o wyższym współczynniku dobroci.

^{**)} W ogniwach fotowoltaicznych i kolektorach ciepła, które pozwalają przetwarzać energię zaabsorbowanych fotonów światła słonecznego odpowiednio w napięcie lub wzrost temperatury materiału, przezroczyste materiały ceramiczne wykorzystywane są głównie w postaci cienkich powłok. Warstwy te działają selektywnie, zmniejszając refleksję (tj. zdolność odbijania światła od powierzchni ogniwa lub kolektora) w określonych zakresach widma słonecznego; dzięki temu można zużytkować możliwie największą część fotonów światła słonecznego dla wywołania wymienionych wyżej efektów. Typowy skład aktualnie najczęściej stosowanych warstw antyrefleksyjnych: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Si_3N_4 , $SiON$.

cd. tab. 8

Powłoki termiczne	Powłoki o bardzo niskim przewodnictwie cieplnym i obojętne do temperatury > 1500 °C
Wysokotemperaturowe wymienniki ciepła (SiC)	Wysokotemperaturowe wymienniki ciepła (np. dla ciepła słonecznego)
Nadprzewodniki wysokotemperaturowe	Nowe nadprzewodniki wysokotemperaturowe
Filtry i membrany	Przemysłowe membrany dla wysokotemperaturowego wzbogacania tlenu
	Membrany dla oczyszczania wody i technologii żywności

Tabela 9

Kierunki rozwoju w zakresie materiałów ceramicznych dla budowy maszyn, metalurgii i przemysłu chemicznego

Rodzaj materiałów	Przewidywane kierunki dalszego rozwoju
Narzędzia diamentowe i z regularnego azotku boru	Narzędzia wytwarzane z obniżeniem kosztów
Powłoki odporne na zużycie	Nowe pokrycia trybologiczne dla narzędzi do obróbki skrawaniem
	Powłoki o zwiększonej odporności na zużycie, powłoki kompozytowe
Materiały węglkowe i azotkowe dla przemysłu metalurgicznego i stalowego	Materiały dla operowania stopionymi metalami i dla transportu gorących metali o ulepszonych własnościach
	Matryce do kształtowania stali, kucia i wyłaczania przy ciągnienu
Materiały dla przemysłu chemicznego	Filtry ceramiczne oraz wymienniki ciepła dla agresywnych cieczy
	Mikroreaktory ceramiczne dla przeprowadzania reakcji wysoko egzotemicznych w cieczach i gazach, szczególnie zaś toksycznych

cd. tab. 9

Kompozyty ceramiczno-metalowe	Dalszy rozwój kompozytów o osnowie Al z rozproszonymi ziarnami SiC
Materiały dla tłumienia dźwięku i drgań	Zastosowanie pianek węglowych i Ti_3SiC_2

Wybrane pozycje literatury:

- F. Stephen (ed) Global Roadmaps for Ceramics and Glass Technology, Wiley-Interscience, Hoboken (2007).
- J. Roedel et al. Development of a roadmap for advanced ceramics, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 1549-1560.
- R. Pampuch, The Stuijts Memorial Lecture. Ceramic materials science and engineering facing changing paradigms, Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 993-1000.
- R. Pampuch. M. Rączka Rozwój nowoczesnych materiałów ceramicznych, wyd. Komitet Prognoz PAN "Polska XXI wieku" Warszawa (1999).

Kilka pożytecznych lektur ogólnych:

- M. Hetmańczyk, Podstawy nauki o materiałach, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice (1996)
- F. Nadachowski, S. Jonas, W. Ptak, Wstęp do projektowania technologii ceramicznych, Wyd. AGH, Kraków 1999.
- Lis J., Pampuch R, Spiekanie, Wyd. AGH, Kraków 2000.
- L. S. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa (2002)
- M. W. Grabski, J. Kozubowski, Istota inżynierii materiałowej, Oficyna. Wydawnicza. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003

M. Handke, Krystalochemia krzemianów, Wydawnictwo AGH, Kraków 2005

R. Pampuch, ABC of contemporary ceramic materials, World Academy of Ceramics, Monographs in Materials and Society, 7, Faenza (2008).