

Министерство образования Российской Федерации
Томский политехнический университет

С.В.Матренин, А.И.Слосман

ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА

Учебное пособие

Издательство ТПУ
Томск 2004

УДК 666.64 (075.08)
ББК 35.41.я73

Матренин С.В., Слосман А.И.

М 34 Техническая керамика: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.

Основное внимание в данном пособии уделено структуре, свойствам, технологии и применению технической керамики конструкционного и инструментального назначения. Освещены общие вопросы химии и технологии традиционной керамики, включающей в себя строительную, огнеупорную, химически стойкую и тонкую керамику. Рассмотрены также некоторые виды электрорадиотехнической керамики и керамики с особыми свойствами. Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 551600 «Материаловедение и технология новых материалов».

УДК 666.64 (075.08)
ББК 35.41.я73

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета

Рецензенты

Доктор физико-математических наук, профессор Томского государственного университета
С.Н.Кульков

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник
ИФПМ СО РАН
А.Г.Мельников

© Томский политехнический университет, 2004
© Оформление. Издательство ТПУ, 2004

Введение

Исторически под керамикой понимали изделия и материалы, получаемые из глин и их смесей с минеральными добавками. Первоначально человек при изготовлении керамических изделий не подвергал их обжигу, ограничиваясь лишь сушкой сформованной глины. Позднее с целью придания глиняным изделиям твердости, водо- и огнестойкости стал широко применяться обжиг. Глинобитные жилища, обожженные снаружи кострами, – первый пример применения керамики в качестве строительного материала. Терракотовые архитектурные детали, черепица, водопроводные трубы, строительный кирпич изготавливали как в Древней Греции, так и в Древнем Риме. Само слово "керамика" пришло к нам из древнегреческого языка (керамос – обожженная глина, керамике – гончарное искусство).

По мере технического прогресса человечества, с появлением и развитием промышленности среди керамических материалов формируется класс технической керамики. Понятие "керамика" начинает приобретать более широкое значение: помимо традиционных материалов, изготавливаемых из глин, к ней стали относить материалы, получаемые из чистых оксидов, карбидов, нитридов и т.д.

После Второй мировой войны техническая керамика начинает применяться в радиоэлектронике для производства конденсаторов, подложек микросхем, термисторов и варисторов, в атомной промышленности, ракетной технике. В последние десятилетия XX-го века появляются керамические материалы конструкционного назначения.

В мире современных материалов керамике принадлежит заметная роль, обусловленная широким диапазоном ее физических и химических свойств. Керамика не окисляется и устойчива в более высокотемпературной области в сравнении с металлами. Модуль упругости керамических материалов на порядок выше, чем у металлов. Среди керамик можно найти материалы как с большими, так и малыми (даже отрицательными) значениями коэффициента термического расширения. Широкий спектр керамических материалов с разнообразными электрофизическими свойствами, среди которых есть и диэлектрики, и полупроводники, и проводники (сравнимые по проводимости с металлами), и сверхпроводники.

Важнейшими компонентами современной конструкционной и инструментальной керамики являются оксиды алюминия, циркония, нитриды кремния, бора, алюминия, карбиды кремния и бора, их твердые растворы и разнообразные композиты.

Перспективность керамики обусловлена исключительным многообразием ее свойств по сравнению с другими типами материалов, доступностью сырья, низкой энергоемкостью технологий, долговечностью керамических конструкций в агрессивных средах. Производство керамики, как правило, не загрязняет окружающую среду в такой мере, как металлургия. Керамические материалы обладают большей биологической совместимостью, чем металлы и полимеры, и это позволяет использовать их в медицине, как для имплантации искусственных органов, так и в качестве конструкционных материалов в биотехнологии и генной инженерии.

Техническая керамика – сравнительно новый вид материалов, и поэтому масштабы ее производства как по объему, так и по стоимости продукции существенно уступают производству традиционных металлических и полимерных материалов. Вместе с тем темпы роста ее выпуска (от 15 до 25% ежегодно) намного превышают соответствующие показатели для стали, алюминия и других металлов. В настоящее время основными производителями керамики являются США и Япония (38 и 48% соответственно). США доминируют в области конструкционной керамики, предназначенной в первую очередь для металлообрабатывающих целей. В Японии наряду с производством конструкционной керамики, динамично развивается сфера функциональной керамики (основного компонента электронных устройств). Такая ситуация, судя по прогнозам, сохранится и в ближайшем будущем.

1. Определение понятия «керамика», классификация керамических материалов

Керамика – это поликристаллические материалы и изделия из них, состоящие из соединений неметаллов III–VI групп периодической системы с металлами или друг с другом и получаемые путем формования и обжига соответствующего исходного сырья. Исходным сырьем могут служить как вещества природного происхождения (силикаты, глины, кварц и др.), так и получаемые искусственно (чистые оксиды, карбиды, нитриды и др.).

В данном определении установлены два отличительных признака керамики: химический состав и технология. Главное отличие керамической технологии от технологии других материалов, например технологии получения металлов, состоит в том, что основной компонент материала не доводится до плавления. В этом отношении керамические технологии близки к порошковой металлургии.

Керамические материалы классифицируют по химическому составу и по назначению.

Классификация керамики по химическому составу:

1. Оксидная керамика. Данные материалы состоят из чистых оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , CaO , BeO , ThO_2 , TiO_2 , UO_2 , оксидов редкоземельных металлов, их механических смесей ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др.), твердых растворов ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ и др.), химических соединений (муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ и др.)

2. Безоксидная керамика. Этот класс составляют материалы на основе карбидов, нитридов, боридов, силицидов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов (кроме оксидов) переходных металлов и неметаллов III–VI групп периодической системы.

Классификация керамики по назначению:

1. Строительная керамика.
2. Тонкая керамика.
3. Химически стойкая керамика.
4. Огнеупорная керамика.
5. Техническая керамика.

Техническая керамика объединяет материалы, применяемые в различных областях современной техники, которые можно разделить на следующие группы:

1. Конструкционная керамика.
2. Инструментальная керамика.
3. Электрорадиотехническая керамика.
4. Керамика с особыми свойствами.

Часто керамические материалы условно делят на «традиционные» и «новые». Традиционная керамика используется в давно сложившихся областях применения: строительстве, металлургической, химической промышленности. Термин «новая керамика» отражает использование керамики в машиностроении, авиационной, космической промышленности в качестве конструкционного и инструментального материала, а также в электронике.

Следует отметить, что традиционная и электротехническая керамика является в основном оксидной, в то время, как новая керамика и некоторые виды специальной керамики, в соответствии с классификацией по химическому составу могут относиться к обеим группам.

2. Свойства керамических материалов

2.1. Структура

Спеченный керамический материал обычно состоит из двух фаз: кристаллической и аморфной (стекловидной). Кристаллическая фаза представляет собой определенные химические соединения, твердые растворы, фазы внедрения. Аморфная фаза всегда присутствует во всех традиционных керамиках, а также в некоторых видах технической керамики, поскольку в состав данных материалов входит стеклообразующий оксид SiO_2 . Количество стеклофазы может достигать 60% об. В керамике конструкционного и инструментального назначения наличие стеклофазы недопустимо, т.к. это приводит к деградации прочностных характеристик материала.

Все спеченные керамические материалы содержат поры. Их подразделяют на две группы:

- закрытые поры – не сообщающиеся с окружающей средой.
- открытые поры – сообщающиеся с окружающей средой.

В некоторых видах керамики пористость задается и формируется целенаправленно, например в керамических фильтрах. В технологии других керамик, например огнеупорных, допускается определенная пористость, не влекущая за собой заметного снижения эксплуатационных свойств изделий. В технологии прочной керамики конструкционного и инструментального назначения пористость является отрицательным фактором, поскольку она определяет уровень прочностных характеристик изделий.

Пористость и плотность керамик принято характеризовать следующими показателями:

1. Истинная (теоретическая) плотность $\rho_{и}$, г/см³ – плотность беспористого материала.
2. Кажущаяся плотность $\rho_{к}$, г/см³ – плотность материала, содержащего поры.
3. Относительная плотность $\rho_{к}/\rho_{и}$.
4. Истинная пористость $\Pi_{и}$, – суммарный объем всех пор, выраженный в процентах или долях к общему объему материала.
5. Кажущаяся (открытая) пористость – объем открытых пор, заполняемых водой при кипячении, выраженный в процентах к общему объему материала.

2.2. Механические свойства

При комнатной температуре под действием механических напряжений для керамик характерно хрупкое разрушение, наступающее после незначительной упругой деформации. Этим керамика резко отличается от металлов, для которых характерна значительная величина пластической деформации. Для оценки прочностных свойств керамики используются величины предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и изгибе $\sigma_{изг}$, причем прочность конструкционной и инструментальной керамики чаще оценивается пределом прочности при изгибе.

Механическая прочность керамики существенно зависит от объема испытываемого изделия. У изделий большего объема выше вероятность наличия опасных дефектов, их средняя прочность меньше. По теории Вейбулла соотношение значений прочности при растяжении двух образцов, имеющих объемы V_1 и V_2 , будет следующим:

$$\sigma_1/\sigma_2 = (V_2/V_1)^{1/m}, \quad (1)$$

где m – константа, характеризующая однородность материала.

Чем выше m , тем однороднее материал.

Значительное влияние на прочность керамики оказывает микроструктура: количественное соотношение кристаллических фаз, содержание и состав стеклофазы, размер зерна, пористость. Увеличение содержания кристаллических фаз и уменьшение размера зерна ведет к росту прочности. Наличие стеклофазы в керамике в большинстве случаев приводит к снижению прочности. Поры не только уменьшают площадь поперечного сечения, но и действуют как концентраторы напряжений. Зависимость прочности керамики от пористости описывается формулой Рышкевича:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-nP), \quad (2)$$

где n – постоянная, изменяющаяся от 4 до 7, P – пористость в долях, σ_0 – прочность беспористой керамики.

Из этой зависимости следует, что при пористости 5% прочность снижается на 25–40% по сравнению с прочностью материала, полностью свободного от пор, а при пористости 10% прочность снижается примерно в два раза.

Важной прочностной характеристикой керамики является способность противостоять распространению в материале трещин – трещиностойкость, которая количественно определяется критическим коэффициентом интенсивности напряжений K_{Ic} , имеющим размерность МПа·м^{1/2}. Трещиностойкость определяется по специальным методикам, среди которых наиболее широко применяется метод отпечатков алмазной пирамиды.

Третьей важной характеристикой, которая определяет уровень механических свойств керамики, является твердость. Хотя при обычной температуре керамические материалы не испытывают пластической деформации при нагружении, тем не менее при вдавливании алмазного индентора в поверхность керамики возникает пластическая деформация в прилегающих к индентору микрообъемах материала. Сопротивление материала этой деформации оценивается твердостью. Для определения твердости керамики в основном используется метод Виккерса (HV) и метод определения микротвердости (H_μ).

Помимо изгибной прочности, трещиностойкости и твердости механические свойства керамик оцениваются также модулем упругости E , модулем сдвига G и коэффициентом Пуассона.

Модуль упругости определяется по формуле

$$\varepsilon = \sigma/E, \quad (3)$$

где ε – упругая деформация, σ – нормальное напряжение.

Модуль сдвига G входит в аналогичную формулу, связывающую деформацию сдвига и касательное напряжение:

$$\gamma = \tau/G, \quad (4)$$

где γ – упругая деформация сдвига, τ – максимальное касательное напряжение.

Коэффициент Пуассона определяется по формуле

$$\nu = (\Delta d/d)/(\Delta l/l), \quad (5)$$

где $\Delta d/d$ – относительное сужение, $\Delta l/l$ – относительное удлинение испытуемого образца.

Для большинства керамик ν колеблется в пределах 0,2 – 0,25, при пластической деформации обычно $\nu = 0,5$. Между модулями E и G существует зависимость:

$$G = E/2(1+\nu). \quad (6)$$

2.3. Термомеханические свойства

Значительная часть керамических материалов предназначена для работы при высоких температурах. В этих условиях для оценки механических свойств керамики используются следующие характеристики: кратковременная прочность керамики при температурах ее службы, температура деформации под нагрузкой и ползучесть.

Прочность керамики при температурах ее службы, так же как и прочность при обычной температуре, оценивается чаще всего пределом прочности при сжатии и изгибе. Главное отличие поведения керамики при нагружении при обычной (20°C) и повышенной температуре (свыше 1000°C) состоит в том, что при повышенных температурах керамический материал начинает испытывать пластическую деформацию.

Определение температуры деформации под нагрузкой проводится в основном для аттестации огнеупорных материалов, используемых для кладки различных теплотехнических устройств. Температура деформации керамики определяется ее фазовым составом, температурой плавления кристаллической фазы, количеством и вязкостью стеклофазы.

Температуру деформации керамики определяют при нагрузке 2 кг/см² и скорости нагрева 5 град/мин. Регистрируются следующие температуры: температура начала размягчения $t_{нр}$, соответствующего сжатию испытываемого образца высотой 50 мм на 0,3 мм, и температуры, соответствующие 4 и 40% деформации сжатия. Считают, что предельная температура эксплуатации керамики лежит между $t_{нр}$ и $t_{4\% \text{ деф.}}$.

Ползучестью называется необратимая пластическая деформация материала при одновременном воздействии на него высокой температуры и механического напряжения. Установлено несколько механизмов ползучести: дислокационный, диффузионный, вязкое течение. Для керамических материалов характерен механизм ползучести, связанный с вязким течением материала по границам зерен. Различают три стадии ползучести керамики в зависимости от времени при постоянной температуре и напряжении (рис.1).

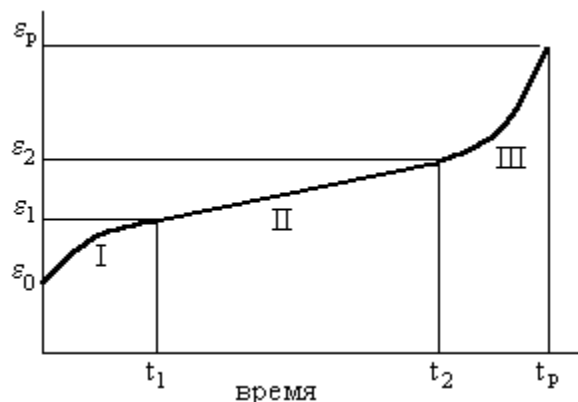


Рис.1. Кривая ползучести керамики: ε_0 – деформация, соответствующая пределу текучести керамики; I – участок неустановившейся ползучести; II – участок установившейся ползучести; III – участок кратковременной ползучести; ε_p – деформация керамики при разрушении

Ползучесть оценивается по скорости деформации керамики в период установившейся ползучести при температуре 1500–1800°C и напряжении 1–10 МПа:

$$d\varepsilon/dt = S e^{-Q/RT} \sigma^n, \quad (7)$$

где S – структурный фактор, Q – энергия активации, R – газовая постоянная, T – температура, σ – напряжение, $n = \text{const}$ (1 – 2).

Ползучесть керамики обычно определяют при изгибе и сжатии.

2.4. Теплофизические свойства

Теплофизическими свойствами являются теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность и термическое расширение. Названные свойства имеют очень важное значение, т.к. они определяют термостойкость керамики.

Теплоемкость характеризует количество тепла, затрачиваемого при нагреве 1 кг вещества на 1 градус (удельная теплоемкость c). Это тепло идет на усиление колебаний атомов вещества и возбуждение электронов.

Теплопроводность определяется как скорость распространения тепла через материал:

$$dQ/dt = -\lambda dT/dx, \quad (8)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, dT/dx – градиент температур.

Установлено два механизма теплопередачи в твердом теле: перенос тепла упругими колебаниями атомов – фононами и движение электронов. Для оксидной керамики характерен фононный механизм распро-

странения тепла. Коэффициент теплопроводности оценивается величиной свободного пробега фонона. При низких температурах длина пробега фонона значительна, что связано с гармоничностью колебаний атомов. Зависимость теплопроводности от температуры имеет два участка: область, ниже характеристической температуры (т.н. температуры Дебая) и область «последебаевских» температур (рис.2).

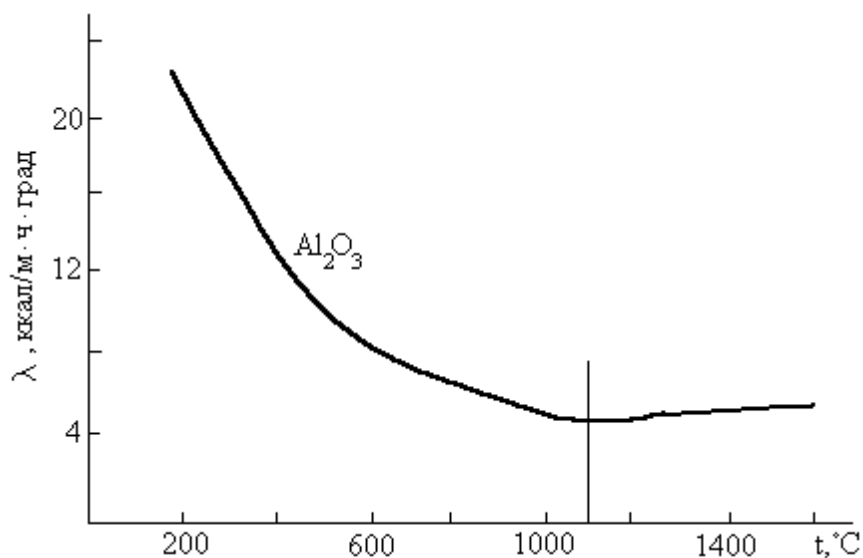


Рис.2. Зависимость теплопроводности керамики от температуры

В области «додебаевских» температур теплопроводность зависит, прежде всего, от ангармоничности атомных колебаний, которая обуславливается различием атомных масс, имеющих в решетке ионов. У оксидов с легкими катионами, например Be, Al, Mg, атомная масса которых близка к атомной массе кислорода, теплопроводность оказывается более высокой, чем у оксидов с тяжелыми катионами, например Th, U, Zr. Более сложное строение кристаллической решетки, наличие дефектов, стеклофазы и пористость дополнительно снижают теплопроводность керамики.

Термическое расширение керамики характеризуется средним коэффициентом линейного термического расширения (ТКЛР), который определяется следующей формулой:

$$\alpha_{\text{ср}} = (l_t - l_{t_0}) / l_{t_0}(t - t_0), \quad (9)$$

где l_{t_0} — длина образца при комнатной температуре, l_t — длина образца при температуре измерения.

ТКЛР оксидов обычно увеличивается с повышением температуры, что объясняется ослаблением при этом сил связи ионов в кристаллической решетке.

2.5. Термические свойства

Термические свойства характеризуют способность материала противостоять воздействию высоких температур. Для керамик важными термическими свойствами являются огнеупорность, термостойкость и термическое старение.

Огнеупорность керамических материалов определяется их температурами расплавления. Следует отметить различие в понятиях терминов «температура расплавления» и «температура плавления». Температура плавления является физической характеристикой перехода кристаллического состояния вещества в жидкое и имеет строго определенное значение. Однако во многих керамических материалах наряду с кристаллической фазой присутствует и аморфная, вследствие чего при нагреве переход к менее вязкому состоянию – расплавление – происходит постепенно. Достижению определенной вязкости материала и соответствует температура расплавления.

Огнеупорность определяют на коническом образце высотой 30 мм при постоянном нагреве. По мере расплавления вершина конуса склоняется к основанию. Температура, соответствующая моменту падения конуса, и определяет огнеупорность керамики.

Термостойкостью называется способность керамики выдерживать колебания температуры, не разрушаясь, в процессе ее эксплуатации. Термостойкость керамики при условии относительно медленного нагрева и охлаждения оценивают критической разностью температур, которая определяется по формуле:

$$\Delta T = \lambda(1-\nu)\sigma_b / \alpha \rho c E, \quad (10)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, ν – коэффициент Пуассона, σ_b – предел прочности, α – коэффициент термического расширения, c – удельная теплоемкость, ρ – плотность, E – модуль Юнга.

Для огнеупоров применяется непосредственный метод определения термостойкости: нагрев торца кирпича до 850°C и 1300°C с последующим охлаждением в проточной воде. Термостойкость оценивается числом теплосмен до потери изделием 20% веса за счет разрушения.

Термическим старением керамики называется увеличение размера зерна материала, обусловленное процессом рекристаллизации при высокотемпературной эксплуатации изделий. Размер зерна может достигать сотен микрон, в результате чего прочностные характеристики керамики резко снижаются. Рост размера зерна определяется по формуле

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \tau^n, \quad (11)$$

где D_0 – исходный размер зерна, Q – энергия активации рекристаллизации, $n=\text{const}$ (для оксидов $n=1/3$), τ - время выдержки при температуре T , ч.

2.6. Электрофизические свойства

Важнейшими электрофизическими свойствами технической керамики, как и всякого диэлектрика, являются диэлектрическая проницаемость ϵ , температурный коэффициент диэлектрической проницаемости TK_ϵ , удельное сопротивление ρ (Ом·м), диэлектрические потери $\text{tg } \delta$, электрическая прочность или пробивная напряженность $E_{\text{пр}}$.

Электрофизические свойства керамики определяются составом и структурой кристаллических фаз, образующих данный вид керамики. Кристаллические фазы керамических материалов в большинстве случаев представляют собой кристаллы с ионными или ковалентными связями. Свободные электроны в керамических материалах почти полностью отсутствуют.

К электрорадиотехнической керамике предъявляются повышенные электрофизические свойства. Эти свойства получают, применяя исходные материалы соответствующей чистоты, тщательно подготавливая и перерабатывая массы и обжигая в строго регламентированных условиях.

Относительную диэлектрическую проницаемость ϵ определяют как отношение зарядов на обкладках конденсатора при замене пластин из данного диэлектрика на вакуум:

$$\epsilon = C/C_v. \quad (12)$$

Такое изменение емкости конденсатора происходит в результате явления поляризации диэлектрика.

Поляризация представляет собой процесс смещения структурных элементов (электронов, атомов, ионов и др.) кристаллической решетки со своего нормального положения под влиянием электрического поля. В результате взаимодействия с внешним электрическим полем происходит нарушение и перераспределение электростатических сил, действующих внутри кристалла, при сохранении его общей нейтральности. Механизм поляризации может быть различен в зависимости от того, какие структурные элементы участвуют в процессе поляризации. В керамических материалах наблюдаются следующие основные виды поляризации: электронная, ионная, электронно- и ионно-релаксационная, спонтанная. Степень поляризации керамического диэлектрика и его поляризуемость в целом складывается как сумма поляризаций каждого вида. Величина ди-

электрической проницаемости отражает поляризуемость данного вида керамики.

Электронная поляризация представляет собой упругое смещение центра тяжести и деформацию отрицательно заряженного электронного облака под влиянием электрического поля. Электронная поляризация протекает практически мгновенно и не связана с потерей энергии. Электронная поляризация для большинства видов керамики не является характерной.

Ионная поляризация – это относительное смещение ионов. Этот вид поляризации присущ керамике, содержащей ионные кристаллы. Ионная поляризация также протекает мгновенно. Если же на возврат электронов или ионов требуется какой-либо заметный промежуток времени, то различают электронно- и ионно-релаксационную поляризацию. Вещества с электронно-релаксационной поляризацией обладают большой диэлектрической проницаемостью.

Спонтанная поляризация представляет собой направленную в отношении внешнего электрического поля ориентацию электрических моментов, расположенных хаотически в отдельных областях кристалла (доменах) до наложения электрического поля. Спонтанная поляризация связана со значительным рассеиванием энергии. Особенность спонтанной поляризации состоит в нелинейной зависимости диэлектрической проницаемости от величины напряженности электрического поля и наличия максимума при некоторой температуре. Спонтанной поляризацией обладает ряд кристаллов определенной структуры, например BaTiO_3 и некоторые другие вещества.

По величине ϵ керамические материалы весьма различны. Большинство оксидных, силикатных и алюмосиликатных керамических материалов имеют ϵ в пределах 6-12. Некоторые керамики имеют ϵ до нескольких тысяч, например BaTiO_3 . У некоторых кристаллов диэлектрическая проницаемость различна по отношению к направлению главной оси.

С повышением температуры диэлектрическая проницаемость разных по природе керамических материалов меняется в разной степени. Кристаллы с прочными связями и малой поляризацией при повышении температуры значение ϵ меняют незначительно. Легко поляризуемые кристаллы, наоборот, весьма чувствительны к температурным изменениям.

Температурная зависимость ϵ выражается температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости TK_ϵ :

$$\text{TK}_\epsilon = d(\Delta\epsilon/\epsilon)/dT. \quad (13)$$

Угол диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ определяет выбор керамики электро- и радиотехнического назначения. Диэлектрические потери вызывают нагрев диэлектрика, при этом рассеиваемая мощность определяется как

$$P=U^2\omega C \operatorname{tg}\delta, \quad (14)$$

где U – напряжение, ω – угловая частота, C – емкость.

При увеличении частоты прилагаемого поля смещение зарядов начинает отставать по фазе от поля. Поэтому истинная диэлектрическая проницаемость определяется как

$$\epsilon_{\text{и}} = \epsilon_{\text{д}} - i\epsilon_{\text{м}}, \quad (15)$$

где $\epsilon_{\text{д}}$ и $\epsilon_{\text{м}}$ – действительная и мнимая диэлектрическая проницаемость соответственно.

Угол диэлектрических потерь определяется по формуле

$$\operatorname{tg}\delta = \epsilon_{\text{и}} / \epsilon_{\text{д}}. \quad (16)$$

Электропроводность керамики принято оценивать по обратной величине проводимости – сопротивлению. Удельное объемное сопротивление ρ (Ом·см) численно равно сопротивлению куба с ребром 1 см при условии, что ток проходит через две противоположные грани.

В подавляющем большинстве случаев электропроводность керамики имеет ионный характер. Ионы, входящие в кристаллическую решетку, а также находящиеся в менее упорядоченном состоянии в стекловидном веществе, имеют определенную подвижность. Она тем меньше, чем прочнее внутрикристаллические связи. Те ионы, которые находятся в междоузлиях и дефектных положениях кристаллической решетки, а также ионы примесных соединений и ионы стекловидной фазы всегда более подвижны, чем ионы кристаллической фазы. Именно они и являются основным источником электропроводности керамики. Большой подвижностью обладают ионы щелочных металлов, особенно Na^+ и K^+ . Установлено, что электропроводность стекла в общем случае прямо пропорциональна содержанию окислов натрия. Если содержание стекловидной фазы в керамике неизбежно и значительно, то стремятся понизить электропроводность этого стекла, вводя ионы щелочно-земельных металлов, обладающих большим размером и большим зарядом. Наиболее эффективное влияние на снижение электропроводности оказывают ионы Ca^{2+} и Ba^{2+} .

Для характеристики керамического материала очень важна зависимость электропроводности от температуры. С повышением температуры электропроводность увеличивается, так как подвижность ионов в результате нагрева возрастает.

Электрической прочностью керамики называют ее способность противостоять действию электрического поля, которая выражается отношением пробивного напряжения к толщине диэлектрика. Электрический

пробой обусловлен образованием электронной лавины и протекает за время менее 10^{-7} с.

2.7. Химические свойства

Наиболее распространенными случаями химического взаимодействия между керамикой и другими веществами являются следующие:

- взаимодействие с кислотами и щелочами – коррозия в растворах.
- взаимодействие с расплавами, чаще металлическими – коррозия в расплавах.
- взаимодействие с газами – газовая коррозия.

Коррозия в растворах. Исследование коррозионной стойкости керамики в различных растворах кислот и щелочей необходимо для оценки возможности изготовления из нее деталей химической аппаратуры, насосов для перекачки кислот, подшипников, работающих в агрессивных средах и т.д. Для оценки стойкости обычно подсчитывается убыль массы керамического образца после его выдержки в растворе заданной концентрации. Часто образец выдерживается в кипящем растворе. Допустимая потеря массы для кислотоупорной керамики не должна превышать 2–3%.

Коррозия в расплавах. При плавке металла в тиглях из оксидной керамики возможно восстановление огнеупорного материала тигля. Большое количество безоксидных керамических материалов также используют для изготовления деталей, работающих в контакте с расплавами самых различных металлов. В связи с этим изучение коррозионной стойкости керамики в этих условиях имеет важное практическое значение. При выборе материала тигля часто пользуются следующим правилом: восстановление оксида происходит в том случае, если его теплота образования меньше, чем теплота образования оксида переплавляемого металла. При взаимодействии безоксидных керамик с расплавами металлов имеет место образование химических соединений, фаз внедрения, интерметаллидов. Например, самосвязанный карбид кремния, который содержит свободный кремний (~2,7%), хорошо взаимодействует со сталью. Алюминий, имеющий высокое химическое сродство и близкое к бору и углероду электронное строение, активно взаимодействует с карбидом бора с образованием новых химических соединений. Коррозия керамики в расплавах определяется методами микроскопического, химического, фазового анализа, позволяющими определить наличие и количество продуктов взаимодействия.

Газовая коррозия. Очень распространенным видом химического взаимодействия является взаимодействие между керамикой и газами. Во многих случаях керамика должна противостоять действию газообразных галогенов, сернистого газа, оксидов азота, различных углеводородов и др. Если в состав керамики входят элементы с переменной валентностью, то при некоторых условиях газовой среды возможны окислительно-восстановительные реакции с образованием более легкоплавких соединений. Особенно усиливается воздействие газов во влажной среде и при повышенных температурах. Стойкость керамики против газообразных агентов зависит во многом от химической природы керамики, а также от ее структурных особенностей.

Оксидные керамики обладают очень важным достоинством: они не подвержены окислению. Бескислородная конструкционная керамика, хотя и имеет ряд преимуществ по сравнению с оксидной керамикой, обладает существенным недостатком – способностью окисляться при нагреве на воздухе до высоких температур. Учитывая, что в реальных условиях эксплуатации изделий из безоксидной керамики в двигателях к процессу окисления нагретым воздухом добавляется коррозионное воздействие продуктов сгорания топлива и солей морской воды, попадающих, например, в судовые газотурбинные двигатели, становится очевидным, что используемая керамика должна быть стойкой к высокотемпературной коррозии. Необходимо учитывать, что ввиду довольно высокой коррозионной стойкости керамики часто очень трудно оценивать степень ее коррозионного повреждения по изменению массы образцов, глубине проникновения коррозии, количеству очагов коррозии, на единицу площади поверхности и т.п., как это делается для металлов. Более того, окисление может приводить не только к ухудшению свойств керамики, но и к повышению ее прочности, а следовательно, к увеличению работоспособности керамического изделия. Поэтому оценить действие коррозии на работоспособность конструкционной керамики можно только по изменению ее механических характеристик.

Коррозионная активность продуктов сгорания топлива обусловлена, прежде всего, содержанием в них натрия, серы и ванадия. По окислительной способности SO_2 примерно в 15 раз превосходит воздух. Высокой коррозионной активностью характеризуются также образующиеся при сгорании топлива Na_2SO_4 и V_2O_5 .

При высокотемпературной коррозии безоксидной керамики в газовом потоке в начальный период происходит образование окисленного слоя и прирост массы из-за окисления, а через некоторое время убыль массы за счет эрозионного уноса материала.

Кроме этих типичных видов химического взаимодействия керамики с другими веществами, имеется еще большое количество случаев, когда керамика вступает в ту или иную реакцию с соприкасающимися материалами. Например, взаимодействие керамики с расплавленными стеклами при их плавке, шлаками, различными солевыми расплавами и т. д. Подобное многообразие вариантов химического взаимодействия керамики с другими средами не дает возможности создать единой методики оценки химической устойчивости керамики.

3. Традиционное использование керамики

К традиционным керамическим материалам относятся строительная керамика, огнеупорные и химически стойкие материалы, тонкая керамика. Исходными материалами для производства данных керамик являются пластичные глинистые материалы – глины и каолины, а также непластичные материалы – кварц, полевошпат, мел и др. Глины представляют собой смесь глинистых минералов, каолин – мономинеральная глина. Наиболее распространенными глинистыми минералами являются каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гидрослюда (иллит) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Видно, что глинистые минералы являются алюмосиликатами, в некоторых случаях содержащими оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов. Все глинистые минералы обладают слоистой структурой, похожей на структуру слюды. При смешивании глины с водой последняя входит в межслоевые пространства глинистого минерала, и его слои получают возможность сдвигаться один относительно другого по водяной пленке и закрепляться в новом положении. Такая способность минералов объясняет важнейшее свойство глины – ее пластичность.

Непластичные материалы разделяются на так называемые отощители, плавни, органические и специальные добавки. Отощители предназначены для снижения пластичности глин. Они могут быть природными – кварц, кварцевый песок и искусственными – шамот (обожженная раз-

молотая глина). Плавни применяются для снижения температуры спекания и повышения плотности спеченного материала. Самыми распространенными плавнями являются полевые шпаты, представляющие собой алюмосиликаты, содержащие оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов. Органические добавки служат для активации процесса спекания, а также для получения пористой структуры, специальные добавки применяются для достижения заданных физико-химических характеристик материала.

Таким образом, традиционные керамики изготавливаются из природного минерального сырья – глин, представляющих собой слоистые алюмосиликаты, и непластичных добавок.

3.1 Строительная керамика

Строительная керамика подразделяется на стеновую и фасадную керамику, керамику для изделий для подземных коммуникаций и керамические заполнители. К стеновым материалам относят, прежде всего, кирпич. Для его изготовления используются легкоплавкие глины: гидрослюды с примесями каолинита, монтмориллонита, гематита и др. Фасадная керамика – лицевые кирпичи, фасадные плитки изготавливаются в основном из тугоплавких глин (с преобладанием каолинита) и некоторых легкоплавких глин. Высокая коррозионная стойкость керамики позволяет использовать изделия из нее для прокладки подземных коммуникаций. К таким изделиям относятся дренажные и канализационные трубы. Дренажные трубы применяют для устройства водоотводных сетей. Для их производства используются легкоплавкие глины, аналогичные применяемым в производстве кирпича. Канализационные керамические трубы должны быть плотными и химически стойкими. Основное сырье для их производства – тугоплавкие или огнеупорные глины, а также смеси различных глин. К керамическим заполнителям относят керамзит – гранулированный вспученный материал, имеющий в изломе структуру застывшей пены. Изготавливается керамзит из гидрослюд с добавками железной руды, каменного угля, торфа, мазута. Основное назначение добавок – повышение вспучиваемости глин в процессе обжига.

3.2. Тонкая керамика

Технология производства тонкокерамических изделий характеризуется повышенными требованиями к сырьевым материалам, их обогаще-

нием и тонким помолом по сравнению с другими видами традиционной керамики. По структуре изделия тонкой керамики разделяются на плотные – фарфор и мелкопористые – фаянс. Фарфор – один из важнейших керамических материалов. Его изготавливают из тонкой смеси каолина и огнеупорной глины (20–65%), кварца (9–40%) и полевого шпата (18–52%). Спеченный фарфор состоит из стеклофазы (до 60%), которая образуется в результате взаимодействия полевого шпата с продуктами разложения глин и каолинов, и кристаллической фазы, состоящей в основном из муллита $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (до 25%). Пористость спеченного фарфора составляет 3–5%. Изделия из фарфора, как правило, глазуруют, т.е. покрывают слоем сырой тугоплавкой глазури, которая на заключительной стадии спекания образует стекловидную пленку на поверхности изделия.

Фарфор применяется для изготовления химически стойкой посуды, электрических изоляторов различного назначения (электрофарфор).

Фаянс отличается от фарфора большей пористостью (до 14%), низкими физико-механическими характеристиками, в связи с чем его применение в технике ограничено. Структура фаянса представлена зернами глинистого дегидратированного вещества и кварца, сцементированными небольшим количеством стекловидной фазы, которая образуется при взаимодействии плавней с глиной, каолином, кварцем. Из фаянса изготавливают изделия хозяйственного, санитарно-технического назначения, а также облицовочные плитки.

3.3. Огнеупоры

К огнеупорам относятся материалы и изделия, способные выдерживать механические и физико-химические воздействия при высоких температурах и применяемые для кладки различных теплотехнических агрегатов. Наибольшее применение нашли кремнеземистые, алюмосиликатные и магнезиальные огнеупоры.

К кремнеземистым огнеупорам относятся динас и кварцевая керамика. Основным компонентом в них является кремнезем. Динас представляет собой огнеупорный материал, содержащий не менее 93% SiO_2 в форме тридимита (до 70%) или кристобалита. Динас получают из кварцитов, реже из кварцевого песка. Он обладает большой огнеупорностью (1710–1730°C), жаропрочностью, стойкостью к кислым расплавам. Поэтому динас применяется для кладки сводов и стен мартеновских и стекловаренных печей.

Алюмосиликатные огнеупоры получены на основе двухкомпонентной системы Al_2O_3 - SiO_2 . Наиболее распространены шамотные и высо-

коглиноземистые огнеупоры. Шамотные огнеупоры содержат 28– 45% Al_2O_3 . Они изготавливаются из огнеупорных глин и каолинов и шамота. Количество вводимого шамота составляет 40–85%. Шамотные материалы имеют огнеупорность 1580–1750°C и применяются для кладки большинства теплотехнических агрегатов. Высокоглиноземистые огнеупоры содержат более 45% Al_2O_3 . Вследствие этого данные материалы имеют повышенные физико-механические свойства и огнеупорность до 2000°C. Высокоглиноземистые изделия применяются для кладки доменных печей.

Магнезиальные огнеупоры подразделяются на магнезитовые и доломитовые. Магнезитовые огнеупоры состоят из минерала периклаза MgO . Их огнеупорность превышает 2000°C. Применяются магнезитовые изделия в сталеплавильной промышленности. Сырьем для их производства служит магнезит MgCO_3 . Доломитовые огнеупоры получают путем спекания смеси доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и кварцитов. Они имеют огнеупорность до 1780°C, характеризуются длительностью службы и применяются для кладки мартеновских и вращающихся печей.

3.4. Технология традиционной керамики

Общая схема технологии керамики состоит из 4-х основных этапов:

1. Получение исходного сырья.
2. Формование изделия.
3. Сушка.
4. Обжиг (спекание).

В зависимости от назначения керамики используются различные методы получения исходного сырья, формования и обжига. В технологии традиционной керамики используется природное сырье (глины, полевошпат, пески), подвергнутое соответствующей обработке. Эта обработка включает в себя измельчение и смешивание компонентов. Глинистые материалы сначала обрабатываются в глинорезательных машинах, подсушиваются и затем измельчаются в дезинтеграторах. Для измельчения непластичных добавок – отощителей, плавней используются различные дробилки, шаровые, вибрационные мельницы. После измельчения порошки просеиваются через сита для получения нужных фракций. Перед формованием компоненты шихты должны быть тщательно перемешаны и иметь необходимую степень влажности.

Для формования изделий используются метод полусухого прессования и методы формования пластичных масс. Прессование осуществляется на прессах различных конструкций в металлических пресс-формах либо на установках для гидростатического прессования. В пер-

вом случае достигается высокая производительность процесса, во втором – возможность получения равноплотных изделий сложной конфигурации. Полусухое прессование используется в технологии огнеупоров, стеновой керамики, электрофарфора.

Пластическое формование наиболее распространено в технологии традиционной керамики. Различают следующие способы пластического формования: экструзия (выдавливание), штампование и вытачивание. Во всех методах сырье (глина, добавки) содержит воду в количестве 30–50% об. Экструзия осуществляется на непрерывных прессах через профильные мундштуки. Этот способ используется в производстве кирпича, труб, а также некоторых изделий технической керамики (стержни, трубки). Штампование применяется для получения изделий с более точными размерами, хорошей поверхностью. Таким способом формуют огнеупоры, кислотоупорные кирпичи. Метод вытачивания используется в производстве фарфора и фаянса.

В технологии керамики как традиционной, так и технической для формования изделий широко используется метод шликерного литья. Шликер получается при добавлении в исходное сырье жидкой связки в количестве 30–70% об. и специальных добавок – разжижителей. Применяются три метода литья – литье водных шликеров в пористые формы, в которых материал уплотняется за счет удаления воды в поры формы; горячее литье с использованием термопластичных связующих; литье пленок из шликеров на полимерных связках – пленка образуется в результате быстрого испарения растворителя связки. Литьем водных шликеров изготавливают разнообразные резервуары, посуду и т.д. Литье термопластичных шликеров является более прогрессивным способом. Его используют в технологии изготовления керамических лопаток газовых турбин, деталей ракетных двигателей.

В производстве традиционной керамики важной операцией является сушка отформованных изделий, поскольку они содержат значительное количество временной связки (до 25%). Сушка происходит в туннельных сушилках с воздушным, газовым или паровоздушным теплоносителем. Содержание влаги после сушки не превышает 1–3%. Время сушки в зависимости от вида изделия может колебаться от 6 мин до нескольких суток.

Обжиг является определяющей операцией в технологии керамики. В процессе обжига керамики протекают следующие процессы: изменение объема отформованного изделия (усадка или рост), полиморфные превращения, химические реакции, стеклообразование или кристаллизация. Движущей силой спекания является избыточная поверхностная энергия на границе раздела фаз порошковой системы. Различают следу-

ющие виды спекания: жидкофазное и твердофазное. При жидкофазном спекании компактирование происходит за счет сил поверхностного натяжения образующейся жидкой фазы. При твердофазном спекании перенос вещества происходит за счет диффузии дефектов кристаллической решетки, главным образом вакансий. Контур места контакта частиц является источником вакансий вследствие их повышенной концентрации, а сама поверхность контакта и выпуклые поверхности частиц – стоком. Основными признаками спекания керамики являются повышение плотности и механической прочности изделия.

Процесс обжига состоит из трех периодов – нагрева, выдержки при требуемой температуре и охлаждения. Для обжига керамики применяются печи разнообразных типов и конструкций. Наиболее распространены туннельные печи непрерывного действия, в которых спекается большая часть традиционной керамической продукции.

4. Техническая керамика

Класс технической керамики объединяет большое количество керамических материалов, отличающихся как по химическому составу, так и по назначению. В то же время существуют признаки, общие для всех технических керамик, принципиально отличающие их от традиционных видов керамики:

1. Использование в основном, а для некоторых керамик исключительно искусственно синтезированного сырья (порошков).

2. Применение новых технологий, прежде всего технологий порошковой металлургии.

Следует отметить, что свойства технических керамик, в особенности механические, в решающей степени зависят от технологии получения исходного сырья, компактирования и спекания изделий. Поэтому материалы одного и того же химического состава, но полученные различными способами, могут иметь качественно разные уровни физико-химических и механических характеристик и самые разнообразные области применения. В связи с этим, последовательность изложения материала в данной главе будет основана по признаку химического состава керамики и по мере усовершенствования технологических процессов.

4.1. Керамика на основе силикатов и алюмосиликатов

Силикаты и алюмосиликаты составляют основу очень большого количества технических керамических материалов. Большинство этих керамических материалов в качестве преобладающей фазы содержит

двойные или тройные кристаллические вещества – силикаты или алюмосиликаты, образующиеся в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Таких соединений в этой системе четыре:

1. $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – муллит,
2. $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ – клиноэнстатит,
3. $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ – форстерит,
4. $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ – кордиерит.

В соответствии с названием минералов называют и керамику – муллитовая, муллито-корундовая, клиноэнстатитовая (стеатитовая), форстеритовая и кордиеритовая.

4.1.1. Муллитовая и муллито-корундовая керамика

Основной кристаллической фазой муллитовой и муллито-корундовой керамики являются муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эти керамические материалы называют высокоглиноземистой керамикой. Добавочное количество оксида алюминия вводят обычно с глиноземом или электрокорундом. Таким образом, высокоглиноземистая керамика включает составы с содержанием Al_2O_3 от 45 до 100%.

Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ - SiO}_2$ представлена на рис.3.

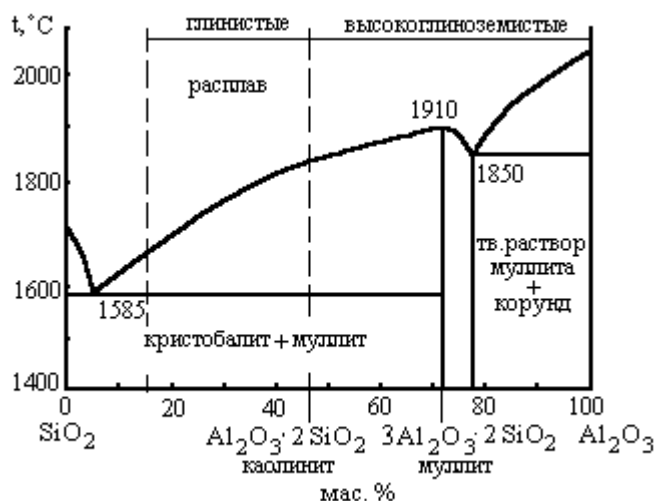


Рис.3. Диаграмма состояния системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

В зависимости от химического и фазового состава высокоглиноземистую керамику подразделяют на три группы:

1. Муллито-кремнеземистая (45–70% Al_2O_3).

2. Муллито-корундовая (70–95% Al_2O_3).

3. Корундовая (95–100% Al_2O_3).

Керамика, содержащая менее 70% Al_2O_3 , имеет только одну кристаллическую фазу – муллит, а количество стекловидной фазы может достигать 40–50%. При повышении содержания Al_2O_3 до 77–78% количество муллита возрастает, а количество стекловидной фазы в массе без плавней сводится к минимуму. Керамика, содержащая 70–95% Al_2O_3 , имеет переменное количество муллита и корунда. В третьем типе высокоглиноземистой керамики присутствует только корунд.

В технологии высокоглиноземистой керамики в качестве сырья используются минералы андалузит, кианит, каолин и добавки технического глинозема и электрокорунда.

Высокоглиноземистую керамику муллито-кремнеземистого состава можно получить из природного сырья без обогащения его окисью алюминия. Для получения керамики муллитового и муллито-корундового состава требуется синтез муллита путем предварительного получения муллита в виде брикета, спека.

Муллитовая и муллито-корундовая керамика содержит муллит, образующийся в результате превращений каолинита или других глинистых минералов при температуре около 1200°C – первичный муллит. Этот муллит составляет основную массу керамики. Муллит, образовавшийся в результате взаимодействия вводимого Al_2O_3 с выделившимся при нагреве кремнеземом, называют вторичным. В обожженном изделии различить эти виды муллита невозможно.

Вторичный муллит образуется при $1300\text{--}1600^\circ\text{C}$. Спекание синтезированного из глин и глинозема муллита начинается после завершения реакции муллитообразования, при этом наблюдается появление кристаллов муллита, затем их рост и уплотнение спекаемого брикета. Одновременно идет образование жидкой фазы за счет взаимодействия легкоплавких компонентов или эвтектик. В смесь можно вводить некоторые добавки, способствующие образованию стекловидной фазы (BaO , MgO , CaO).

Спеченный муллит подвергается помолу в шаровых мельницах, после чего следуют операции формования изделий: пластическое формование, горячее литье под давлением, прессование.

Далее следует спекание отформованных изделий при температуре $1350\text{--}1450^\circ\text{C}$. Для снижения температуры спекания массы обычно вводят добавки в виде мрамора, доломита, магнезита, талька, углекислого бария и других веществ.

При получении муллито-корундовой керамики в шихту обязательно вводят 10–15% предварительно обожженного глинозема, проводят мокрый помол, затем формование и спекание.

Механические свойства спеченной высокоглиноземистой керамики возрастают по мере увеличения содержания оксида алюминия и увеличения в керамике кристаллических фаз. Предел прочности при изгибе муллито-корундовой керамики составляет в среднем 200 МПа, модуль упругости – 25 ГПа.

Диэлектрическая проницаемость в высокоглиноземистых материалах обуславливается электронными и обратимыми ионными смещениями как в кристаллической, так и в стекловидной составляющей. С возрастанием количества кристаллических фаз диэлектрическая проницаемость возрастает. Диэлектрическая проницаемость муллито-кремнеземистых масс 5,5–6,5, муллито-корундовых 6,5–9, чистого корунда 10,5–12. С повышением температуры диэлектрическая проницаемость возрастает незначительно. Удельное объемное сопротивление высокоглиноземистой керамики зависит от фазового состава материала, особенно количества и состава стекловидной составляющей. Оно возрастает с увеличением содержания Al_2O_3 и повышением температуры. Основным источником диэлектрических потерь в высокоглиноземистых керамических материалах является стекловидная фаза. На диэлектрические потери очень заметно влияет структура и пористость материала. Величина пробивной напряженности у высокоглиноземистой керамики находится в пределах 30–35 кВ/мм. На величину пробивного напряжения влияют структура керамики и наличие примесей.

Высокоглиноземистая керамика находит применение в вакуумной технике, в качестве изоляторов запальных свечей двигателей внутреннего сгорания, для изготовления различных деталей электро- и радиоаппаратуры.

4.1.2. Клиноэнстатитовая керамика

Клиноэнстатитовая керамика имеет в своей основе метасиликат магния $MgO \cdot SiO_2$ – клиноэнстатит. Сырьем для производства клиноэнстатитовой керамики является минерал тальк, представляющий собой водный силикат магния. Плотные разновидности талька называют стеатитом. Поэтому клиноэнстатитовая керамика часто называется стеатитовой или просто стеатитом.

Клиноэнстатит существует в трех модификационных формах, называемых энстатит, клиноэнстатит, протоэнстатит. Энстатит является низкотемпературной формой и при 1100–1260°C необратимо переходит в

протоэнстатит. При охлаждении протоэнстатит переходит не в энстатит, а в клиноэнстатит. Температура перехода лежит в пределах 800–1000°C. Следствием неполного перехода протоэнстатита в клиноэнстатит могут явиться объемные изменения материала (до 6%) через длительное время уже непосредственно в изделии, которые приводят к потере необходимых электроизоляционных свойств, вызывают понижение прочности, потерю вакуумной плотности, а иногда и полное разрушение изделия. Совокупность этих явлений, получило название старения стеатита. Уменьшение склонности стеатита к старению достигается повышением вязкости стекловидной фазы, тормозящей рост кристаллов протоэнстатита. Старение стеатита существенно ограничивает его применение.

Стеатит можно синтезировать непосредственно из оксидов. Промышленное получение клиноэнстатитовой керамики основано на использовании природного сырья. Для изготовления стеатита пригодны только чистые разновидности талька, содержащие небольшое количество примесей. При нагревании тальк теряет химически связанную воду и переходит в метасиликат магния с образованием избыточного количества SiO_2 . Дегидратация талька происходит в температурном интервале 850–1300°C и зависит от состава талька и наличия примесей.

Технология изделий из пластичных стеатитовых масс подобна технологии фарфоровых изоляторов. Пластичные стеатитовые массы готовят путем совместного смешивания и мокрого помола всех компонентов в шаровых мельницах. После обезвоживания массы на фильтр-прессе до влажности 18–22% получают заготовки на вакуумных прессах, которые в зависимости от вида изделий обрабатывают по одному из способов пластического формования: обтачиванию на токарных станках, лепке в гипсовых формах, формованию через профильный мундштук и др.

Малопластичные стеатитовые массы формуют методами сухого и мокрого прессования. Порошок для сухого прессования необходимо гранулировать для повышения плотности и прочности прессовок. Грануляцию осуществляют путем двукратного прессования порошка на связующем из олеиновой кислоты, керосина и воды (всего 8–10%) при давлении около 300кГ/см². Гранулированный порошок рассеивают на фракции. Для мелких изделий размер гранул составляет 0,2–0,5мм, для более крупных – до 0,8мм. Изделия прессуют на прессах-автоматах при давлении до 600кГ/см² при двустороннем сжатии.

Мокрым прессованием (штампованием) получают изделия сложной конфигурации. Измельченный порошок из высушенных заготовок смешивают с водной эмульсией жирных кислот. Изделия прессуют на меха-

нических прессах при давлении 80кГ/см^2 и сушат при температуре $40\text{--}80^\circ\text{C}$.

Горячим литьем под давлением формуют изделия из непластичных масс, предназначенных для высокочастотных радиотехнических деталей. Первая стадия представляет собственно синтез $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ в брикете, вторая – формование и спекание изделия. Измельченную в шаровых мельницах массу перерабатывают на вакуумном прессе с многодырчатым мундштуком для получения тонких стержней диаметром $2\text{--}3\text{мм}$. Затем стержни обжигают при температуре $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$. После обжига их подвергают сухому помолу. Подготовленный шликер пластифицируют парафином при температуре $70\text{--}80^\circ\text{C}$.

Стеатит спекают при температуре $1170\text{--}1340^\circ\text{C}$ в зависимости от состава в электрических печах с карбидокремневыми нагревателями.

Отличительной особенностью стеатита являются малые диэлектрические потери и повышенная по сравнению с фарфором механическая прочность, вследствие чего его применяют как высокочастотный диэлектрик, а благодаря высокой пробивной напряженности и в высоковольтной технике. Плотная малопористая структура стеатита дает возможность использовать его как изолятор для электровакуумной аппаратуры.

4.1.3. Другие виды технической керамики на основе силикатов

Форстеритовая керамика. Форстеритовой называется керамика на основе ортосиликата магния $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ – форстерита. Форстеритовая керамика вследствие отсутствия полиморфных превращений не подвержена старению, что является ее большим достоинством.

Изделия из форстерита получают методом горячего литья или прессованием, а также протяжкой пластифицированных масс. В технологии литья под давлением сначала синтезируют форстерит и готовят порошок. Затем следует пластификация, литье и спекание. Массы для прессования обычно содержат небольшое количество связующих глинистых материалов. В массы, предназначенные для литья под давлением, глинистые материалы не вводят. Температура спекания форстеритовой керамики составляет $1220\text{--}1380^\circ\text{C}$.

Плотная спеченная форстеритовая керамика обладает высокими электрофизическими характеристиками. Благодаря высокому коэффициенту линейного расширения форстеритовая керамика находит применение в электровакуумной технике как изолятор на контакте с металлами, главным образом с титаном.

Кордиеритовая керамика. В системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ имеется одно тройное соединение, имеющее формулу $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, – кордиерит. Керамика на основе этого соединения называется кордиеритовой. Теоретический состав кордиерита в %: MgO -13,7; Al_2O_3 -34,9; SiO_2 -51,4.

Синтез кордиерита возможен непосредственно из оксидов. Для промышленного производства кордиеритовой керамики используют природные материалы – тальк, высококачественные огнеупорные глины и искусственный технический глинозем. Для формования изделий из кордиерита используют методы пластичного формования, шликерное литье, прессование.

Температура спекания кордиерита находится в пределах 1300–1410°C. Для расширения интервала обжига рекомендуется вводить 2–4% оксидов щелочных металлов.

Спеченная кордиеритовая керамика имеет очень низкий коэффициент термического расширения и, как следствие, высокую термостойкость. Это позволяет применять ее для изготовления дугогасительных камер в высоковольтных выключателях, а также для изготовления термостойкой посуды.

Цельзиановая керамика. Керамику на основе алюмосиликата бария, имеющего формулу $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – цельзиана, называют цельзиановой.

Цельзиан кристаллизуется в моноклинной сингонии. При температуре выше 1100°C он переходит в гексагональную модификацию.

На первой стадии производства осуществляют синтез цельзиана в полуфабрикate (брикете) при температуре 1250–1300°C. Брикет после обжига размалывают и тонко измельчают. В подготовленную массу вводят пластификатор и формуют изделия различными способами пластической технологии. В некоторых случаях, например, в массы для прессования вводят глинистые материалы или необожженную исходную смесь.

Изделия спекают при температуре 1380–1400°C в слабоокислительной и нейтральной средах.

Цельзиановая керамика имеет низкие диэлектрические потери, высокое удельное объемное сопротивление и малый коэффициент линейного расширения. Благодаря этим свойствам цельзиановая керамика находит применение для изготовления некоторых радиотехнических деталей.

Литиевая керамика. Керамика на основе алюмосиликатов лития называется литиевой керамикой. Изделия из литиевой керамики изготавливают из литиевых минералов, среди которых преимущественное значе-

ние имеет сподумен, а также путем синтеза из глины, кварца и углекислого лития. Изделия можно получать практически всеми способами керамической технологии. Температура синтеза литиевой керамики и спекания изделий составляет 1200–1250°C.

Керамика на основе синтезированных алюмосиликатов лития имеет низкий коэффициент расширения, который обуславливает ее хорошую термостойкость. Также литиевая керамика обладает достаточно высокими электроизоляционными свойствами, благодаря чему ее применяют в производстве некоторых видов изделий для радиотехники, работающих в условиях повышенных или переменных температур, а также других изделий, например воздухоподогревателей, работающих в условиях резких смен температур.

Волластонитовая керамика. Волластонитовую керамику получают из природного минерала волластонита, который отвечает формуле $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CaO-48,2%, SiO_2 -51,8%) и представляет собой метасиликат кальция.

В технологии волластонитовой керамики используют природный волластонит, содержащий минимальное количество примесей. Изделия из волластонита формуют чаще всего прессованием. Для пластификации масс вводят небольшое количество глинистых и флюсующих добавок, не ухудшающих свойства изделий.

Волластонит спекается в узком интервале, подобно стеатиту. Быстрое нарастание жидкой фазы может привести к размягчению и деформации изделий в интервале 15–20°C. Добавки глины, BaCO_3 , Al_2O_3 , и др., в общем количестве 20–30% расширяют интервал до 20–30°C. Температура спекания волластонита находится в пределах 1200–1300°C. Усадка невелика, что дает возможность изготавливать изделия с точными размерами.

Волластонитовая керамика из чистых разновидностей природного волластонита имеет высокий уровень электрофизических характеристик и хорошую термостойкость.

4.2. Оксидная техническая керамика

4.2.1. Керамика на основе Al_2O_3

Оксид алюминия – глинозем – является тугоплавким химическим соединением с ионно-ковалентным типом связи кристаллической решетки. Он имеет несколько кристаллических модификаций. Установлены α -, β - и γ -модификации глинозема, причем α - и γ - Al_2O_3 представляют собой чистый оксид алюминия, а β - модификация – соединение оксида алюминия со щелочными и щелочно-земельными оксидами.

В природных условиях встречается только $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде минералов корунда, рубина, сапфира, который кристаллизуется в тригональной сингонии. Кубический γ - и гексагональный $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются нестабильными модификациями, которые при нагреве свыше 1500°C переходят в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Корундовой технической керамикой называется керамика, содержащая более 95% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В литературе встречаются частные названия корундовой керамики: алюминооксид, корундиз, синоксоль, миналунд, М-7, 22ХС, микролит, сапфирит, поликор и др.

Все эти виды технической корундовой керамики отличаются составом и содержанием вводимых добавок. Стремление реализовать в корундовой керамике максимально возможные значения тех или иных эксплуатационных характеристик и вызвало появление многочисленных видов корундовой керамики. Технология различных видов корундовой керамики может существенно отличаться. Используются как достаточно традиционные керамические технологии с применением природного сырья, так и передовые технологические методы, в особенности для производства высокопрочных керамик.

Исходными материалами в технологии корундовой керамики являются порошки оксида алюминия, получаемые различными способами.

Технический глинозем (технический оксид алюминия) традиционно является одним из основных видов сырья для производства корундовой керамики. Его получают путем разложения минерала боксита, представляющего собой смесь гидроксидов алюминия раствором едкой щелочи с образованием алюмината натрия, который переходит в раствор. Раствор алюмината очищают от примесей, после чего выделяют чистый гидроксид алюминия, который прокаливают при температуре $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$. В результате образуется порошок технического глинозема. Полученные порошки представляют собой шарообразные (сферолитные) агломераты кристаллов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером менее $0,1\text{ мкм}$. Средний размер сферолитов составляет $40\text{--}70\text{ мкм}$.

В технологии керамики на основе Al_2O_3 широко применяют белый электроплавленный корунд. Белый электрокорунд (корракс, алунд) получают путем плавки в электрических дуговых печах технического глинозема. Содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в белом электрокорунде составляет 98% и более.

Порошки оксида алюминия получают также термическим разложением некоторых солей алюминия, например азотнокислого алюминия. Средний размер получаемых частиц составляет $0,1\text{ мкм}$, вследствие чего обладает большой химической активностью.

Для получения ультрадисперсных порошков Al_2O_3 , которые используются в технологии конструкционной и инструментальной керамики, широкое распространение получил способ совместного осаждения гидроксидов (СОГ) и плазмохимического синтеза (ПХС). Сущность метода СОГ заключается в растворении солей алюминия, например AlCl_3 в растворе аммиака и последующем выпадении образующихся гидратов в осадок. Процесс ведут при низких температурах и больших сроках выдержки. Полученные гидроксиды сушат и прокаливают, в результате образуется порошок Al_2O_3 с размером частиц 10–100 нм. В технологии ПХС водный раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ подается в сопло плазмоторона. В каплях раствора возникают чрезвычайно высокие температурные градиенты, происходит очень быстрый процесс синтеза и кристаллизации Al_2O_3 . Частицы порошка имеют сферическую форму и размер 0,1–1 мкм.

Порошки Al_2O_3 , независимо от технологии их получения, перед формованием подвергают прокаливанию при температуре 1500 °С с целью обезвоживания и перевода в устойчивую и более плотную α -модификацию.

Для получения плотной спеченной корундовой керамики технический глинозем и электрокорунд должны быть измельчены до частиц размером 1–2 мкм, а в некоторых случаях и мельче. Для этого применяют шаровые, вибрационные и струйные мельницы. Шаровые мельницы футеруют алундовой клепкой или резиной. Засорения глинозема в таких мельницах практически не происходит.

Формование корундовых изделий производят путем литья из водных суспензий, литья под давлением, одноосного статического прессования, гидростатического прессования, горячего прессования.

В технологии шликерного литья первой операцией является подготовка водной суспензии – шликера с требуемыми литейными свойствами, которые определяются его рН. Глиноземистые шликеры разжижаются как в кислой, так и в щелочной среде, причем имеются определенные интервалы значения рН, которым соответствует наибольшее разжижение. Перед литьем приготовленный шликер вакуумируют при остаточном давлении 15–20 мм рт.ст. Изделия отливают в гипсовых формах как сливным, так и наливным способом. Усадка отлитых изделий в форме по мере их высыхания составляет 1–1,5%. Отлитые изделия сушат при комнатной температуре. Литье используется для формования тонкостенных корундовых изделий сложной формы, не испытывающих в процессе эксплуатации значительных механических воздействий.

Для производства изделий из Al_2O_3 достаточно простой формы, например, втулок, режущих вставок, форсунок, фильер используется од-

ноосное статическое прессование в металлических пресс-формах. В этом случае в порошок добавляется пластификатор, чаще всего каучук, в количестве 1–2% мас.

Метод гидростатического прессования позволяет получать крупногабаритные керамические заготовки сложной формы. В гидростате равномерные уплотняющие усилия и, соответственно, равноплотность всех участков прессуемого изделия обеспечивается передачей давления от нагнетаемой жидкости к изделию через эластичную оболочку. Равномерное распределение плотности в прессовке благоприятно сказывается на равномерности усадки при спекании.

Наиболее прочные изделия из Al_2O_3 получают методом горячего прессования (ГП) в графитовых пресс-формах с покрытием из VN и горячего изостатического прессования (ГИП) в газостатах. При этом одновременно происходит уплотнение порошка в изделие и спекание. Давление прессования составляет 20–40 МПа, температура спекания 1200–1300°C. Методы ГП и ГИП являются технологически сложными и энергоемкими и применяются для получения ответственных керамических деталей конструкционного назначения, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред.

Спекание корундовой керамики в большинстве случаев является твердофазным. Температура спекания зависит от дисперсности и активности исходных порошков, условий спекания, вида и количества добавок. Дисперсность порошков корунда оказывает решающее влияние не только на температуру спекания, но и вообще на возможность спекания корунда. Максимальный размер частиц порошка Al_2O_3 не должен превышать 3–5 мкм. Для порошков Al_2O_3 с дисперсностью 1–2 мкм без введения добавок температура спекания находится в пределах 1700–1750°C. При этом достигается плотность 3,7–3,85 г/см³, или относительная плотность 0,94–0,96. Для подобного уплотнения при дисперсности 2 мкм требуется уже температура 1750–1800°C, а при дисперсности около 5 мкм даже при 1850°C плотность составляет всего 0,82–0,84 от теоретической. Ультра- и нанодисперсные порошки Al_2O_3 вследствие высокой поверхностной энергии и дефектности кристаллического строения являются весьма активными. Корундовые прессовки из таких порошков могут спекаться до высокой плотности (0,95) при температуре 1600°C без существенного увеличения размера зерна.

Во многих случаях в корундовую шихту вводятся различные добавки в виде оксидов или солей. Это делается с целью снижения температуры спекания и изменения характера кристаллизации при спекании.

Добавка TiO_2 снижает температуру спекания корунда до 1500–1550°C. При этом образуется твердый раствор TiO_2 в Al_2O_3 , что вызывает искажение кристаллической решетки корунда и, как следствие, более активное спекание и рекристаллизацию. Добавка TiO_2 вызывает интенсивный рост зерна корундовой керамики до 200–350 мкм.

Ряд добавок задерживает рост кристаллов корунда. Наиболее сильно этот эффект проявляется при введении MgO . При введении в шихту 0,5–1% MgO размер кристаллов спеченной керамики не превышает 2–10 мкм. Это объясняется образованием на поверхности корунда микронных прослоек магнезиальной шпинели, задерживающих рост кристаллов. Мелкозернистая структура корунда с добавкой MgO улучшает механические свойства корунда. Снижение температуры спекания корунда при введении MgO не наблюдается.

Кроме добавок оксидов, часто применяют добавки, действие которых основано на образовании стекловидного вещества. Такие добавки снижают температуру обжига и одновременно вызывают сокращение роста кристаллов, уменьшение пористости. Стеклообразующие добавки в большинстве случаев представляют собой щелочно-земельное алюмосиликатное стекло самого различного состава.

Следует отметить, что прочностные характеристики корундовой керамики в решающей мере определяются свойствами исходного порошка (чистота, дисперсность, активность) и технологией получения материала и варьируются в широких пределах. Так, предел прочности при изгибе корундовой керамики, полученной из технического глинозема путем прессования и спекания, не превышает 450 МПа. В то же время прочность горячепрессованной керамики из ультрадисперсных порошков Al_2O_3 достигает 650 МПа. Трещиностойкость корундовой керамики в меньшей степени зависит от технологии изготовления и не превышает $3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$.

В табл.1 представлены основные физико-механические характеристики спеченной корундовой керамики.

Корунд отличается исключительно высокой химической стойкостью в отношении кислот и щелочей. При нормальной температуре на него практически не действует плавиковая кислота. Корунд устойчив к действию большинства расплавов щелочных металлов.

Таблица 1

Свойства корундовой керамики

Плотность, г/см ³	3,96
Температура плавления, °С	2050
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·град	30,14 (100°С) 12,4 (400°С) 6,4 (1000°С)
Удельное электросопротивление, Ом·м	3·10 ¹² (100°С) 9·10 ⁻² (1300°С)
ЛКТР, α·10 ⁶ град ⁻¹	8 (20-1400°С)
Модуль упругости, ГПа	374 (20°С) 315 (1000°С) 147 (1500°С)
Предел прочности при изгибе, МПа	до 650 (20°С) 50 (1500°С)
Микротвердость, ГПа	до 26 (20°С)

Корундовая керамика широко применяется в самых различных областях. Традиционные сферы ее применения: огнеупорная, химическая промышленность, электро- и радиотехника. С появлением новых технологий получения исходных порошков, формования и спекания изделий область применения корундовой керамики существенно расширилась. В настоящее время высокопрочные керамики на основе Al₂O₃ используются для изготовления изделий конструкционного назначения, применяемых в машиностроении, авиационной и космической технике.

Корунд является основным материалом в технологии минералокерамики. Минералокерамические инструментальные материалы обладают высокой твердостью, тепло- и износостойкостью. Они используются для чистовой обработки чугунов и некоторых сталей. Основой минералокерамики является Al₂O₃ или его смесь с карбидами, нитридами и др. Основные характеристики и области применения различных марок минералокерамики приведены в табл.2. Кроме традиционных марок оксидной керамики и керметов широко применяется оксидно-нитридная керамика, например, керамика марки "кортинит" (смесь корунда с нитридом титана).

Таблица 2

Физико-механические свойства инструментальной керамики на основе Al₂O₃

Марка керамики	Предел прочности при изгибе, МПа	Теплостойкость, °С
ЦМ-332(микролит)	475	1400

В-3	650	1100
ВОК-60	675	1100
ОНТ-20(кортинит)	700	1200

4.2.2. Керамика на основе диоксида циркония

Особенностью диоксида циркония является его полиморфизм. Чистый ZrO_2 при комнатной температуре находится в моноклинной фазе и при нагреве испытывает фазовые превращения (рис.4).

Переход $t-ZrO_2 \leftrightarrow c-ZrO_2$ имеет диффузионную природу и играет очень важную роль при производстве так называемого частично стабилизированного диоксида циркония. Превращение $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$ протекает по мартенситному механизму и сопровождается объемными изменениями 5–9%. Такое значительное расширение материала при охлаждении, сопровождающееся растрескиванием, не позволяет получать компактные изделия из чистого ZrO_2 . По этой причине практическое значение имеют только твердые растворы различных оксидов на основе ZrO_2 либо механические смеси с жесткой матрицей, способной стабилизировать высокотемпературные фазы ZrO_2 при низкой температуре.

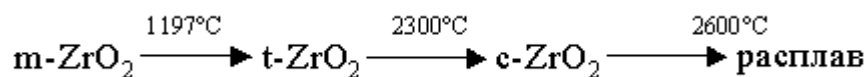


Рис.4. Схема фазовых переходов в чистом диоксиде циркония: m-, t-, c- ZrO_2 – моноклинная, тетрагональная, кубическая модификации ZrO_2 , соответственно

Установлено, что ZrO_2 способен образовывать твердые растворы типа замещения со многими двух-, трех- и четырехвалентными оксидами. Общим и весьма важным для керамической технологии свойством этих растворов является отсутствие обратимых полиморфных превращений типа $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$ - перехода в чистом ZrO_2 . Хотя образующиеся твердые растворы не являются термодинамически равновесными при низких температурах, практически они могут существовать при этих температурах, не подвергаясь распаду. К настоящему времени механизмы стабилизации ZrO_2 путем образования твердых растворов изучены достаточно полно.

По Паулингу, предел устойчивости структуры типа флюорита CaF_2 , которая соответствует c- ZrO_2 , определяется соотношением ра-

диусов катиона и аниона $r_k/r_a=0,732$. В решетке $c\text{-ZrO}_2$ соотношение $r_k/r_a=0,66$, т.е. ионы кислорода находятся в стесненном состоянии. Поэтому $c\text{-ZrO}_2$ существует только при очень высоких температурах, когда значительны тепловые колебания кристаллической решетки. При снижении температуры происходит диффузионный переход $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$. Тетрагональный ZrO_2 также имеет структуру типа флюорита. При дальнейшем снижении температуры, когда диффузия практически прекращается, а стесненность ионов кислорода увеличивается, происходит мартенситное превращение $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$.

Расширение кислородной позиции, способствующее созданию устойчивой флюоритовой структуры в широком интервале температур, может быть достигнуто либо замещением части ионов Zr^{4+} на ионы большего радиуса (Ce^{4+} , Th^{4+}), либо созданием вакансий в анионной подрешетке путем замещения Zr^{4+} ионами меньшей валентности (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+}). Малые размеры ионного радиуса, например $0,78\text{\AA}$ для Mg^{2+} , менее благоприятны для устойчивости таких твердых растворов. При стабилизации ZrO_2 оксидами магния и кальция ион Mg^{2+} (Ca^{2+}) занимает место Zr^{4+} в катионной подрешетке, неся в нее отрицательный заряд 2-. Одновременно в анионной подрешетке образуется кислородная вакансия, имеющая положительный заряд 2+. Примесный ион и вакансия притягиваются друг к другу, образуя достаточно устойчивый комплекс ($\text{Mg}_{\text{Zr}}''\text{V}_\text{O}''$). Если оксидом-стабилизатором является Y_2O_3 , то для создания одной кислородной вакансии необходимо ввести два иона Y^{3+} в катионную подрешетку. В этом случае образуется сложный комплекс ($\text{Y}'_{\text{Zr}}\text{V}_\text{O}''\text{Y}'_{\text{Zr}}$), в котором два иона иттрия связаны с одной кислородной вакансией. Подобные комплексы при механическом нагружении материала могут вести к неупругой релаксации посредством диффузии в энергетически выгодные позиции и к дополнительной устойчивости флюоритовой структуры. Следует отметить, что не все вакансии в анионной подрешетке связаны с примесными ионами в подобные комплексы и также сами комплексы при повышенных температурах становятся неустойчивыми. Поэтому циркониевые керамики отличаются от других тугоплавких окислов хорошей ионной проводимостью, которая реализуется путем перескакивания ионов кислорода в несвязанные вакансии. При повышении температуры число несвязанных вакансий резко увеличивается и проводимость повышается. Этот факт нашел широкое практическое применение, в частности при изготовлении электронагревателей и твердых электролитов на основе ZrO_2 .

Таким образом, оптимальные условия стабилизации ZrO_2 соответствуют сочетанию трехвалентности вводимого катиона и достаточной

близости его радиуса с радиусом $Zr^{4+}(0,87\text{\AA})$. Это положение оправдывается на примере стабилизации ZrO_2 оксидом иттрия (Y^{3+} , $1,06\text{\AA}$) и оксидами РЗМ. Помимо достижения устойчивости флюоритовой структуры, добавки Y_2O_3 и CeO_2 устойчивы к испарению и позволяют значительно расширить область гомогенности тетрагонального твердого раствора ZrO_2 , что делает возможным получение спеченной керамики, имеющей в своем составе более 90% t- ZrO_2 , которая является наиболее перспективной из всех циркониевых керамик. На рис.5 приведена равновесная диаграмма состояния системы ZrO_2 - Y_2O_3 . Следует отметить, что практически соотношение фаз, соответствующее приведенной диаграмме, не реализуется вследствие очень низкой диффузии ионов Zr^{4+} , Y^{3+} , O^{2-} . Высокотемпературные фазы при определенных добавках Y_2O_3 и режимах охлаждения могут существовать при низких температурах без распада. Линия T_0 представляет собой геометрическое место температур, при которых свободные энергии m- ZrO_2 и t- ZrO_2 одинаковы. Приведенные интервалы температур весьма условны и очень сильно зависят от скорости охлаждения твердого раствора и размера зерна.

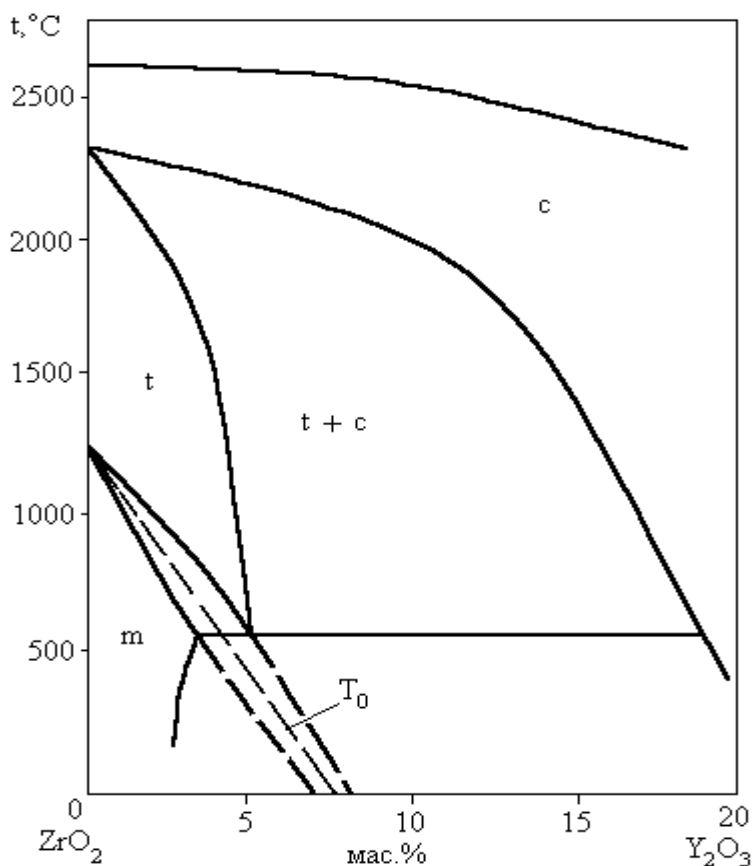


Рис.5. Диаграмма состояния системы ZrO_2 - Y_2O_3 : T_0 — температура перехода $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$

Помимо образования твердых растворов на основе ZrO_2 в производстве высокопрочных керамик используется другой способ стабилизации высокотемпературной модификации $t-ZrO_2$. После спекания механической смеси $Al_2O_3-ZrO_2$ (рис.6.) с объемным содержанием ZrO_2 менее 20% образуется жесткая корундовая матрица, удерживающая дисперсные включения $t-ZrO_2$. Это обусловлено высоким модулем упругости корунда меньшим по сравнению с ZrO_2 тепловым расширением, вследствие чего частицы $t-ZrO_2$ находятся в поле сжимающих напряжений и остаются стабильными после охлаждения спеченного материала. Стабильность частиц $t-ZrO_2$ зависит также от их размера: нелегированные зерна $t-ZrO_2$ в корундовой матрице превращаются в $m-ZrO_2$ при $20^\circ C$, если их размер превышает $0,6 \mu m$. Более крупные зерна превращаются при повышенных температурах по сравнению с мелкими.

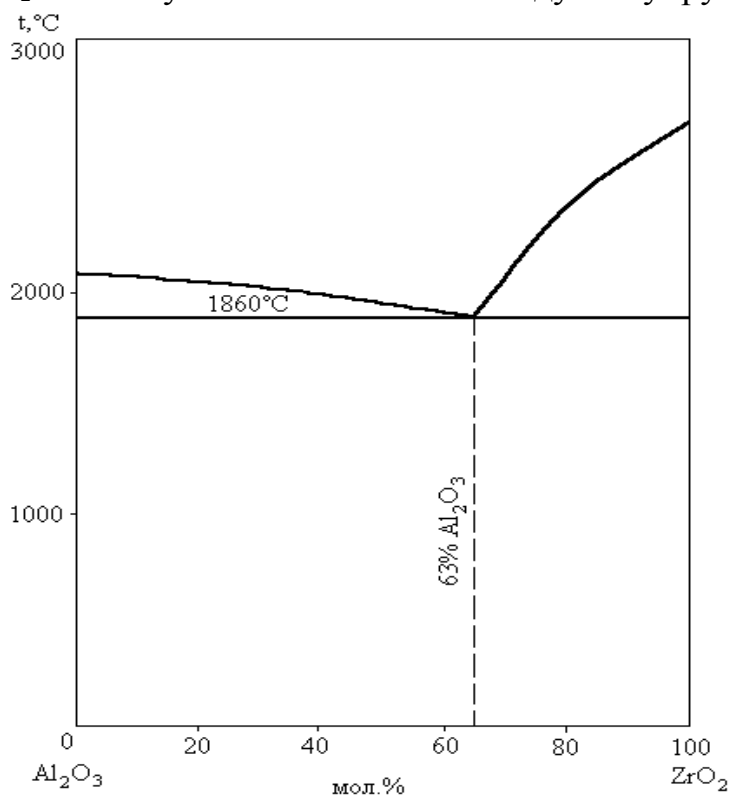


Рис.6. Диаграмма состояния системы $Al_2O_3-ZrO_2$

Кроме корундовой матрицы возможно использование других материалов, например нитрида кремния, муллита, MgO , но максимальный прочностной эффект показывает система 85% Al_2O_3 -15% ZrO_2 . Очень важным здесь является практически полное отсутствие взаимной растворимости компонентов, что исключает появление в материале промежуточных нежелательных фаз.

Возможность получения высокопрочной циркониевой керамики связана с открытием так называемого эффекта трансформационного упрочнения за счет контролируемого фазового перехода $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$. Сущность этого эффекта вытекает из явления полиморфизма ZrO_2 , возможности стабилизации высокотемпературных t - и c -фаз и мартенситного характера $t \rightarrow m$ - перехода. Практически эффект трансформа-

ционного упрочнения реализуется в том случае, когда спеченный материал имеет в своем составе частицы $t\text{-ZrO}_2$, способные превращаться в $m\text{-ZrO}_2$. Возникающие при нагружении трещины распространяются в материале до тех пор, пока в их фронте не оказываются частицы $t\text{-ZrO}_2$. Такая частица, находящаяся в сжатом (в корундовой матрице) или в когерентно связанном с матрицей (при преобладании в составе материала $c\text{-ZrO}_2$) состоянии устойчива к $t \rightarrow m$ - переходу даже при низких температурах. Попадая в поле напряжений в вершине распространяющейся трещины, частица получает энергию, достаточную для превращения. Таким образом, энергия распространяющейся трещины переходит в энергию $t \rightarrow m$ - перехода и катастрофический рост трещины прекращается.

С открытием упрочняющего воздействия фазового $t \rightarrow m$ - перехода циркониевые керамики являются предметом многочисленных исследований. Циркониевые керамики из-за своей способности образовывать путем добавок различных оксидов и применяемых режимов выдержки при спекании и отжига часто обозначаются как «керамические стали». Ниже представлены основные классы циркониевых керамик, их прочностные характеристики и сферы практического применения.

1. Стабилизированный диоксид циркония CSZ (Cubic Stabilized Zirconia, рис.7,а): кубический твердый раствор на основе ZrO_2 . Для реализации этого материала количество добавки MgO , CaO должно быть более 15–20 мол.%, Y_2O_3 – более 10 мол.%. CSZ имеет низкие прочностные характеристики: $\sigma_{\text{изг}}$ не более 250 МПа и K_{Ic} до $3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ и находит применение как огнеупорный материал, а также в технологии твердых электролитов.

2. Керамика, упрочненная диоксидом циркония ZTC (Zirconia Toughened Ceramic): дисперсные частицы $t\text{-ZrO}_2$ распределены в керамической матрице и стабилизируются сжимающими напряжениями. Наибольшее техническое значение имеют композиции $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (ZTA: Zirconia Toughened Alumina, рис.7,б), которые используются, прежде всего, как инструментальные материалы. Оптимальные механические характеристики достигаются при содержании ZrO_2 около 15 об. %: $\sigma_{\text{изг}}$ до 1000 МПа и K_{Ic} до $7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$.

3. Частично стабилизированный диоксид циркония PSZ (Partially Stabilized Zirconia, рис.7,в). Образуется при добавлении в ZrO_2 оксидов Mg , Ca , Y и др. При спекании в области гомогенности кубической фазы образуются крупные зерна $c\text{-ZrO}_2$ (60 мкм). После отжига в двухфазной области появляются тетрагональные частицы, когерентно свя-

занные с кубической фазой. В системах $\text{ZrO}_2\text{-MgO}(\text{CaO})$ размер t-частиц должен быть менее 0,25мкм. В случае огрубления частиц когерентность нарушается и их упрочняющая способность резко падает. Объемное содержание t-фазы составляет около 40%. PSZ вследствие высокой вязкости (K_{1c} до $10\text{МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$) и прочности ($\sigma_{\text{изг}}$ до 1500МПа) находит очень широкое применение в машиностроении.

4. Тетрагональный диоксид циркония TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals, рис.7,г). Данный материал реализуется в системах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(\text{CeO})$ и состоит только из стабилизированных тетрагональных зерен. Спекание происходит в области гомогенности t-фазы, затем следует закалка. Диссипация энергии при упрочняющем фазовом превращении в TZP особенно высока и приводит, при оптимальной структуре, к экстремально высоким механическим характеристикам: $\sigma_{\text{изг}}$ до 2400МПа при K_{1c} около $15\text{МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$. При этом TZP обладает высокой ионной проводимостью. В развитых государствах TZP уже прошел испытания в различных областях машиностроения и применяется в производстве изделий конструкционного и инструментального назначения.

Конструкционную керамику на основе ZrO_2 , так же как и корундовую получают путем формования и спекания ультрадисперсных порошков (УДП). Сущность методов получения подобных порошков описана выше, здесь лишь следует отметить некоторые особенности применения этих методов для производства УДП ZrO_2 .

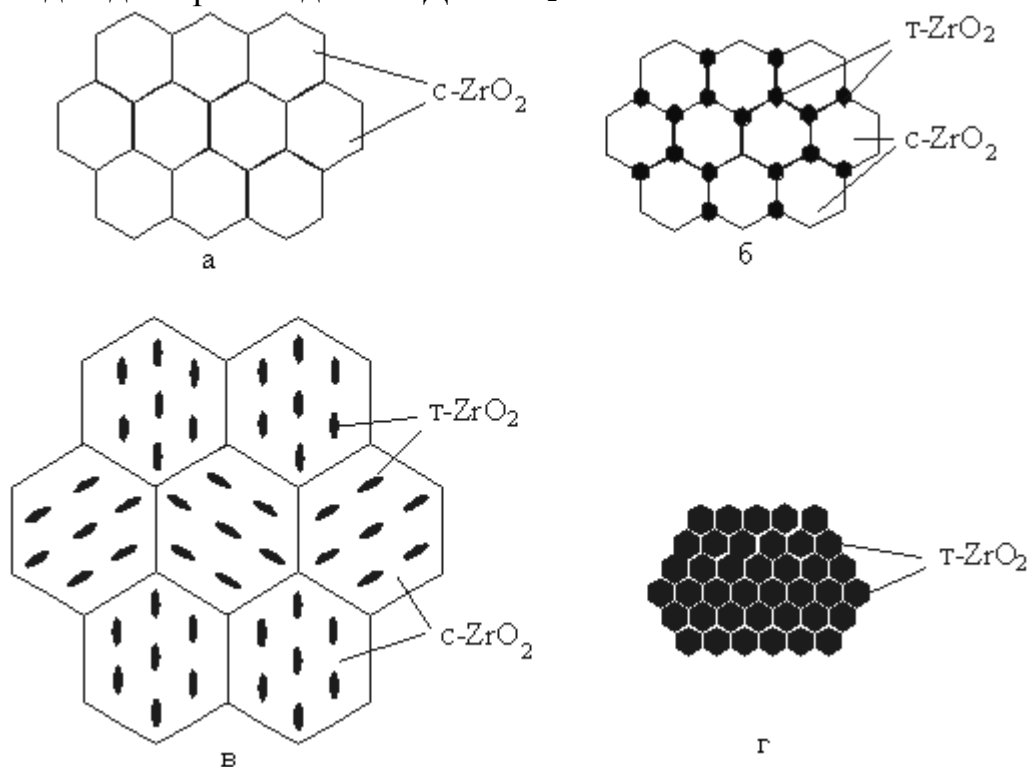


Рис.7. Основные типы структур циркониевых керамик:

а – CSZ, б – ZTA, в – PSZ, г – TZP

При использовании метода совместного осаждения гидроксидов (СОГ) наблюдается неомогенность систем ZrO_2 - Y_2O_3 (MgO , CaO и др.). Это объясняется тем, что совместно осаждаемые соответствующие гидроксиды должны выпадать в осадок при различных показателях pH. Приливание раствора аммиака к смешанному раствору сульфатов (хлоридов и т.п.) приводит не к одновременному, а частично к последовательному осаждению гидроксидов. После их обезвоживания эта неомогенность переходит и твердые растворы на основе ZrO_2 . В этом отношении получение порошков методом плазмохимического синтеза является более предпочтительным. В то же время порошки, получаемые методом ПХС, как отмечалось, имеют сферическую форму, и, как следствие, низкие технологические характеристики. Поэтому перед формованием изделий из данных порошков требуется предварительный помол с целью раздробления микросфер. Формование порошков ZrO_2 в заготовки проводят методом одноосного статического сухого прессования и прессованием в гидростатах при давлении 400-600 МПа. Температура спекания стабилизированного ZrO_2 лежит в интервале 1500-2000°C в зависимости от вида и количества оксида стабилизатора. Как отмечалось выше, в технологии некоторых видов циркониевой керамики применяется дополнительная термическая обработка. Так, в технологии керамики из частично стабилизированного диоксида циркония после спекания при температуре 1800–2000°C следует отжиг при 1400–1500°C с целью выделения упрочняющих дисперсных включений t-фазы. При изготовлении изделий из тетрагонального ZrO_2 применяется закалка с температуры спекания 1600°C. Максимально высокие прочностные характеристики имеют изделия из ZrO_2 , получаемые методами ГП и ГИП.

Традиционно керамика на основе ZrO_2 применялась в металлургической промышленности для изготовления тиглей для плавки металлов. Сегодня циркониевая керамика является одним из наиболее перспективных керамических материалов конструкционного и инструментального назначения и используется в технологии получения деталей газотурбинных и дизельных двигателей, узлов трения, уплотнительных колец насосов, элементов запорной арматуры, форсунок распылительных камер, фильер для протяжки проволоки, режущего инструмента. Также керамика на основе ZrO_2 находит применение в медицине для изготовления имплантантов в костные ткани.

4.2.3. Керамика на основе MgO, CaO, BeO, ThO₂, UO₂

Керамика на основе MgO. Оксид магния существует только в одной модификации, называемой периклазом. с кристаллической решеткой типа каменной соли. MgO является основным оксидом, при взаимодействии с водой и с водяными парами образует гидроксид Mg(OH)₂. MgO устойчив к воздействию щелочей и разрушается под действием кислот.

MgO получают путем переработки магнийсодержащих минералов, главным образом магнезита. Одним из источников получения чистого оксида магния является морская вода. Чистый MgO может быть непосредственно получен термическим разложением гидрокарбоната магния и гидроксида магния при температурах 600–800°C, а также окислением металлического магния в парообразном состоянии в токе кислорода при температуре до 1200°C. Наиболее активные и мелкодисперсные (не более 0,5мкм) порошки оксида магния получают при разложении Mg(OH)₂.

Растворимость MgO в воде и в самых слабых кислотах исключает применение некоторых методов керамической технологии. Так, гидратация MgO ограничивает возможность тонкого помола порошков в воде. Растворимость MgO в кислотах исключает литье водных суспензий из кислых сред.

При изготовлении изделий из MgO преимущественное распространение имеет метод прессования. Используют также методы литья под давлением горячих шликеров, гидростатического прессования, литья из щелочных водных суспензий. Перед формованием оксид магния предварительно отжигают при температуре 1000–1300°C и тонко измельчают в вибромельницах сухим способом.

Температура спекания изделий из MgO составляет 1700–1750°C. Для достижения более высокой плотности при спекании часто используют добавки оксидов, которые образуют с MgO твердые растворы. Среди этих добавок наиболее эффективное действие оказывает TiO₂ и ZrO₂. Например, при введении в чистый MgO 0,2% диоксида циркония теоретическая плотность достигается уже при 1320°C и выдержке 1,5ч.

Спеченная керамика на основе MgO имеет высокую температуру плавления – 2800°C, которая казалось бы позволяла применять этот широко распространенный в природе материал при самых высоких температурах. Гидратация и повышенная летучесть MgO ограничивают температуру его применения. Практически температура применения MgO в атмосферных условиях находится в пределах 2000–

2200°C, а в восстановительной среде и вакууме – около 1700°C. Оксид магния обладает низкой термостойкостью из-за высокого коэффициента расширения и сравнительно небольшой теплопроводности. При равных условиях резкого охлаждения одинаковые по форме и размерам изделия из MgO выдерживают в 5–10 раз меньше теплосмен, чем изделия из Al_2O_3 , и в 50–100 раз меньше, чем из BeO. При 2000°C испаряется до 40% веса MgO. Оксид магния является хорошим изолятором. Кристаллы обладают ионной проводимостью. Спеченная керамика на основе MgO имеет низкие прочностные характеристики: $\sigma_{изг}$ не более 100 МПа при 20°C, K_{Ic} не выше 5 МПа·м^{0,5}.

Керамика из MgO применяется в производстве огнеупорных изделий, эксплуатируемых в щелочных средах и расплавах. В тиглях из MgO плавят железо, цинк, алюминий, олово, медь, а также тяжелые редкоземельные металлы. Изделия из MgO применяют для футеровки высокотемпературных печей и аппаратов, работающих при температуре до 2000°C на воздухе или в парах щелочных металлов.

Керамика на основе CaO. Оксид кальция является одним из самых распространенных в природе высокоогнеупорных окислов. Это единственное соединение кальция с кислородом. Оксид кальция имеет кристаллическую решетку кубической системы типа каменной соли, плотность 3,35 г/см³, твердость по Моосу 4,5. Его температура плавления составляет 2570°C. CaO обладает резко выраженными основными свойствами, высокой термодинамической устойчивостью, хорошей устойчивостью против многих расплавленных металлов. Керамика на основе CaO используется в технике ограничено вследствие повышенной гидратации CaO и испарения материала при высоких температурах (1800°C и выше).

При изготовлении изделий из CaO порошок сначала прессуют в брикеты, которые обжигают и размалывают. Это делается для снижения усадки во время окончательного спекания изделий. После помола обожженного брикета из зернистого порошка с неводной органической связкой прессуют тигли при давлении 50–70 МПа. Температура спекания CaO составляет 1165–1700°C. Спеченную керамику из CaO покрывают защитными водонепроницаемыми пленками для предохранения от гидратации.

Так как CaO очень стоек к воздействию расплавов металлов, из него изготавливают тигли, применяемые для плавления цветных металлов, в частности для плавления платины и других металлов этой группы, а также для получения чистого урана.

Керамика на основе BeO. Оксид бериллия – единственное кислородное соединение бериллия. По своей химической природе BeO является

слабоосновным оксидом, стойким к воздействию щелочей и щелочных расплавов. По отношению к кислым средам и расплавам BeO неустойчив. Оксид бериллия кристаллизуется в гексагональной системе и имеет структуру типа вюрцита. Температура плавления чистого оксида бериллия 2570°C .

Оксид бериллия получают преимущественно из минерала берилла, химический состав которого соответствует формуле $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Оксид бериллия получают щелочным или кислотным способом. По способу щелочной переработки берилл с известью подвергают спеканию, в процессе которого образуются силикаты, алюминаты кальция и BeO . Продукт спекания разлагают серной кислотой. Раствор сульфата бериллия обрабатывают аммиаком, при этом выпадает $\text{Be}(\text{OH})_2$, который затем прокаливают до BeO . При кислотном способе получения тонкоизмельченный берилл смешивают с NaF (1:2) с последующим прокаливанием при температуре $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Образовавшийся при этом растворимый BeF_2 выщелачивают горячей водой и в кислый раствор добавляют едкий натр до нейтрализации. Образовавшийся при этом NaF возвращают обратно в процесс, а $\text{Be}(\text{OH})_2$ прокаливают до BeO .

Изделия из BeO могут быть получены литьем из шликера, экструзией, прессованием и др. BeO предварительно обжигают при температуре $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$, а затем измельчают в шаровой мельнице. Шликер для водной отливки изделий должен иметь $\text{pH}=4,5\text{--}5,0$, т.е. кислую среду. После сушки изделия спекают при температуре 1800°C . При формовании изделий из высокодисперсного порошка BeO путем прессования его гранулируют с добавлением связующего, например водорастворимой синтетической смолы из этиленгликоля. Изделия прессуют при давлении до $150\text{--}200\text{МПа}$. Высокоплотные изделия из BeO могут быть изготовлены также литьем из термопластичных шликеров или прессованием BeO , предварительно обожженного при $1700\text{--}1800^\circ\text{C}$ с последующим измельчением до размера частиц не более 25мкм . При использовании такого порошка BeO требуемая температура спекания повышается до 2000°C , одновременно линейная усадка изделий значительно снижается и составляет $8\text{--}9\%$. Для получения высокоплотных изделий из BeO с мелкозернистым строением применяют горячее прессование в графитовых формах при температуре от 1400 до 1800°C и давлении до 15МПа .

Предел прочности при изгибе спеченной керамики из BeO не превышает 300МПа при комнатной температуре. Теплопроводность BeO при низких температурах превосходит теплопроводность других керамических материалов в $7\text{--}10$ раз. При нормальной температуре теплопроводность BeO превышает также теплопроводность ряда металлов (стали, никеля,

молибдена, свинца и др.). Большая теплопроводность окиси бериллия является одним из отличительных свойств этого материала.

По своим химическим свойствам керамика из BeO является слабо-основным огнеупором и занимает промежуточное место между Al_2O_3 и MgO. Она довольно чувствительна к воздействию различных шлаков и расплавов, особенно кислых растворов и стекол. Zr, Mg и Ca, имеющих большое сродство к кислороду, восстанавливают BeO до металла. С фтором и фторидами BeO очень легко реагирует. При температурах выше $1800^\circ C$ BeO восстанавливается углеродом с образованием карбида бериллия BeC. Оксид бериллия является чрезвычайно токсичным веществом, что значительно ограничивает возможность применения этого материала и усложняет технологию производства изделий.

Основная область применения керамики из BeO – это ядерная энергетика. Это обусловлено тем, что BeO обладает высоким коэффициентом замедления тепловых нейтронов. Из BeO изготавливают конструкционные элементы в ядерных реакторах. Тигли из BeO применяются для плавки бериллия, платины, тория, титана, урана и др. Высокая термостойкость позволяет изготавливать из BeO детали реактивных двигателей. Хорошие диэлектрические свойства BeO и вакуумная плотность определили его применение в электро- и радиотехнике.

Керамика на основе ThO_2 . ThO_2 – единственное кислородное соединение тория, не имеющее модификационных форм. Он кристаллизуется в кубической системе типа флюорита. Диоксид тория ThO_2 имеет наиболее высокую среди оксидов температуру плавления – $3050^\circ C$.

Диоксид тория получают из монацитовых песков, в состав которых входит до 15–18% ThO_2 . Исходный ThO_2 обычно предварительно обжигают при температуре $1150^\circ C$, затем измельчают в стальных мельницах с последующей отмывкой соляной кислотой. Изделия формируют прессованием и литьем водных или парафиновых шликеров. ThO_2 спекают при температурах 1800 – $2000^\circ C$, при этом изделия приобретают плотность $9,5$ – $9,6$ г/см³.

Диоксид тория является одним из наиболее тяжелых высокоогнеупорных оксидов, его теоретическая плотность составляет $9,69$ г/см³. Термическая стойкость изделий из ThO_2 в связи с малой теплопроводностью, сравнительно большим коэффициентом термического расширения и малой прочностью на растяжение, является невысокой. ThO_2 не взаимодействует с щелочами и щелочными расплавами, нерастворим в кислотах.

Высокая огнеупорность керамики из ThO_2 позволяет использовать изделия из нее при температурах нагрева до $2700^\circ C$. В тиглях из ThO_2 плавят осмий, платину, родий, иридий и другие тугоплавкие металлы.

ThO₂ используют также в ядерной энергетике. Так как ThO₂ радиоактивен и токсичен, то необходимо при работе с ним соблюдать соответствующие правила техники безопасности.

Керамика на основе UO₂. Диоксид урана имеет температуру плавления 2872°C. Другие оксиды урана разлагаются при сравнительно низких температурах. Плотность UO₂ составляет 10,97 г/см³. UO₂ обладает графцентрированной кубической решеткой типа флюорита. UO₂ имеет основные свойства. Он нерастворим в соляной кислоте, хорошо растворяется в азотной кислоте, царской водке и смеси азотной и плавиковой кислот. С KOH не реагирует, но реагирует с перекисью натрия, с Al₂O₃, MgO, BeO, не взаимодействует до температуры 1800°C. Диоксид урана устойчив вплоть до температуры плавления только в чистом водороде или вакууме. Поэтому использовать керамику из UO₂ можно только в восстановительной или нейтральной среде. По этой же причине изделия из UO₂ спекают в среде инертного газа или в вакууме.

Диоксид урана получают химической переработкой урановых руд, в первую очередь, минерала уранинита, содержание UO₂ в котором достигает 50–60%.

Изделия из UO₂ получают прессованием с органическими пластификаторами, шликерным литьем и протяжкой. Для прессования изделий необходимо давление около 70 МПа. Стержни из UO₂ изготавливают гидростатическим прессованием или протяжкой. Спекают изделия из UO₂ в вакууме или в среде нейтрального газа при температуре 1750°C.

Прочностные характеристики спеченной керамики на основе UO₂ находятся на уровне показателей прочности Al₂O₃. Термическая стойкость изделий из UO₂ невелика, что связано с довольно большим коэффициентом термического расширения.

Диоксид урана получил широкое применение как реакторное топливо в виде тепловыделяющих элементов в реакторах различных типов. UO₂ может быть использован либо в диспергированном виде в керамических или металлических матричных системах, либо в виде изделий – дисков, брусков, стержней, таблеток и др.

4.2.4. Керамика на основе TiO₂, титанатов, цирконатов и других соединений с подобными свойствами

Керамика на основе TiO₂. Диоксид титана обладает повышенным значением диэлектрической проницаемости и является основным материалом для изготовления так называемой конденсаторной керамики. TiO₂ существует в трех модификационных формах: анатаз, брукит и рутил.

Устойчивой является высокотемпературная форма – рутил, который имеет тетрагональную кристаллическую решетку.

Промышленность изготавливает два вида конденсаторов:

1. Низковольтные высокочастотные для радиотехники.
2. Высоковольтные для электротехники сильных токов.

Низковольтные высокочастотные конденсаторы выпускают в виде дисков и трубок. Высоковольтные конденсаторы выпускают трех видов: трубчатые, горшковые и бочоночные. По размеру и весу они значительно массивнее, чем высокочастотные, вес которых равен нескольким граммам.

Компоненты шихты конденсаторной керамики являются непластичными материалами, поэтому во многих случаях в шихту вводят пластичную огнеупорную глину. В некоторые массы глину не вводят и изделия получают методами непластичной технологии с введением органических пластификаторов. Дисковые и бочоночные конденсаторы формуют методом прессования, трубчатые – методом протяжки, а горшковые – методом литья из водных суспензий.

Изделия из TiO_2 следует спекать в слабоокислительной среде во избежание восстановления титана до низшей валентности. Соединения трехвалентного титана сильно ухудшают электрофизические свойства изделий, при этом резко увеличиваются диэлектрические потери, уменьшается удельное сопротивление и снижается электрическая прочность изделий. Обычно керамику из TiO_2 спекают в электрических туннельных печах с карбидокремниевыми нагревателями. Температура спекания конденсаторной керамики находится в пределах 1250–1350°C. Конденсаторы металлизируют серебром, припаивают к ним выводы, после чего покрывают лаком соответствующего цвета.

Керамика на основе титанатов, цирконатов и других соединений с подобными свойствами. К настоящему времени синтезировано и детально изучено большое количество керамических материалов, являющихся сегнето- и пьезоэлектриками. К ним относятся титанаты, цирконаты, ниобаты, танталаты щелочно-земельных металлов и их комбинации, ниобаты, танталаты щелочных металлов, сегнетоэлектрики сложного состава.

Отличительной особенностью сегнетоэлектриков по сравнению с обычными диэлектриками является резко выраженная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от напряженности электрического поля. Значение ϵ сегнетоэлектриков велико и имеет максимум при определенной температуре. Другим важным свойством сегнетоэлектриков является наличие у них так называемого сегнетоэлектрического гистерезиса, т. е. явления отставания изменения величины поляризации от изменения напряженности поля. В некоторой определенной для каждого сегнето-

электрика области температур происходит самопроизвольная ориентация его молекул – спонтанная поляризация, в результате которой образуется электрический момент.

В зависимости от направления поля знак спонтанной поляризации может быть изменен. Существование электрического момента связано с изменением структуры сегнетоэлектрика в точках фазового перехода. При температуре фазового перехода (точка Кюри) спонтанная поляризация сегнетоэлектрика появляется или исчезает. Диэлектрическая проницаемость в точке Кюри достигает наибольшего значения.

Сегнетокерамика, в отличие от солевых сегнетоэлектриков (сегнетова соль $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), не обладает пьезоэлектрическими свойствами. Они возникают после того, как керамика будет подвергнута воздействию сильного постоянного электрического поля, в результате чего произвольно направленные диполи ориентируются в одном определенном направлении.

Пьезоэффект заключается в том, что при приложении механической нагрузки изменяется поляризация пьезоэлектрика и на его поверхности появляются избыточные заряды, которые могут быть сняты и направлены в цепь. В этом случае имеет место прямой пьезоэффект. При помещении в электрическое поле в пьезоэлектрике возникнут механические напряжения, сопровождаемые изменением размера образца – происходит обратный пьезоэффект.

Считается, что при действии сжимающих усилий возникает положительный заряд, при действии растягивающих – отрицательный. Соответственно будет вести себя пьезоэлектрик в полях с разным знаком: увеличиваться в размере в положительно заряженном, сокращаться в отрицательно заряженном поле.

Пьезоэффект количественно определяется пьезомодулем

$$d = Q/F, \quad (17)$$

где Q – заряд, возникающий на электродах образца, F – сила, приложенная к образцу.

В настоящее время для производства пьезокерамики широко применяют титанат бария BaTiO_3 . Титанат бария обладает сложным полиморфизмом: при температурах ниже -90°C он имеет ромбоэдрическую решетку, от -90 до 5°C – ромбическую, от 5 до 120°C – тетрагональную и выше 120°C – кубическую. Таким образом BaTiO_3 имеет три точки Кюри и может находиться в четырех модификационных формах, три из которых сегнетоэлектрические (кроме кубической).

На первой стадии технологии керамики из титаната бария происходит его синтез из BaO и TiO_2 в соотношении 1:1 путем обжига измельченных

и спрессованных в брикеты компонентов при температуре 1300°C в слабо-окислительной среде. Синтезированный BaTiO₃ подвергают помолу. Изделия из BaTiO₃ формуют прессованием и горячим литьем.

Температура спекания титаната бария составляет 1320–1360°C. После спекания на изделия наносят тонкослойное серебряное покрытие – электроды. Затем изделия подают на поляризацию. Поляризацию производят в трансформаторном масле при нагреве до 110–115°C и напряженности поля 6кВ/см. Степень поляризации пьезоэлемента зависит от величины приложенного напряжения, длительности воздействия электрического поля и температуры, при которой происходит поляризация. Установлено, что в первые дни после поляризации наблюдается ухудшение пьезоэлектрических свойств, в первую очередь пьезомодуля. Однако после примерно 10 суток их значение стабилизируется.

Кроме BaTiO₃ синтезирован целый ряд титанатов, у которых ион Ba²⁺ замещен ионом двухвалентного металла Ca, Pb, Cd и др. Эти титанаты используются чаще всего в виде твердых растворов, которые они образуют между собой, а также с титанатом бария. Из ряда титанатов наиболее высокой температурой Кюри (490°C) обладает титанат свинца PbTiO₃. Его твердые растворы с другими титанатами и подобными соединениями в настоящее время его широко применяют в производстве пьезокерамики.

Пьезоэлектрические свойства были обнаружены у ряда цирконатов, среди которых наибольшее практическое значение получил цирконат свинца PbZrO₃. При температуре 230°C у PbZrO₃ имеется фазовый переход из псевдомоноклинной структуры в кубическую, при котором резко выражен максимум диэлектрической проницаемости. Наиболее высокими значениями пьезоэлектрических свойств обладают твердые растворы цирконата – титаната свинца Pb(Zr,Ti)O₃, так называемые материалы системы ЦТС. Пьезокерамика на основе твердых растворов Pb(Zr,Ti)O₃ имеет значительные преимущества по сравнению с титанатом бария и твердыми растворами на его основе. ЦТС имеет более высокую температуру Кюри и, как следствие, повышенную температуру эксплуатации. Пьезосвойства материалов ЦТС более высокие и стабильные в широком температурном интервале. Благодаря этим качествам пьезо-керамика на основе твердых растворов цирконата - титаната находит очень большое применение в технике и области ее применения постоянно расширяются.

Сравнительно невысокая температура Кюри у титаната бария и других известных сегнетокерамических материалов вызвала необходимость поиска новых материалов, способных работать при высоких температурах. Такими материалами оказались ниобаты и танталаты

одно- и двухвалентных металлов как в виде отдельных соединений, так и в виде твердых растворов различных комбинаций этих соединений. Среди ниобатов наиболее высокой температурой Кюри обладает метаниобат свинца PbNb_2O_6 с точкой фазового перехода 570°C . Метаниобат свинца является основой пьезокерамических материалов в системе твердых растворов различных ниобатов. Для изготовления других видов сегнетокерамических материалов применяют танталаты калия и натрия (KTaO_3 , NaTaO_3), твердые растворы танталатов - ниобатов, станнаты, их твердые растворы и ряд других соединений.

4.2.5. Керамика на основе шпинелей

Шпинелями называются соединения, кристаллизующиеся в кубической системе и имеющие формулу $\text{Me}^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$. Число шпинелей очень велико. Свойства и области применения шпинелей весьма разнообразны. Особую группу составляют шпинели с общей формулой $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{O}_4$, называемые феррошпинелями.

Чистые шпинели в природе встречаются крайне редко, обычно они содержат различные примеси. В технике шпинели синтезируют путем спекания тонкодисперсной смеси оксидов. Они также могут быть синтезированы при электроплавке смеси соответствующих оксидов. При синтезе шпинелей, содержащих оксиды переменной валентности, важно соблюдать соответствующую газовую среду, предохраняющую эти оксиды от окисления или восстановления.

Наиболее подробно изучена и применяется так называемая благородная магнезиальная шпинель MgAl_2O_3 , которая используется как огнеупорный, конструкционный и электроизоляционный материал. Температура плавления MgAl_2O_3 составляет 2135°C , она является весьма химически стойким соединением, практически не реагирует с кислотами, слабо взаимодействует с щелочами. Температура спекания изделий из магнезиальной шпинели составляет около 1750°C . Спеченная шпинель обладает средним уровнем механических характеристик ($\sigma_{\text{сж}}$ около 2000 МПа, $\sigma_{\text{изг}}$ до 200 МПа) и высокими значениями электрофизических свойств.

Керамика на основе феррошпинели $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{O}_4$ имеет очень важное значение в технике. В качестве Me^{2+} могут быть Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и др. Подавляющее большинство феррошпинелей является ферромагнитными веществами, т. е. они обнаруживают магнитные свойства в отсутствие магнитного поля или после его воздействия на них. Неметаллические ферромагнитные материалы называются ферритами. Ферритами, кроме феррошпинелей, являются также соединения Fe_2O_3 с другими оксидами, имеющими структуру, отличную от шпинелей. Называют фер-

риты по двухвалентному иону, например MnFe_2O_3 – марганцевый феррит.

Магнетизм вещества обусловлен движением электронов по орбитах вокруг ядра атома или вращением электрона вокруг своей оси, т.е. спином. Магнитные моменты возникают в системах, в которых имеется нечетное количество электронов и которые образуют нескомпенсированный магнитный момент. Нечетное число электронов содержат некоторые атомы и ионы с частично заполненными внутренними электронными оболочками. Поэтому магнитными свойствами обладают шпинели, у которых двухвалентный ион представлен главным образом переходными металлами, например, Mn^{2+} . Магнитные свойства феррошпинелей самым тесным образом связаны со структурой шпинели и распределением ионов металлов внутри кристаллической решетки шпинели.

Магнитную керамику оценивают по ряду свойств. Важнейшими из них являются магнитная восприимчивость и магнитная проницаемость. Магнитная восприимчивость определяется по формуле

$$\chi_m = I_m / H, \quad (18)$$

где I_m – намагниченность, H – напряженность внешнего магнитного поля.

Эта величина является мерой намагниченности вещества. Магнитная проницаемость связана с магнитной восприимчивостью следующей зависимостью:

$$\mu = 1 + 4\pi \chi_m. \quad (19)$$

Магнитная проницаемость показывает, во сколько раз усиливается магнитное поле в данной среде.

Для каждого ферромагнетика существует некая предельная температура – температура Кюри, при которой вещество теряет магнитные свойства в результате теплового движения ионов.

Ферриты получают из оксидов соответствующих металлов либо из их солей в виде карбонатов, нитратов и др. Исходные оксиды измельчают до среднего размера зерен 1–3 мкм в шаровых или в вибрационных мельницах. Затем смесь после сушки и растирания прессуют в брикеты, которые обжигают при температурах 500–1000°C в зависимости от состава шпинелей. При этом происходит синтез шпинели.

Брикеты синтезированной шпинели дробят до зерен размером 1–1,5 мм, затем измельчают в шаровых мельницах до порошка требуемой дисперсности. Изделия из феррошпинели формуют прессованием с пластификатором и литьем пластифицированных масс под давлением.

Температура спекания в зависимости от состава феррита колеблется в пределах 1000–1400°C. Общая длительность обжига 10–24 ч с выдержкой при окончательной температуре 2–6 ч. Ферриты спекают обычно в электрических печах с силитовыми нагревателями в слабоокислительной или нейтральной среде. Для сохранения заданного стехиометрического состава спекаемой феррошпинели крайне важно следить за стабильностью парциального давления кислорода в среде.

4.3. Безоксидная техническая керамика

Безоксидными керамиками называются поликристаллические материалы на основе соединений неметаллов III–VI групп периодической системы элементов, исключая кислород, друг с другом и так называемыми переходными металлами, обладающими недостроенными электронными слоями.

По своей кристаллической структуре безоксидные керамики весьма разнообразны и образуют два основных класса:

1. Металлокерамика. Данный класс образуют соединения указанных выше неметаллов с переходными металлами, имеющие структуру фаз внедрения.

2. Неметаллическая керамика. Этот класс объединяет соединения В, С, N, Si, халькогенов (кроме О) друг с другом, а также с некоторыми переходными металлами. Данные соединения обладают сложной кристаллической структурой с ковалентным типом межатомной связи.

4.3.1. Металлокерамика

Металлокерамика включает соединения, имеющие структуру фаз внедрения: карбиды и нитриды Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W.

Условие образования фазы внедрения определяется правилом Хэгга:

$$r_X:r_{Me}<0,59, \quad (20)$$

где r_X – радиус атома неметалла, r_{Me} – радиус атома металла.

В этих структурах атомы металла образуют одну из типичных для металлов кристаллических решеток – кубическую (гранецентрированную или объемноцентрированную) или гексагональную. Атомы неметалла находятся в октаэдрических или тетраэдрических пустотах между металлическими атомами. Фазы внедрения обладают металлическими свойствами: высокой электропроводностью, которая уменьшается с ростом температуры, высокой теплопроводностью, имеют металлический блеск.

Фазы внедрения занимают промежуточное место между твердыми растворами внедрения и химическими соединениями. Главное отличие фаз внедрения от твердых растворов состоит в том, что последние образуются при значительно меньших концентрациях углерода и азота, например, феррит и аустенит, и имеют кристаллическую решетку металла, тогда как фазы внедрения образуют решетку, отличную от решетки металла. В этом смысле фазы внедрения можно считать разновидностью химических соединений. В то же время фазы внедрения имеют широкие области гомогенности, например в TiC может содержаться от 20 до 50% мол. углерода, что нехарактерно для химических соединений.

Карбиды переходных металлов. Из всех карбидов переходных металлов наибольшее распространение в промышленности получили WC, TiC, TaC и ZrC. Интерес к этим материалам обусловлен их очень высокой твердостью (от 20 до 35 ГПа), которую они сохраняют до температур выше 1000°C. Причины высокой твердости карбидов заключаются в следующем: во-первых, сами металлы, образующие карбиды, имеют очень высокие температуры плавления и малопластичны, т.е. силы межатомных связей данных металлов очень велики. Второй, и основной причиной высокой твердости карбидов является «заклинивание» плоскостей скольжения в кристаллической решетке атомами углерода и вызываемое этим заклиниванием снижение пластичности. Например, в ГЦК-решетке TiC и TaC атомы углерода располагаются параллельно плоскостям скольжения (111), в ГПУ-решетке WC – параллельно (001). Обладая такой высокой твердостью, карбиды являются достаточно хрупкими материалами.

Карбиды переходных металлов в природе не существуют, поэтому первой стадией в их технологии является синтез соответствующего сырья. Порошки карбидов получают либо прямым синтезом углерода и металла по формуле



либо восстановлением металла из оксида с одновременной карбидизацией. Второй способ является предпочтительным, т.к. оксиды соответствующих металлов гораздо дешевле порошков чистых металлов.

В общем виде процесс получения порошков карбидов происходит по следующей схеме: порошок оксида соответствующего металла смешивается с сажей или измельченным коксом и нагревается до температуры, при которой происходит карбидизация. Например, для карбида титана процесс происходит по реакции:



Полученные порошки измельчаются, просеиваются, смешиваются с необходимыми компонентами, прессуются в изделия, которые спекаются при соответствующих температурах.

Следует отметить, что в чистом виде рассматриваемые карбиды находят весьма ограниченное применение. Это обусловлено, в первую очередь, технологическими проблемами получения компактных изделий, например, чтобы спечь изделие из TiC, который имеет температуру плавления 3200°C, необходима температура спекания не менее 2500°C. Во-вторых, как уже отмечалось, чистые карбиды весьма хрупки.

Основное применение карбиды переходных металлов находят в инструментальном производстве, где на их основе изготавливают так называемые твердые сплавы, применяемые для обработки металлов резанием. Твердые сплавы содержат смесь зерен карбидов, реже нитридов и карбонитридов тугоплавких металлов в связующих материалах. Стандартные марки твердых сплавов выполнены на основе карбидов вольфрама, титана, тантала. В качестве связки используются кобальт, никель, молибден. Твердые сплавы производятся методами порошковой металлургии путем жидкофазного спекания. Состав и основные свойства некоторых марок твердых сплавов для режущих инструментов приведены в табл.3 и 4.

В зависимости от состава карбидной фазы и связки обозначение твердых сплавов включает буквы, характеризующие карбидообразующие элементы (В – вольфрам, Т – титан, вторая буква Т – тантал) и связку (буква К – кобальт).

Таблица 3

Физико-механические свойства одно-, двух- и трехкарбидных
твердых сплавов

Марка	λ , Вт/(м·ч·К)	ЛКТР, * 10^{-6} K^{-1}	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа
ВК4	38–80	3,4–4,7	1270–1370

ВК6	46–75	3,6–5,0	1320–1660
ВК8	54–71	4,8–5,5	1370–1810
ВК10	67–69	3,8–6,0	1470–1910
ВК15	41–66	4,7–6,0	1615–2155
ВК20	37,7	4,7–6,0	1860–2330
ВК25	13–24	3,8–6,7	1765–2255
Т30К4	13–38	6,6–7,0	882–931
Т15К6	17–34	5,6–6,0	1127–1180
Т14К8	21–63	6,0–6,2	1130–1370
Т5К10	21	5,5	1270–1370
Т5К12	-	5,9	1620–1760
ТТ8К6	-	-	1225
ТТ7К12	-	-	1372–1617

Таблица 4

Состав и физико-механические свойства безвольфрамовых
твердых сплавов

Марка	TiC	%Ni	%Mo	$\sigma_{изг}$, МПа
ТН20	79	20	1	1080
ТН25	74	19	7	1180
ТН30	70	24	6	1270
ТН50	50	37	13	1225

Массовая доля карбидообразующих элементов в однокарбидных сплавах, содержащих только карбид вольфрама, определяется разностью между 100% и массовой долей связки (цифра после буквы К), например, сплав ВК4 содержит 4% кобальта и 96% WC. В двухкарбидных WC+TiC сплавах цифра после буквы карбидообразующего элемента определяет массовую долю карбидов этого элемента, следующая цифра – массовую долю связки, последняя – массовую долю карбида вольфрама (например, сплав Т5К10 содержит 5% TiC, 10% Co и 85% WC).

В трехкарбидных сплавах цифра после букв ТТ означает массовую долю карбидов титана и тантала, цифра за буквой К – массовая доля связки, остальное – массовая доля карбида вольфрама (например, сплав ТТ8К6 содержит 6% кобальта, 8% карбидов титана и тантала и 86% карбида вольфрама).

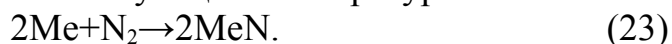
Твердые сплавы выпускаются в виде различных по форме и точности изготовления пластин: напайных (наклеиваемых), многогранных и

др. Многогранные пластины выпускаются как из стандартных марок твердых сплавов, так и из этих же сплавов с однослойными или многослойными сверхтвердыми покрытиями из TiC, TiN, оксида алюминия и других химических соединений. Пластины с покрытиями обладают повышенной стойкостью. К обозначению пластин из стандартных марок твердых сплавов с покрытием нитридов титана добавляют маркировку букв КИБ (метод нанесения покрытий конденсацией ионной бомбардировкой).

Также рассматриваемые карбиды широко используются в качестве материала для нанесения коррозионно- и износостойких покрытий деталей. Например, покрытия из TiC используют для защиты поверхностей оборудования в химической промышленности, покрытия из WC наносят на валы гребных винтов судов.

Нитриды переходных металлов. Из всех нитридов переходных металлов наибольшее распространение в технике получили TiN и ZrN. Так же, как и карбиды, нитриды имеют очень высокие температуры плавления. Твердость нитридов несколько уступает твердости карбидов, например, ZrN имеет микротвердость около 25 ГПа. Причина высокой твердости нитридов, так же, как и карбидов, обусловлена особенностями структуры фаз внедрения.

Нитриды являются синтетическими веществами. Порошки нитридов получают прямым синтезом металла с азотом путем азотирования металлических порошков при соответствующих температурах:



Нитриды получают также путем взаимодействия металлов с аммиаком и другими способами, включая осаждением из газовой фазы.

Основное применение нитриды переходных металлов находят в качестве добавок к специальным сплавам, а так же как материалы для нанесения износостойких покрытий. В инструментальном производстве очень широкое распространение получил способ ионно-плазменного напыления покрытий из TiN и (Zr,Hf)N на разнообразный режущий инструмент. ZrN применяется для нанесения покрытий на электроды свечей зажигания ДВС для повышения их эксплуатационных характеристик. Пластины из TiN и ZrN применяются в ракетной технике для защиты корпусов ракет и космических кораблей.

4.3.2. Неметаллическая безоксидная керамика

К неметаллическим безоксидным керамикам относятся материалы на основе боридов ZrB₂, CrB₂, TiB₂, карбидов B₄C, SiC и некоторых переход-

ных металлов, нитридов BN , Si_3N_4 , AlN , силицидов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов (кроме оксидов). Керамики на основе карбидов переходных металлов, обладающих структурой химических соединений, например Fe_3C , а также на основе фосфидов, арсенидов и халькогенидов в данном пособии не рассматриваются по причине ограниченного применения в современной технике.

В настоящее время наиболее перспективной для конструкционного применения считается керамика на основе SiC , Si_3N_4 и AlN - соединений с большой долей ковалентной связи, кристаллы которых характеризуются значительными напряжениями Пайерлса, вследствие присущего их кристаллической решетке сопротивления искажению связей. В таких кристаллах перемещение дислокаций затруднено, потому данные соединения сохраняют свою прочность до очень высоких температур. Наиболее целесообразным считается применение SiC , Si_3N_4 и AlN вместо металлов в двигателестроении. Это связано с тем, что изготовление проточной части газотурбинного двигателя (ГТД) из керамики и повышение его рабочей температуры до 1400°C и выше позволит увеличить КПД с 26 до 45%. При использовании керамики в дизельном двигателе его можно сделать неохлаждаемым, снизить массу и повысить экономичность.

Целесообразность применения керамики для двигателестроения объясняется не только ее высокой жаропрочностью, но и тем, что благодаря ее более высокой, по сравнению с металлами, коррозионной стойкости можно использовать низкосортное топливо. Например, согласно оценкам Института НАТО по изучению перспективных проблем, ежегодная экономия за счет применения в США керамических автомобильных ГТД составит 7млрд долларов только на импортируемой нефти, а в целом экономия может достичь 50млрд долларов. Применение керамики для изготовления деталей двигателей снижает их стоимость, что обусловлено сравнительно низкой стоимостью керамики и уменьшает расход никеля, кобальта, хрома и других остродефицитных дорогих металлов.

4.3.2.1. Керамика на основе SiC

Карбид кремния (карборунд) SiC является единственным соединением кремния и углерода. В природе этот материал встречается крайне редко. Карбид кремния существует в двух модификациях, из которых α -модификация является политипной и представляет собой сложную структуру гексагональной формы. Установлено около 20 структур, относящихся к гексагональной форме карборунда. Переход $\beta\text{-SiC} \rightarrow \alpha\text{-SiC}$ проис-

ходит примерно при 2100°C. При температуре 2400°C это превращение происходит весьма быстро. До температур 1950–2000°C образуется кубическая модификация, при более высокой температуре образуются гексагональные модификации. При температурах свыше 2600–2700°C карбид кремния возгоняется. Кристаллы карбида кремния могут быть бесцветными, зелеными и черными. Чистый карбид кремния стехиометрического состава бесцветен. При превышении содержания кремния SiC становится зеленым, углерода – черным.

Карборунд имеет очень высокую твердость: H_u до 45 ГПа, достаточно высокую изгибную прочность: $\sigma_{изг}$ до 700 МПа. Карбидокремниевая керамика сохраняет примерно постоянную прочность до высоких температур: температура перехода от хрупкого к хрупкопластическому разрушению для нее составляет 2000°C. В то же время для самосвязанного SiC наблюдается падение прочности при высоких температурах. При комнатной температуре разрушение самосвязанного SiC транскристаллитное и носит характер скола. При 1050°C характер разрушения становится межкристаллитным. Наблюдающееся при высоких температурах снижение прочности самосвязанного SiC вызвано его окислением. Прочность рекристаллизованного SiC с увеличением температуры не уменьшается и, более того, возможно ее увеличение, связанное с образованием слоя аморфного SiO₂, который залечивает дефекты на поверхности и во внутренних слоях изделий.

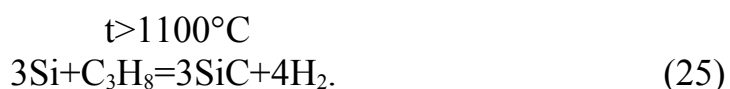
Карборунд устойчив против воздействия всех кислот, за исключением фосфорной и смеси азотной и плавиковой. К действию щелочей SiC менее устойчив. Установлено, что карбид кремния смачивается металлами группы железа и марганцем. Самосвязанный карбид кремния, который содержит свободный кремний, хорошо взаимодействует со сталью.

При изготовлении абразивных и огнеупорных изделий из SiC, а также карбидокремниевых электронагревателей, исходными материалами служат кремнезем (кварцевый песок) и кокс. Их нагревают до высокой температуры в электрических печах, осуществляя синтез методом Ачсона:



Вокруг нагревательного элемента (керна) получается зона синтезированного продукта, а за ней – зоны кристаллов низкой чистоты и непрореагировавших компонентов. Полученные в печи продукты разделяют по этим зонам, измельчают, обрабатывают и получают порошок карбида кремния общего назначения. Недостатком данных порошков карбида кремния являются высокая загрязненность примесями, большое содержание диоксида кремния, плохая спекаемость и др.

Для получения высококачественной конструкционной керамики необходимо использовать высокочистые, гомогенные, высокодисперсные порошки SiC, которые получают различными высокотехнологичными способами. При получении порошков методом синтеза исходный металлургический кремний подвергают дроблению и помолу в валковой мельнице. Измельченный порошок кремния отмывают от примесей в смеси неорганических кислот и направляют на тонкое измельчение в специальный вертикальный реактор. Синтез SiC осуществляется в реакторе подачей Si в специальные сопла, а вместо сжатого воздуха подается пропан:



В результате получается высокодисперсный, гомогенный, активированный порошок карбида кремния монофракционного состава, имеющий высокую степень чистоты.

Изделия из SiC формуют прессованием, экструзией, литьем под давлением.

В технологии карбидокремниевой керамики обычно используют горячее прессование, реакционное и активированное спекание.

Метод горячего прессования позволяет получать материалы с плотностью близкой к теоретической и с высокими механическими свойствами. Прессование проводят обычно в прессформах из графита или нитрида бора при давлениях 10–50 МПа и температурах 1700–2000°C. Высокая стабильность кристаллических решеток тугоплавких неметаллических соединений, связанная с наличием жестких направленных ковалентных связей, определяет низкую концентрацию и подвижность дефектов решетки, заторможенность в ней диффузионных процессов. Это затрудняет протекание процесса диффузионно-вязкого течения, ответственного за массоперенос и уплотнение при твердофазном спекании. Учитывая это, перед прессованием в керамику вводят активирующие спекание добавки или проводят физическое активирование (используют ультрадисперсные порошки, обрабатывают их взрывом для увеличения дефектности, удаляют с поверхности влагу и оксидные слои и т.д.).

Метод горячего прессования позволяет получать только изделия довольно простой формы и относительно небольших размеров. Получать изделия сложной формы с высокой плотностью можно методом горячего изостатического прессования. Материалы, полученные методами обычного и изостатического горячего прессования, близки по своим свойствам. Путем проведения горячего изостатического прессования при высоких давлениях газовой среды (1000 МПа), препятствующих диссоциации тугоплавких неметаллических соединений, удается

повысить температуру процесса до уровня, при котором обеспечивается их пластическая деформация.

Используя метод активированного спекания удастся спечь отформованные изделия из SiC до плотности свыше 90% без приложения давления. Так получают материалы на основе SiC с добавками бора, углерода и алюминия. Благодаря этим добавкам за счет образования диффузионного слоя на поверхности частиц, их консолидации и укрупнения при зернограничной диффузии происходит увеличение площади межчастичных контактов и усадка.

Для получения изделий из карбида кремния также широко используется метод реакционного спекания, который позволяет проводить процесс при более низких температурах и получать изделия сложной формы. Для получения так называемого "самосвязанного" карбида кремния проводят спекание прессовок из SiC и углерода в присутствии кремния. При этом происходит образование вторичного SiC и перекристаллизация SiC через кремниевый расплав. В итоге образуются беспористые материалы, содержащие 5–15% свободного кремния в карбидокремниевой матрице. Методом реакционного спекания получают также керамику из SiC, сформованную литьем под давлением. При этом шихту на основе кремния и других веществ смешивают с расплавленным легкоплавким органическим связующим (парафином) до получения шликерной массы, из которой затем отливают под давлением заготовку. Затем изделие помещают в науглероживающую среду, в которой сначала производят отгонку легкоплавкого связующего, а затем сквозное насыщение заготовки углеродом при температуре 1100°C. В результате реакционного спекания образуются частицы карбида кремния, которые постепенно заполняют исходные поры. Затем следует спекание при температуре 1300°C. Реакционное спекание является экономичным процессом благодаря применению недорогого термического оборудования, температура спекания снижается с обычно применяемой 1600–2000°C до 1100–1300°C.

Метод реакционного спекания используется в производстве нагревательных элементов из карбида кремния. Электронагревательные сопротивления из карбида кремния представляют собой так называемые термисторы, т. е. материалы, меняющие свое сопротивление под влиянием нагрева или охлаждения. Черный карбид кремния имеет высокое сопротивление при комнатной температуре и отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Зеленый карбид кремния имеет низкое начальное сопротивление и слабоотрицательный температурный коэффициент, переходящий в положительный при температурах 500–800°C. Карбидокремниевые нагревательные элементы (КНЭ) обычно представ-

ляют собой стержень или трубку, имеющую среднюю рабочую часть с относительно высоким электрическим сопротивлением («горячая» зона) и выводные («холодные») концы с более низким электросопротивлением, которые не нагреваются в процессе эксплуатации печи. Такие выводные концы необходимы для надежного контакта с питающей электросетью, а также для предохранения от разрушения стенок печи, в которые укладывают нагревательные элементы.

Промышленность выпускает два типа нагревательных элементов из карбида кремния: составные нагреватели, получившие название карборундовые, имеющие рабочий стержень и два отдельных более коротких контактных вывода в виде пропитанных металлом карборундовых стержней, и стержни с утолщенными выводными концами (манжетами) – силитовые нагреватели. Составные карборундовые нагреватели формуют из полусухой массы, состоящей из крупнозернистого порошка зеленого SiC с добавками сажи (1,5%) и жидкого стекла. Изделия формуют в картонных чехлах способом порционного трамбования на станках. После отверждения заготовки при 70–80°C картонный чехол выжигается в трубчатой электропечи при температуре 800–850°C. Силитовые нагреватели формуют экструзией на горизонтальном гидравлическом прессе. Масса состоит из смеси мелкозернистого SiC, сажи (20%) и фенолформальдегидной смолы. Формуются отдельно рабочая часть и манжеты. Состав манжетной части рассчитан на большую проводимость и в него входит около 40%Si. Отпрессованные заготовки подвергают термическому отверждению, в результате которого смола полимеризуется. На отвержденные стержни насаживают манжетные трубки. Трамбованные заготовки обжигают в засыпке из углеспесочной смеси при температуре около 2000°C. Нагреватель предварительно обмазывают токопроводящей пастой, состоящей из кокса, графита и кварцевого песка. Изделие спекают прямым электротермическим нагревом в специальных печах при пропускании через заготовку тока в 80–100А в течение 40–50 мин.

При спекании силитовых нагревателей имеющиеся в массе углерод и кремний превращаются во «вторичный» SiC по механизму реакционного спекания в условиях выделения парообразного кремния из засыпки, куда помещают обжигаемый нагреватель. В качестве засыпки используют смесь из молотого песка, нефтяного кокса и карбида кремния. Эта смесь при температуре 1800–2000°C выделяет парообразный кремний и CO, проникающие внутрь заготовки и реагирующие с твердыми Si и C. Одновременно происходит синтез вторичного карбида кремния путем взаимодействия кремния, содержащегося в шихте, с углеродом.

Следует отметить, что реакционное спекание впервые нашло свое практическое применение именно в производстве нагревателей и изделий из карбида кремния.

Для получения плотной керамики из SiC высокой чистоты используют также метод осаждения из газовой фазы, но из-за технологических трудностей и невозможности получать изделия толщиной более нескольких миллиметров он применяется для нанесения защитных покрытий. Для этого применяются методы газофазного синтеза SiC из летучих галогенидов кремния и углеводородов или метод термической диссоциации газообразных кремнийорганических соединений. Для восстановления Si из галогенидов необходимо участие в пиролизе газообразного водорода. В качестве углеродсодержащих соединений применяют толуол, бензол, гексан, метан и др. Для промышленного получения карбидокремниевых покрытий более удобен метод термической диссоциации метилхлорсиланов, имеющих стехиометрическое соотношение Si:C=1:1. Пиролиз CH_3SiCl_3 в водороде приводит к образованию осадка SiC, формирующего покрытие при температурах до 1400°C.

Очень важную роль при образовании пиролитического SiC играет водород. При диссоциации трихлорметилсилана в инертной атмосфере без участия водорода протекают реакции, приводящие к образованию кремния и углерода, а не SiC. Поэтому замена инертного газа-носителя на водород при термическом разложении метилхлорсиланов значительно повышает выход SiC и снижает или полностью прекращает сажеобразование. Процесс взаимодействия трихлорметилсилана с водородом протекает в две стадии. На первоначальной стадии процесса устанавливается нестабильное равновесие, при котором в качестве конденсированной фазы выступают кремний и углерод, а не карбид кремния. На второй стадии газообразные хлорсиланы и углеводороды, образовавшиеся на первой стадии в концентрациях, отвечающих метастабильному равновесию, реагируют друг с другом с образованием SiC. Регулируя параметры протекания процесса осаждения, можно варьировать свойствами полученных покрытий. Так, при низких температурах образуются мелкозернистые и метастабильные структуры. С повышением температуры размер кристаллов растет. При 1400°C и низких скоростях осаждения образуются монокристаллы и эпитаксиальные слои SiC. Средний размер кристаллов в слое SiC, осажденном из трихлорметилсилана при 1400°C, равен 1 мкм, а при 1800°C – 15 мкм.

При 1100–1200°C может образовываться неравновесный твердый раствор со сверхстехиометрическим содержанием атомов углерода, замещающих атомы кремния, что сказывается на уменьшении параметра

решетки SiC. С повышением температуры отжига до 1300°C или в результате последующего отжига избыточный углерод выделяется в свободном состоянии. При повышенных температурах осаждения и низких давлениях газовой среды наблюдается ориентированный рост кристаллов и формирование столбчатой структуры. Пиролитические покрытия почти полностью состоят из β -SiC. Доля гексагональных полиморфов составляет менее 5%. Скорость роста пиролитического карбида кремния не превышает 0,5мм/ч. В то же время сравнительно низкие температуры осаждения (1100–1550°C) позволяют совмещать карбидокремниевые покрытия с любыми конструкционными материалами.

Основным недостатком этих покрытий является возникновение остаточных напряжений, вызванное несоответствием температурных коэффициентов линейного расширения покрытия и подложки (кроме случая нанесения SiC на SiC) и анизотропией покрытия. Из-за сравнительно низкой температуры осаждения напряжения не релаксируются и покрытия растрескиваются. Одним из способов устранения этого недостатка является получение слоистых покрытий, т.е. покрытий с регулярным чередованием слоев равной толщины пироуглерода и SiC, осажденным из смеси хлорметилсилана с метаном.

Кроме описанных способов получения технической керамики из SiC, используются и другие. Методом испарения SiC и его последующей сублимации при 2100–2300°C без использования связок и активирующих добавок получают так называемый рекристаллизационный карбид кремния.

Материалы на основе карбида кремния начали применяться значительно раньше, чем материалы на основе Si_3N_4 , AlN, B_4C и BN. Уже в 20-е годы использовались карбидокремниевые огнеупоры на связке из диоксида кремния (90%SiC+10%SiO₂), а в 50-е годы из карбида кремния на нитридокремниевой связке (75%SiC+25%Si₃N₄) изготавливали сопла ракет. В настоящее время керамика на основе карбида кремния применяется для изготовления уплотнительных колец для насосов, компрессоров, смесителей, подшипников и гильз для валов, дозирующей и регулирующей арматуры для коррозионных и абразивных сред, деталей двигателей, металлопроводов для жидких металлов. Разработаны новые композиционные материалы с карбидокремниевой матрицей. Они используются в различных областях, например в самолетостроении и в космонавтике.

4.3.2.2. Керамика на основе Si_3N_4 и AlN

Керамика из Si_3N_4 . Нитрид кремния Si_3N_4 является единственным соединением кремния и азота. Он существует в двух модификациях – α - и β - Si_3N_4 , которые имеют гексагональную решетку. Нитрид кремния отличается исключительно высокой химической устойчивостью. Он устойчив к окислению не только на воздухе, но и в кислороде, даже при умеренно высоких температурах. Практически нитрид кремния устойчив против всех кислот, многих расплавленных металлов, паров воды.

Исходными материалами в технологии керамики из нитрида кремния служат порошки синтезированного различными методами Si_3N_4 либо порошки кремния, или SiO_2 .

Производство изделий сложной конфигурации из Si_3N_4 сопряжено со значительными трудностями. Наибольшее распространение для изготовления таких изделий получило литье из водных и термопластичных шликеров. В качестве жидкой фазы при шликерном литье порошков Si_3N_4 чаще используют водные растворы. Использование термопластичных шликеров обеспечивает механическую прочность, стабильность свойств изделий, в том числе высокую точность размеров из-за отсутствия усадки. Для массового производства изделий сложной формы из материалов на основе Si_3N_4 применяется метод инжекционного формования. Материалы инжекционного формования отличаются однородной тонкозернистой структурой, высокой плотностью после спекания.

Основными способами получения керамики на основе нитрида кремния являются реакционное связывание кремния, спекание или горячее прессование порошка нитрида кремния с использованием уплотняющих добавок.

Метод получения керамики на основе реакционно-связанного нитрида кремния (РСНК) заключается в азотировании тонкодисперсных отформованных различными способами порошков кремния газообразным азотом при температурах до $1450\text{--}1500^\circ\text{C}$, в процессе которого кремний превращается в нитрид кремния. Поскольку при реакционном спекании основную роль играет газовая фаза, отформованные заготовки должны обладать достаточной для протекания газотранспортных реакций пористостью. Поэтому керамика из РСНК имеет остаточную пористость 20–30%. Отсутствие усадки или увеличения размеров в процессе синтеза при такой технологии происходит из-за увеличения объема материала за счет образования нитрида кремния, который заполняет объем внутренних пор заготовки. Для уменьшения пористости РСНК в шихту вводят добавки MgO , Y_2O_3 и др. После окончания реакционного спекания часто проводят дополнительное спекание при более высоких температурах и при избыточном давлении азота, необходимом для подавления диссоциации Si_3N_4 . Также возможно допрессовывание изделий из РСНК в газо-

статах. Изделия из РСНК получают непосредственно в виде готовой продукции. Изделия не требуют дополнительной механической обработки, в ряде случаев необходима лишь шлифовка поверхности или доведение ее до необходимого размера.

В последние годы получила распространение такая разновидность реакционного спекания нитрида кремния, как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), при котором для поддержания процесса образования Si_3N_4 используется энергия, выделяющаяся в ходе азотирования кремния.

В технологии получения керамики на основе Si_3N_4 путем спекания заготовки, спрессованные или отлитые непосредственно из нитрида кремния, спекаются при температуре 1600–1700°C. Нитридкремниевая керамика, из-за жестких ковалентных связей и малой подвижности атомов плохо поддается спеканию. Для интенсификации спекания применяют добавки MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 и др. в количестве 5–10% мас., обеспечивающие образование жидкой фазы, с помощью которой происходит уплотнение материала. В некоторых случаях к порошку Si_3N_4 добавляют кремний. В этом случае проводится азотирование на промежуточной ступени спекания (1350°C). Спеченные нитрид кремния обладает высокой плотностью, твердостью, высокотемпературной прочностью, износостойкостью, высокой вязкостью разрушения.

Метод горячего прессования порошков нитрида кремния с уплотняющими добавками оксидов металлов позволяет получать практически беспористую керамику с высокой прочностью и повышенной стойкостью к окислению. Горячее прессование чистого Si_3N_4 не уплотняет его, в отличие от других материалов. Поэтому в шихту рекомендуется вводить флюсующие добавки в виде MgO и др.

Керамика из нитрида кремния устойчива в растворах серной, соляной, азотной, мета-, орто- и пиррофосфорной кислот любой концентрации, а также в царской водке. При нагревании фосфорная и плавиковая кислоты разлагают его лишь частично. Горячепрессованные и реакционноспеченные материалы на основе нитрида кремния также достаточно устойчивы в растворах щелочей.

В восстановительной, инертной среде или в вакууме реакционноспеченный Si_3N_4 лучше сопротивляется ползучести, чем большинство горячепрессованных материалов.

Вопрос о стойкости нитридкремниевой керамики к коррозии под действием механических напряжений особенно остро встал при изготовлении из нее деталей двигателей и других высокотемпературных устройств. Такие способы защиты керамики от коррозии, как нанесение покрытий, пропитка и предварительное окисление, усложняют

процесс изготовления керамических деталей, повышают их стоимость и не всегда приводят к желаемым результатам. Поэтому необходимо обеспечить коррозионную стойкость керамики оптимизацией технологии ее изготовления. Это возможно путем уменьшения открытой пористости и среднего размера пор, введения определенного количества необходимых добавок и уменьшения содержания примесей.

Так, повысить стойкость к окислению материалов на основе Si_3N_4 можно, добавляя в них, помимо оксида магния, диоксид циркония. Горячепрессованный материал, содержащий 1% MgO и 2% ZrO_2 , показал значительно большую стойкость к высокотемпературному окислению, чем тот же материал без диоксида циркония. Добавка ZrO_2 замедляет диффузию кислорода через оксидную пленку и перенос ионов магния к поверхности образца. Добавка оксида иттрия позволяет получить кристаллическую межзеренную фазу, а не стекловидную, как в случае MgO , и повысить высокотемпературную прочность материалов.

Интерес к керамике на основе Si_3N_4 обусловлен ее высокой механической прочностью, твердостью, трещиностойкостью, термостойкостью, возможностью работы при температурах до 1400–1600°C на воздухе и выхлопных газах автомобилей. В таблице 5 представлены некоторые физико-механические свойства нитрида кремния.

Области применения керамики из нитрида кремния:

1. Двигателестроение: разработаны элементы и узлы горячей зоны газотурбинных двигателей для авиакосмической техники, наземного транспорта, сопловые и рабочие лопатки, диски турбины, кольцевые элементы соплового аппарата, надроторные уплотнения, форсунки камеры сгорания, стабилизаторы горения, камеры сгорания, каталитические воспламенители форсажной камеры. Для двигателей внутреннего сгорания: накладки на поршень, плита головки, вставки гильзы цилиндров, выхлопные каналы, толкатели клапанов.

Таблица 5

Свойства керамики на основе Si_3N_4

Материал	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Е, ГПа	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа
Горячепрессованный	3,2–3,3	0	310–320	800–1200
Спеченный	3,15–3,2	<2	270	750
Реакционноспеченный	2,2–2,6	<30	170	195–390

2. Атомная, химическая промышленность, металлургия: производство тиглей объемом от 0,2 до 6 л, хлороводов для подачи газообразного хлора при производстве хлористого алюминия, термopарных чех-

лов, литников, пробок, труб, используемых в процессе производства металлов, футеровочных плит для изоляции печей и других теплонагруженных агрегатов, клапанов, сопел, уплотнительных колец, прокладок для насосов, трубопроводов, работающих, в том числе, в агрессивных средах

3. В машиностроении: износостойкие элементы оборудования текстильной промышленности: нитеводители – глазки, втулки, кольца, пластины, с ресурсом работы не менее 1 года, что в 3–5 раз выше ресурса аналогичных фарфоровых изделий; износостойкие элементы подшипников, рабочие пластины режущих инструментов. Разработана технология изготовления керамических деталей для газосварочных аппаратов, обладающих высокими изолирующими свойствами, не подверженных соединению с расплавленным металлом, легко очищающихся от застывших брызг при минимальном механическом воздействии, длительно не подверженных окислению при 1000–1300°C, не растрескивающихся при перепадах температур и случайном падении. При использовании деталей из керамики исчезает необходимость в изолирующей втулке, упрощается конструкция держателя, увеличивается ресурс работы оборудования, исключается использование большого количества традиционной медной трубки, используемой в качестве сопел.

4. Электро- и радиотехника: изготовление электроизоляторов, сопротивлений, термисторов.

Керамика из AlN. Нитрид алюминия хотя и наиболее перспективный, после Si_3N_4 и SiC материал для изготовления термонапряженных деталей различных высокотемпературных конструкций, изучен значительно меньше. Он является единственным соединением алюминия и азота. Кристаллизуется нитрид алюминия в гексагональной решетке типа вюрцита. AlN, так же как и SiC, характеризуется наличием нескольких политипов.

Плотность AlN 3,12–3,27 г/см³, температура плавления 2400°C. При температуре 1600–1700°C в отсутствие давления азота AlN разлагается. Нитрид алюминия обладает высоким электрическим сопротивлением, высокой теплопроводностью, химической устойчивостью в агрессивных средах.

Порошки нитрида алюминия получают синтезом путем азотирования алюминия при температурах 800–1200°C, либо восстановлением оксида алюминия с одновременным азотированием. Керамику из нитрида алюминия изготавливают путем спекания спрессованных или отлитых заготовок в среде азота при температуре 1900°C. К порошку AlN добавляется до 10% алюминиевой пудры, которая при азотировании образует AlN,

являющийся связкой. В данном процессе имеет место частичное реакционное спекание.

Часто керамику из AlN получают методом реакционного спекания. В этом случае прессовки из чистого порошка металлического алюминия подвергаются спеканию в азоте. По этому способу изделия не достигают большой плотности, она составляет не более 0,5–0,6 от теоретической. Высокоплотную керамику из AlN получают горячим прессованием при температуре 2000–2100°C и давлении 30МПа.

Керамика из чистого нитрида алюминия имеет невысокий уровень механических характеристик: $\sigma_{\text{изг}}$ не выше 350МПа и находит применение в качестве огнеупорного материала, стойкого в расплавах никеля и меди. Перспективным является использование чистого AlN в опто-электронной технике для изготовления фоторезисторов.

В настоящее время разработаны керамические композиционные материалы системы Si-Al-O-N – сиалоны. Они обладают сочетанием уникальных свойств, таких как высокая твёрдость, прочность и трещиностойкость, устойчивость к действию агрессивных химических сред в условиях повышенных температур, большая ширина запрещенной щели, высокие тепло- и электроизоляционные характеристики и т.д. При этом температура синтеза сиалонов значительно ниже таковой для нитрида кремния. Наибольшее распространение получил β -сиалон (β -Si_{6-x}Al_xN_{8-x}O_x), имеющий $\sigma_{\text{изг}}$ до 1200МПа, твёрдость по Виккерсу 13–17ГПа, который применяется для изготовления деталей газовых турбин, деталей двигателей внутреннего сгорания, режущего инструмента и т.д.

4.3.2.3. Керамика на основе BN и B₄C

Керамика из BN. Нитрид бора BN является единственным соединением бора и азота с весьма высокой температурой плавления в 3000°C (под давлением азота). Плотность его 2,2–2,35 г/см³. Практическое значение имеют две модификационные формы нитрида бора – гексагональная α -BN и кубическая β -BN.

Структура гексагонального BN подобна структуре графита, благодаря чему нитрид бора иногда называют «белый графит» или «белая сажа». Структура α -BN отличается чередованием графитоподобных сеток, в которых атомы бора и азота чередуются по оси x . Гексагональный нитрид бора представляет собой белый мелкозернистый порошок чешуйчатого строения. В химическом отношении нитрид бора очень устойчив в ней-

тральной и восстановительной средах. Он не смачивается многими расплавленными металлами, расплавом стекла и рядом солей. Особенности строения кристаллической решетки обуславливают высокие диэлектрические свойства α -BN, которые в сочетании с высокой огнеупорностью, химической инертностью и термостойкостью делают его весьма перспективным материалом в ряде областей техники.

Порошок α -BN получают синтезом из элементов при температуре выше 2000°C или при нагревании смеси B_2O_3 с восстановителями (углём, магнием) в атмосфере аммиака. Изделия из α -BN получают путем спекания спрессованных порошков в среде аммиака или азота при температуре 1800°C , однако плотность таких изделий мала. Для изготовления плотных изделий применяют горячее прессование, которое обычно осуществляют в графитовых формах при давлении 30–50 МПа и температуре 1800–1900 $^{\circ}\text{C}$.

Одним из видов материалов из нитрида бора в его гексагональной α -форме является пиролитический нитрид бора. Получение пиронитрида бора основано на реакции в газовой фазе между бором, выделяющимся при разложении его летучих соединений, и азотом и осаждении образовавшегося BN на нагреваемой до 1500–2000 $^{\circ}\text{C}$ графитовой подложке. Пиролитический нитрид бора – высокотемпературный поликристаллический диэлектрик. Относится к беспористым газонепроницаемым материалам, обладает анизотропией физико-механических характеристик. Пиронитрид бора имеет плотность 2,2 г/см³, прочность на изгиб 190 МПа. Материал отличается высокой термостабильностью – в инертной атмосфере или вакууме испаряется с диссоциацией при температуре выше 1800 $^{\circ}\text{C}$, под давлением азота плавится при температуре 3010 $^{\circ}\text{C}$.

При давлениях выше 6200 МПа и температурах выше 1350 $^{\circ}\text{C}$ в присутствии катализаторов (щелочных и щёлочно-земельных металлов) α -BN превращается в кубический алмазоподобный β -BN. Боразон кристаллизуется в структуре цинковой обманки (сфалерита). Кристаллы боразона имеют вид тетраэдров или октаэдров. Они прозрачны, а их цвет зависит от наличия тех или иных примесей. Плотность боразона составляет 3,45 г/см³, твёрдость приближается к твёрдости алмаза. В то же время боразон гораздо более устойчив при высоких температурах. Химическая стойкость боразона значительно выше α -BN. При нагреве боразона до 2500 $^{\circ}\text{C}$ под давлением в 4000 МПа наблюдается его переход в гексагональный нитрид бора.

Гексагональный нитрид бора применяется в качестве сухой смазки в подшипниках. Пиролитический нитрид бора используется в качестве материала для тиглей, применяемых в синтезе и выращивании полупроводников, испарительных ячеек в установках молекулярно-пучковой

эпитаксии, источников примеси бора в производстве интегральных микросхем, окон вывода СВЧ-энергии.

Кубический нитрид бора и материалы на его основе занимают заметное место в ряду важнейших инструментальных материалов. Разработана технология получения двухслойных пластин на основе кубического нитрида бора, обеспечивающая высокую твёрдость режущего слоя (28–30 ГПа), высокую термостойкость (более 1200°C) и стабильность качества. Режущие пластины на основе кубического нитрида бора рекомендуются для высокопроизводительного точения (гладкого и с ударом) закаленных сталей, серого, высокопрочного и отбеленного чугуна, для обработки стального и чугунного литья по литейной корке и других сверхтвёрдых материалов, а также фрезерования чугунов. Достоинством двухслойных пластин из кубического нитрида бора является их высокая износостойкость и большой размер пластин (15мм), позволяющий изготавливать резцы с большой режущей кромкой для обработки деталей из чугуна с глубиной резания, достигающей 6 мм на сторону при высоких скоростях резания 600м/мин. Это обеспечивает высокую производительность обработки, не достижимую для твёрдосплавных резцов.

Также боразон используется для изготовления изделий, применяемых в высокотемпературной технике (тигли, изоляторы, тигли для получения полупроводниковых кристаллов, детали электровакуумных приборов).

Керамика на основе B_4C . B_4C (правильнее $B_{12}C_3$) – единственное соединение бора с углеродом. Чёрные блестящие кристаллы, плотность 2,52 г/см³, температура плавления 2360°C. На воздухе карбид бора устойчив до 1000°C, не реагирует с кислотами, но разлагается щелочами. По твёрдости B_4C ($H_u=49$ ГПа) уступает лишь алмазу и боразону.

Порошок B_4C получают прямым синтезом элементов либо восстановлением оксида бора B_2O_3 углеродом в электропечи при температуре свыше 2000°C. Изделия из B_4C изготавливают методом горячего прессования в графитовых пресс-формах при температуре 2200°C, при этом выпрессовку изделий из пресс-форм проводят при температуре 700°C.

Керамика из B_4C имеет следующий уровень механических характеристик: $\sigma_{изг}$ до 340ГПа, $K_{1с}$ до 4,5МПа·м^{1/2}. Прочность керамики из B_4C на воздухе при температурах выше 800°C постепенно снижается, а при 1200°C B_4C практически полностью разупрочняется. В инертной среде прочность и трещиностойкость горячепрессованного карбида бора изменяется незначительно до 1200°C.

Горячим прессованием из B_4C изготавливают волокна для волочения проволоки, режущие кромки резцов и т.д. Карбид бора не образует острых режущих ребер при износе и, следовательно, не может использо-

ваться как абразив, кроме как в виде порошка для полирования. Абразивоструйные форсунки из B_4C широко используются в судостроении для очищения поверхностей перед окрашиванием, в машиностроительной промышленности для обработки отливок и сварных соединений, в электронной промышленности для обработок поверхности кинескопов. B_4C используется также в ядерной технике как нейтронопоглощающий материал.

4.3.2.4. Керамика на основе боридов и силицидов

Бориды являются тугоплавкими веществами, обладают высокой твердостью (до 35 ГПа) и термической стойкостью, значительной электропроводностью и теплопроводностью. Бориды не образуют структуру фаз внедрения, так как размер атома бора слишком велик и правило Хэгга для них не выполняется. Большинство боридов устойчивы против действия кислот, но разлагаются расплавленными щелочами, карбонатами. Бориды весьма чувствительны к окислительным средам и при умеренных температурах (800–1200°C) начинают заметно окисляться.

Получают бориды сплавлением порошков металла и бора в вакууме в электрических печах. Детали из боридов производят прессованием с последующим спеканием или горячим прессованием.

Наибольшее практическое применение получили диборид титана TiB_2 и диборид циркония ZrB_2 , которые используются для изготовления торцевых уплотнений в центробежных насосах и компрессорном оборудовании, а также в качестве упрочняющих добавок к специальным сплавам.

Силициды – это соединения кремния с металлами, чаще всего IV-VI групп периодической системы элементов. Известно большое количество силицидов, однако практическое значение среди данных материалов пока нашел только дисилицид молибдена $MoSi_2$.

Дисилицид молибдена имеет слоистую структуру, состоящую из двух слоев атомов кремния и одного слоя атомов молибдена. Температура плавления $MoSi_2$ составляет 2030°C. $MoSi_2$ устойчив к действию всех кислот, кроме смеси HF и HNO_3 , разлагается расплавленными щелочами. До температуры 1700°C на поверхности изделий из $MoSi_2$ образуется защитная стеклообразная пленка, вследствие чего $MoSi_2$ очень стоек к окислению. Дисилицид молибдена имеет низкое электрическое сопротивление и положительный температурный коэффициент сопротивления.

Керамика из дисилицида молибдена отличается высоким пределом прочности при изгибе при повышенных температурах: при 1100°C $\sigma_{изг}$ составляет 600 МПа, при 1200°C – 380 МПа.

Керамика из MoSi_2 применяется для изготовления лопаток газотурбинных двигателей, сопел реактивных двигателей, для нанесения защитных покрытий. Вследствие своих электрических и коррозионных свойств MoSi_2 применяется для изготовления высокотемпературных электронагревателей, которые могут работать при температурах до 1700°C в течение нескольких тысяч часов.

Список литературы

1. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Машиностроительная керамика. – СПб: Изд-во СПбТУ, 1997. – 726 с.
2. Керамические материалы / Под ред. Г.Н. Масленниковой. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
3. Семченко Г.Д. Конструкционная керамика и огнеупоры. – Харьков: Штрих, 2000, – 304 с.
4. Стрелов К.К., Кашеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. – М.: Металлургия, 1996. – 332 с.
5. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под ред. П.П. Будникова. – М.: Стройиздат, 1972. – 551с.
6. Шевченко В.Я. Введение в техническую керамику. – М.: Наука, 1993. – 112 с.
7. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993. – 187 с.

Содержание

Введение	3
1. Определение понятия «керамика», классификация керамических материалов	5
2. Свойства керамических материалов	6
2.1. Структура	6
2.2. Механические свойства	7
2.3. Термомеханические свойства	9
2.4. Теплофизические свойства	10
2.5. Термические свойства	12
2.6. Электрофизические свойства	13
2.7. Химические свойства	16
3. Традиционное использование керамики	18
3.1. Строительная керамика	19
3.2. Тонкая керамика	19
3.3. Огнеупоры	20
3.4. Технология традиционной керамики	21
4. Техническая керамика	23
4.1. Керамика на основе силикатов и алюмосиликатов	23
4.1.1. Муллитовая и муллито-корундовая керамика	24
4.1.2. Клиноэнстатитовая керамика	26
4.1.3. Другие виды технической керамики на основе силикатов	28
4.2. Оксидная техническая керамика	30
4.2.1. Керамика на основе Al_2O_3	30
4.2.2. Керамика на основе диоксида циркония	36
4.2.3. Керамика на основе MgO , CaO , BeO , ThO_2 , UO_2	43
4.2.4. Керамика на основе TiO_2 , титанатов, цирконатов и других соединений с подобными свойствами	48
4.2.5. Керамика на основе шпинелей	51
4.3. Безоксидная техническая керамика	53
4.3.1. Металлокерамика	54
4.3.2. Неметаллическая безоксидная керамика	58
4.3.2.1. Керамика на основе SiC	59
4.3.2.2. Керамика на основе Si_3N_4 и AlN	65
4.3.2.3. Керамика на основе BN и B_4C	70
4.3.2.4. Керамика на основе боридов и силицидов	72
Список литературы	74