

В. Л. БАЛКЕВИЧ

ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА

Допущено

*Министерством высшего и среднего специального образования РСФСР
в качестве учебного пособия
для химико-технологических специальностей высших учебных заведений*



ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛИТЕРАТУРЫ ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ
Москва—1968

В книге описаны технология и свойства важнейших видов технической керамики, применяемой в радио- и электротехнике, ядерной энергетике, в самолето- и ракетостроении, металлургии, химии и других областях техники. Изложены современные представления о сущности физико-химических процессов, происходящих при производстве технической керамики. Наряду с этим описаны специфические способы производства изделий из непластических материалов, в том числе основанные на использовании органических пластификаторов. Большое внимание уделено конструкционным керамическим материалам, пьезоэлектрической и магнитной керамике. Приводятся составы и свойства многих керамических материалов, вырабатываемых нашей промышленностью.

Книга написана в соответствии с программой МВО СССР по курсу «Химическая технология керамики и огнеупоров» и рекомендована в качестве учебного пособия для студентов, изучающих эту дисциплину. Книга также может быть полезна специалистам, занимающимся производством и применением ~~технической~~ керамики.

Рецензенты:

д-р техн. наук проф. А. И. АВГУСТИНИК;
канд. техн. наук Г. А. ВЬДРИК.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Введение	3
<i>Глава I.</i> Классификация технической керамики	5
<i>Глава II.</i> Свойства технической керамики	11
§ 1. Механические свойства	12
§ 2. Теплофизические свойства	16
§ 3. Электрофизические свойства	21
§ 4. Химические свойства	30
§ 5. Стойкость к излучению	33
<i>Глава III.</i> Методы и процессы в производстве технической керамики	35
§ 1. Тонкое измельчение материалов	36
§ 2. Формование изделий	43
§ 3. Спекание технической керамики	61
§ 4. Обжиг технической керамики	70
§ 5. Металлизация и пайка керамики	78
<i>Глава IV.</i> Технология производства и свойства различных видов технической керамики	84
§ 1. Керамика из высокоогнеупорных окислов	84
Керамика из окиси алюминия — корундовая керамика	85
Керамика из двуокиси циркония	102
Керамика из окиси бериллия	109
Керамика из окиси магния	119
Керамика из окиси кальция	126
Керамика из двуокиси тория	127
Керамика из окиси урана	128
§ 2. Керамика на основе силикатов и алюмосиликатов	130
Муллитовая и муллито-корундовая керамика	130
Клиноэстатитовая керамика	143
Форстеритовая керамика	151
Кордиеритовая керамика	154
Цирконовая керамика	155
Цельзиановая керамика	157
Литийсодержащая керамика	158
§ 3. Керамика на основе двуокиси титана, титанатов, цирконатов и других соединений с подобными свойствами	159
Керамика на основе двуокиси титана	160
Керамика на основе титанатов	163
Керамика на основе твердых растворов цирконатов — титанатов свинца	172
Керамика на основе ниобатов, танталатов и других соединений с пьезоэлектрическими свойствами	174
§ 4. Керамика на основе шпинелей	175

	Магнезиальная шпинель	
	Керамика на основе феррошпинелей и других соединений с магнитными свойствами	
§ 5.	Керамика на основе тугоплавких бескислородных соединений	
	Карбиды	
	Нитриды	
	Бориды	
	Силициды	
§ 6.	Керметы	
	Литература	

Опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
8	Головка табл. 2 4 графа справа	кв./мм, не менее	кв./мм, не менее
161	1-я снизу	поляризации и напряженности	поляризации от напряженности
176	7-я сверху	$Me^{2+}Fe^{3+}O_4$	$Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4$

* * *
Стройиздат
 Москва, К-31, Кузнецкий мост, д. 9.
 * * *

Редактор издательства М. А. Гузман
 Переплет художника А. С. Александрова
 Технический редактор В. М. Родионова
 Корректоры С. Г. Левашова, О. В. Стигнеева

Сдано в набор 18.X 1967 г.	Подписано к печати 26.III 1967 г.
T-04745. Формат 60×90 ^{1/16}	6,25 бум. л. 12,5 печ. л. (уч.-изд. 12,8)
Тираж 15 000 экз.	Изд. № 1-9172. Заказ № 764 Цена 65

Подольская типография Главполиграфпрома
 Комитета по печати при Совете Министров СССР
 г. Подольск, ул. Кирова, д. 25.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники в последние два-три десятилетия привело к созданию и развитию некоторых новых отраслей промышленности, к созданию новых типов машин, механизмов, приборов и различных инженерных устройств. Такие своеобразные отрасли, как ядерная энергетика, радиоэлектроника во всех ее многообразных формах, ракетостроение, а также интенсификация процессов металлургии и химии вызвали необходимость разработки совершенно новых по свойствам материалов, улучшения и приспособления уже ранее известных материалов к конкретным задачам, возникшим в процессе развития и совершенствования этих отраслей науки и техники.

С появлением новых металлических материалов и специальных сплавов, созданием различных химических материалов, таких, как полимеры, металлоорганические материалы, новые виды топлива и другие, возникла необходимость в разработке новых специальных видов керамических материалов и соответствующих технологических процессов их производства.

Термин «техническая керамика» включает весьма обширный круг искусственно синтезированных при определенных условиях термообработки керамических материалов самого разнообразного химического и фазового состава, отличающихся в каждом отдельном случае некоторыми специфическими свойствами. Производство многих видов технической керамики, как правило, отличается своеобразными технологическими приемами на разных его стадиях. Но несмотря на большое разнообразие видов технической керамики и методов ее изготовления имеются и некоторые особенности, объединяющие эти материалы в один класс. Такими объединяющими признаками являются:

- 1) применение в качестве исходного сырья главным образом искусственно полученных материалов в виде окислов, солей и других химических соединений;
- 2) повышенные требования к чистоте исходных материалов;
- 3) весьма тонкая диспергация исходных материалов, достигаемая механическими и химическими методами;
- 4) точная дозировка шихтового состава;

5) применение пластифицирующих добавок при формовании изделий;

6) обжиг в строго регламентированной и регулируемой газовой среде;

7) применение нетиповой для обычного керамического производства аппаратуры;

8) малотоннажность производства.

Вместе с тем при производстве некоторых видов технической керамики широко используют общепринятые в керамической технологии методы переработки материалов и распространенное природное сырье.

В настоящее время техническая керамика является незаменимым материалом во многих отраслях техники, как, например, ядерной энергетике, электронике, радиотехнике, машиностроении и др. Построены заводы, обеспечивающие нашу промышленность необходимыми керамическими изделиями в нужном количестве и ассортименте.

Глава I

КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Для систематического изучения химической технологии технической керамики целесообразно принять классификацию, в основу которой положен признак наличия в изготовленном материале определенного химического вещества, кристаллическая фаза которого преобладает в этом виде керамики. Такой признак классификации позволяет объединить все существующие виды технической керамики в несколько основных классов. Область применения керамики является дополняющим признаком, так как одна и та же по своему составу керамика может быть предназначена для разных условий эксплуатации, т. е. по признаку применения относиться одновременно к разным видам.

Техническая керамика может быть подразделена на следующие классы и виды (табл. 1).

Как видно из приведенной классификации, среди многообразных областей применения технической керамики особое место занимает радиоэлектроника и радиотехника, для нужд которой вырабатывают обширный ассортимент и большое количество керамических изделий из масс различного состава.

Установившиеся в радиотехнике и радиоэлектронике области применения керамики и требования к ее свойствам позволили классифицировать все имеющиеся виды радиотехнической керамики и регламентировать их свойства (ГОСТ 5454—57 «Материалы керамические радиотехнические»; табл. 2). По классификации ГОСТ все материалы подразделены на три типа и восемь классов. Некоторые классы включают одну, две или три группы. Этот стандарт регламентирует только электрофизические свойства материалов, механическую прочность по пределу прочности при статическом изгибе и температурный коэффициент линейного расширения. Другие физические или технические свойства радиокерамики не регламентированы. Это позволяет заводам-изготовителям варьировать при производстве изделий составами масс, применяемым сырьем и технологией при усло-

Основные виды и области применения технической керамики

Класс технической керамики	Вид технической керамики	Основные области применения
I. Керамика из высокоогнеупорных (окислов (окисная керамика)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Керамика из окиси алюминия (корундовая керамика) 2. Керамика из двуокиси циркония 3. Керамика из окиси бериллия 4. Керамика из окиси магния 5. Керамика из окиси кальция 6. Керамика из окиси тория 7. Керамика из окислов урана 	<p>Огнеупорные изделия, вакуумная техника, конструкционные детали, химически стойкие и электроизоляционные изделия</p> <p>Огнеупорные изделия, конструкционная керамика</p> <p>Ядерная энергетика, радиоэлектроника</p> <p>Огнеупорные, химически стойкие изделия</p> <p>То же</p> <p>Огнеупорные изделия, ядерная энергетика</p> <p>Ядерная энергетика</p>
II. Керамика на основе силикатов и алюмосиликатов	<ol style="list-style-type: none"> 1. Муллитовая и муллитокорундовая керамика 2. Клиноэнстатитовая керамика 3. Форстеритовая керамика 4. Кордиеритовая керамика 5. Цирконовая керамика 6. Цельзиановая керамика 7. Литийсодержащая керамика 8. Волластонитовая керамика 	<p>Электроника и радиотехника</p> <p>Вакуумная радио- и электротехника</p> <p>Вакуумная техника</p> <p>Электротехника</p> <p>Электро- и радиотехника</p> <p>Радиотехника</p> <p>»</p> <p>»</p>
III. Керамика на основе двуокиси титана, титанатов, цирконатов и соединений с подобными свойствами	<ol style="list-style-type: none"> 1. Керамика на основе двуокиси титана 2. Керамика на основе титанатов 3. Керамика на основе цирконатов, ниобатов и других соединений с пьезо-электрическими свойствами 	<p>Конденсаторная керамика, радиотехника</p> <p>Конденсаторная и пьезоэлектрическая керамика, радиоэлектроника</p> <p>То же</p>
IV. Керамика на основе шпинелей	<ol style="list-style-type: none"> 1. Магнезиальная шпинель 2. Феррошпинели 	<p>Огнеупорные изделия, электровакуумная и радиотехника</p> <p>Электроника и радиотехника</p>

Класс технической керамики	Вид технической керамики	Основные области применения
V. Керамика на основе тугоплавких бескислородных соединений	1. Карбиды 2. Нитриды 3. Бориды 4. Силициды	Огнеупорные изделия, электронагреватели, конструкционные детали
VI. Керамико-металлические материалы—керметы		Конструкционные детали, огнеупорные изделия

вии выполнения требований стандарта. ГОСТ 5458—57 предусматривает три основных типа материалов:

- 1) высокочастотные материалы с диэлектрической проницаемостью выше 12;
- 2) высокочастотные материалы с диэлектрической проницаемостью ниже 9;
- 3) низкочастотные материалы с диэлектрической проницаемостью выше 1000.

К материалам первого типа относится главным образом керамика для изготовления высокочастотных конденсаторов низкого и высокого напряжения, изготавливаемая на основе двуокиси титана, некоторых титанатов, например CaTiO_3 , MgTiO_3 и др. Керамические материалы этого класса могут иметь как положительный, так и отрицательный коэффициент диэлектрической проницаемости.

К материалам второго типа с диэлектрической проницаемостью ниже 9 относится очень большое количество керамических материалов муллито-корундового и корундового состава, клиноэнстатитовая, форстеритовая, цельзиановая и некоторые другие виды керамики. Это главным образом установочная керамика, а также некоторые виды вакуумплотной керамики.

Третий тип материалов с очень высокой диэлектрической проницаемостью объединяет почти всю пьезоэлектрическую керамику, производимую на основе титаната бария, цирконата—титаната свинца, ниобатов натрия и некоторых других соединений.

Однако ГОСТ 5458—57 не регламентирует свойства ряда керамических материалов, применяемых в условиях высоковольтного напряжения, например изоляторов для запальных свечей двигателей внутреннего сгорания, окисной и некоторых других видов керамики. На часть изделий из этого вида керамики имеются технические условия отдельных ведомств.

Классификация и свойства радиотехнических керамических материалов по ГОСТ 5458—57

Тип материала	Класс	Группа	Диэлектрическая проницаемость при температуре 20—50°C	Температурный коэффициент емкости образца град ⁻¹	Тангенс угла диэлектрических потерь, не более				Удельное объемное сопротивление при 100°C ± 5° в ом·см, не менее	Электрическая прочность в кв. мм, не менее	Предел прочности при статическом изгибе в кг/см ² , не менее	Температурный коэффициент линейного расширения град ⁻¹ , не более	Рекомендуемая область применения
					$f = 20 \pm 5^\circ\text{C}$	$f = 80 \pm 5^\circ\text{C}$	$f = 100 \pm 5^\circ\text{C}$	после увлажнения					
1. Высоко-частотные материалы с диэлектрической проницаемостью выше 12	I	a	130—190	$-(1300 \pm 200) \times 10^{-6}$	0,0006	0,0008	0,001	0,0008	10^{11}	6	800	$12 \cdot 10^{-6}$	Для контурных и разделительных конденсаторов, не определяющих стабильность частоты
		б	65—100	$-(700 \pm 100) \times 10^{-6}$	0,0006	0,0008	0,0012	0,0008	10^{11}	8	800	$8 \cdot 10^{-6}$	Для контурных термокомпенсирующих и разделительных конденсаторов
	II	a	31—50	$-(80 \pm 30) 10^{-6}$	0,0006	0,0008	0,001	0,0008	10^{11}	8	700	$8 \cdot 10^{-6}$	Для конденсаторов высокой стабильности
		б	17—30	$-(50 \pm 20) 10^{-6}$	0,0008	0,0008	0,0012	0,0008	10^{11}	8	700	$8 \cdot 10^{-6}$	
	III	—	12—30	$-(30 \pm 20) 10^{-6}$	0,0008	0,0008	0,0012	0,0008	10^{11}	8	700	$8 \cdot 10^{-6}$	

2. Высоко-
частотные
материалы с
диэлектри-
ческой про-
ницаемостью
ниже 9

IV	a	Не более 7,5	$+(110 \pm 30)10^{-6}$	0,001	0,0012	Не нор- мируется	0,0012	10^{12}	20	1400	$8 \cdot 10^{-6}$	Для мелких устано- вочных деталей	
	б	Не более 8	$+(110 \pm 30)10^{-6}$	0,002	0,002	То же	0,0022	10^{12}	20	1400	$8 \cdot 10^{-6}$	Для крупных устано- вочных деталей	
	в	Не более 7,5	$+(60 \pm 10)10^{-6}$	0,0006	0,008	»	0,0008	10^{12}	20	800	$3 \cdot 10^{-6}$	Для катушек ин- дуктивности вы- сокой стабильно- сти, высокочас- тотных конденса- торов	
	V	—	Не более 9	$+(110 \pm 30)10^{-6}$	0,0018	0,0018	»	0,0015	10^{12}	20	2000	$6 \cdot 10^{-6}$	Для мелких и сред- негабаритных де- талей с высокой механической прочностью и, термостойкостью
	VI	—	Не нормируется			0,0012*	Не нор- мируется	10^{12}	Не нор- мируется	600	$6 \cdot 10^{-6}$	Для изоляторов, применяемых внутри вакуум- ных приборов	
	VII	—	Не более 7,5	$+(200 \pm 100) \times$ $\times 10^{-6}$	0,0050	0,0070	Не нор- мируется	0,0060	10^{11}	18	600	$6 \cdot 10^{-6}$	Для установочных деталей, не опре- деляющих ста- бильность аппа- ратуры

Тип материала	Класс	Группа	Диэлектрическая проницаемость при температуре 20—50°C	Температурный коэффициент емкости образца град ⁻¹	Тангенс угла диэлектрических потерь, не более			Удельное объемное сопротивление при 100°C ± 5° в Ом·см, не менее	Электрическая прочность в кВ·мм, не менее	Предел прочности при статическом изгибе в кг/см ² , не менее	Температурный коэффициент линейного расширения град ⁻¹ , не более	Рекомендуемая область применения	
					t = 20 ± 5°C	t = 80 ± 5°C	t = 100 ± 5°C						
3. Низкочастотные материалы с диэлектрической проницаемостью выше 1000	VIII	a	Не менее 2800	Не нормируется	0,04	0,05	Не нормируется	0,07	10 ¹⁰	2	500	12 · 10 ⁻⁶	Для конденсаторов низкой частоты и постоянного тока
		б	Не более 2000	То же	0,04	0,05	То же	0,10	10 ¹⁰	3	500	12 · 10 ⁻⁶	Для пьезоэлектрических преобразователей и конденсаторов низкой частоты
		в	Не менее 1000	**	0,005	0,005	»	0,007	10 ¹⁰	6	500	12 · 10 ⁻⁶	Для конденсаторов низкой частоты и постоянного тока

* Измеряют при температуре 300°C ± 10°.

** Изменение диэлектрической проницаемости в интервале от 60 до 100°C не более ± 35%, по отношению к диэлектрической проницаемости при температуре 20°C ± 5°. Для материалов VIII класса групп «б» в случае, когда они предназначены для изготовления преобразователей, измеряют пьезомодуль, величина которого должна быть не менее 1,5 · 10⁻⁶.

Глава II

СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

В отличие от массовых видов керамических материалов и изделий отдельные виды технической керамики обладают некоторыми особыми свойствами.

В отдельных случаях техническая керамика характеризуется особо высокими показателями обычных технических свойств. Примером могут служить очень высокие требования к механической прочности и сохранению прочности при высоких температурах конструктивных видов керамики и изделий из нее, например лопаток газовых турбин и керамических резцов. Иногда требуются повышенные значения теплофизических свойств, например коэффициента теплопроводности, термостойкости и т. д.

Некоторые керамические материалы имеют совершенно специфические свойства, которыми не обладают совсем или в необходимой степени другие известные материалы. Такими свойствами, например, являются пьезоэлектрические, магнитные, защитные против радиации. Во многих случаях современная техника требует сочетания в одном материале высоких значений двух или более свойств, например большой прочности и малых диэлектрических потерь. Эти требуемые сочетания свойств бывают разнообразны и для технологов иногда неожиданны.

Пригодность того или иного керамического материала для службы в каких-либо новых и особых условиях зависит главным образом от природы этого материала и его свойств. Свойства известных в настоящее время керамических материалов очень разнообразны. Изучение зависимости этих свойств от химического, минералогического и фазового составов, от строения керамического материала, технологии его производства, а также воздействия на него внешних факторов необходимо для понимания явлений, происходящих при эксплуатации керамики.

§ 1. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Керамические материалы, как и всякое твердое тело, оценивают по пределу прочности при различных видах разрушающих нагрузок: сжатии, растяжении, статическом и динамическом изгибах, скручивании, а также по модулям упругости и сдвига. В некоторых случаях требуется знать коэффициент Пуассона.

Для большинства керамических материалов справедлив закон Гука, в соответствии с которым до предела пропорциональности величина растягивающего напряжения σ прямо пропорциональна величине относительного удлинения ϵ

$$\sigma = E \epsilon,$$

где E — модуль Юнга.

Соответственно напряжение сдвига τ прямо пропорционально относительной деформации сдвига γ (или углу сдвига θ)

$$\tau = G \gamma,$$

где G — модуль сдвига.

Отношение относительного изменения толщины к относительному изменению длины при одноосном сжатии или растяжении называется коэффициентом Пуассона μ

$$\mu = \frac{\Delta d/d}{\Delta l/l}.$$

Для большинства керамических материалов μ равно 0,25—0,3. Коэффициент Пуассона связан с модулем упругости E и модулем сдвига G соотношением

$$\mu = \frac{E}{2G} - 1.$$

При действии на керамику разрушающих усилий при нормальной температуре типичен хрупкий характер разрушения. Пластическая деформация, предшествующая разрушению, свойственная металлам, в керамике при нормальных температурах почти полностью отсутствует.

Характер разрушения керамических материалов в зависимости от их фазового состава различен. Разрушение керамики при сжатии, изгибе или растяжении происходит либо по телу стекловидной фазы, либо по кристаллам. В некоторых случаях в материалах чисто кристаллического строения разрушение происходит по границам зерен, не нарушая их целостности. В керамике кристаллического строения прочность связана с энергией кристаллической решетки данного вещества, с величиной межатомных сил. Если керамика содержит значительное количество стеклофазы, как, например, муллито-кремнеземистая керамика и стеатит, то разрушение обычно происходит в первую очередь по стеклу, обладающему меньшей прочностью. Однако в некоторых случаях при минимальном содержании стеклофазы, находя-

шейся в сжатом упрочненном состоянии, первоначальное разрушение может произойти и по телу кристалла.

Прочность некоторых керамических материалов кристаллического строения, рассчитанная теоретически по прочности межатомных связей, составляет $(1-5)10^5$ кг/см². Однако практическая прочность керамики значительно ниже.

Реальные керамические материалы являются, как правило, многофазовыми, так как для их изготовления в большинстве случаев применяют сырье технической чистоты, всегда содержащее некоторое количество примесей. Кристаллическая фаза керамики практически всегда имеет дефектную структуру, обусловленную образованием микротрещин, дислокаций, внедрением в кристаллическую решетку примесных ионов. Содержащиеся в керамике поры, зачастую внутрикристаллические, также способствуют снижению прочности.

Снижение прочности реальных керамических материалов по сравнению с теоретической прочностью и дальнейшее их разрушение под влиянием разрушающих нагрузок является также следствием наличия в керамике мельчайших и мелких трещин, у которых происходит сильная концентрация напряжений. Одной из основных причин, способствующих разрушению, может явиться различие коэффициентов термического расширения фаз, входящих в многофазовую керамику и приводящих к повышению напряжений на границах этих фаз в случае изменения температуры.

Абсолютные значения прочности отдельных видов технической керамики различны. Наибольшей прочностью при нормальных температурах обладает керамика кристаллического строения, главным образом окисная. Например, предел прочности при статическом изгибе некоторых видов корундовой керамики достигает $5000-6000$ кг/см² при среднем типичном значении этого показателя $2000-3000$ кг/см². У лучших видов высокоглиноземистой муллито-корундовой керамики этот показатель находится на уровне 2000 кг/см², а у керамики с большим количеством стеклофазы, например фарфора, не превышает 1000 кг/см².

Модуль упругости E у окисной конструкционной керамики колеблется в пределах $(1-4)10^6$ кг/см². Прочность того или иного вида керамики при условии постоянного химического и фазового состава зависит от структуры материала и может меняться под действием внешних факторов, например переменных нагрузок, действия излучения и ряда других, которые в той или иной мере приводят к изменению прочностных свойств керамики.

Особенно важно знать изменение прочностных свойств керамики при нагревании, так как это позволяет правильно рассчитать конструкцию, в которой ее применяют. Прочностные свойства керамики с повышением температуры, как правило, снижаются. Только в исключительных случаях наблюдается небольшое упрочнение, предшествующее дальнейшему снижению

прочности. Это в равной степени относится к керамике с преобладающим кристаллическим составом типа окисной, а также многофазовой со значительным количеством стеклофазы (рис. 1).

Снижение прочности керамики кристаллического строения происходит плавно и обусловлено главным образом ослаблением структурных связей при повышении температуры. В многофазовой керамике, содержащей некоторое количество стекловидной фазы, наибольшее падение прочности наблюдается в тех случаях, когда сильно снижается вязкость стеклофазы.

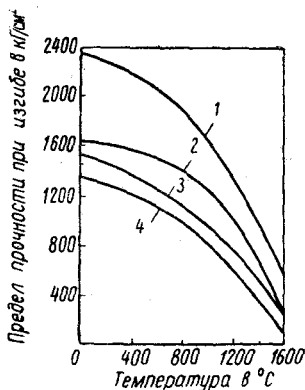


Рис. 1. Изменение прочности керамики в зависимости от температуры

1 — ZrO_2 (стабилизированная MgO); 2 — ZrO_2 технической чистоты; 3 — Al_2O_3 ; 4 — BeO

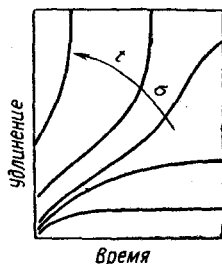


Рис. 2. Влияние температуры и величины напряжения на форму кривых ползучести

В ряде случаев керамика работает в напряженном состоянии, находясь, например, под усилием сжатия или растяжения. Способность керамики выдерживать эти постоянные нагрузки при высокой температуре оценивают одним из двух методов. Общепринятым и стандартизованным методом является определение температуры начала деформации 4, 10, 20%-ного сжатия при нагрузке 2 кг/см^2 . Этот метод используют главным образом для оценки свойств огнеупорных материалов зернистого строения и массового производства. Однако его применяют до настоящего времени и для характеристики конструкционной керамики.

Для оценки свойств плотных спекшихся материалов наиболее распространено измерение ползучести, или «крипа» (как ее обычно называют американские и английские исследователи). Ползучесть характеризует скорость линейных изменений образца под действием постоянной сжимающей или изгибающей нагрузки при постоянной температуре в течение длительного времени, отнесенную к первоначальной длине образца. Ползучесть измеряют в $\text{см/см} \cdot \text{ч}$.

Ползучесть является характерным видом необратимой деформации, обусловленной главным образом скольжением по границам между отдельными кристаллами или перемещениями дислокаций. При этом может протекать диффузионный перенос атомов от границ зерен, находящихся под напряжением сжатия, к границам зерен, находящихся под действием растягивающих напряжений. Знать деформации при ползучести конструкционной керамики крайне необходимо, так как это дает возможность правильно применять керамику. Скорость ползучести зависит от величины нагрузки, температуры, размера зерен кристаллов и в общем виде имеет зависимость, соответствующую кривым на рис. 2. С увеличением нагрузки или температуры, как это показано на рис. 2 стрелкой, скорость ползучести возрастает.

На рис. 3 представлены типичные кривые поведения материалов технической керамики при испытании на деформацию под постоянной нагрузкой при повышающейся температуре. Как видно из рис. 3, кривые деформации различных по фазовому составу материалов имеют различный вид.

На прочностные свойства керамики, как уже указывалось, влияет структура материала и его пористость. С повышением пористости все прочностные характеристики керамики снижаются вследствие концентрации напряжений вокруг пор и уменьшения контактной поверхности соприкосновения отдельных зерен (рис. 4). Керамика мелкозернистого строения, как правило, обладает большей прочностью, чем крупнозернистая, при одном и том же фазовом и химическом составе.

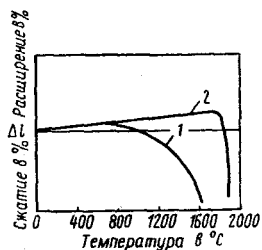


Рис. 3. Типичные кривые деформации под нагрузкой

1 — керамика со значительным содержанием стекловидной фазы; 2 — керамика окисного типа кристаллического строения

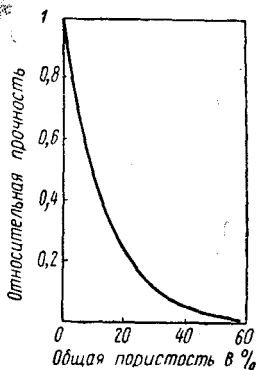


Рис. 4. Влияние пористости на прочность керамики

При оценке механических свойств керамики следует иметь в виду, что результаты измерений в значительной степени определяются методикой подготовки образца и проведения испытаний и в первую очередь степенью обработки его поверхности, скоро-

стью нагружения и характером распределения нагрузки. Это обстоятельство необходимо учитывать при сравнительной оценке прочностных свойств материалов.

§ 2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

К теплофизическим свойствам керамики относят теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение, лучеиспускание.

Для керамических материалов кристаллической структуры теплоемкость подчиняется закону Дюлонга и Пти, по которому она приблизительно равна $6 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$. Теплоемкость весьма сильно меняется при низких температурах и незначительно при высоких, особенно после 1000°C (рис. 5).

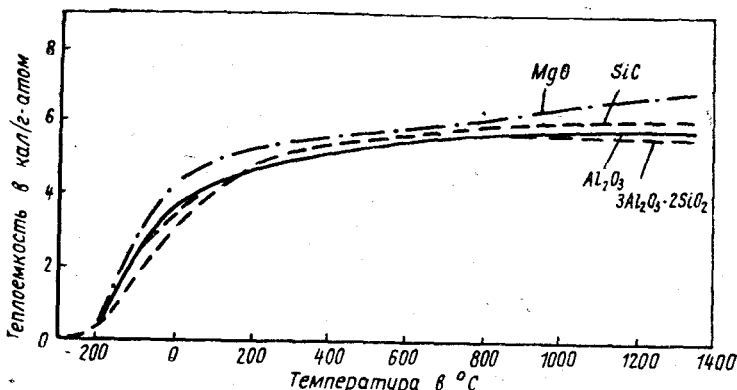


Рис. 5. Теплоемкость некоторых керамических материалов при различных температурах

Теплоемкость есть свойство самого вещества, она не зависит от структурных особенностей изделия, его пористости и плотности, размеров кристаллов и других факторов, поэтому теплоемкость единицы структурно различных, но одноименных по составу материалов одинакова.

Теплопроводность характеризует скорость переноса тепла керамическим материалом. Теплопроводность керамических материалов очень различна и зависит от состава кристаллической и стекловидной фаз, а также от пористости.

Теплопроводность материала принято характеризовать коэффициентом теплопроводности λ , определяемым из уравнения теплового потока

$$\lambda = \frac{Q \delta}{\tau F (t_1 - t_2)},$$

где Q — количество тепла в кал; δ — толщина стенки в см; F — площадь прохождения теплового потока в см²; τ — время; t_1, t_2 — температура в °C на горячей и холодной поверхностях.

Теория теплопроводности основана на представлении о переносе тепла в твердых неметаллических телах тепловыми упругими волнами—фононами. Теплопроводность вещества зависит от длины свободного пробега фононов и степени нарушения гармоничности колебаний тепловых волн во время их прохождения через данное вещество. В связи с этим степень теплопроводности определяют структура вещества, число и вид атомов и ионов, рассеивающих волновые колебания. Кристаллы с более сложным строением решетки, как правило, имеют более низкую теплопроводность, так как степень рассеивания тепловых упругих волн в такой решетке больше, чем в простой. Снижение теплопроводности наблюдается также при образовании твердых растворов, так как при этом возникают дополнительные центры рассеивания тепловых упругих волн. В стеклах, характеризующихся разупорядоченным строением, длина пробега фононов не превышает межатомных расстояний и теплопроводность соответственно меньше, чем в керамических материалах, содержащих, как правило, значительное количество кристаллических фаз.

Особенно важно знать и учитывать при применении керамики изменение теплопроводности во время ее нагрева. Общая закономерность здесь такая, что у спеченной керамики кристаллического строения, особенно окисной, с повышением температуры, как правило, теплопроводность сильно падает. Исключением является двуокись циркония, у которой с повышением температуры теплопроводность возрастает. У стекла и керамики, содержащей значительное количество стекла, например муллито-кремнеземистой, теплопроводность с повышением температуры увеличивается. На рис. 6 показано изменение теплопроводности некоторых видов керамики в зависимости от температуры.

Среди материалов технической керамики особый вид представляет пористая теплоизоляционная керамика, изготавливаемая из чистых окислов. Теплопроводность такой керамики — основное свойство, по которому определяют область ее применения. Величина теплопроводности тесно связана с пористостью.

Термическое расширение керамики является следствием увеличения амплитуды колебаний атомов или ионов относительно их среднего положения, происходящего под влиянием температуры. Коэффициент термического расширения не является поэтому постоянным при любой температуре. Для подавляющего большинства керамических материалов он повышается с температурой, как это видно на рис. 7.

Различают истинный коэффициент термического расширения и средний, отнесенный к определенному интервалу температур

$$\alpha_{\text{ист}} = \frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dT};$$

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{L_{t_2} - L_{t_1}}{L_{t_1} (t_2 - t_1)}.$$

В некоторых случаях для наглядности удобно коэффициент термического расширения выразить в процентах:

$$\frac{L_{t_2} - L_{t_1}}{L_{t_1}} 100\%.$$

Обычно измеряется не объемный, а линейный коэффициент термического расширения, который практически равен $1/3$ объемного

$$\beta = 3 \alpha_{cp}.$$

Это отношение справедливо для изотропных поликристаллических материалов, в том числе и керамических.

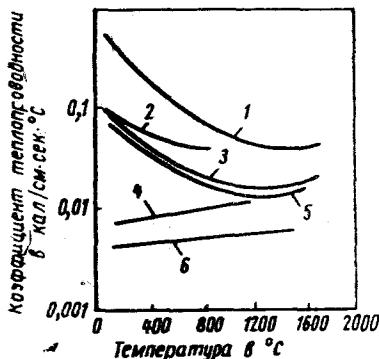


Рис. 6. Теплопроводность некоторых видов керамики

1 — BeO , плотноспекшаяся; 2 — карбид кремния на связке; 3 — MgO , плотно спекшаяся; 4 — шамот; 5 — Al_2O_3 , корунд, плотноспекшийся; 6 — ZrO_2 , стабилизированная, плотноспекшаяся

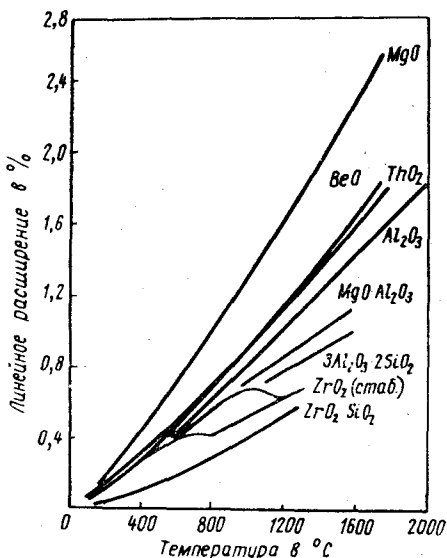


Рис. 7. Тепловое расширение некоторых видов технической керамики (ZrO_2 — в зависимости от степени стабилизации)

Термическое расширение монокристаллов, как известно, анизотропно. В кристаллах с кубической решеткой расширение происходит равномерно по всем направлениям, как, например, у MgO . Однако среди керамических минералов есть такие, у которых анизотропия термического расширения выражена очень сильно. В частности, у широко распространенных корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ также наблюдается анизотропия. Асимметрия строения кристаллической решетки приводит к тому, что коэффициент термического расширения в одном из направлений может оказаться отрицательным, а объемное расширение поликристаллической керамики очень мало. Такими мате-

риалами являются, например, кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ и алюмосиликаты лития.

Реальные керамические материалы представляют собой поликристаллические тела. Поэтому они из-за хаотического расположения элементарных кристалликов становятся практически изотропными. Значение коэффициента термического расширения у различных видов технической керамики колеблется в очень широком диапазоне — от практически нулевого до $(13—14) \cdot 10^{-6}$. В табл. 3 приведены коэффициенты термического расширения некоторых видов технической керамики в порядке их убывания.

Таблица 3

Средние коэффициенты термического расширения некоторых керамических материалов

Керамика	Формула	$\beta \cdot 10^6 \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$ (0—1000°C)	Керамика	Формула	$\beta \cdot 10^6 \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$ (0—1000°C)
Периклазовая . . .	MgO	13,8	Шпинельная . . .	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	8,6
Двуокись циркония (стабилизированная)	ZrO_2	10	Мулитовая	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	5,3
Окись бериллия . . .	BeO	9	Цирконовая	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	4,2
Корундовая	Al_2O_3	8—8,5	Кордиеритовая . . .	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ $\cdot 5\text{Si}_2\text{O}$	1
			Сподуменовая . . .	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ $\cdot 4\text{SiO}_2$	1,5
			Кварцевое стекло	SiO_2	0,5

Термическая стойкость — это способность керамического изделия выдерживать без разрушения значительные смены температуры. Термическая стойкость характеризует в определенной степени материал, но в большей степени изделие из данного материала, так как на результаты испытаний оказывают очень большое влияние размер и форма изделия.

Изделия технической керамики по условиям эксплуатации настолько разнообразны, что предложить единый критерий термической стойкости не представляется возможным. Действительно, температурные перепады и скорость изменения температуры бывают совершенно несопоставимы и едва ли может быть единый критерий оценки термической стойкости этих изделий. Однако качественная сторона процесса изменения свойств и разрушения изделия под влиянием резких температурных перемен в основном одинакова для всех керамических материалов и почти во всех случаях.

Разрушение керамического изделия под влиянием температурных перемен происходит в результате возникающих в материале напряжений. Такие напряжения могут иметь различный характер и быть вызваны разными причинами. Главные из этих причин следующие:

- 1) различие температуры в разных частях нагреваемого или охлаждаемого изделия, т. е. наличие температурного перепада;
- 2) различие коэффициентов термического расширения в многофазовой керамике;
- 3) ограничение возможности расширения.

Изделия разрушаются в том случае, если возникающие при термическом напряжении силы растяжения, сжатия или сдвига превосходят пределы допустимой прочности материала.

В общем виде, если не учитывать размерные и структурные особенности керамики и условия испытания, термическая стойкость может быть охарактеризована некоторым коэффициентом термической стойкости

$$K = \frac{\lambda \sigma}{c \gamma \alpha E},$$

где λ — коэффициент теплопроводности; σ — предел прочности при разрыве; c — теплоемкость; γ — объемный вес; α — коэффициент термического расширения; E — модуль упругости.

Из этой формулы следует, что термическая стойкость возрастает с увеличением теплопроводности и механической прочности материала и снижается с увеличением коэффициента термического расширения и модуля упругости. Теплоемкость и объемный вес для определенного материала постоянны. Однако эта формула, выражая общую закономерность в изменении термической прочности изделий, не может дать сравнимых результатов, определяющих термическую стойкость реальных керамических материалов.

Термическая стойкость различных видов технической керамики в настоящее время оценивается по различным методикам. Они сводятся к некоторым характерным случаям, в основе которых лежат различные критерии.

1. Число теплосмен, при котором изделие разрушается полностью или частично при нагревании до температуры t_n со скоростью n град/мин и последующим медленным или резким охлаждением на воздухе или в другой среде.

Этот метод определения термической стойкости довольно распространен и стандартизован для испытания массовых видов огнеупоров при нагреве до 1300°C и охлаждении в воде при 20°C . В различных вариантах, отличающихся размером и формой образца, температурой, средой и скоростью нагрева и охлаждения образца, он находит широкое применение.

2. Потеря механической прочности специально подготовленного образца (чаще всего балочки) после ряда последовательных нагревов и охлаждений до различных температур с различной скоростью и в различной среде. Термическая прочность выражается как потеря механической прочности в процентах от первоначальной после определенного числа теплосмен. Этот метод применяют для относительной оценки термической стойкости материала главным образом в практике научной работы.

3. Предельный температурный перепад, при котором изделие разрушается или частично теряет необходимые технические свойства (например, вакуумную плотность, электрическую прочность). Этот метод наиболее широко применяют для определения термической стойкости электроизоляционных изделий, вакуумной керамики.

На величину термической стойкости сильно влияет макро- и микроструктура керамики. Изделия с зернистой структурой, как правило, более термостойки, чем плотные. В плотных спекшихся материалах заметна определенная тенденция к улучшению термостойкости при крупной кристаллизации основной фазы. Примером может служить корунд.

§ 3. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Важнейшими электрофизическими свойствами электроизоляционной технической керамики, как и всякого диэлектрика, являются диэлектрическая проницаемость ϵ ; температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $TK\epsilon$; удельное объемное и поверхностное сопротивления ρ_v и ρ_s ; диэлектрические потери, выражаемые чаще всего через тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$; электрическая прочность или пробивная напряженность $u_{\text{пр}}$ и др.

Электрофизические свойства керамики самым тесным образом связаны с составом и структурой кристаллических фаз, образующих данный вид керамики, с составом стекловидного вещества и соотношением кристаллической и стекловидной фаз в керамике. Кристаллические фазы керамических материалов в подавляющем большинстве случаев представляют собой кристаллы с ионными связями. Свободные электроны в керамических материалах в противоположность металлам почти полностью отсутствуют.

Специальные виды керамики, предназначенные для электрической изоляции в тех или иных условиях, отличаются от массовых видов керамики и огнеупоров повышенными электрофизическими свойствами. Эти свойства получают, применяя сырьевые и искусственные материалы соответствующей чистоты, тщательно подготавливая и перерабатывая массы и обжигая в строго регламентированных условиях.

Диэлектрическая проницаемость ϵ . Относительную диэлектрическую проницаемость ϵ' определяют, как отношение зарядов на обкладках конденсатора при замене пластин из данного диэлектрика на вакуум

$$\epsilon' = \frac{Q_m}{Q_v},$$

где Q_m — заряд конденсатора с пластинкой из диэлектрика; Q_v — заряд конденсатора с вакуумом.

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 имеются следующие основные виды поляризации: электронная, ионная, электронно- и ионно-релаксационная; спонтанная (самопроизвольная). Степень поляризации керамического диэлектрика и его поляризуемость в целом складывается как сумма поляризаций каждого вида. Величина диэлектрической 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 упруго связанных ионов различных зарядов. Этот вид поляризации присущ всем видам керамики, содержащей кристаллические вещества ионного строения. Ионная поляризация также протекает мгновенно. Если же на возврат электронов или ионов требуется какой-либо заметный промежуток времени, т. е. релаксация протекает во времени, то различают электронно- и ионно-релаксационную поляризацию. Вещества с электронно-релаксационной поляризацией обладают большей диэлектрической проницаемостью (например, титансодержащая керамика).

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, кристаллизующиеся в кубической системе перовскита.

Диэлектрическая проницаемость является важнейшим свойством, характеризующим строение керамического диэлектрика. В определенной степени ϵ характеризует прочность электростатических связей кристаллической решетки того или иного вещества.

По величине ϵ керамические материалы весьма различны. Большинство окисных, силикатных и алюмосиликатных керамических материалов имеют ϵ в пределах 6—12. Однако некоторые кристаллические вещества, составляющие керамику, 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. Характер этих зависимостей представлен на рис. 8.

Диэлектрическая проницаемость, как правило, возрастает с температурой и снижается при повышении частоты, особенно в области повышенных температур. Пример такой зависимости для стеатитовой керамики приведен на рис. 9.

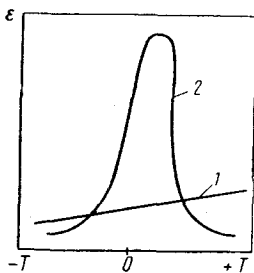


Рис. 8. Типичные кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости

1 — труднополяризуемая керамика; 2 — легкополяризуемая керамика

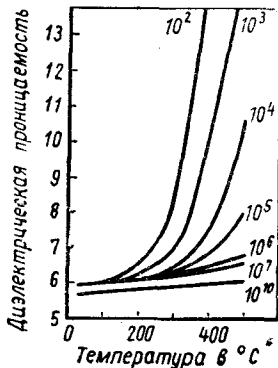


Рис. 9. Зависимость изменения диэлектрической проницаемости стеатита (цифры на кривых в гц) от температуры при различных частотах

Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $T\epsilon$. При повышении температуры значение ϵ у керамических материалов меняется: у одних оно растет, у других снижается, а у третьих в разных температурных областях растет или

снижается. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости, таким образом, имеет различный знак, а для некоторых материалов имеет переменное значение (рис. 10):

$$TK_{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{\Delta \epsilon}{\Delta t} \text{ град}^{-1}.$$

Абсолютная величина TK_{ϵ} керамических материалов очень различна (табл. 4).

Таблица 4
Значение TK_{ϵ} некоторых керамических материалов

Материал	$TK_{\epsilon} \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ в интервале 20–80°C	Материал	$TK_{\epsilon} \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ в интервале 20–80°C
SrTiO ₃	–2500	MgTiO ₄	+60
CaTiO ₃	–1500	MgTiO ₃	+70
TiO ₂	–800	SrZrO ₃	+100
BaZrO ₃	–350	CoSnO ₃	+110
ZrTiO ₄	–100	SrSnO ₃	+180

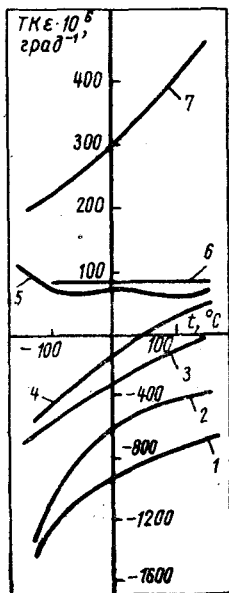


Рис. 10. Температурная зависимость TK_{ϵ} ионных диэлектриков: 1 — рутил; 2 — цирконат бария; 3 — стайнат бария; 4 — ортотитанат магния (чистый); 5 — цирконат стронция; 6 — цельзная; 7 — ZrO₂, стабилизированная CaO (20%).

Понятно, что наибольшую ценность представляет керамика с низким TK_{ϵ} , позволяющая обеспечить температурную стабильность электрических схем, включающих керамический диэлектрик.

Удельное объемное и поверхностное сопротивление ρ_V и ρ_S . Электропроводность керамики принято оценивать по обратной величине проводимости — сопротивлению. Для того чтобы можно было сделать сравнительную оценку свойств различных материалов, используют значение удельного объемного ρ_V и удельного поверхностного ρ_S сопротивлений.

Удельное объемное сопротивление ρ_V численно равно сопротивлению куба с ребром 1 см при условии, что ток проходит через две противоположные грани ρ_V имеет размерность *ом · см*, что видно из следующего выражения:

$$\rho_V = R_V \frac{S}{h},$$

где S — площадь сечения в *см*²; h — толщина образца в *см*.

Удельное поверхностное сопротивление ρ_S численно равно сопротивлению квадрата при условии, что ток проходит через две

противоположные стороны этого квадрата. ρ_S измеряется в омах:

$$\rho_S = R_S \frac{d}{l} \text{ ом},$$

где d и l — стороны квадрата.

По удельным объемному и поверхностному сопротивлениям, определяемым экспериментально, вычисляют *удельную объемную проводимость*

$$\gamma_V = \frac{1}{\rho_V} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

и *удельную поверхностную проводимость*

$$\gamma_S = \frac{1}{\rho_S} \text{ ом}^{-1}.$$

Электропроводность керамики, как и всех твердых тел, зависит от концентрации носителей заряда, величины заряда и их подвижности. При температуре T эта зависимость выражается формулой

$$\gamma = qn_0 v_1,$$

где γ — удельная электропроводность в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; q — заряд носителя в кулонах; n_0 — число носителей в единице объема (1 см^3); v_1 — подвижность в $\text{см}^2/\text{сек} \cdot \text{в}$.

Подвижностью зарядов называется отношение скорости их передвижения к напряженности электрического поля:

$$v_1 = \frac{v_0}{E} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{в}.$$

Электропроводность керамики складывается из электропроводности составляющих данную керамику фаз. 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, более подвижны. Особенно подвижны ионы примесных соединений. 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 Li^+ . Она возрастает при повышении температуры. Установлено, что электропроводность стекла в общем случае прямо пропорциональна содержанию окислов натрия. По этой причине во всех видах электроизоляционной керамики стремятся свести содержание щелочных окислов к возможному минимуму.

Если содержание стекловидной фазы в керамике неизбежно и значительно, то стремятся понизить электропроводность этого стекла, вводя ионы щелочноземельных металлов, обладающих большим размером и большим зарядом. Считается, что эти крупные ионы будут тормозить движение ионов щелочных металлов, понижая тем самым электропроводность всей системы. Такое действие вводимых ионов щелочноземельных металлов составляет сущность так называемого нейтрализационного эффекта.

Наиболее эффективное влияние на снижение электропроводности оказывают ионы Ca^{2+} (ионный радиус $1,04\text{\AA}$) и Ba^{2+} ($1,38\text{\AA}$). Именно поэтому многие виды электроизоляционной керамики (стеатит, муллито-корундовая керамика) содержат в своем составе BaO , входящий в стекловидную фазу. Логарифмическая зависимость электропроводности от температуры в случае, если ток обусловлен передвижением основных и примесных ионов, представлена на рис. 11, из которого наглядно видно, что с увеличением количества примесей электропроводность возрастает.

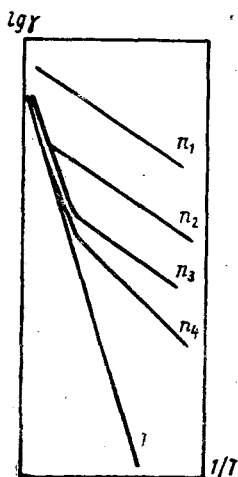


Рис. 11. Температурная зависимость собственной (I) и примесной электропроводности (n — концентрация примесей, причем $n_1 > n_2 > n_3 > n_4$)

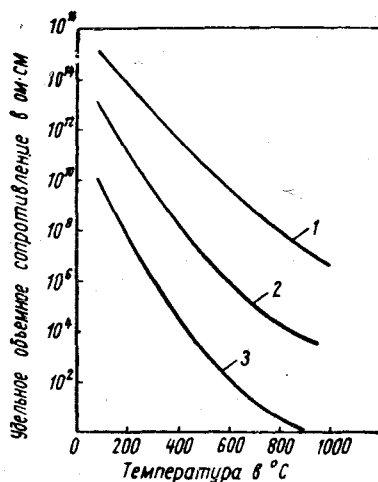


Рис. 12. Зависимость изменения удельного объемного сопротивления от температуры
1 — корунд; 2 — муллито-корундовая керамика; 3 — стеатит

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

электропроводности в зависимости от температуры у разных керамических материалов не одинаково (рис. 12). При низких (комнатных) температурах различие в электропроводности сравнительно невелико. У керамики, содержащей большое количество стекловидной фазы, электропроводность нарастает интенсивно, что вполне понятно.

Температурная зависимость электропроводности выражается следующей формулой:

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_0 e^{\alpha t} \\ \text{или} \quad \rho &= \rho_0 e^{-\alpha t}, \end{aligned}$$

где γ_0 , ρ_0 — значения электропроводности и удельного объемного сопротивления при 0°C ; α — температурный коэффициент.

Чисто кристаллическая керамика изменяет электропроводность сравнительно медленно и сохраняет свои электроизолирующие свойства до очень высоких температур. Для характеристики способности керамики к сохранению изолирующих свойств иногда пользуются условной величиной T_E . Эта величина представляет собой температуру, при которой удельное объемное сопротивление равно 1 Мом . T_E чисто корундовой керамики превышает 1000°C , высокоглиноземистой — находится в пределах $700\text{—}900^\circ\text{C}$, а фарфора — не превышает 400°C .

Диэлектрические потери. При воздействии на керамический материал электрического поля поглощается некоторое количество электрической энергии. Эту энергию, затраченную на работу перемещения структурных элементов кристаллической решетки, называют диэлектрическими потерями. Диэлектрические потери в керамическом материале, как и в других диэлектриках, сопровождаются нагревом материала. Величина этих потерь может быть значительна и нагрев достигает такой степени, при которой электрический контур, включающий керамический диэлектрик, полностью расстраивается.

Величину диэлектрических потерь принято оценивать по так называемому *углу диэлектрических потерь или тангенсу этого угла*.

Углом диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ называют угол, дополняющий до 90° угол сдвига фаз θ между током и напряжением в емкостной цепи.

Представим себе конденсатор, в котором диэлектриком является керамический материал. В результате емкостного и активного сопротивления конденсатором поглощается некоторое количество энергии. Поглощенная мощность Q составит

$$Q = EI \cos \theta,$$

где E — напряжение на обкладках конденсатора; I — сила переменного тока; θ — угол сдвига между током и напряжением.

В идеальном диэлектрике этот угол равен 90° , $\cos 90^\circ = 0$, следовательно, $Q = 0$. В реальных диэлектриках угол θ меньше

90° на некоторый угол δ , т. е. равен $(90^\circ - \delta)$. Но $\cos(90^\circ - \delta) = \sin \delta$. Тогда

$$Q = E / \sin \delta.$$

При малых углах $\sin \delta$ практически равен $\tan \delta$. Этой величиной $\tan \delta$ обычно и оценивают свойства диэлектрика. В некоторых случаях выражают диэлектрические потери непосредственно в градусах или минутах.

Диэлектрические потери в керамических диэлектриках складываются из затрат энергии, связанных со следующими основными процессами: 1) сквозной электропроводностью; 2) поляризацией; 3) ионизацией газообразной фазы.

В общем случае источником диэлектрических потерь являются те же причины, которые обуславливают электропроводность. Диэлектрические потери возрастают у материалов, содержащих большое количество стеклофазы.

Диэлектрические потери, связанные со сквозной электропроводностью, могут быть вычислены по формуле

$$\tan \delta = \frac{1,8 \cdot 10^{12}}{\epsilon f \rho},$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость; f — частота; ρ — удельное объемное сопротивление.

При повышении температуры диэлектрические потери этого типа возрастают по экспоненциальному закону согласно выражению

$$P_{\alpha,t} = P_{\alpha,0} e^{\alpha t}.$$

Диэлектрические потери, обусловленные поляризацией, наиболее значительны у легкополяризуемых видов керамики, обладающих релаксационной поляризацией. Особенно значительны эти потери у сегнетокерамики, для которой характерна спонтанная поляризация. Наконец, источником потерь является газовая фаза, на ионизацию которой затрачивается некоторое количество энергии.

На диэлектрические потери, кроме природы и строения самого материала и температуры, оказывает влияние частота поля. Так как керамика в ряде случаев работает как высокочастотный диэлектрик, знать частотную зависимость диэлектрических потерь необходимо. На рис. 13 в качестве примера приведена температурная зависимость $\tan \delta$ при разных частотах для различных видов керамики.

Абсолютное значение диэлектрических потерь керамики весьма различно. Наименьшими диэлектрическими потерями обладает керамика с кристаллической структурой плотной упаковки и минимальным содержанием стекловидной фазы. Для наглядности на рис. 14 представлены кривые изменения диэлектрических потерь типичных материалов с развитой стеклофазой типа фарфора, ограниченным количеством стекла типа мулли-

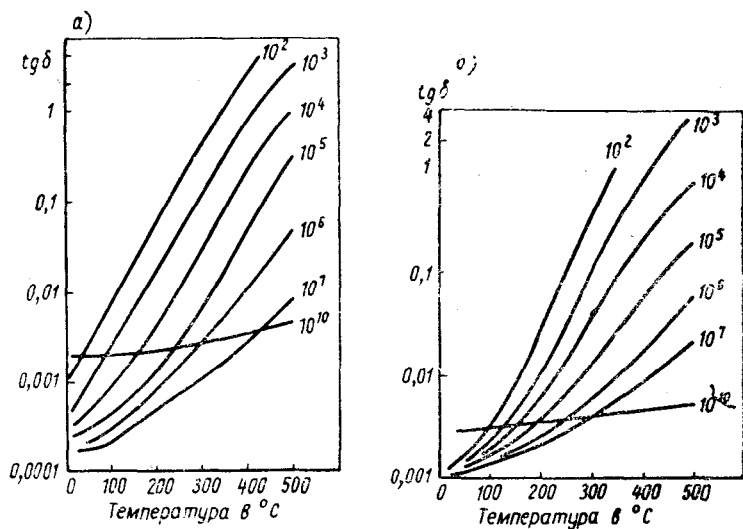
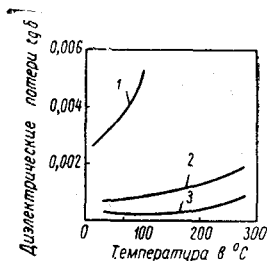


Рис. 13. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ различных видов керамики при разных частотах (цифры на кривых в гц)
 а — титановая керамика; б — стеатит

то-корундовой керамики и, наконец, корунда, почти лишенного стеклофазы. Сравнительно низкими диэлектрическими потерями обладает клиноэнстатитовая, форстеритовая и цельзиановая керамика.

Рис. 14. Зависимость изменения диэлектрических потерь от температуры для некоторых видов керамики

1 — высоковольтный фарфор; 2 — муллит-корундовая керамика; 3 — спекшийся корунд



Электрическая прочность керамики оценивается по ее способности противостоять до разрушения действию электрического поля. Значение напряжения, при котором электрическая прочность испытуемого образца или изделия теряется и происходит пробой (изделия), называют *пробивным напряжением*. Значение напряженности поля, при котором происходит пробой, называют *пробивной напряженностью*. Иногда пробивную напряженность отождествляют с электрической прочностью.

Пробивная напряженность — есть величина удельная, позволяющая сравнивать свойства различных материалов. Пробивная напряженность $E_{\text{пр}}$ определяется как частное от деления пробивного напряжения, выраженного в вольтах или киловольтах, на толщину испытуемого образца в см или мм:

$$E_{пр} = \frac{U_{пр}}{h} \text{ кВ/см (кВ/мм)}.$$

Пробой керамического материала в полях высокой напряженности может происходить двояко: путем так называемого электрического или теплового пробоя.

Электрический пробой имеет электронную природу. Благодаря большой скорости движения электронов создается электронная лавина, в результате чего в каком-то направлении возникает возможность сквозной проводимости и материал или изделие теряет электроизолирующую способность.

Тепловой пробой является результатом резкого повышения температуры, сопровождающегося локальным проплавлением керамики под влиянием увеличения проводимости и вследствие повышенных диэлектрических потерь.

На электрическую прочность керамики очень большое влияние оказывает ее пористость. Наличие пористости вызывает иногда резкое снижение пробивной напряженности. С повышением температуры пробивная напряженность также падает (рис. 15).

Керамические материалы, обладающие повышенной электропроводностью и повышенными диэлектрическими потерями, как правило, имеют меньшую электрическую прочность. Установлено, что на величину электрической прочности оказывает влияние размерный фактор. При малой толщине испытуемого образца значение пробивной напряженности всегда повышается (рис. 16). Поэтому в литературе часто встречается большое (до 30—40%) несоответствие в значении электрической прочности для одноименных материалов.

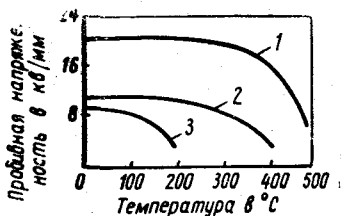


Рис. 15. Изменение пробивной напряженности с температурой при постоянном напряжении

1 — шпинель; 2 — CaTiO_3 ; 3 — BaTiO_3 .



Рис. 16. Зависимость пробивной напряженности от толщины образца при $f=50$ Гц

1 — муллито-корундовая керамика; 2 — титановая керамика

§ 4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Изделия технической керамики в процессе эксплуатации в той или иной степени взаимодействуют с твердыми, жидкими или газообразными средами. В реальных условиях применения

керамики возможно практически неограниченное количество случаев и вариантов химического воздействия на керамику различных веществ или их сочетаний. Наиболее значительными случаями химического взаимодействия между керамикой и другими веществами являются следующие.

Взаимодействие между керамикой, главным образом окисной, и расплавленными металлами. При плавке металла в тиглях из окисной керамики с некоторым приближением справедливо правило, по которому восстановление огнеупорного материала тигля возможно, если теплота образования огнеупорного окисла меньше, чем теплота образования окисла переплавляемого металла (теплота образования должна быть отнесена к 1 атому кислорода этих окислов).

Взаимодействие между двумя керамическими материалами в местах их контакта при высокой температуре с образованием легкоплавких эвтектик. Этот вид химического взаимодействия возможен при неправильном выборе подставок при обжиге изделий и может привести к массовому браку.

В табл. 5 для примера приведены температуры плавления эвтектик в бинарных системах из ряда окислов.

Таблица 5

Температуры плавления эвтектик в бинарных системах из высокоогнеупорных окислов

Окислы	Al ₂ O ₃	BeO	CaO	GeO ₂	MgO	SiO ₂	ThO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
Al ₂ O ₃	2050	1900	1400	1750	1930	1545	1750	1720	1700
BeO	1900	2530	1450	1950	1800	1670	2150	1700	2000
CaO	1400	1450	2570	2000	2300	1440	2300	1420	2200
GeO ₂	1750	1950	2000	2600	2200	1700*	2600	1500	2400
MgO	1930	1800	2300	2200	2800	1540	2100	1600	1500
SiO ₂	1545	1670	1440	1700*	1540	1710	1700*	1540	1675
ThO ₂	1750	2150	2300	2600	2100	1700*	3050	1630	2680
TiO ₂	1720	1700	1420	1500	1600	1540	1630	1830	1750
ZrO ₂	1700	2000	2200	2400	1500	1675	2680	1750	2700

* Приблизительно.

Как видно из приведенной таблицы, особенно низкоплавкие эвтектики образуют CaO и MgO с кислыми окислами SiO₂ и TiO₂. Изделия нельзя обжигать в контакте с теми окислами или материалами их содержащими, которые образуют легкоплавкие эвтектики.

Третьим очень распространенным видом химического взаимодействия является взаимодействие между керамикой и газообразными веществами. В некоторых случаях керамика должна противостоять действию газообразных галлоидов, сернистого газа, окислов азота, различных углеводородов и других газов. Если в состав керамики входят элементы с переменной валент-

ностью, 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. Взаимодействие газов с керамикой изучено недостаточно.

Взаимодействие керамики с кислотами, щелочами и их растворами наблюдается довольно часто. Как правило, керамика имеет высокую кислото- и щелочестойкость, однако некоторые виды керамики растворяются в кислотах (например, MgO , CaO) и щелочах.

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.

Многообразие вариантов химического взаимодействия керамики с другими средами не дает возможности создать единой методики оценки химической устойчивости керамики. Лишь некоторые случаи химического взаимодействия оценивают по общепринятой стандартизированной методике (например, кислото- и щелочестойкость). Поведение керамики при воздействии на нее других сред следует оценивать исходя из общих химических законов.

Таблица 6

Радиусы ионов некоторых элементов

Заряд иона			
1	2	3	4
<i>Положительные ионы (+)</i>			
Li—0,68	Be—0,34	B—0,2	C—0,15
Na—0,98	Mg—0,74	Al—0,57	Si—0,39
K—1,33	Ca—1,04	In—0,92	Ti—0,64
Rb—1,49	Sr—1,2	La—1,04	Zr—0,82
Cs—1,65	Ba—1,38	Cr—0,64	Th—0,95
Ag—1,13	Zn—0,83	Fe—0,67	Ge—0,44
	Sn—1,02		Sn—0,67
	Pb—1,26		Pb—0,52
	Mn—0,91		Ma—0,68
	Ni—0,74		W—0,68
	Co—0,78		U—0,89
	Fe—0,8		
<i>Отрицательные ионы (—)</i>			
F—0,33	O—1,36	N—1,48	C—2,6
Cl—1,81	S—1,82	P—1,86	Si—2,71

В производстве технической керамики при термообработке могут протекать реакции в твердой фазе. Иногда эти реакции рассчитаны на синтез какой-либо определенной кристаллической фазы (BaTiO_3 , MgAl_2O_4 и др.). Подчас введение добавок преследует цель образования твердого раствора, как, например, при стабилизации двуокиси циркония CaO , MgO или другими окислами. Наконец, возможны случаи, когда стремятся повысить дефектность структуры основной кристаллической фазы путем введения малого количества добавок. Протекание таких реакций основано на определенных кристаллохимических законах. В табл. 6 приведены значения ионных радиусов элементов, наиболее часто встречающихся в практике производства технической керамики.

§ 5. СТОЙКОСТЬ К ИЗЛУЧЕНИЮ

Некоторые виды керамических материалов находят применение в атомной энергетике в качестве замедлителей, тепловыделяющих элементов и других конструктивных деталей в тепло-ядерных реакторах.

Для того чтобы керамика могла успешно работать в условиях интенсивного и мощного излучения, она должна обладать определенной способностью задерживать, поглощать или рассеивать нейтроны или излучение другого вида. Так, например, керамика, применяемая в качестве замедлителей, должна иметь низкое значение поперечного сечения захвата нейтронов и высокое значение поперечного сечения рассеивания. Поперечное сечение представляет собой вероятность, с которой может произойти определенная ядерная реакция при бомбардировке материала теми или иными частицами. Поперечное сечение имеет размерность площади и выражается в барнах; 1 барн равен 10^{-24} см². Таким образом, с уменьшением поперечного сечения вероятность той или иной реакции снижается.

Ядерные свойства некоторых видов керамических материалов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Ядерные свойства некоторых видов керамических материалов

Материал	Поперечное сечение в барнах	
	захвата нейтронов	рассеяния
Окиси:		
бериллия	0,0007	0,68
магния	0,0033	0,42
кальция	0,182	0,24
алюминия	0,01	0,34
Двуокиси:		
циркония	0,01	0,46
тория	0,132	0,4

При действии на керамический материал излучения высокой энергии происходит так называемое «радиационное повреждение» материала (эффект Вигнера). Оно состоит в том, что атомы или ионы кристаллической решетки облучаемого вещества смещаются из своего равновесного положения, образуя дефекты в решетке типа вакансий или внедренных атомов.

Особенно сильное действие на керамику оказывают быстрые нейтроны. Выбитый нейтроном атом может в свою очередь вызвать смещение других атомов. Действие других типов (β и γ) излучения менее значительно.

Результатом действия излучения является изменение многих свойств керамики. У большинства материалов наблюдается уменьшение плотности и увеличение объема, снижение, иногда значительное, механической прочности, в некоторых случаях уменьшение теплопроводности и электропроводности. Керамические конденсаторы меняют емкость, изменяются оптические свойства кристаллических фаз керамики. Отмечено, что под влиянием излучения возможен переход моноклинной формы ZrO_2 в тетрагональную.

Действие излучения на различные керамические материалы не одинаково. Степень изменения свойств керамики зависит от мощности дозы облучения. Считается, что керамика обнаруживает заметную чувствительность, проявляющуюся в изменении свойств, при интегральном излучающем потоке в 10^{20} нейтрон/см².

Дефекты кристаллической решетки в керамическом материале и возникшее в связи с этим изменение свойств могут быть значительно уменьшены, а свойства восстановлены путем термообработки (обжига) керамики. В результате возросшего теплового колебания структурных элементов кристаллическая решетка приобретает первоначальное состояние, а свойства керамики почти полностью восстанавливаются.

Глава III

МЕТОДЫ И ПРОЦЕССЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

В технологии производства изделий технической керамики имеется ряд особенностей. Большинство видов специальной технической керамики представляет собой тела с плотной спекшейся структурой поликристаллического строения. Это, например, окисная керамика, титанаты, цирконаты, шпинели, алюмосиликаты и ряд других видов керамики.

При производстве изделий кристаллическая фаза керамики либо является исходным материалом (корунд, периклаз и др.), либо синтезируется непосредственно в процессе обжига изделия (шпинель, муллит и др.).

Во многих случаях синтез кристаллической фазы является промежуточной операцией, как бы первой стадией двустадийного технологического процесса производства. Второй стадией в этом случае является подготовка уже синтезированного минерала и изготовление из него изделий. Примером могут служить двустадийные процессы производства некоторых видов муллито-корундовой, стеатитовой, форстеритовой, шпинелевой керамики, титаната бария, титаната-цирконата свинца, феррошпинелей и ряда других керамических материалов.

Применяемые для изготовления керамики кристаллические вещества, выпускаемые промышленностью (глинозем, MgO , ZrO_2 и др.) или специально синтезируемые (муллит, клиноэнстатит, феррошпинели, $BaTiO_3$ и др.), при затворении их водой не проявляют пластичных свойств подобно глинодержущим массам. Это обстоятельство привело к необходимости подбирать особые пластифицирующие вещества и разрабатывать специальные методы изготовления изделий.

Для керамики кристаллического строения характерным является спекание в твердой фазе. Как будет показано ниже, твердофазовое спекание протекает более полно и при более низких температурах, когда применяют тонкодисперсные кристаллические порошки, обладающие большими удельной поверхностью и поверхностной энергией. Поэтому подготовка тонкодис-

персных порошков является одной из основных технологических операций в производстве технической керамики.

К специфическим особенностям в производстве технической керамики следует отнести:

- 1) необходимость тонкого измельчения материалов;
- 2) оформление масс в изделие специальными методами;
- 3) обжиг изделий в печах с регулируемой газовой средой;
- 4) частичная механическая обработка изделий;
- 5) металлизация изделий.

§ 1. ТОНКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Для изготовления изделий многих видов технической керамики исходные материалы обычно измельчают до зерен размером около 1—3 мк. В некоторых случаях, например при производстве стеатита или некоторых видов высокоглиноземистой керамики, производят и более грубое измельчение некоторых компонентов. В практике производства выбор метода измельчения и соответствующего помольного агрегата связан с рядом технологических и экономических соображений, а именно:

- 1) с необходимой степенью дисперсности измельчаемого материала;
- 2) с требуемой по технологическим соображениям степенью чистоты измельчаемого материала;
- 3) с масштабом производства.

Тонкий помол мелкозернистых масс и порошков осуществляют в настоящее время главным образом в шаровых и вибрационных мельницах.

Помол в шаровых мельницах. Применяют в основном шаровые мельницы периодического действия, так как они просты в обращении, в них можно регулировать степень помола путем изменения продолжительности помола, соотношения веса загружаемого материала и мелющих тел. Производительность этих мельниц находится в широких пределах. Кроме того, в них можно измельчать материалы сухим и мокрым способом.

Исследования процесса помола непластичных материалов показывают, что мокрый помол является более эффективным, так как за одинаковое время при мокром помоле достигается бóльшая дисперсность материала.

Сухой помол, как правило, ограничивает предел измельчения материала. Вследствие сильного увеличения удельной поверхности измельчаемого материала и возрастания в связи с этим адгезионных сил наступает период, когда измельчение практически заканчивается и материал начинает комковаться и прибиваться к стенкам мельницы.

Для помола материалов используют шаровые мельницы с кремневой, фарфоровой, корундовой, стеатитовой, резиновой или другой футеровкой, а также совсем без футеровки (сталь-

ные). Применение мельниц с кремневой и фарфоровой футеровкой допустимо в тех случаях, когда в массу по рецептуре входят кремнезем и плавни в виде глинистых веществ или других компонентов (производство муллито-кремнеземистых и муллито-корундовых изделий). Если по технологическим соображениям засорение материала недопустимо или сильно ограничено, то футеруют мельницы клепкой, изготовленной из того же материала, который измельчают, например корундом, стеатитом, титаном бария и т. д., при этом мелющие тела должны быть одноименного состава.

В производстве технической керамики при небольшом его объеме наибольшее распространение получили шаровые мельницы объемом 10—15 л. Футеруют их специальными сортами устойчивой к истиранию резины, которая позволяет при использовании мелющих тел соответствующего состава сохранить исходную чистоту размалываемого материала. Незначительное количество намолотой резины удаляется при обжиге изделий.

Для сохранения исходной чистоты материалов их измельчают в стальных мельницах стальными шарами. Сопутствующим при помолу в таких мельницах является намол железа со стенок мельницы и шаров, который может составить в зависимости от количества мелющих шаров и длительности помола 2—3% и более. Для удаления намолотого железа и образовавшегося при его взаимодействии с водой гидрата суспензию обрабатывают соляной кислотой. Этот процесс проводят при нагревании и перемешивании. Раствор хлорного железа декантируют до исчезновения реакции на ион железа (рис. 17).

Стальные мельницы со стальными шарами используют главным образом для помола окисных материалов— Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO и других, не растворяющихся в воде и соляной кислоте.

Помол в стальных мельницах весьма эффективен и затраты времени и материалов на отмывку вполне оправдываются. Для уменьшения намолта железа на внутреннюю поверхность мельницы навешивают твердые сплавы и применяют в качестве мелющих тел твердые шарики (брак шарикоподшипникового производства).

Помол материалов в шаровых мельницах и кинетика их измельчения до высокой степени дисперсности ($d_{cp} = 1 \div 2 \text{ мк}$) зависят от многих факторов и главным образом от:

- 1) типа и размера мельницы;

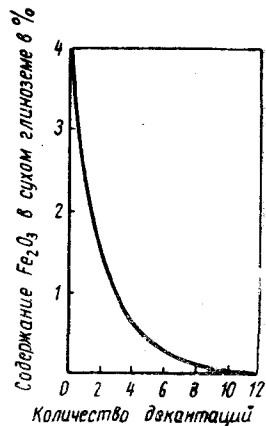


Рис. 17. Зависимость количества оставшегося в глиноземистой суспензии Fe_2O_3 от числа отмывок.

- 2) формы, размеров и плотности мелющих тел;
- 3) соотношения веса мелющих тел и размалываемого материала;
- 4) влажности суспензии (при мокром помоле);
- 5) твердости и хрупкости материалов и ряда других факторов.

Степень измельчения порошковых материалов удобно оценивать среднеповерхностным диаметром $d_{\text{ср}}$, который вычисляют по данным седиментационного анализа по формуле

$$d_{\text{ср}} = \frac{100}{\sum \frac{a_1}{d_1}} \text{ мк},$$

где d_1 — средний диаметр определенной фракции в мк; a_1 — содержание соответствующей фракции в вес. %.

Величину среднего диаметра отдельных фракций определяют как среднеарифметическое значение максимального и минимального размера этой фракции. Распространен и другой способ оценки дисперсности порошков по величине удельной поверхности. Удельная поверхность растет обратно пропорционально радиусу частиц.

Для определения удельной поверхности используют в основном два метода: метод, основанный на низкотемпературной адсорбции азота, и метод, основанный на сопротивлении воздуху, проходящему через слой порошка определенной толщины. Эти методы не дают в ряде случаев совпадающих результатов определений. Различие результатов измерений объясняется тем, что по методу низкотемпературной адсорбции замеряют всю внутреннюю поверхность, включая поверхность микроскопических пор в отдельных зернах. Пневматические методы дают заниженные результаты, так как они не определяют поверхности пор в отдельных зернах. Это следует учитывать при выборе методов оценки дисперсности порошков и обсуждении результатов, полученных по разным методам.

Близко совпадающие результаты получают, если порошки состоят из плотных беспористых или почти беспористых зерен. По результатам определения удельной поверхности можно с известным приближением определить средний размер частиц, пользуясь формулой

$$d_{\text{ср}} = \frac{60\,000}{\gamma S_{\text{уд}}} \text{ мм},$$

где γ — плотность в г/см³; S — удельная поверхность в см²/г.

На помол порошков в шаровых мельницах влияют форма, размер и плотность мелющих тел. При мокром помоле в шаровых мельницах основным видом разрушения является истирание. Помол будет наиболее интенсивен, если при равном весе истирающая поверхность мелющих тел более развита. Поэтому

целесообразно применять мелющие тела цилиндрической формы, у которых площадь истирания по образующей цилиндра во много раз больше, чем при истирании шарами, у которых возможно только точечное соприкосновение. Эффективность помола также возрастает при использовании мелких шаров, площадь соприкосновения которых по сравнению с крупными шарами возрастает пропорционально кубу уменьшения диаметра (рис. 18). Помолу способствует повышение плотности мелющих тел. В производстве технической керамики, особенно высокоглиноземистой, широко применяют мелющие тела из высокоглиноземистой массы «уралит», обладающей большой прочностью, высоким удельным весом и малой истираемостью.

Эффективность помола, т. е. время, необходимое для достижения заданной дисперсности, например 1 мк, повышается при увеличении весовой доли шаров в загрузке, или, что то же самое, при изменении весового соотношения шаров и размалываемого порошка. Так, если измельчать глинозем стальными шарами, то при изменении соотношения от 1:1,5 до 1:4 скорость помола глинозема до среднеповерхностного диаметра 1 мк возрастает примерно в 2—3 раза (рис. 19).

При мокром помолу порошков надо соблюдать определенную влажность суспензии. Для разных по своей природе порошков эта влажность будет различна, она колеблется в пределах 40—60%, но при этом суспензия должна быть подвижной и движение мелющих тел в ней не должно быть резко замедленным. Если суспензия густая и вязкая, то измельчение практически прекратится.

Помол в вибрационных мельницах. За последние годы в производстве технической керамики получил широкое распространение помол в вибрационных мельницах. Так же как в шаровых, в вибрационных мельницах можно измельчать материалы сухим или мокрым способом. В качестве мелющих тел приняты металлические или керамические тела соответствующего состава. Для сохранения чистоты размалываемого материала вибромельницы можно футеровать резиной или керамикой одинакового с размалываемым материалом состава.

Основным достоинством вибрационных мельниц является значительное сокращение времени измельчения порошков для достижения равной дисперсности по сравнению с помолем в шаровых мельницах. В вибрационных мельницах помол керамиче-

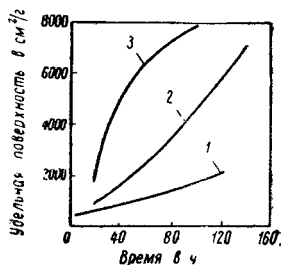


Рис. 18. Зависимость изменения удельной поверхности от времени мокрого помола глинозема, обожженного при 1550°C различными мелющими телами

1 — корундовые шары $d = 22$ мм; 2 — корундовые стержни $l = 40$; $d = 13$ мм; 3 — стальные шары $d = 8,5$ мм

ских порошков до среднего диаметра в 1—2 мк практически заканчивается за 1 ч. В шаровой мельнице для этого требуется иногда до 10—20 ч.

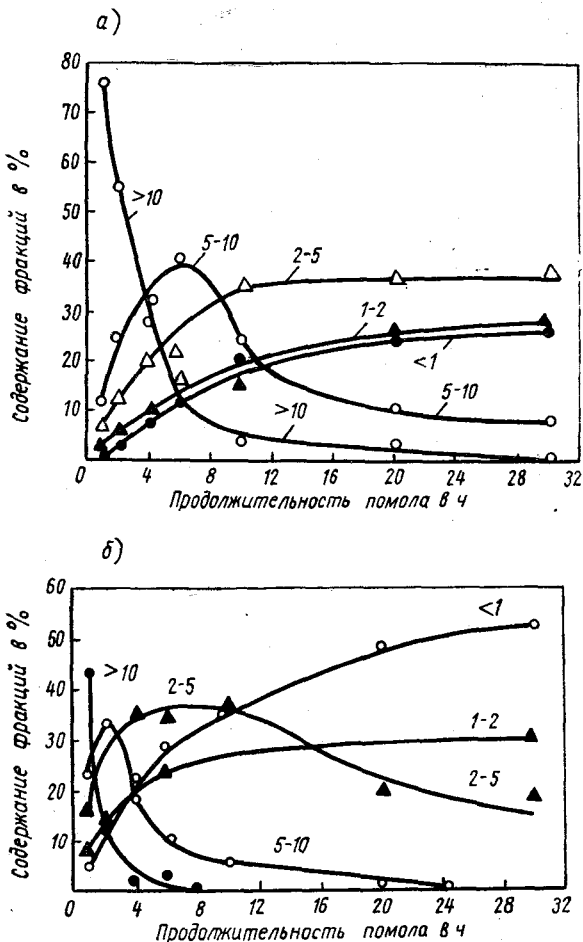


Рис. 19. Изменение содержания фракций при помощи глинозема в стальной мельнице стальными шарами при весовом соотношении глинозема и шаров а — 1:1,5; б — 1:4 (цифры на кривых — средний диаметр зерен в мк)

Для помола керамических порошков должны быть подобраны наиболее рациональные режимы, которые зависят от чистоты и амплитуды колебаний, формы, размеров и удельного веса мелющих тел, соотношения между измельчаемым материалом и

мельющими телами, хрупкости и твердости размалываемого материала, степени заполнения и размера мельницы.

В отличие от помола в шаровых мельницах, где основным видом разрушения является истирание, в вибрационных мельницах отдельные зерна порошка испытывают главным образом раздавливающие усилия дробящего импульса. Так как частота колебаний мельницы очень велика, зерна измельчаемого порошка находятся в так называемом усталостном режиме, при котором не успевает произойти релаксация деформаций.

Исследования условий помола керамических порошков в вибромельницах и опыт их эксплуатации показывают, что на степень измельчения основное влияние оказывает частота и амплитуда колебаний вибромельницы. На рис. 20 показана эта зависимость при помоле титаната кальция. При одинаковом времени помола при частоте 50 гц удельная поверхность возрастает почти вдвое по сравнению с помолом при частоте 25 гц (рис. 20, в).

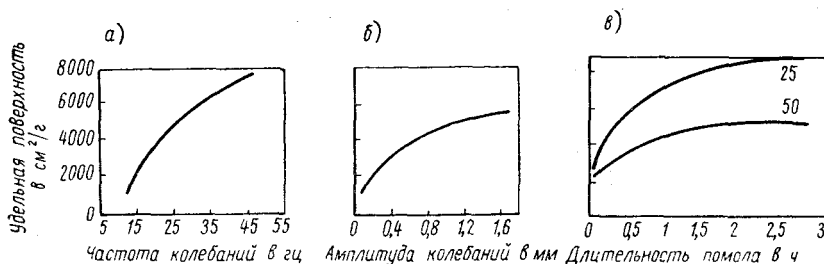


Рис. 20. Зависимость удельной поверхности CaTiO_3

а — от частоты колебаний вибромельницы; б — от амплитуды колебаний вибромельницы; в — от времени помола при амплитуде колебаний 1,5 мм (цифры на кривых — частота колебаний в гц)

Дебалансные мельницы имеют частоту 25 и 50 гц, а эксцентрикковые малой емкости 25 гц. Амплитуду вибрации мельниц можно регулировать в пределах 4 мм.

Для более тонкого измельчения рекомендуется применять мелкие металлические и керамические шары диаметром 5—8 мм. Однако ударное действие керамических шаров одинакового со стальными размера в 2—3 раза слабее вследствие их меньшего удельного веса. Поэтому керамические шары используют лишь в тех случаях, когда засорение (намол) железом считается недопустимым. Для помола керамическими шарами исходный размер частиц загружаемого порошка должен быть как можно меньше и не превышать, как правило, 1 мм.

При использовании стальных шаров происходит намол железа вследствие истирания металла весьма абразивными керамическими порошками. При сухом помоле за один цикл содер-

жание железа составляет до 0,05—0,1% и при мокром в 3—5 раз больше. При сухом помоле нагрузка мельницы должна составлять 0,8—0,9, а при мокром 0,7 объема мельницы.

Соотношение между объемом мелющих тел и размалываемого порошка обычно принимают в пределах (1—2,5) : 1. Весовое соотношение меняется более значительно в зависимости от свойств порошков. Степень измельчения, а также общая длительность помола связаны с исходным размером измельчаемого порошка. Обычно для тонкого помола материал (например, какой-либо спек) должен быть предварительно подвергнут грубому помолу до частиц размером 0,3—0,5 мм.

Тонкое измельчение порошков в вибромельнице самым тесным образом связано с хрупкостью и твердостью материалов. Для чистых окислов (Al_2O_3 , MgO и др.) измельчение будет зависеть от термической истории этого окисла. В такой же степени это относится к синтезированным соединениям — муллиту $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, клиноэнстатиту $MgO \cdot SiO_2$, титанату бария $BaTiO_3$ и др.

При сухом помолу порошков по достижении некоторой дисперсности наблюдается комкование частиц в крупные конгломераты размером до 100 мк и дальнейшее измельчение прекращается. Для предотвращения агрегирования в порошки вводят небольшие добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ), вид которых зависит от химической природы измельчаемого материала.

При помолу керамических материалов кислого характера (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и др.) используют поверхностно-активные вещества с основной активной группой. При помолу основных материалов (алюмосиликатов, титанатов) применяют, наоборот, кислые поверхностно-активные вещества (нафтеновые и жирные кислоты, окисленный парафин).

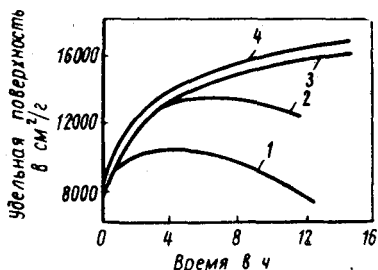


Рис. 21. Кривые дисперсности при помолу глинозема ($t_{обж} = 1480^\circ C$) в различных условиях в зависимости от времени

1 — сухой помол без добавок; 2 — то же, с добавкой олеиновой кислоты; 3 — мокрый помол без добавок; 4 — то же, с добавкой сульфитно-спиртовой барды

При мокром помолу поверхностно-активные вещества также способствуют повышению дисперсности размалываемого материала. В данном случае действие поверхностно-активных веществ основано не только на сорбции на внешней поверхности зерен, но главным образом на их расклинивающем действии при попадании в мельчайшие трещины зерен размалываемого материала. При мокром помолу рекомендуется вводить в качестве поверхностно-активных веществ лигносульфонаты, сульфитно-спиртовую барду, сахара. Влияние поверхностно-активных веществ наглядно

видно на рис. 21. После 3—4 ч сухого помола без добавок (кривая 1) удельная поверхность порошка уменьшается вследствие агрегирования частиц.

§ 2. ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ

В производстве современной технической керамики наиболее распространенным является применение непластичных кристаллических искусственных материалов в виде порошков, выпускаемых промышленностью, например окислов, или специально синтезированных материалов в виде спеков или брикетов, например муллита, стеатита, титанатов, ферритов и др. Спеси или брикеты дробят и затем измельчают до весьма тонкого состояния.

Тонкодисперсные порошки, смешанные с водой, не проявляют пластичных свойств в такой степени, в какой такие свойства приобретают глина и глиносодержащие массы. Поэтому из тонкодисперсных порошков, увлажненных водой, практически нельзя изготовить изделие, пользуясь методом пластичного формования. Прессование изделия без специальной пластификации массы также затруднено. Водное литье в гипсовые формы требует специальных мер для разжижения и стабилизации неустойчивых, как правило, водных суспензий тонкодисперсных кристаллических тел.

Необходимость изготавливать изделия из непластичных материалов привела к разработке целого ряда методов формования искусственных, в основном кристаллических, материалов, иногда называемых методами непластичной технологии.

Наиболее распространены в практике наших заводов следующие методы непластичной технологии:

- 1) литье из водных суспензий в гипсовые формы;
- 2) прессование порошкособразных масс в различных вариантах;
- 3) обтёчка заготовок, отпрессованных из пластифицированных масс;
- 4) литье под давлением пластифицированных горячих шликеров;
- 5) протяжка пластифицированных масс;
- 6) прессование при высоких температурах в графитовых формах.

Кроме этих основных методов, имеется еще несколько методов, разработанных специально для изготовления изделий определенной формы и размеров, — методы литья пленок из водного или органического шликера, намораживания из горячего парафинового шликера и ряд других. Выбор того или иного метода зависит главным образом от формы, размеров и требуемой точности размеров изделий, их свойств, масштаба производства, а иногда и от других технологических и экономических факторов.

Универсального способа изготовления изделий нет. Для из-

готовления любого изделия наиболее рациональным и экономичным всегда будет какой-либо определенный способ.

Литье из водных суспензий в гипсовые формы. В технологии производства технической керамики литье из водных суспензий в гипсовые формы используют главным образом для изготовления тонкостенных изделий (например, тиглей) из чистых окислов — Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO и др. Для изготовления изделий из многокомпонентных масс этот способ имеет ограниченное применение.

Литейные шликеры, образованные глинистыми минералами и окисными кристаллическими фазами, отличаются строением и свойствами. Для достижения литейной вязкости водной суспензии глиносодержащих масс требуется весьма высокая влажность, примерно 50—60%. Только при введении электролита, вызывающего эффект так называемого разжижения, литейную влажность снижают до 31—35% и литье в гипсовые формы становится практически возможным и целесообразным.

Устойчивость глинистых шликеров обусловлена образовавшимися на частицах глины зарядами. Вокруг глинистой частицы возникает двойной электрический слой, содержащий сорбированный комплекс, состоящий из имеющихся в глине и внесенных в качестве электролита катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Общий заряд образующейся глинистой мицеллы отрицательный. При разрушении суспензии, т. е. при сушке и обжиге отлитого изделия, эти катионы остаются в составе образовавшегося керамического материала, влияя соответствующим образом на его свойства.

Литейные шликеры чистых окислов представляют собой систему, состоящую из тонкодисперсных частиц окисла размером 0—5 мк, находящихся во взвешенном состоянии в дисперсионной среде. Для предотвращения оседания частиц их следует диспергировать и тем в большей степени, чем больше их удельный вес. Большой размер частиц может привести к быстрому и нежелательному расслаиванию шликера. Во избежание коагуляции и расслаивания суспензии шликеру должна быть придана хорошая агрегативная устойчивость.

Окисные частицы в отличие от глинистых могут образовывать как отрицательные, так и положительны мицеллы. Следовательно, минимальной вязкости окисной суспензии можно достигнуть, добавляя в определенном количестве как кислый, так и щелочной электролит или доводя суспензию до определенного значения рН. Для окисных суспензий обычно наименьшая вязкость суспензий получается при $\text{pH} = 2,5 \div 4$ при добавлении кислоты и $\text{pH} = 10 \div 12,5$ при добавлении щелочи. Однако введение в окисные водные суспензии (шликеры) ионов щелочных металлов почти всегда нежелательно или даже недопустимо, так как их присутствие может снизить некоторые свойства готовых изделий, главным образом электрофизические.

Для придания окисным суспензиям устойчивости вводят чаще всего кислоты, особенно HCl , не оставляющую после обжига минерального остатка. HCl образует на поверхности окисных частиц оксихлориды, которые и являются стабилизаторами. Приготовление литейных шликеров из окисных материалов чаще всего является продолжением процесса отмытки от железа молотых в стальной мельнице окисных порошков. Отмытую от примесей железа суспензию доводят до требуемой влажности (30—35%) и кислотности путем добавления чистой H_2O и HCl . Для придания необходимой механической прочности отлитым и высушенным изделиям в суспензию рекомендуется вводить до 5% органических клеящих добавок, например мочевино-формальдегидную смолу и др.

Прессование порошкообразных масс. Прессование порошкообразных масс является одним из наиболее распространенных способов изготовления изделий технической керамики. Этим способом изготавливают главным образом мелкие детали сравнительно простой геометрической формы с высотой, значительно меньшей, чем диаметр или длина и ширина (гидравлический диаметр).

Массы, применяемые для изготовления изделий технической керамики, весьма разнообразны по составу и, что особенно важно для процесса прессования, по содержанию в них пластичных связующих глин. Массы, содержащие связующие глины, при незначительном увлажнении (до 8—10%) приобретают после прессования вполне достаточную для дальнейшего с ними обращения прочность за счет пластичных и связующих свойств глин и не требуют специальных приемов упрочнения. К таким массам относятся прессовые стеатитовые, некоторые высокоглиноземистые, рутиловые и ряд других глиносодержащих масс.

Большое количество масс не содержит глины и лишено свойств пластичности. Для улучшения прессовочных свойств таких порошков, повышения прочности отпрессованных изделий порошки смешивают с органическими веществами, называемыми пластификаторами. Такими пластификаторами и клеящими добавками порошкообразных масс являются растворы поливинилового спирта и декстрина, парафин, воск, различные смолы и другие органические соединения.

Выбор и количество вводимого пластификатора связано со свойствами прессуемого порошка и проектируемыми свойствами будущих изделий, их формой и размером. Органический пластификатор должен обладать сочетанием некоторых свойств, из которых наиболее важными являются способность смачивать зерна прессуемого порошка, легко и без остатка выгорать при обжиге изделий, не прилипать к поверхности металлических форм.

При производстве изделий технической керамики, особенно предназначенных в качестве диэлектриков в радиотехнике и

электронике, обычно, за исключением особых случаев, стремятся к достижению максимальной плотности, к получению целиком спекшихся вакуумплотных материалов. Большая относительная плотность керамики достигается, в частности, применением тонкодисперсных порошков, обеспечивающих активное спекание.

Длительная практика показала, что изготовление изделий прессованием из таких тонкодисперсных порошков сопряжено с большими трудностями. Для устранения их в настоящее время широко практикуется так называемая грануляция порошков. Гранулы представляют собой конгломерат отдельных мельчайших частиц, связанных пластификатором в единый уплотненный агрегат. Грануляция тонкодисперсных порошков преследует следующие цели:

1) получение гранул, лишенных воздушных пор, т. е. предварительное уплотнение порошка;

2) улучшение сыпучести пресспорошка, достигаемое за счет устранения в процессе грануляции тонких фракций;

3) повышение воздухопроницаемости пресспорошка, в результате чего удаление воздуха при прессовании облегчается.

Гранулированный пресспорошок обладает благодаря почти полному удалению воздуха из гранул большим объемным весом и хорошими прессовочными свойствами.

Процесс грануляции порошка состоит в смешивании порошка с пластификатором и уплотнении пластифицированного порошка давлением. Такое уплотнение достигается обработкой массы под катками бегунов (на холоду или с обогреваемым подом), в вибрационных камерных смесителях, прессованием пластифицированной массы (брикетирование) на гидравлических или механических прессах. Удельное давление при уплотнении составляет $150\text{--}400 \text{ кг/см}^2$, снижаясь от малопластичных к высокопластичным порошкам. Для этой цели также успешно применяют тарельчатые грануляторы. Гранулы могут быть получены также при сушке некоторых шликерных масс в распылительных сушилках.

Для получения гранул из уплотненного брикета его измельчают наиболее часто на бегунах с решетчатым подом. Необходимый зерновой состав пресспорошка обычно достигается отсевом мелкой фракции на виброситах. Одновременно улучшается форма гранул, сглаживаются углы и ребра, они приобретают округлую форму, способствующую плотной укладке. Размер гранул и их соотношение в порошке различно для разных масс. Для изготовления мелких изделий используют порошки с гранулами размером $0,15\text{--}0,5$, а более крупных — от $0,2$ до 1 мм .

Пресспорошки характеризуются рядом свойств, в значительной мере определяющих качество прессованных, а следовательно, и готовых изделий. Такими характеристиками являются:

1) пластичность;

- 2) сыпучесть;
- 3) насыпной вес;
- 4) коэффициент сжатия;
- 5) относительная плотность твердых частиц в пресспорошке и в отпрессованном изделии.

Пластичность порошка определяется количеством введенного пластификатора. При малом количестве пластификаторов поры между зёрнами заполняются лишь частично и в порошке или гранулах остается воздух. Пластическая деформация таких гранул затруднена, особенно если они предварительно спрессованы при высоком давлении. Когда количество пластификатора составляет 25—40% по объему, т. е. практически приближается или даже несколько превосходит теоретическую пористость, пресспорошок приобретает способность к пластической деформации под влиянием приложенного давления. В таких порошках контакт между твердыми частицами осуществляется через пленки пластификатора, заполняющего пространство пор. Газовая фаза в таких гранулах почти отсутствует. Высокопластичные пресспорошки используют главным образом для так называемого штампования при относительно низком давлении — 100—200 кг/см².

Сыпучесть пресспорошка определяет его способность равномерно заполнять форму. Это свойство особенно важно при прессовании на полностью автоматизированных прессах, а также при заполнении прессформы сложной конфигурации. Сыпучесть зависит главным образом от гранулометрического состава порошка, формы гранул и их плотности.

Как правило, наибольшей сыпучестью обладают порошки из хорошо уплотненных гранул (пластифицированные твердыми неводными пластификаторами, например парафином) после прогрева на вибрационных ситах.

Одной из важнейших характеристик пресспорошка является относительная плотность твердых частиц в сыром отпрессованном изделии, представляющая собой отношение объемного веса этого изделия к плотности прессуемого порошка. Относительная плотность может быть выражена как относительное число, меньшее единицы, либо в процентах

$$P_{\text{отн}} = \frac{\rho}{\gamma} \leq 1$$

ИЛИ

$$P_{\text{отн}} = \frac{\rho}{\gamma} 100\%,$$

где ρ — объемный вес отпрессованного изделия в г/см³; γ — плотность твердых частиц в г/см³.

Относительная плотность отпрессованного изделия очень наглядно отражает важнейшие свойства порошка, его пластичность, степень сжатия, плотность гранул. Чем больше относи-

тельная плотность, тем, естественно, меньше усадка при обжиге, меньше деформация, точнее размеры и почти всегда выше плотность обожженного изделия.

Изделия прессуют на прессах различных типов — механических, в том числе ударного действия, или гидравлических. Прессы для прессования ряда изделий автоматизированы. Режим прессования зависит от формы и размера изделия, свойств пресспорошков и особенностей пресса.

Удельное давление прессования колеблется в очень широких пределах — от 500 до 2500 кг/см² в зависимости от перечисленных факторов. Для малопластичных масс с малым содержанием глины или органического пластификатора давление прессования должно быть более высоким, чем для пластичных масс.

В последнее время в производстве целого ряда керамических изделий нашел применение метод гидростатического прессования, являющийся одной из разновидностей общего метода прессования. Этот метод основан на равномерном обжиге порошка, помещенного в резиновую эластичную форму, жидкостью (вода, различные масла, глицерин), находящейся под давлением. В этом случае давление равномерно передается по всем направлениям и отпрессованное изделие приобретает равноплотность в такой степени, которая не может быть достигнута при направленном прессовании изделий вдоль какой-либо одной оси изделия.

При гидростатическом прессовании относительная плотность заготовок обычно выше, чем при других способах оформления. Поэтому в некоторых видах производства промежуточные заготовки допрессовывают методом гидростатического прессования.

Для получения хорошо и равномерно отпрессованных изделий необходимо, чтобы порошок был тщательно и равномерно распределен между стенками резиновой формы. Это достигается применением гранулированных и фракционированных пластифицированных пресспорошков. Вторым условием является хорошая дезаэрация формы и пресспорошка, предотвращающая запуск воздуха в изделие. При изготовлении изделий сложной конфигурации форму подвергают вибрации, обеспечивающей однородное и полное ее заполнение.

Давление гидростатического прессования зависит от формы и размеров изделия, требуемой плотности, но главным образом от свойств пресспорошка и его связности, и составляет от нескольких сотен до нескольких тысяч кг/см². С увеличением давления прессования увеличивается металлоемкость формы и усложняется конструкция. Глиносодержащие порошки прессуют при довольно низких давлениях 100—300 кг/см², а малопластичные окисные материалы, пластифицированные органическими связками, необходимо прессовать при давлении 2000—5000 кг/см².

На рис. 22 приведена схема формы, применяемой для гид-

ростатического прессования чехлов к термопарам. Гидравлическое давление передается жидкостью при помощи компрессора. Конструкция установки для гидростатического прессования может существенно меняться в зависимости от вида и формы изделия. Часто применяют различного рода вставки, ограничители. Формы могут быть многоместные, позволяющие иметь высокую производительность установок.

Литье пластифицированных шликеров под давлением. В практике производства изделий технической керамики, особенно мелких и сложной формы, получили широкое распространение методы литья под давлением маловязких, расплавленных шликеров, пластифицированных органическими веществами. Методы литья под давлением помимо своеобразия собственно процесса придания изделию соответствующей формы имеют много других специфических, неразрывно связанных между собой операций.

Метод литья под давлением пластифицированных масс основан на использовании жидкоподвижного состояния массы, разогретой до необходимой температуры, и способности этой массы при приложении небольших давлений заполнять полость металлической формы, воспроизводя ее внутренние очертания. При охлаждении шликера в форме образуется изделие (полуфабрикат) соответствующей конфигурации. Для быстрого отвода тепла металлические формы охлаждают водой или каким-либо другим способом.

Существуют два технологических метода литья под давлением, которые отличаются главным образом видом применяемого пластификатора и методом его введения, его свойствами и температурой его плавления, а также принципом действия и устройством формующих машин, способами удаления органической связи и обжига. Эти отличия существенно меняют весь технологический процесс производства по каждому из этих методов.

Первый метод основан на применении термореактивных органических смол, а в некоторых случаях комбинации термореактивных и термопластичных веществ.

Особенностью метода является:

1) предварительная пластификация порошков при темпера-

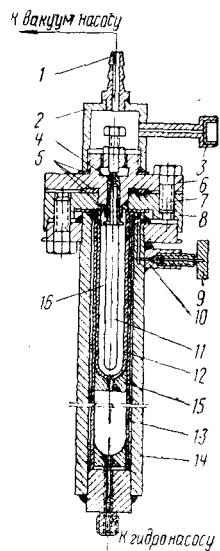


Рис. 22. Форма для гидростатического прессования чехлов к термопарам

1 — штуцер для подвода вакуума; 2 — колпак; 3 — штуцер для подключения вакуумметра; 4 — втулка поглотителя; 5 — прокладка; 6 — крышка; 7 — болт; 8 — зажимное кольцо; 9 — вантус; 10 — втулка; 11 — ролик; 12 — рубашка; 13 — ограничитель; 14 — камера прессования; 15 — перемещаемый поддон; 16 — прессуемый порошок

туре 150—200°C в зависимости от свойств термореактивной смолы;

2) грануляция пластифицированной и охлажденной массы;

3) применение формовочных литейных машин поршневого действия, подобных машинам для литья изделий из пластических масс (рис. 23);

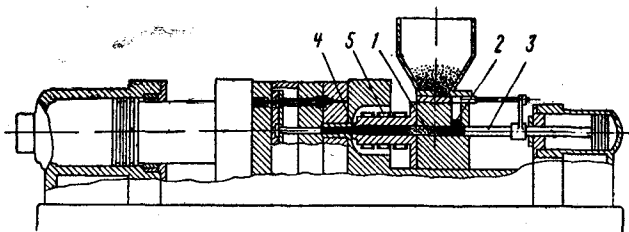


Рис. 23. Схема литейной машины для керамических масс

1 — подогревательная камера; 2 — дозирующее отверстие;
3 — плунжер; 4 — сопло; 5 — нагревательные элементы

4) подогрев пластифицированного порошка до состояния размягчения (примерно 150—250°C) и нагнетание подвижной пластичной массы в охлаждаемые водой формы;

5) литье в многоместные формы — кассеты;

6) однократный обжиг изделий, при котором происходит выгорание органических добавок.

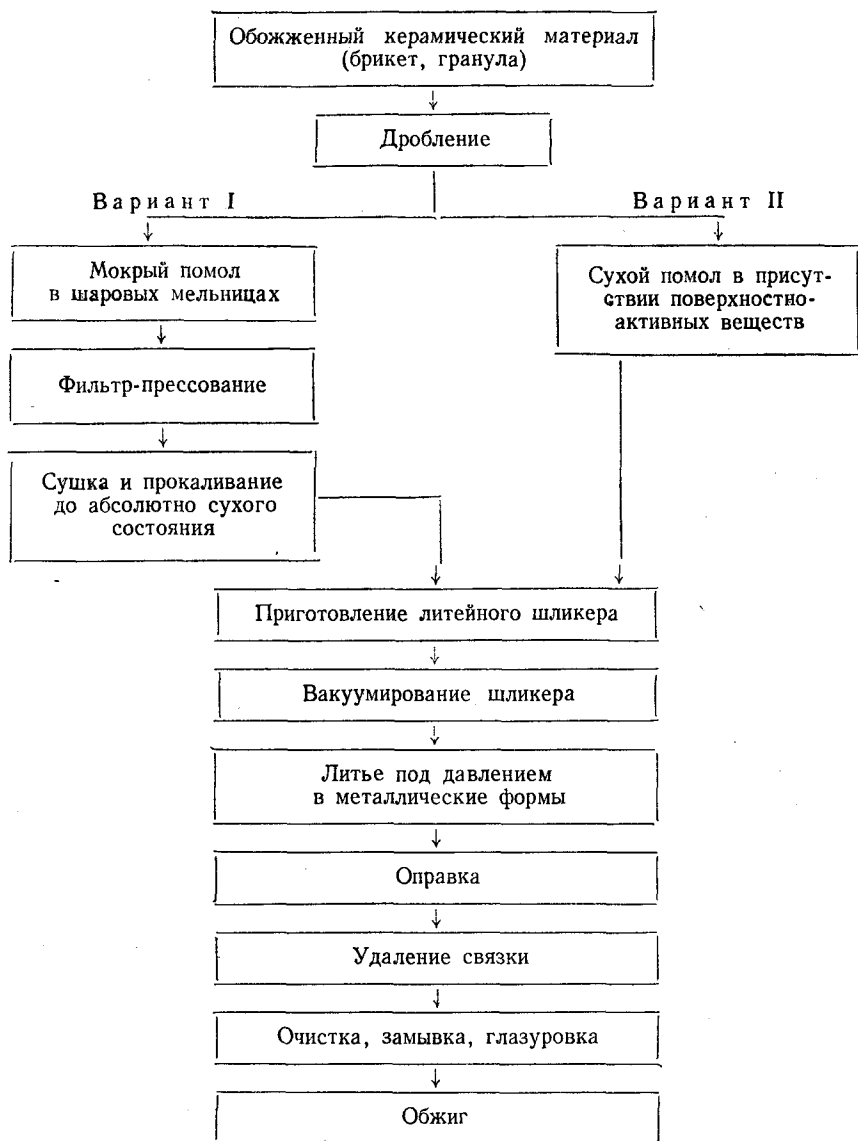
Второй метод производства изделий литьем под давлением, разработанный в СССР и широко применяемый нашей промышленностью технической керамики, основан на применении термопластичного органического пластификатора с температурой плавления 60—70°C, литьем изделий на специальных литейных машинах, передающих давление сжатым воздухом, удалением связки из изделия в специальных засыпках при температурах 700—1200°C.

В качестве термопластичного органического пластификатора применяют главным образом парафин.

Метод литья под давлением имеет ряд специфических операций. Принципиальная схема технологического процесса изготовления изделий методом литья под давлением с применением термопластичного пластификатора представлена ниже.

Литейный шликер можно готовить по двум вариантам. Они отличаются главным образом способом приготовления тонкодисперсного порошка и методом введения поверхностно-активного вещества и пластификатора. По одному варианту порошок приготавливают по обычной в керамике схеме мокрого помола с последующим фильтр-прессованием и обезвоживанием. После полного удаления влаги путем прокаливания до 250—300°C в

Принципиальная схема технологического процесса изготовления изделий методом литья под давлением



порошок вводят поверхностно-активные вещества и пластификатор. По другому варианту предварительно дробленые брикеты подвергают сухому помолу в вибромельницах в присутствии поверхностно-активных веществ. После такой обработки порошок

пластифицируют в специальных аппаратах. Второй вариант менее трудоемок, более экономичен и, кроме того, в шликере при одинаковых его с предыдущим свойствах содержится меньшее количество связки. Благодаря этим преимуществам он получил большое распространение.

В результате смешивания керамического порошка с термопластичным пластификатором при температуре, несколько более высокой, чем температура его плавления, образуется так называемый литевой шликер. Шликер представляет собой структурированную дисперсную систему, которую можно охарактеризовать пластической вязкостью и предельным напряжением сдвига. Величина этих показателей зависит от свойств дисперсионной среды и дисперсной керамической фазы, а также от их возможного взаимодействия.

Для успешного осуществления литевого процесса и обеспечения нормального качества отливок литейный шликер должен обладать определенными значениями некоторых свойств. К числу основных свойств литейного шликера, определяющих его технологические параметры, относятся:

- 1) температура плавления;
- 2) вязкость;
- 3) литейная способность;
- 4) устойчивость;
- 5) усадка при охлаждении;
- 6) относительная плотность минерального вещества в отливочной заготовке;
- 7) механическая прочность в охлажденном состоянии.

Температура плавления литейных шликеров зависит главным образом от свойств органического пластификатора. Для парафиновых шликеров температура плавления составляет 60—65°C. Температура плавления чистого парафина колеблется в пределах 56—60°C.

Вязкость является одним из основных свойств, определяющих литейную способность и устойчивость шликера. Особенно важно изменение вязкости с температурой.

Вязкость определяют на вискозиметре Энглера, оборудованном специальным термостатом, и в этом случае вязкость является относительной. Для определения абсолютной вязкости и предельного напряжения сдвига в настоящее время в исследовательской и заводской практике успешно применяют ротационный вискозиметр системы М. П. Волоревича.

Вязкость зависит от состава и марки парафина, его количества в шликере, наличия специально введенных поверхностно-активных веществ, технологии введения связки, температуры и некоторых других факторов (рис. 24).

Литейная способность является условным понятием, определяющим способность литейного шликера заполнять форму с длинным вертикальным каналом диаметром 4 мм при темпера-

туре шликера 65°C , температуре формы 20°C и давлении воздуха на шликер 2 ат . Высота подъема шликера, т. е. условная литейная способность, зависит от вязкости шликера, температуры его затвердевания и скорости охлаждения, обусловленной

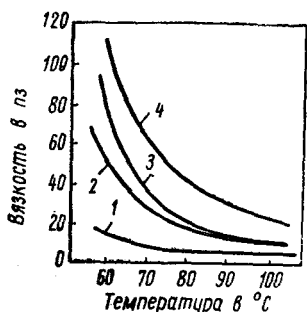


Рис. 24. Зависимость вязкости литейных шликеров от температуры
1 — $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; 2 — CaTiO_3 ; 3 — BaTiO_3 ; 4 — BeO

величиной его теплопроводности. Меняя температуру шликера (а следовательно, его вязкость) или давление, можно изменять высоту подъема шликера по каналу или стенкам формы. Этим приемом пользуются на практике, устанавливая режим литья для конкретного вида изделий.

Устойчивость (расслаиваемость) шликера — это способность сохранять постоянную концентрацию дисперсной фазы по высоте столба суспензии при длительном стоянии в нагретом виде. При длительном стоянии шликеров происходит расслаивание шликера. Тяжелые частицы керамического материала под действием сил тяжести оседают, а расплавленная связка выступает вверх сосуда. Это важное технологическое свойство шликера определяет возможное время стояния шликера без перемешивания. Устойчивость шликера зависит от удельного веса минеральных частиц, их объемного содержания в шликере, гранулометрического состава порошка, вязкости расплавленного пластификатора. Расслаиваемость определяется как отношение объема отслоившегося парафина после стояния в течение 5 и 20 ч при 100°C к первоначальному объему расплавленного шликера.

Коэффициент усадки. Для литейных шликеров различают несколько коэффициентов усадки, характеризующих разные процессы.

Коэффициент полной усадки, объемный или линейный, представляет собой отношение соответствующих размеров формы к размеру обожженного изделия. Этот коэффициент отражает не только усадочные свойства шликера, но и свойства самого керамического вещества, потому что в некоторых случаях при обжиге масс происходит увеличение объема, как, например, при синтезе шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Коэффициент литейной усадки, или, как его иногда называют, коэффициент наружной усадки представляет собой отношение соответствующих размеров формы к размеру застывшей отливки.

Литейная усадка является следствием уменьшения объема отливки при охлаждении и кристаллизации парафина. При охлаждении различные сорта парафина изменяют объем на 10—15%.

Шликеры из различных керамических материалов при охлаждении от температуры литья 70—80°C до твердого состояния при 55—60°C имеют объемную литейную усадку 3—5%, а линейную 1—2%. Литейная усадка шликера в небольших размерах полезна, так как без такой усадки охлажденную отливку трудно было бы извлечь из формы.

Коэффициент внутренней усадки представляет собой изменение объема (или размера) отливки вследствие образования внутренних раковин или рыхлот в теле отливки при захвате воздуха. Такие пустоты не характеризуют пористость отливки, а являются технологическим дефектом, результатом захвата воздуха разогретым шликером или же другими факторами.

Полная усадка является суммой всех других видов усадки.

Относительная плотность минерального вещества в отлитой заготовке, или, как ее иногда называют, коэффициент упаковки, является важной характеристикой, прямо или косвенно связанной с некоторыми технологическими свойствами шликера или отливки. Относительная плотность твердой фазы в отливке указывает на степень заполнения единицы объема твердыми частицами и, следовательно, может быть выражена в долях единицы или процентах.

Относительная плотность отливки по твердой фазе равна отношению веса частиц твердой фазы в 1 см³ отливки ρ к плотности твердой фазы γ

$$P_{\text{отн}} = \frac{\rho}{\gamma_{\text{тв}}}$$

Относительную плотность отливки или шликера определяют так же, как и относительную плотность любого керамического тела, но с введением поправки на содержание связки

$$P_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{отл}}}{\gamma_{\text{тв}}} \cdot \frac{100 - x}{100},$$

где $\gamma_{\text{тв}}$ — плотность твердой фазы в г/см³; $\rho_{\text{отл}}$ — объемный вес заготовки в г/см³; x — содержание связки, в вес. %.

Если связка отсутствует ($x=0$), формула приобретает обычный вид, выражающий относительную плотность керамического тела.

Таким образом, для того чтобы определить относительную плотность отливки (а в общем случае любого керамического тела), необходимо знать его объемный вес и плотность и определить процентное содержание связки.

Механическую прочность отливки в охлажденном состоянии оценивают по пределу прочности при статическом изгибе. Обычно испытывают отлитый образец длиной 65—70 и диаметром 10—12 мм. Шликер принято считать кондиционным, если предел прочности при изгибе охлажденной отливки не менее 45 кг/см².

На свойства литейного шликера, определяющие в конечном счете качество отливки и будущего изделия, влияет ряд техно-

логических факторов. Это влияние определяется свойствами самих керамических порошков и пластификаторов, а также их соотношением в шликере, методами их введения и рядом других факторов.

Свойства литейных шликеров, а следовательно, в значительной мере свойства готовых изделий являются результатом определенного сочетания и взаимодействия твердой керамической фазы и пластификатора.

На рассмотренные выше характеристики литейных шликеров оказывают влияние следующие факторы:

- 1) состав и свойства минерального вещества;
- 2) состав и свойства пластификатора;
- 3) технология приготовления шликера.

Совершенство кристаллизации того или иного кристаллического вещества, состояние и энергия поверхности частиц определяют его химическую активность и сорбционную способность. Известно, что с повышением температуры обжига степень совершенствования структуры кристаллов возрастает и плотность поликристаллического керамического материала все больше приближается к теоретической, а поверхностная энергия стремится к минимуму. Шликеры из керамических материалов, представляющих собой чистые окислы или специально синтезированные соединения, будут содержать меньшее количество связи по мере совершенствования их структуры, определяемого температурой их предварительного обжига. Поэтому литейный шликер с оптимальными свойствами следует приготавливать из хорошо спекшихся порошков определенного гранулометрического состава.

Одним из основных условий образования литейного шликера с оптимальными свойствами является необходимое соотношение количества керамического порошкообразного материала и пластификатора. В зависимости от соотношения этих фаз меняются структурно-механические и технологические свойства шликера, приводящие в дальнейшем к изменению свойств изделия. При увеличении содержания пластификатора снижается относительная плотность шликера, его вязкость и устойчивость и соответственно возрастают литейная способность и огневая усадка (рис. 25).

Шликер оптимальных свойств с минимальным содержанием пластификатора получают тогда, когда частицы твердой фазы полностью смочены и покрыты слоем пластификатора, а воздух из системы эвакуирован. Для того чтобы обеспечить некоторую подвижность частиц, между ними должна быть прослойка из пластификатора достаточной толщины. Хорошая смачиваемость поверхности керамического порошка пластификатором зависит от вязкости пластификатора в расплавленном состоянии. Чем меньше вязкость, тем смачиваемость лучше.

Именно таким свойством обладает парафин (рис. 26). Па-

рафин, являясь неполярным органическим веществом, обладает способностью хорошо смачивать гидрофильную и полярную поверхность большинства керамических кристаллических веществ. Литьевые шликеры с хорошей литейной способностью обычно содержат до 30—40% (по объему) парафина. Весовое соотношение сильно колеблется в зависимости от плотности керамической фазы.

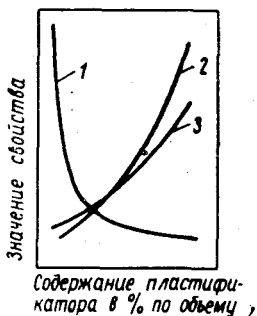


Рис. 25. Изменение некоторых свойств шликера в зависимости от содержания пластификатора

1 — вязкость; 2 — литейная способность; 3 — раскисливание

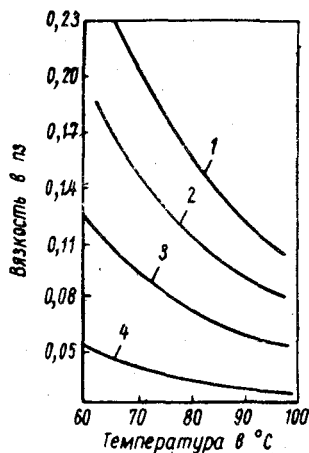


Рис. 26. Изменение вязкости некоторых термопластичных пластификаторов от температуры

1 — воск; 2 — церезин; 3 — стеарин; 4 — парафин

Для улучшения смешивания частиц твердой фазы, уменьшения количества связки и вязкости литьевого шликера применяют поверхностно-активные вещества.

Действие ПАВ основано на том, что молекулы их, смачивая поверхность твердых частиц, ориентируются полярными группами к поверхности частиц, понижая тем самым их поверхностную энергию. неполярные радикалы ПАВ обращены во внешнюю сторону и взаимодействуют с неполярными молекулами парафина.

В качестве поверхностно-активных веществ в технологии горячего литья под давлением находят применение олеиновая кислота ($C_{17}H_{33}COOH$), пчелиный воск. Для покрытия поверхности твердых частиц молекулярным слоем требуется обычно всего 0,05—0,2% поверхностно-активных веществ. Однако ввиду неоднородности микрорельефа частиц и наличия пустот, где происходит концентрация ПАВ, это количество увеличивают в 5—10 раз. При этом полярные органические молекулы ПАВ действуют частично как разбавители, понижая вязкость шликера.

Содержание ПАВ в весовых процентах, необходимое для введения в шликер, можно подсчитать по формуле

$$\Delta p = \frac{S l \gamma_c}{1 + S l \gamma_c} 10^{-6},$$

где Δp — содержание ПАВ в % по весу; S — удельная поверхность порошка $\text{см}^2/\text{г}$; l — длина молекулы ПАВ; γ_c — плотность ПАВ в $\text{г}/\text{см}^3$.

В практике производства наиболее распространенными комбинациями пластификатора являются сочетания парафина и ПАВ, в качестве которых наиболее часто применяют олеиновую кислоту и воск.

Смачивание керамического порошка значительно ухудшается, если он содержит влагу. При влажности до 1% текучесть шликера резко снижается и литье становится практически невозможным.

Литейный шликер готовят в смесительных аппаратах при температуре 80—90°C, т. е. в условиях существенного снижения вязкости всей системы. Пластификация порошков, т. е. процесс приготовления литейного шликера, может осуществляться в аппаратах закрытого типа, например шаровых мельницах с подогревом и мешалках, или открытого типа, сообщающихся с атмосферой, например конверторах. Наиболее удобными и распространенными аппаратами являются мешалки вертикального типа с подогревом, в которых можно осуществлять также и вакуумирование. Вакуумирование шликера приводит к улучшению всех его технологических свойств, уменьшает вязкость и позволяет при этом снизить содержание связки на 1—2%. Это в свою очередь повышает плотность отливок, снижает усадку. Для изготовления ответственных изделий сложной формы шликер обязательно должен быть подвергнут вакуумированию. Остаточное давление при вакуумировании 10—15 мм рт. ст. Вакуумирование целесообразно совмещать с интенсивным перемешиванием шликера.

Процесс литья под давлением, т. е. отливку изделия, осуществляют в специальных литьевых аппаратах (рис. 27).

Процесс литья под давлением заключается в нагнетании горячего шликера в холодную или охлаждаемую металлическую форму путем приложения избыточного давления 2—4 ат в термостатированный резервуар для шликера. Заполненную шликером форму выдерживают под давлением в течение времени, достаточного для затвердевания отливки определенных размеров. Это время колеблется от нескольких секунд для мелких изделий до нескольких минут для крупных. При остывании шликера происходит его усадка, поэтому в форму необходимо добавлять шликер до полного ее объема. Выдерживают и охлаждают форму с изделием под давлением.

На качество и структуру отливки оказывают влияние рассмотренные выше свойства шликера, а также режим литья. Оп-

ределенное влияние может оказать конструкция формы. Литник должен быть расположен таким образом, чтобы шликер в нем застыл в последнюю очередь. Все перечисленные условия взаимосвязаны, ибо свойства шликера определяют некоторые технологические параметры.

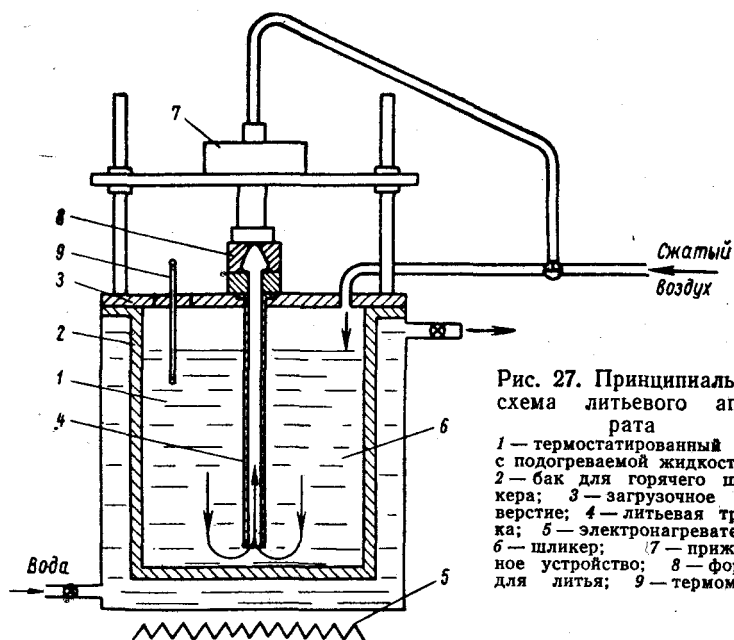


Рис. 27. Принципиальная схема литейного аппарата

1 — термостатированный бак с подогреваемой жидкостью; 2 — бак для горячего шликера; 3 — загрузочное отверстие; 4 — литниковая трубка; 5 — электронагреватели; 6 — шликер; 7 — прижимное устройство; 8 — форма для литья; 9 — термометр

На качество отливок влияет прежде всего температурный режим литья и охлаждения. Шликер должен быть нагрет до температуры, обеспечивающей его хорошую литейную способность. Перегрев шликера ведет к появлению больших усадок, снижению плотности, увеличению длительности твердения и ряду других нежелательных явлений. Обычно оптимальная температура шликера при литье составляет 65—70°C. Форму охлаждают до 10—20°C в зависимости от конфигурации изделий. Охлаждение рекомендуется вести от периферии к литниковому отверстию.

Давление при отливке и охлаждении обычно поддерживают 2—4 ат. Увеличение давления не приводит к повышению плотности отливки.

При конструировании форм для литья должны быть правильно определены размер, сечение и местоположение литников, предусмотрены воздушная канализация формы, наиболее благоприятные условия охлаждения шликера и теплоотвода и, на-

конец, наиболее просто решен вопрос о разъеме формы и извлечении отлитой детали. Особенно сложны эти вопросы при конструировании многостенной формы. Вариантом литья под давлением является литье в безлитниковые формы.

Отлитые и зачищенные изделия проходят операцию удаления пластификатора. Термопластичный пластификатор из отливок удаляют, помещая их в порошок технического глинозема, окиси магния, каолина или другого минерального вещества. Такой способ удаления пластификатора является отличительной особенностью этого метода, который по существу и определил возможность широкого промышленного применения литья под давлением пластифицированных термопластичным веществом масс. Без применения засыпки удалить связку практически не удастся, так как при нагреве отливки выше температуры плавления парафина она размягчается и деформируется под тяжестью собственного веса.

Удалить парафин без засыпки удастся только из отливок мелких изделий плоской формы. Их устанавливают на мелкопористую керамическую подставку, которая при нагревании «всасывает» расплавляющийся парафин. В этом случае удаление связки совпадает с однократным обжигом изделий.

Удаление парафина путем его поглощения минеральной засыпкой основано на капиллярном всасывании парафина засыпкой. Обязательным условием является хорошее смачивание парафином частиц минеральной засыпки. По мере повышения температуры нагрева изделия, находящегося в засыпке, парафин расплавляется и отсасывается с поверхности изделия в прилежащие слои засыпки. Парафин постепенно диффундирует из внутренних слоев отливки к внешним, а затем в порошок. При дальнейшем повышении температуры начинается пиролиз парафина.

Весь процесс эвакуации пластификатора и придания изделию минимально необходимой прочности можно разбить на несколько периодов, требующих соответствующей скорости подъема температуры. В процессе нагрева отливки, помещенной в засыпку, происходит последовательно плавление связки, испарение легких фракций, пиролиз более тяжелых углеводородов, выгорание углеродистого остатка и, наконец, спекание в начальной стадии.

1 период — 20—150°C — характеризуется расплавлением парафина и его капиллярным всасыванием в засыпку. Разложение парафина незначительное.

2 период — 150—300°C — соответствует температуре воспламенения и интенсивного разложения парафина. Этот период наиболее опасен для изделия, так как сопровождается большим газовыделением. Как показывают кривые пиролиза, к 300°C разлагается 90—95% парафина. В этот период рекомендуется выдержка без повышения температуры.

3 период — 300—400°C — соответствует сгоранию углеродистого остатка в засыпке и разложению парафина в центральных зонах изделия.

4 период — 400°C до окончательной температуры. В этот период полностью выгорает углерод и начинаются процессы спекания. Изделие приобретает некоторую прочность. Скорость подъема температуры может быть резко увеличена.

Окончательная температура выжига связи зависит от природы керамического материала. Для окисных и высокоглиноземистых масс необходима температура 1100—1200°C, для стеатита 900—1000°C, титаната бария 900°C и т. д.

Связку выжигают в печах специальной конструкции, оборудованных хорошей тягой и работающих под разрежением. Изделия загружают в капсулы. Длительность выжига зависит от размеров изделия: для мелких она составляет 5—10 ч, средних до 24 ч, а крупных до нескольких суток.

Прессование в графитовых формах при высокой температуре. Метод изготовления изделий путем прессования порошков при их одновременном нагреве получил название горячего прессования. В нем совмещаются операции прессования и спекания материала. Этот метод имеет ограниченное распространение и применяют его для получения изделий с высокой плотностью из тех материалов, которые при обычном спекании (без давления) не образуют плотного тела. К таким материалам относятся карбиды кремния и бора, нитрид бора и др. Однако иногда горячее прессование применяют для изготовления керметов, окисной и других видов керамики.

Достоинством горячего прессования является возможность проведения процесса при температурах, более низких, чем температура спекания в свободном ненагруженном состоянии. При таких пониженных температурах горячего прессования активный процесс рекристаллизации, т. е. роста зерен спекаемого вещества, еще не начинается. В результате спеченное изделие имеет мелкозернистую структуру и высокую относительную плотность.

Метод горячего прессования ограничивает возможности изготовления изделий разнообразной формы. Можно лишь прессовать изделия простейшей формы, которая впоследствии может быть изменена путем механической обработки.

Для горячего прессования используют специальные установки (рис. 28). Особенностью установки является графитовая форма и прессующий графитовый пуансон. Необходимую температуру формы и прессуемого порошка обеспечивают индукционным нагревом. В некоторых случаях как нагреватель используют графитовую форму из-за ее малого электрического сопротивления. Графит имеет сравнительно высокую прочность на растяжение (280 кг/см²) при нормальной температуре, которая

равномерно повышается вплоть до самых высоких температур (4900 кГ/см² при 2500°C). Такая прочность графита позволяет применять довольно высокие давления прессования без опасности разрушения формы. Прессование в графитовой форме обеспечивает слабовосстановительную среду, необходимую при спекании некоторых видов керамики.

Процесс горячего прессования осуществляется при различных температурах, зависящих от свойств прессуемого материала, и колеблется в очень широких пределах — 1200—2000°C.

Метод горячего прессования малопроизводителен, так как затрачивается время на нагрев формы и выдержку при прессовании.

§ 3. СПЕКАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

При обжиге изделий окончательно формируется структура материала, оказывающая определенное влияние на свойства обжигаемого изделия. В процессе обжига происходит спекание материала. Термин и само понятие спекания не имеют строго определенной и согласованной формулировки. Это объясняется большой сложностью происходящих при спекании явлений и различным подходом к трактовке процессов при обжиге.

Термин «спекание», широко применяемый в производственной и научной практике, возник еще в те времена, когда керамика основывалась на опыте и эмпирике. Спекание было условным понятием, связанным с завершением обжига изделий, с приданием изделию в процессе обжига определенных свойств, наконец, с достижением в процессе обжига заданного уплотнения. Спекшееся состояние характеризовало завершение некоторых реакций и процессов и формирование определенных свойств того или иного вида изделий. В последующее время было сделано немало попыток конкретизировать понятие спекания, найти какой-либо количественный критерий спекания. Однако все эти предложения не давали исчерпывающего представления о происходящих процессах и не получили общего признания.

По мере накопления научных сведений было установлено, что процесс спекания, заключающийся в формировании прочного твердого тела из конгломерата слабосвязанных отдельных частиц, может протекать различными путями.

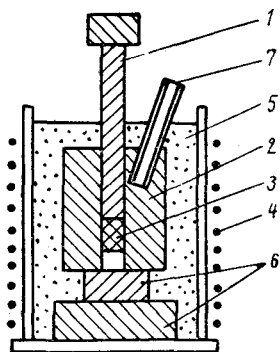


Рис. 28. Принципиальная схема установки для горячего прессования керамики

- 1 — графитовый пуансон; 2 — графитовая матрица формы; 3 — прессуемый порошок; 4 — нагревательная обмотка; 5 — изоляционная засыпка; 6 — конструктивные детали установки; 7 — трубка для терпаров

Спекание как процесс упрочнения и уплотнения спекаемого тела сопровождается рядом физико-химических явлений, происходящих при обжиге керамики. Образование достаточно прочного твердого тела из конгломерата непрочно и временно связанных частиц или зерен (сырца) является, таким образом, одной из отличительных особенностей спекания. Второй особенностью является изменение объема и пористости спекаемого тела.

Кроме этих основных и характеризующих спекание процессов при обжиге керамики возможны (но не обязательны) такие процессы, как полиморфные превращения, процессы разложения или соединения с образованием новых кристаллических, стекловидных и газовых фаз, рост или растворение кристаллов и др.

Единой теории спекания еще не разработано, но основные процессы, лежащие в основе спекания, уже получили теоретическое освещение.

Спекание керамических масс сопровождается переносом вещества, происходящего в результате изменения поверхностной энергии в различных участках системы. Перенос вещества может осуществляться различными путями.

В настоящее время считаются установленными и теоретически обоснованными несколько механизмов переноса вещества при обжиге керамических материалов, следствием которых является спекание:

- 1) диффузионное;
- 2) жидкостное;
- 3) за счет испарения и конденсации;
- 4) за счет пластической деформации;
- 5) реакционное.

Различным керамическим материалам или системам свойствен тот или иной механизм спекания или их совокупность. В производстве распространенной глиносодержащей керамики основным видом спекания является жидкостное спекание. Для производства большинства видов современной технической керамики характерно применение или синтез кристаллических фаз и соответственно твердофазовые виды спекания. У многих материалов наблюдается обычно совместное действие различных механизмов спекания.

Рассмотрим различные механизмы переноса вещества и соответственно модели спекания.

Диффузионное спекание. Диффузионный механизм переноса вещества наблюдается при спекании большинства кристаллических фаз в отсутствие жидкой фазы. Происходит, как принято называть, твердофазовое спекание.

Диффузионный механизм спекания самым тесным образом связан со структурой и наличием дефектов в кристаллической решетке спекаемого материала.

Дефектами решетки называют всякое нарушение периодичности расположения структурных элементов кристаллической решетки. Важнейшими видами дефектов являются:

1) узловые вакансии решетки, образующиеся вследствие перемещения атомов или ионов из их нормального положения в межузлия, так называемые дефекты по Френкелю;

2) узловые вакансии, образующиеся при перемещении атомов или ионов на поверхность кристаллов, так называемые дефекты по Шотки;

3) дислокации—области с подобными и периодичными отклонениями в структуре кристаллов. В отличие от точечных дефектов по Френкелю и Шотки дислокации носят линейный характер.

Чем больше дефектов имеет кристаллическая решетка и поверхность спекаемого кристалла, тем больше его поверхностная энергия. Реальные тонкоизмельченные кристаллические тела всегда отличаются между собой по величине свободной энергии. При соприкосновении мельчайших кристаллических частиц в процессе нагревания будет происходить перенос вещества в местах контакта в направлении частицы с меньшей величиной свободной энергии, так как по законам термодинамики всякая система стремится к выравниванию уровней энергии.

Таким образом, движущей силой и энергетическим источником переноса вещества диффузией является разность в величине свободной энергии в месте контакта вещества.

Представим себе модель диффузионного спекания двух кристаллических частиц шарообразной формы (рис. 29). Если эти две сферы ввести в соприкосновение, нагреть до некоторой температуры t и выдержать в таком состоянии, то они через некоторое время срастутся между собой. Перенос вещества в этом случае будет происходить от контактной поверхности между частицами к поверхности образующихся перемычек, как это показано стрелками на рис. 29. Спекание сопровождается сближением частиц, т. е. общей усадкой системы.

В первой стадии спекания при более низких температурах происходит главным образом поверхностная диффузия. По мере повышения температуры роль поверхностной диффузии убывает, а объемной возрастает и достигает преобладающей степени.

В процессе нагрева в результате возрастающего теплового движения атомов или ионов кристаллическая решетка вещества стремится к совершенствованию, к избавлению от дефектов строения и «залечиванию» этих дефектов, а в термодинамическом понимании — к минимуму свободной энергии. Поэтому в процес-

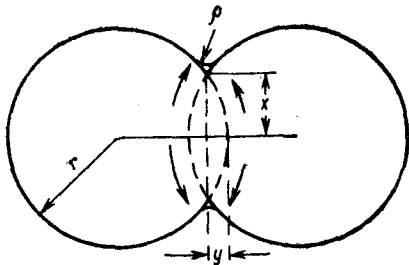


Рис. 29. Модель спекания за счет диффузии

r — радиус сферы; p — радиус кривизны образовавшейся перемычки; y — разность между диаметром сферы и центрами сблизившихся сфер

се диффузионного спекания происходят два встречных процесса — перенос вещества в свободные вакантные места и движение вакансий (не занятых узлов кристаллической решетки) в обратном направлении, т. е. к границам зерен. Этот суммарный процесс иногда называют диффузией вакансий.

На поверхности кристалла или границе зерна после некоторой миграции по телу кристалла вакансия разряжается, исчезает совсем. Миграция вакансий происходит вследствие имеющейся разности их концентраций. В рассматриваемой модели (см. рис. 29) разница в концентрации вакансий связана с различной кривизной поверхностей перемычки и самого кристалла. Вакансии движутся в направлении наибольших их концентраций в сторону поверхностей с большей кривизной, обладающих меньшей свободной энергией.

Процесс диффузионного спекания реальных кристаллических тел отличается от идеальной модели спекания двух зерен. Сформованное изделие представляет собой конгломерат отдельных частиц, не всегда плотно соприкасающихся между собой и разделенных порами неопределенной формы. Пористость сырца обычно составляет около 30—50%. Поверхность соприкосновения, т. е. контактная поверхность между зернами шарообразной формы, по теоретическому подсчету составляет около $(5-10)10^{-4} \text{ см}^2$ в 1 см^3 зерен. В действительности эта площадь несколько больше, так как зерна имеют неправильную форму и неодинаковы по размеру.

В процессе диффузионного спекания тонкодисперсных кристаллических порошков отдельные частицы срастаются и пористость всей спекаемой системы уменьшается с 30—50% до нескольких процентов или даже почти до теоретической плотности. Первоначально поры заполняют пространство между зернами. При повышении температуры поры меняют свою форму, становясь сферичными, и уменьшаются в размере. По мере роста зерен поры передвигаются к границам кристалла и выжимаются за пределы спекаемого тела. Однако в некоторых случаях возможен захват пор спекаемым поликристаллическим сростком, в результате чего и образуется внутрикристаллическая пористость.

Степень и скорость спекания зависят от ряда факторов, из которых основными являются:

- 1) температура и продолжительность спекания;
- 2) дисперсность частиц;
- 3) коэффициент диффузии.

Скорость спекания меняется со временем. Наиболее интенсивное спекание происходит до достижения пористости около 10%, после чего скорость уплотнения резко падает. Это совпадает с началом интенсивного роста кристаллов. Очень большое влияние на спекание кристаллических порошков оказывает их дисперсность. Скорость спекания приблизительно обратно пропорциональна диаметру частиц. Поэтому для интенсивного

спекания кристаллических керамических материалов требуется очень тонкое измельчение.

Спекание зависит от коэффициента диффузии. Последний возрастает по мере увеличения дефектности кристаллической решетки. Коэффициент диффузии может быть повышен путем введения небольшого количества добавок, увеличивающих дефектность кристаллической решетки. Такой метод, как будет видно из дальнейшего, часто используют в технологии технической керамики, особенно окисной.

Диффузионное спекание кристаллических тел в подавляющем большинстве случаев в некотором температурном интервале сопровождается ростом зерен. Образование более крупных по размеру кристаллов, чем исходные, носит название рекристаллизации. Крупные кристаллы образуются за счет переноса вещества при общей границе с кристаллом малого размера на кристалл большего размера. Перенос вещества будет происходить путем перескока атомов через границу кристаллов в сторону кристалла с меньшей величиной свободной энергии.

Изменение свободной энергии ΔF зависит от кривизны границы между зернами и определяется уравнением

$$\Delta F = \gamma V \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

где ΔF — изменение свободной энергии; γ — поверхностная энергия; V — молярный объем; r_1 и r_2 — радиусы границы между зернами.

Разница свободной энергии кристаллов по обе стороны границы между зернами есть та движущая сила, которая определяет направление движения границы к центру ее кривизны. Установлена закономерность, согласно которой при рекристаллизации границы между зернами мигрируют к центру кривизны. Элементарные кристаллы, имеющие больше шести сторон, будут расти до некоторого предельного размера, а меньше шести — уменьшаться до полного исчезновения. Схема роста кристаллов, предложенная Бурке, приведена на рис. 30.

Кристаллы с шестью сторонами в сечении образуют грани, выгнутые во внутреннюю сторону, у кристаллов с числом сторон меньше шести они выгнуты во внешнюю сторону.

Установлено, что скорость роста зерен обратно пропорциональна радиусу кривизны границы и может быть выражена формулой

$$\frac{dD}{d\tau} = \frac{1}{D},$$

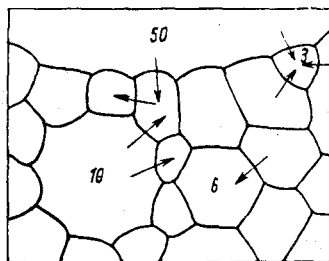


Рис. 30. Схема роста кристаллов (стрелки указывают направление движения границ между зернами)

или после интегрирования

$$D - D_0 = K \tau^{1/2}.$$

где D_0 — диаметр кристалла до начала роста; D — диаметр выросшего кристалла за время τ .

Практически рост кристалла продолжается не до образования монокристалла, как это должно быть теоретически, а задерживается на некотором среднем размере кристалла в связи с тормозящим влиянием посторонних включений на границах кристаллов. Наблюдаются случаи увеличения размеров зерен в несколько сот раз. Чрезмерно большой рост кристаллов ухудшает механические свойства керамики, вызывая увеличение напряжения на границах между кристаллами.

Диффузионный механизм спекания кристаллических керамических материалов присущ многим видам технической керамики, например окисной, ферритам, титанатам и др. Диффузионное спекание, как правило, сопровождается рекристаллизацией. Поскольку при диффузионном спекании происходит рекристаллизация, т. е. рост кристаллов, такой вид спекания иногда называют *рекристаллизационным* спеканием. Однако этот термин не указывает на механизм спекания, а сам процесс рекристаллизации, т. е. рост кристаллов, не всегда способствует уплотнению материала, а в некоторых случаях даже, наоборот, приводит к увеличению внутренней пористости спекаемого тела. Поэтому термин рекристаллизационное спекание не является точным.

Жидкостное спекание. Спекание с участием жидкой фазы, или, как его иногда называют, жидкостное спекание, является самым распространенным случаем спекания в технологии керамики. Такой тип спекания свойствен всей глиносодержащей керамике независимо от свойств кристаллической фазы, а также многим видам технической керамики, когда плавящееся стекловидное вещество вводят умышленно или оно образуется в результате взаимодействия с примесями в исходном сырье.

Имеются два случая жидкостного спекания: 1) при отсутствии взаимодействия твердой фазы с жидкой; 2) при взаимодействии твердой фазы с жидкой.

Первый из этих случаев в чистом виде, т. е. абсолютно без всякого взаимодействия фаз, не имеет практического значения, так как даже чистые разновидности сырья имеют некоторое количество примесей. Но случай, когда взаимодействие незначительно и не влияет на механизм спекания, является типичным для многих видов керамики, содержащей жидкую фазу.

Спекание многофазовой керамической массы, содержащей стекловидное вещество или образующей стекловидное вещество в процессе обжига, сопровождается заполнением пор между зёрнами кристаллической фазы без их взаимодействия с жидкой стекловидной фазой. Происходит как бы склеивание кристаллических частиц. Существенного химического взаимодействия не

происходит и свойства исходных фаз остаются неизменными. Модель такого спекания представлена на рис. 31, на котором видно образование шейки из жидкофазового вещества между сферами кристаллов. Жидкофазовое спекание по рассматриваемой модели зависит главным образом от: 1) от поверхностного натяжения на границе фаз; 2) от вязкости жидкой фазы; 3) от дисперсности (размера) кристаллических частиц.

Влияние этих факторов на усадку Δl , определяемую как сближение центров двух частиц (рис. 31), следует из формулы

$$\Delta l = \frac{3\gamma L_0}{4\eta r} t,$$

где γ — поверхностное натяжение; L_0 — расстояние между центрами зерен до спекания; η — вязкость жидкой фазы; r — радиус частиц; t — температура.

Начальная скорость усадки прямо пропорциональна поверхностному натяжению и обратно пропорциональна вязкости и размеру частиц. Наибольшее влияние на скорость усадки оказывает размер частиц. Поверхностное натяжение жидкофазовой составляющей в керамических массах существенно не меняется и потому решающего влияния на спекание не оказывает. Обязательным для спекания является хорошее смачивание твердой фазы. Наиболее важный фактор для данного процесса жидкостного спекания — это вязкость и ее изменение в области температур спекания. Вязкость жидкой фазы не должна быть настолько велика, чтобы тормозить спекание вследствие снижения подвижности, и, с другой стороны, не должна быть настолько мала, чтобы происходила деформация изделия под влиянием сил тяжести.

Для ряда керамических материалов, например стеатита, чрезвычайно важно строгое соблюдение температуры обжига, так как жидкая фаза может резко менять вязкость, следствием чего является деформация изделий.

Другой вид жидкостного спекания сопровождается взаимодействием жидкой и твердой фаз (рис. 32). Образующаяся или

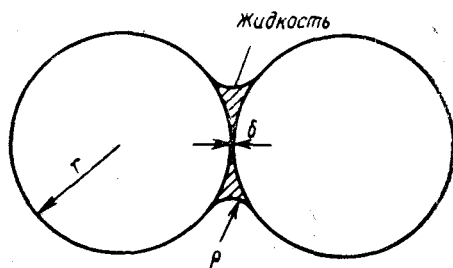


Рис. 31. Модель жидкостного спекания без взаимодействия между твердой и жидкой фазами

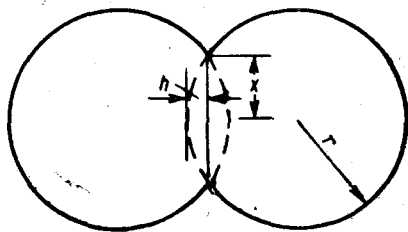


Рис. 32. Модель жидкостного спекания при взаимодействии жидкой и твердой фаз

введенная стекловидная фаза, становящаяся при некоторой температуре жидкой, растворяет зерна твердого кристаллического вещества. Постепенно жидкая фаза насыщается растворимым веществом, после чего из расплава кристаллизуется твердая фаза преимущественно на поверхность оставшихся зерен. Происходит рост более крупных зерен и спекание системы.

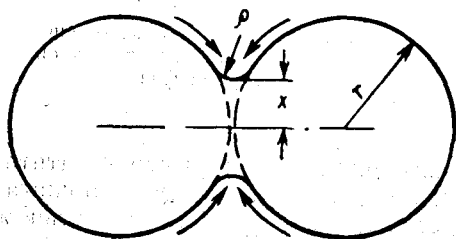
Весь процесс жидкостного спекания протекает в три стадии. На первой стадии из введенных в массу плавней или стекла при некоторой умеренной температуре образуется жидкая фаза. Под влиянием сил поверхностного натяжения частицы сближаются и вся система уплотняется. Если количество жидкой фазы превышает объем пустот, то жидкость может заполнить эти пустоты и дальнейшего уплотнения не произойдет. Если же жидкой фазы будет недостаточно или она не будет хорошо смачивать твердую фазу, то возможно частичное или местное твердофазовое спекание.

Во второй стадии при некотором повышении температуры нагрева идет основной процесс растворения твердой фазы и по мере насыщения расплава кристаллизация из расплава этой же кристаллической фазы. В первую очередь растворяются более мелкие частицы и выпадающие кристаллы пересаждаются на более крупные частицы. В результате мелкие кристаллы уменьшаются или растворяются целиком и исчезают, а более крупные растут. Протекает процесс перекристаллизации через жидкую фазу, состав которой обогащается растворяемым веществом. В первую очередь растворяются зоны контакта зерен, центры их сближаются, в результате чего происходит усадка и уплотнение обжигаемого тела.

Наконец, на третьей стадии завершается перекристаллизация и образуется жесткий кристаллический каркас. Этому процессу способствует хорошее смачивание жидкой фазой, ее способность проникать во все поры.

Описанный процесс жидкостного спекания характерен для производства некоторых видов корундовой керамики, содержащей в своем составе плавни (синоксаль, миналунд, 22ХС и др.).

Спекание за счет испарения и конденсации. Спекание некоторых кристаллических тонкодисперсных порошков происходит



за счет переноса вещества при испарении его с поверхности одних элементарных кристалликов и конденсации на поверхности других. Модель такого спекания за счет испарения — конденсации вещества показана на рис. 33.

Рис. 33. Модель спекания по механизму испарение — конденсация

При некоторой температуре нагрева начинается

процесс испарения вещества. Упругость паров по мере повышения температуры постепенно повышается. Между двумя соседними кристалликами образуется перемычка. Площадь контакта между частицами с течением времени увеличивается пропорционально степени $2/3$. С увеличением площади образующейся линзы (если допустить, что частицы имеют шарообразную форму) улучшаются прочностные свойства спекаемого изделия.

Перенос вещества с поверхности одной частицы на поверхность другой обусловлен различием упругости пара над этими поверхностями. Такое различие в упругости пара объясняется различием в кривизне поверхности соприкасающихся частиц. Частицы с большим и положительным радиусом имеют и большую упругость пара.

На перемычке образуются участки с отрицательным радиусом, поэтому перенос вещества будет идти в направлении перемычки. По мере увеличения радиуса перемычки увеличивается радиус ее кривизны, что приводит к уменьшению разницы в упругости пара частицы, с которой идет испарение на поверхность перемычки, на которой происходит конденсация. В результате этого процесс спекания дальше не развивается и постепенно затухает.

Характерной особенностью спекания в соответствии с механизмом испарения и конденсации является отсутствие ощутимой усадки. Объясняется это тем, что при испарении центры отдельных зерен взаимно не перемещаются, как это происходит при диффузионном спекании. То обстоятельство, что расстояние между центрами частиц не меняется, определяет некоторое постоянство плотности спекаемого материала. Происходит лишь перераспределение пор, изменение размеров кристаллов, но пористость и плотность остаются практически одинаковыми. При спекании этого типа основными факторами, определяющими его скорость, является температура и размер исходных спекаемых частиц, поскольку именно эти два фактора и определяют величину упругости пара в системе.

Как известно, упругость пара твердых кристаллических тел экспоненциально зависит от температуры. Для того чтобы перенос вещества осуществлялся через паровую фазу, необходима некоторая минимальная упругость паров, составляющая 10^{-4} — 10^{-5} ат. Например, упругость пара корунда при температуре 1900°C равна 10^{-8} — 10^{-9} ат, что недостаточно для спекания за счет испарения и конденсации. Для большинства керамических материалов такой тип спекания не характерен.

Однако такое распространенное в керамической технологии вещество, как карбид кремния SiC , спекается именно за счет испарения — конденсации. При температуре 2200 — 2400°C упругость его паров составляет 10^{-3} — 10^{-4} ат, и процесс спекания через паровую фазу протекает активно.

Спекание за счет пластичной деформации. Спекание за счет

пластичной деформации может происходить только при одновременном воздействии температуры и давления. Такое спекание происходит при так называемом процессе горячего прессования (см. стр. 60). Разогретое поликристаллическое тело при некоторой температуре и давлении приобретает способность пластичной деформации. При нагрузке внутри прессуемого изделия происходит перераспределение вещества, заполнение всех пустот; тело приобретает относительную плотность, примерно равную 99—99,5%. Скорость спекания находится в прямой зависимости от величины поверхностного натяжения и в обратной зависимости от размера спекаемых частиц и их вязкости.

Реакционное спекание. Особым случаем спекания является реакционное спекание. Уплотнение спекаемого материала происходит путем образования нового кристаллического вещества по реакции между твердофазовым веществом, находящимся в теле изделия в качестве одного компонента, и парообразной фазой другого вещества.

Происходит своеобразная пропитка пористого тела парообразным веществом, которое вступает в реакцию с основной или специально введенной для осуществления реакцией фазой. Такой вид спекания имеется при обжиге керамики из SiC в специальных засыпках, легко образующих паровую фазу, например Si. Парообразный Si реагирует с введенным в массу C, образуя SiC. Можно также обжигать изделия, содержащие металлический кремний, в среде азота для получения Si₃N₄.

§ 4. ОБЖИГ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Техническую керамику в зависимости от состава и свойств обжигают начиная от умеренных температур (1200—1300°C) до весьма высоких (2000—2500°C). Ввиду чувствительности некоторых видов технической керамики к действию газовой среды из-за реакций окисления — восстановления их обжигают в условиях определенной регулируемой газовой среды. В этом отношении особенно чувствительны ферриты, керметы, рутитовые и некоторые другие составы керамики. В ряде случаев изделия следует обжигать в среде нейтральных газов — аргона, гелия, иногда в восстановительной среде водорода, аммиака, окиси углерода и др. Многообразие видов технической керамики, для обжига которых требуются самые различные температурные и газовые условия обжига, вызвало необходимость разработки специальных конструкций печей или приспособления существующих печей для обжига технической керамики.

Применяемые в настоящее время для обжига технической керамики печи можно классифицировать по следующим признакам:

1) по рабочей температуре обжига: а) с умеренной температурой обжига — до 1450°C; б) с высокой температурой обжига — до 2500°C;

2) по виду теплоносителя: а) на жидком топливе; б) на газообразном топливе; в) на металлических электрических нагревателях (нихром, платина, молибден, вольфрам); г) на неметаллических электрических нагревателях (карбидкремниевых, лисилицидмолибденовых);

3) по конструктивному оформлению: а) камерные; б) туннельные; в) шелевые;

4) по возможности создания регулируемой газовой среды: а) с воздушной средой; б) с восстановительной средой; в) со средой из нейтральных газов; г) вакуумные.

Различное сочетание основных приведенных признаков, необходимых для обжига конкретного вида керамических изделий, обусловило создание очень большого количества конструкций печей. Здесь будут рассмотрены и приведены данные о наиболее типичных и распространенных конструкциях печей для обжига технической керамики.

Печи для обжига изделий при умеренной температуре до 1450°C с воздушной газовой средой. Большое количество видов технической керамики обжигают при умеренной температуре (1200—1450°C) и они не чувствительны или малочувствительны к действию газовой среды. К такой керамике принадлежат многие виды радиофарфора, ультрафарфора, стеатит и форстерит различных составов, целезиан, некоторые виды конденсаторной керамики и ряд других масс.

Для обжига этих видов керамики применяют печи периодического действия типа горнов, туннельные и шелевые непрерывного действия. Футеровка печей, в которых температура не развивается выше 1450°C, обычно шамотная. Печь можно нагревать путем сжигания жидкого или газообразного топлива, а также использовать карбидкремниевые нагреватели. Нагреватели из нихрома и специальных сплавов могут обеспечить температуру только до 1100 и 1200°C соответственно при условии хорошей теплоизоляции печи. Выбор конкретной конструкции печи связан с температурой обжига данного вида керамики, формой и размером изделий, объемом производства, наличием и стоимостью топлива или электроэнергии и рядом других факторов.

Ниже приводятся конструкции и основные данные типичных печей для обжига изделий и сырья до температуры 1450°C.

Электрическая туннельная печь типа ЭТП-3 (рис. 34) предназначена для обжига малогабаритных керамических изделий до температуры 1450°C. Изделия в печи устанавливаются на шамотные или высокоглиноземистые плитки, которые проталкиваются ручным механическим толкателем с входной стороны печи. Температура печи автоматически регулируется регулятором РТПЭ-9 (техническая характеристика печи дана на стр. 72—73).

Малогабаритная туннельная печь на газовом топливе (рис. 35) предназначена для обжига технической керамики при температуре до 1450°C в среде продуктов сгорания газа. Печь

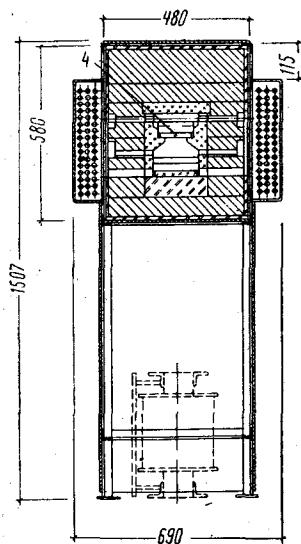
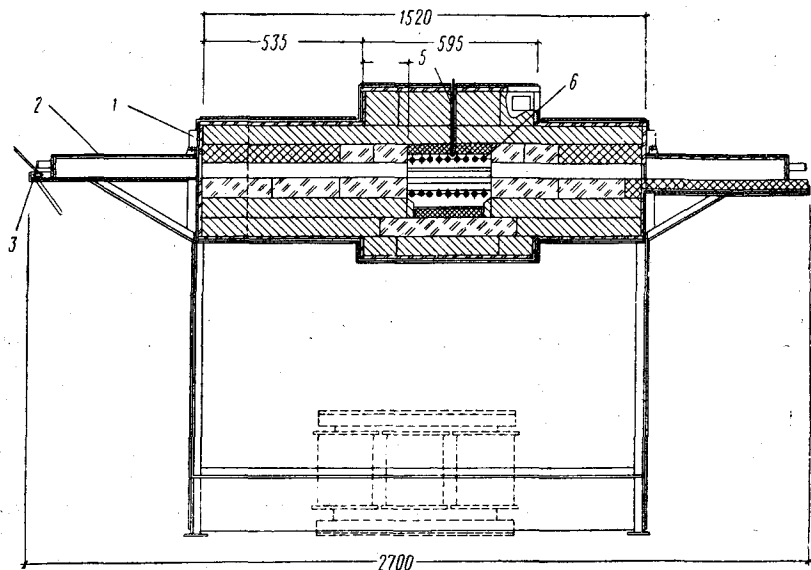


Рис. 34. Электрическая туннельная печь ЭТП-3

1 — каркас печи; 2 — кожух; 3 — толкатель; 4 — подкладочная плитка; 5 — трубка для термопары; 6 — нагреватель силиконовый

Техническая характеристика печи ЭТП-3

Рабочая температура в °С	1450
Газовая среда	воздух
Размеры рабочего канала в мм:	
длина	1520
ширина	114
высота	50

Количество каналов	1
Размер подкладочной плитки в мм:	
длина	105
ширина	80
высота	20
Количество плиток в печи	20
Количество нагревателей $8 \times 150 \times 150$	18
Потребляемая мощность в кВт	13
Габариты печи в мм:	
длина	2700
ширина	720
высота	1350

отапливается газом калорийностью 3800 ккал/м^3 при минимальном давлении 100 мм вод. ст.

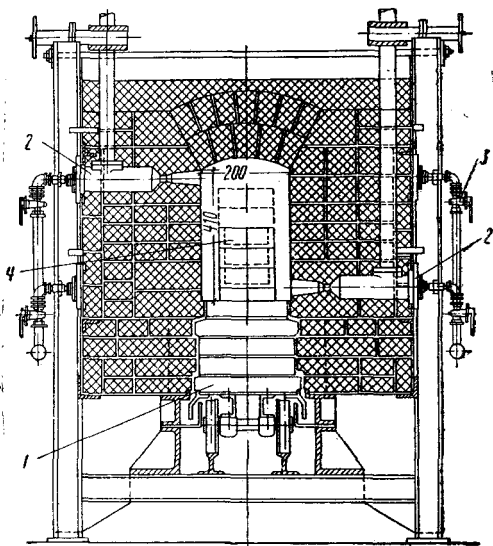


Рис. 35. Малогабаритная туннельная печь на газовом топливе (поперечный разрез по зоне обжига)

1 — вагонетка; 2 — газовая горелка; 3 — запорный кран; 4 — колонка капсулей

Техническая характеристика

Длина печи в м	18
Размер печного канала в мм:	
ширина	200
высота	410
Длина зон в мм:	
нагрева	8090
обжига	4060
охлаждения	8120
Длина вагонетки в мм	1000
Количество вагонеток	18
Расход газа в $\text{м}^3/\text{м}$	35—40
Подогрев воздуха до температуры в $^{\circ}\text{C}$	250
Число горелок	24

Туннельная электрическая печь вагонеточного типа (рис. 36) предназначена для обжига мелких изделий при температуре до 1360°C в воздушной среде. Печь снабжена механическим толкателем.

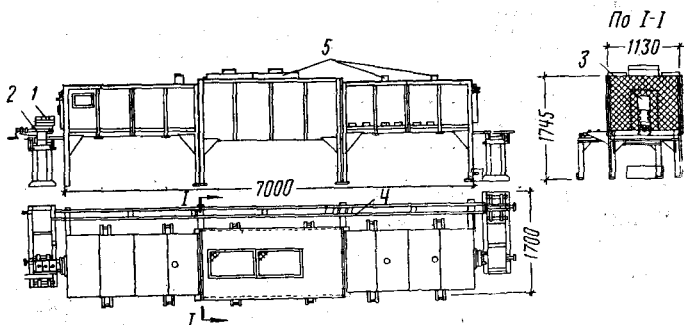


Рис. 36. Туннельная электрическая печь вагонеточного типа длиной 7 м

1 — вагонетка; 2 — толкатель; 3 — рабочий канал; 4 — вспомогательный путь для перегона вагонеток; 5 — места для подключения вытяжной вентиляции

Техническая характеристика

Длина печи с механическим толкателем в м	8,5
Размер печного канала в мм:	
длина	7000
ширина	200
высота	250
Число тележек в печи	20
Длина тележки в мм	340
Полезное сечение в свету в м^2	0,5
Объем рабочего канала в м^3	0,35
Расход электроэнергии при максимальной температуре в кВт	40
Нагреватели	силиконовые стержни

Печи для обжига изделий при температуре $1650\text{--}1750^{\circ}\text{C}$ с воздушной газовой средой. Печи, в которых достигается температура $1650\text{--}1750^{\circ}\text{C}$ или даже 1800°C , с нерегулируемой воздушной газовой средой могут работать на жидком и газообразном топливе. Они могут быть периодического действия типа горнов или непрерывного действия туннельного типа. К этому классу печей следует отнести также печи с электрическими нагревателями из дисилицида молибдена, в которых может быть достигнута температура $1600\text{--}1650^{\circ}\text{C}$. Они также могут быть периодического или непрерывного действия.

Стенки рабочего объема печи футеруют высокоогнеупорным материалом, чаще всего корундом или муллитом. В некоторых печах допустима футеровка из хромомagnesита. Однако вследствие его большой летучести изделия могут окрашиваться в розовый цвет, что в ряде случаев нежелательно или даже недопустимо.

В печах подобного типа обжигают главным образом техническую керамику окисного состава, корундовую, бериллиевую, циркониевую, периклазовую и др.

Высокотемпературная туннельная печь на газовом топливе (рис. 37) предназначена для обжига главным образом окисной керамики типа вакуумной.

Техническая характеристика

Максимальная рабочая температура в °С	1750
Длина печи в м	15,6
Высота от пода вагонетки до замка свода в мм	460
Ширина в свету в мм	2380
Длина вагонетки в мм	1020
Число вагонеток в печи	15
Число форсунок	32
Загрузка на вагонетку в кг	16

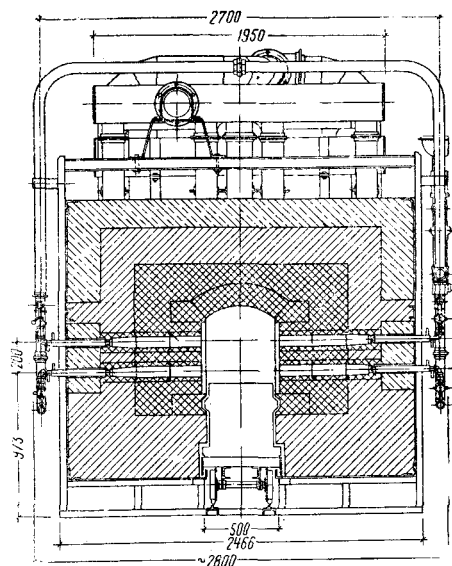


Рис. 37. Высокотемпературная туннельная печь на газовом топливе для обжига до температуры 1750°C (поперечный разрез по зоне обжига)

Печи для обжига изделий в вакууме и защитных средах. Вакуумные печи и печи, в которых поддерживают строго определенную среду защитных или инертных газов, а также строго окислительную или восстановительную среду, по конструкции весьма разнообразны. Источником тепла в печах этого типа в большинстве случаев служат металлические нагреватели из легкоокисляющегося вольфрама или молибдена. Чтобы исключить их окисление, в печах создают специальную газовую среду. В некоторых типах печей нагревателем является графитовое сопротивление.

Печи с защитной газовой атмосферой в большинстве случаев используют для обжига керамики, чувствительной к окислительно-восстановительным реакциям. Однако в некоторых случаях восстановительную газовую среду, например водородную, создают только для предохранения от окисления вольфрамовых или молибденовых нагревателей. На свойства обжигаемой керамики эта среда заметного влияния не оказывает. Приводим

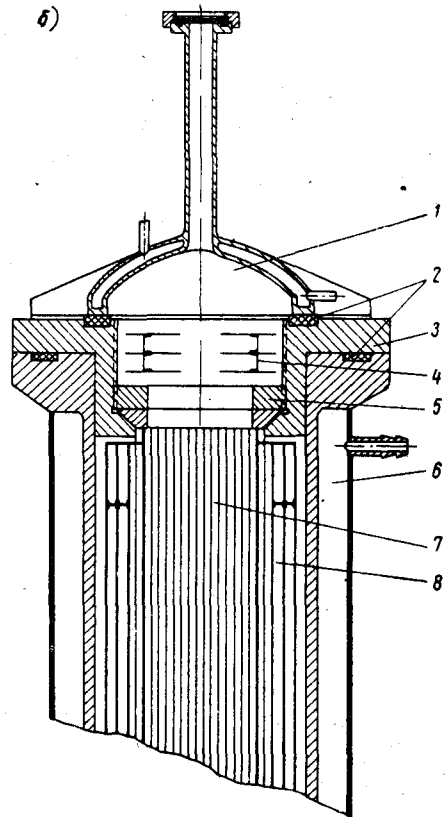
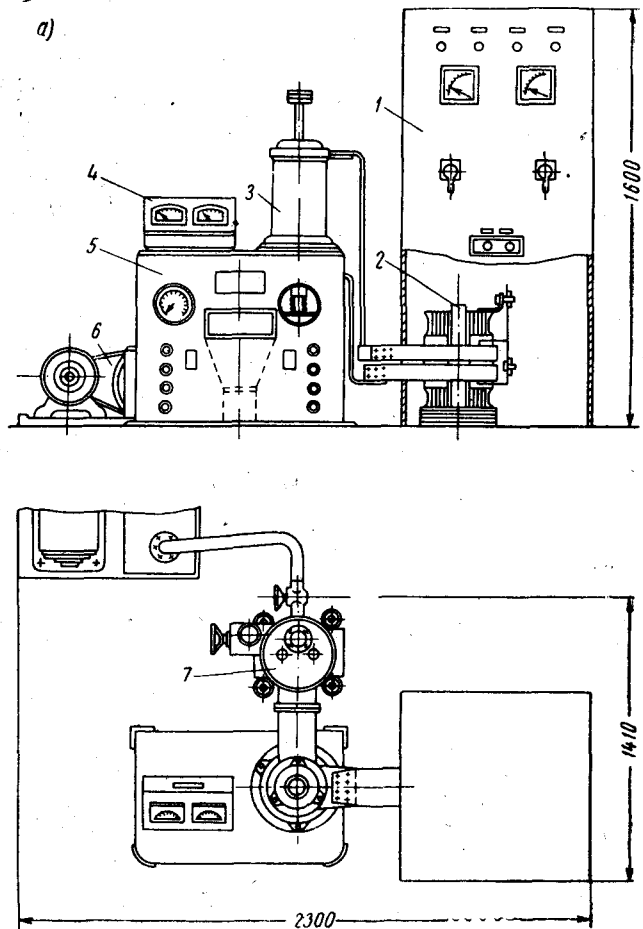


Рис. 38. Вакуумная печь типа ТВВ-4

а — общий вид; 1 — щит управления; 2 — понижающий трансформатор; 3 — печь; 4 — приборы; 5 — стол; 6 — форвакуумный насос (ВН-2); 7 — вакуум-агрегат; 6 — разрез; 1 — крышка; 2 — вакуумная резина; 3 — верхний фланец; 4 — молибденовые экраны; 5 — медная шайба; 6 — корпус печи; 7 — нагреватель; 8 — молибденовые экраны

типичные конструкции печей, работающих под вакуумом или в среде защитного газа, и их технические характеристики.

Вакуумные печи ТВВ-4, ТВВ-5 (рис. 38) муфельного типа предназначены для обжига в вакууме или атмосфере инертных газов. Обжигаемое изделие вводят в рабочее пространство сверху через контактное кольцо нагревателя и устанавливают на специальной подвеске, изготовленной из вольфрама. Регулировка температуры автоматическая. В комплект печи входит вакуумная система, щит управления, пульт водяного охлаждения и автотрансформатор. Техническая характеристика печи дана в табл. 8.

Таблица 8

Техническая характеристика

Показатели	Модель	
	ТВВ-4	ТВВ-5
Установленная мощность в <i>квт</i>	45	105
Потребляемая мощность в <i>квт</i>	40	80
Максимальная рабочая температура в °С	2500	2500
Атмосфера печи	Вакуум или инертный газ	
Вакуум в <i>мм рт. ст.</i>	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Избыточное давление при работе с инертными газами в <i>ат</i>	0,2	0,2
Расход воды на охлаждение в <i>м³/ч</i>	3,5	3
Размер рабочего пространства в <i>мм</i> :		
диаметр	60	90
высота	120	400
Габаритные размеры печи в <i>мм</i> :		
длина	2300	3000
ширина	2560	3500
высота	1600	1900

Электрическая печь толкательного типа (рис. 39) предназначена для безокислительного обжига до температуры 1750°С в защитной атмосфере водорода или формирующего газа.

Электropечь представляет собой агрегат, состоящий из двух нагревательных камер, которые установлены на общем столе. Механизм толкания для обеих печей общий. Изделия обжигают на лодочках, которые загружают и выгружают через дверцы, расположенные в нижней части шлюзовых камер. Лодочки проталкивают што-

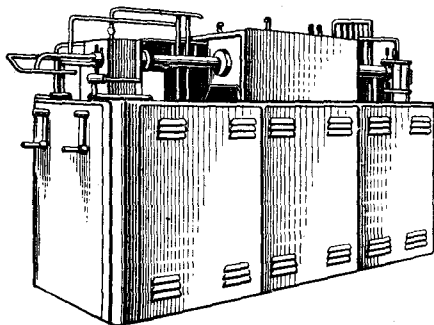


Рис. 39. Электropечь толкательного типа СКБ-7031

ком, соединенным с непрерывно вращающимся ходовым винтом. Регулирование температуры ручное или автоматическое. Нагреватели сопротивления молибденовые.

Печи толкательного типа различных конструкций с водородной или аммиачной защитой широко применяют для обжига различных видов технической керамики при температуре 1600—1700°C.

Техническая характеристика

Мощность в кВт	2×8
Максимальная рабочая температура в °С	1750
Размеры рабочего пространства в мм:	
диаметр	50
длина	550
Наружные габариты лодочек в мм:	
длина	100
ширина	35
высота	35
Расход водорода при $p = 50$ мм вод. ст. в м ³ /ч	0,5
Расход воды на охлаждение в м ³ /ч	0,5
Габаритные размеры печи в мм:	
длина	3070
ширина	1100
высота	1870

§ 5. МЕТАЛЛИЗАЦИЯ И ПАЙКА КЕРАМИКИ

Значительная часть технической керамики, главным образом радиотехнического назначения, на последней стадии производства изделий подвергается металлизации, а в некоторых случаях спаиванию с металлоконструкциями. Таковы, например, керамические конденсаторы различных типов, керамические непроволочные сопротивления, пьезоэлементы, некоторые ферриты, отдельные детали электровакуумной аппаратуры и ряд других изделий.

Металлизацию керамики производят:

1) с целью создания токопроводящего слоя на части поверхности керамического изделия, служащего электродом, к которому припаивают вывод, позволяющий подсоединить изделие к определенной электрической цепи;

2) с целью создания прочного, в некоторых случаях вакуумплотного, соединения керамической детали с металлом путем их спаивания, т. е. создания металлокерамической конструкции.

Эти два различных типа металлизации керамики определяют основные требования к свойствам соответствующих металлических покрытий.

Наиболее проста по технологии металлизация керамики для создания токопроводящего слоя, так как требования к ней менее жесткие. Такое металлическое покрытие должно надежно сцепляться с керамикой, не быть подверженным окислению даже при длительном хранении и небольшом повышении температуры.

обладать хорошей электропроводностью и малыми диэлектрическими потерями.

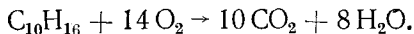
Для нанесения электропроводящих металлических электродов применяют главным образом благородные металлы Ag, Au, Pt, Pd. Однако в некоторых случаях, например при производстве карбидкремниевых силитовых нагревателей, для соединения выводов можно применять алюминий и его сплавы, наносимые распылением в расплавленном виде (шоопирование). Металлические покрытия на поверхность керамики наносят различными методами:

- 1) вжиганием металлсодержащей пасты;
- 2) испарением и конденсацией металлов в вакууме;
- 3) распылением металла в расплавленном состоянии;
- 4) химическим осаждением.

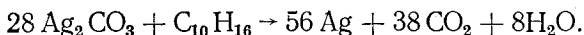
Для металлических токопроводящих покрытий наибольшее применение получило серебро, так как оно обладает комплексом необходимых для этого свойств: имеет высокую электропроводность, сравнительно плохо окисляется, хорошо смачивает керамику, образуя достаточно прочное сцепление с ней, и относительно недорого. Основные виды радиотехнической керамики образуют прочное сцепление с серебряным покрытием, прочность которого на разрыв составляет 100—300 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$.

Серебряное покрытие на керамику наносят методом вжигания серебросодержащей пасты при температуре 800—850°C. Метод вжигания состоит в том, что специальную пасту, состоящую из углекислого серебра Ag_2CO_3 (35—40%) и канифольно-скипидарного раствора $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (65—60%), наносят на поверхность керамики и обжигают, при этом углекислое серебро восстанавливается до металлического. Для улучшения сцепления серебра с керамикой в пасту вводят небольшие добавки окиси висмута Bi_2O_3 и бората свинца $\text{Pb}_2\text{V}_4\text{O}_7$.

Процесс вжигания можно разбить на две стадии. На первой стадии при температуре 200—400°C выгорает канифольно-скипидарный пластификатор, что сопровождается обильным выделением углекислоты и водяных паров в соответствии с реакцией



На второй стадии начинается разложение углекислого серебра на Ag_2O и CO_2 и восстановление окиси до металла. Реакция восстановления серебра может быть представлена суммарной реакцией



Одновременно с восстановлением серебра восстанавливается и окись висмута до металлического висмута, и борат свинца до металлического свинца с образованием окиси бора. Так как температура плавления металлического свинца 327,4°C, а окиси бора 577°C, то в процессе обжига образуется некоторое количество жидкого легкоплавкого металла, который способствует лучшему

смачиванию всего микрорельефа поверхности керамического изделия.

Пасту наносят на предварительно очищенную, обезжиренную и промытую поверхность керамики вручную кистью, а при массовом производстве изделий — на специальных полуавтоматах. В последнее время для очистки поверхности успешно применяют ультразвук. Слой серебра при однократном нанесении пасты и восстановлении составляет 2—3 мк, при двукратном цикле на более крупных изделиях толщина увеличивается до 10 мк, а при многократном нанесении пасты — до 30—40 мк.

Выводы к серебряным электродам припаивают мягкими припоями при температуре 200—300°C паяльником на специальных автоматических устройствах. Мягкими припоями называют такие, которые плавятся при температуре ниже 350°C. Составы и марки мягких припоев весьма разнообразны и состоят главным образом из сплава на основе свинца и олова с добавками Ag, Sb, Cd и др.

В некоторых случаях серебряное покрытие керамики усиливают гальваническим меднением и общую толщину покрытия доводят до 50—90 мк. Медное покрытие предохраняет тонкий слой серебра от его растворения припоями во время пайки.

Другой тип металлизации керамики применяют для создания возможности спаивания керамики с металлом, ибо обычные металлические припой не смачивают керамику, т. е., другими словами, без предварительной металлизации пайка керамики практически невозможна. Таким образом, металлизация керамики является необходимой предварительной операцией перед ее спаиванием с металлом, т. е. созданием какой-либо металлокерамической конструкции определенной конфигурации. Такие соединения керамики с металлом могут работать в обычных условиях и на границе вакуума с какой-либо газовой средой, при повышенном давлении, или при повышенной температуре. В последнем случае такие соединения должны быть вакуумплотными.

Особенно важное значение имеет надежность вакуумплотных спаев керамики с металлом в электровакуумной технике, использующей большое количество разнообразной по составу керамики (корундовой разных марок, стеатитовой, форстеритовой, бериллиевой и др.). Применение керамики в электровакуумных приборах позволило повысить температуру откачки, улучшить эксплуатационные свойства вакуумной аппаратуры и расширить температурный диапазон ее использования.

Основными металлами, с которыми приходится спаивать керамику, являются железо, никель, кобальт, сплав «ковар». К качеству металлического покрытия и спаю в целом предъявляют значительно более жесткое требование, чем к серебряным токопроводящим покрытиям.

Важнейшим критерием качества спая керамики и металла является согласованность коэффициентов термического расши-

рения (к.т.р.). Если эти значения к.т.р. металла и керамики совпадают или близки, спай называют согласованным, если не совпадают — несогласованным.

В согласованном спае при его охлаждении после пайки от 800—850°C до нормальной температуры не возникают опасные внутренние напряжения, а в несогласованных они велики и могут привести к образованию трещин, т. е. потери вакуумной плотности спаю, что недопустимо. Однако получить полностью согласованный спай не удастся, так как коэффициенты расширения металла и керамики с изменением температуры изменяются не одинаково и в некотором температурном интервале всегда возникают временные напряжения. Расширение металла при низких температурах менее значительно, чем керамики, а при высоких наоборот.

Прочность и плотность спаю в известной мере определяют характер напряжения. Металлокерамическая конструкция должна быть построена таким образом, чтобы керамическая деталь обязательно работала на сжатие, а не на растяжение, так как прочность керамики на сжатие в несколько раз выше, чем на растяжение. Вторым неизменным условием металлизации и спайки является хорошее сцепление металла с керамикой, определяющее его прочность на отрыв.

Металл с керамикой спаивают по так называемой многоступенчатой и одноступенчатой технологии.

Наиболее распространенная многоступенчатая технология спайки состоит из следующих операций:

- 1) металлизации керамики;
- 2) покрытия первичного слоя металла другим металлом для улучшения смачивания припоя;
- 3) спайки металлизированной керамики с металлической арматурой.

Для создания вакуумплотных спаев первичную металлизацию керамики производят тугоплавкими металлами — молибденом, вольфрамом с добавкой некоторых других металлов, например Fe, Mn, Cu и др. Металлизацию осуществляют по различным вариантам технологии:

- 1) по «молибденовой технологии» — молибденом с небольшой добавкой железа;
- 2) по «молибдено-марганцевой» технологии — молибденом с добавкой марганца;
- 3) по «карбидной технологии» — нанесением карбидов молибдена, вольфрама, титана и их последующим переводом в металл.

Эти три варианта технологии, имея общую основу, отличаются рецептурой порошков и режимами проведения некоторых операций.

Технология металлизации состоит в том, что специально подготовленный молибденовый с той или иной добавкой порошок определенной гранулометрии (средний размер зерен 1 мк) на-

носят на поверхность керамики в виде пасты, приготовленной на органической связке — биндере (например, 100%-ный раствор каллодия). Пасту наносят вручную кистью или на специальных станках методом пульверизации. Толщина слоя молибдена не должна превышать 25—30 мк. Нанесенный слой молибдена спекают в электрических печах в атмосфере азота и водорода с небольшой добавкой воздуха. Температура спекания молибденовой пасты на стеатитовой керамике 1300—1320°C.

При спекании молибденовой пасты между керамикой и молибденом образуется прочный промежуточный слой. Состав этого промежуточного слоя зависит от исходного состава пасты и состава керамики. При металлизации по молибденовой технологии, для которой характерны обжиг в среде N_2 , H_2 , O_2 и наличие добавки железа, происходит частичное окисление Mo до его основных окислов. Окислы молибдена, соединяясь с кислотными окислами керамики SiO_2 , образуют сложное стекло, определяющее прочность и плотность спая. Металлизация по молибденовой технологии дает прочные покрытия с керамикой, содержащей кислые окислы.

При металлизации по молибдено-марганцевой технологии (в составе пасты 10—20% Mn) во время спекания образуются окислы марганца по его высшей валентности, обладающие кислотными свойствами, а также окислы молибдена кислотного характера MoO_2 , MoO_3 , которые взаимодействуют с основными окислами керамики (например, Al_2O_3), образуя прочное сцепление. Пасту вжигают в электрической водородной печи в атмосфере увлажненного водорода (точка росы 20°C).

Таким образом, выбор технологии металлизации связан с составом керамики, подлежащей металлизации.

Смачиваемость молибденового покрытия припоями незначительна. Для улучшения смачиваемости на нанесенный тем или иным способом слой молибденового покрытия наносят слой никелевого покрытия. Никель способствует хорошему растеканию припоев.

Никелевое покрытие наносят также в виде пасты на молибденовый слой, покрывающий керамику, с последующим вжиганием. Его можно наносить и гальваническим путем. Толщина слоя никеля при покрытии пульверизацией должна составлять 12—15 мк. Никелевое покрытие спекают в водородных печах при температуре 980°C.

Подготовленные керамические детали с двухслойным металлическим покрытием после соответствующей оправки и очистки спаивают с металлическими частями аппаратуры. Для этого используют твердые припои, главным образом чистое серебро ($t_{пл} = 961^\circ C$) или его сплавы с более низкой температурой плавления. В качестве припоя применяют эвтектику медь — серебро следующего состава: Ag — 28,5%, Cu — 71,5%. Температура ее плавления 799°C.

Металлокерамические спаи для электровакуумной аппаратуры должны выдерживать температуру не ниже 450°C без нарушения вакуумплотности, что соответствует температуре, при которой откачивают приборы.

Керамику с металлом спаивают в электрических печах в атмосфере водорода и азота при температуре $1030 \pm 10^{\circ}\text{C}$ (при пайке серебром) или $820\text{--}830^{\circ}\text{C}$ (при пайке сплавом Ag--Cu).

Многоступенчатая технология спаивания заканчивается проверкой качества спайки металла с керамикой.

Наравне с многоступенчатой технологией разработана одноступенчатая технология спайки керамики с активными металлами Ti , Zr . Сущность этой технологии заключается в том, что спай образуется за одну операцию без предварительной металлизации молибденом и покрытия вторым слоем никеля. Однако область применения «активной» технологии существенно ограничена. Получать вакуумплотные спаи можно только при полном согласовании коэффициентов расширения активного металла и керамики во всем диапазоне температур, начиная от температуры затвердевания припоя до комнатной. В частности, хорошие результаты дает спай титана с форстеритовой керамикой, к.т.р. которых почти полностью совпадает и составляет $9\text{--}9,5 \cdot 10^{-6}$. В качестве припоя для спайки керамики с титаном используют эвтектический сплав Ag--Cu с температурой плавления 779°C , чистые никель и медь, с которыми титан образует легкоплавкие эвтектики, имеющие температуру плавления $970\text{--}1000^{\circ}\text{C}$.

Титан с керамикой спаивают в колпаковых вакуумных печах, в которых поддерживают вакуум не ниже $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

При одноступенчатой технологии с использованием титана в качестве активного металла, так же как и при многоступенчатой технологии, образуется переходный слой между титаном и керамикой. Образование этого плотного и прочного слоя обусловлено тем, что титан окисляется до окиси, которая вступает во взаимодействие с окислами, имеющимися в керамике. В результате возникает многокомпонентная стеклофаза, которая и представляет собой переходный слой.

Глава IV

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Технологический процесс производства конкретного вида изделий технической керамики строят в расчете на достижение максимально высоких значений основных заданных свойств этого вида изделий. Технология производства одноименных по составу материалов, но предназначенных для различных условий эксплуатации, может существенно отличаться. Это отличие заключается в степени химической чистоты исходных материалов, их термической истории, тонкости помола и допустимого при этом засорения, в введении различных по своему действию добавок, в методах формования, в температурных и газовых режимах при обжиге и целом ряде других не менее важных деталей технологии.

Поэтому при построении технологического процесса производства тех или иных изделий надо учитывать влияние отдельных технологических факторов на формирование окончательных свойств изделий.

Построение технологического процесса и выбор метода оформления изделий также связаны с формой, размером и классом точности изготавливаемого изделия.

§ 1. КЕРАМИКА ИЗ ВЫСОКООГНЕУПОРНЫХ ОКИСЛОВ

Высокоогнеупорными окислами называют такие, которые имеют огнеупорность выше 1770°C .

Изделия технической керамики, изготавливаемые из чистых высокоогнеупорных окислов, объединяет в один класс их высокая температура плавления и подобие технологических методов производства изделий на их основе. В большинстве случаев высокая температура плавления определяет области применения этих материалов. Однако окисная керамика находит широкое применение не только благодаря высокой огнеупорности. В ряде случаев изделия из чистых окислов служат в условиях нормальных или

умеренно высоких температур, так как некоторые из них обладают очень высокой механической прочностью, другие — хорошими электрофизическими свойствами, третьи — исключительно большой теплопроводностью, а часть их них сочетает в себе ряд положительных свойств.

Несмотря на подобие некоторых свойств каждый из огнеупорных окислов имеет свои резко индивидуальные особенности, которые, с одной стороны, определяют области применения, а с другой — оказывают определенное влияние на технологию их производства.

Керамика из окиси алюминия — корундовая керамика

Керамику, состоящую в основном из окиси алюминия, принято называть корундовой керамикой в соответствии с названием природного минерала корунда, представляющего собой чистую окись алюминия — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Так как искусственно изготовленная техническая корундовая керамика содержит не только Al_2O_3 , а в ряде случаев некоторые введенные добавки и сопутствующие сырью примеси, то условно принято называть корундовой керамикой такую, которая содержит 95% и более Al_2O_3 и основной кристаллической фазой которой является корунд.

В СССР корундовую керамику, выпускаемую различными предприятиями и предназначенную для различных областей техники, называют различно: алюминооксид, корундиз, синоксаль, миналунд, стоал, 22ХС, микролит, М-7, поликор и др. Все эти виды корундовой керамики отличаются типом и количеством вводимой добавки и некоторым различием в технологии изготовления. Как следствие этого, свойства различного вида корундовой керамики колеблются в некоторых пределах.

Исходные материалы. В качестве исходных материалов для производства корундовой керамики применяют главным образом безводные формы окиси алюминия, выпускаемые промышленностью в виде технического глинозема и белого электроплавленного корунда.

Безводная окись алюминия Al_2O_3 имеет несколько кристаллических модификаций. Безусловно установлены α -, β - и γ -модификации глинозема, причем α - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представляют собой чистую окись алюминия.

Согласно данным Д. С. Белянкина, В. В. Иванова и В. В. Лапина, основные кристаллические формы безводной окиси Al_2O_3 имеют свойства, показанные в табл. 9.

В природных условиях встречается только α -форма в виде минералов корунда, рубина, сапфира. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристаллизуется в тригональной сингонии и относится к оптически одноосным двупреломляющим веществам. Оптический знак — минус. Двупреломление слабое и $N_0 - N_e = 0,008$. Спайность у кристаллов отсутствует. Твердость корунда по шкале Мооса 9, по шкале Рок-

Свойства кристаллических форм Al_2O_3

Форма Al_2O_3	Система кристаллов	Оптические свойства		Удельный вес в $г/см^3$
		N_o	N_e	
α	Тригональная	1,765	1,757	3,99
β	Гексагональная	1,66—1,68	1,63—1,65	3,31
γ	Кубическая	1,73	—	3,65*

* 3,65 для хорошо выкристаллизовавшегося $\gamma-Al_2O_3$, обычно 3,47—3,5.

велла около 90. Плотность корунда, по данным различных авторов, колеблется от 3,98 до 4,01 $г/см^3$. Температура плавления $\alpha-Al_2O_3$ составляет 2050°C, температура кипения (при 750 мм рт. ст.)—2707°C±6°. Теплота испарения корунда 115,7 ккал/моль, теплота образования окиси алюминия, по данным различных авторов, 380—403 ккал/моль. Теплоемкость корунда при 20°C равна 0,198, при 800°C — 0,264, при 1400°C — 0,285 ккал/°C. Энергия решетки 3681 ккал/моль.

Второй кристаллической модификацией глинозема является его γ -форма. В природе она не обнаружена и образуется при термической обработке гидратов окиси алюминия, бемита $Al_2O_3 \cdot H_2O$ и гидраргелита $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. При нагревании $\gamma-Al_2O_3$ переходит необратимо в α -форму. Переход этот совершается довольно медленно начиная с температуры 1100—1200°C и полностью завершается при 1450°C. При переходе $\gamma-Al_2O_3$ в α -форму выделяется 7,8 ккал/моль. Переход из γ - в α -форму сопровождается объемным сжатием на 14,3%, что имеет весьма важное технологическое значение. $\gamma-Al_2O_3$ кристаллизуется в кубической сингонии (типа шпинели).

Третья кристаллическая форма окиси алюминия — β -глинозем по существу не есть чистая модификационная форма глинозема, а представляет собой условное обозначение группы алюминатов, отличающихся весьма высоким содержанием окиси алюминия. Химический состав этих соединений может быть в общем виде представлен формулами $MeO \cdot 6Al_2O_3$ и $Me_2O \cdot 12H_2O$, где MeO может быть CaO , BaO , SrO и другие, а Me_2O — Na_2O , K_2O , Li_2O и др. Содержание щелочных и щелочноземельных окислов может составлять до 8—10%. Возможно взаимное замещение Na_2O в β -глиноземе окислами щелочных и щелочноземельных металлов. При нагревании до 1600—1700°C β -глинозем разлагается на $\alpha-Al_2O_3$ с выделением соответствующего окисла в газообразном состоянии. Показатель преломления различных форм β -глинозема, кристаллизующегося в гексагональной системе, колеблется в следующих пределах: $N_o = 1,665 \div 1,680$; $N_e = 1,63 \div 1,65$; $N_o - N_e = 0,025 \div 0,045$. Оптический знак — минус. Присутствие β -глинозема в обожженном корундовом материале сни-

жает механическую прочность и особенно его электрофизические свойства и поэтому является нежелательным.

Технический глинозем (техническая окись алюминия) является одним из основных видов сырья для производства корундовой, а также других видов высокоглиноземистой керамики.

По минералогическому составу технический глинозем представляет собой главным образом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с примесями других безводных форм (α - и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Сырьем для получения глинозема служат главным образом минералы, содержащие естественные гидраты окиси алюминия, среди которых наибольшее значение имеет боксит, представляющий собой сочетание всех трех видов гидратов в переменном количестве при преимущественном содержании гидраргелита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и бемита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Метод получения технического глинозема (метод Байера) основан на разложении исходного глиноземистого сырья раствором едкой щелочи с образованием алюмината натрия, который переходит в раствор, в то время как сопутствующие бокситу примеси (SiO_2 , Fe_2O_3 и др.) остаются в нерастворенном остатке. Раствор алюмината очищают от примесей, после чего путем соответствующей обработки выделяют чистую гидроокись алюминия. Последнюю прокаливают во вращающихся печах при температуре $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$, в результате чего образуется однородный белый сыпучий порошок, который и называют техническим глиноземом, а в керамической технологии — сырым или необожженным глиноземом.

Зерна технического глинозема имеют своеобразную структуру. Это не монолитные беспористые кристаллы, а своеобразные скопления мельчайших кристалликов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером менее $0,1\ \mu\text{к}$, образующие шарообразную форму, так называемую сферолитную структуру. Такая пористая структура сферолитов (истинная пористость около 50%) оказывает влияние на технологию производства изделий, в первую очередь на помол и спекание. При преобладающем размере сферолитов в $40\text{--}70\ \mu\text{к}$ технический глинозем содержит более крупные зерна размером до $100\text{--}120\ \mu\text{к}$, а также более мелкие зерна размером несколько $\mu\text{к}$.

В процессе производства изделий технический глинозем дополнительно обжигают при более высоких температурах для перевода его в α -форму. Гранулометрический состав глинозема при этом изменяется. Вследствие происходящей усадки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и его частичного спекания количество мелких фракций, как правило, растет. Со степенью обжига технического глинозема связан его насыпной вес. Насыпной вес необожженного глинозема $0,85$, обожженного дополнительно при 1500°C — $1,1\text{--}1,2$, при 1750°C — $1,5\text{--}1,6\ \text{г/см}^3$.

Химический состав технического глинозема, выпускаемого промышленностью, регламентирован техническими условиями

ГОСТ 6912—64. В зависимости от степени чистоты устанавливают стоимость глинозема.

Электрокорунд. Промышленность выпускает два основных вида электрокорунда — белый и так называемый нормальный электрокорунд. Белый электрокорунд (или, как его иногда называют в нашей литературе, корракс или алунд в соответствии с американскими фирменными названиями) получают путем плавки в электрических дуговых печах технического глинозема, а нормальный (или, как его называют, черный) путем электроплавки боксита. Содержание Al_2O_3 в белом электрокорунде составляет 98% и более, а в нормальном в связи с тем, что в бокситах содержится много примесей, особенно SiO_2 и Fe_2O_3 — от 91 до 95%.

В производстве корундовой технической керамики применяют только белый электрокорунд. По минералогическому составу электрокорунд представляет собой $\alpha-Al_2O_3$. Как примесь в электрокорунде встречается небольшое количество щелочного β -глинозема, содержание которого зависит от чистоты исходного материала, подвергающегося плавке.

Электрокорунд выпускают различной зернистости, соответствующей определенным номерам ГОСТ 3647—59. По этому ГОСТу зернистость обозначают в метрической системе (0,01 мм) в отличие от ранее действовавшего ГОСТа, в котором зернистость была дана в дюймовой системе (в мешах). Зернистость микропорошков осталась без изменения.

Белый электрокорунд довольно широко применяют в производстве некоторых видов корундовой керамики, например вакуумплотной керамики, изоляторов для запальных свечей и других изделий, причем используют наиболее мелкие порошки (от М5 до М10), так называемые микронники, или минутники, которые не требуют дальнейшего измельчения.

Белый электрокорунд более крупной зернистости применяют для изготовления огнеупорных деталей к различного рода печам, а также капселей, подставок, труб и других подобных деталей. Температура службы этих изделий, если используют глинистую связку, может составить 1700—1750°C, а если связку из тонкомолотого глинозема, то 1900—1950°C.

Другие виды сырья. Кроме технического глинозема и белого электрокорунда для производства некоторых видов технической керамики применяют окись алюминия, полученную термическим разложением некоторых солей алюминия, например азотнокислого алюминия (ГОСТ 3757—47), алюмоаммиачных квасцов (ГОСТ 4238—48) различной степени чистоты. Окись алюминия, полученная при разложении солей, является высокодисперсным порошком $\gamma-Al_2O_3$ (при прокаливании до 1200°C) и обладает большой химической активностью. Химическая промышленность выпускает по ТУ МХП 2063—49 окись алюминия марок «чистая» и «чистая для анализа».

Технология изготовления. Изделия из окиси алюминия можно изготавливать всеми методами непластичной технологии. Выбор метода зависит главным образом от формы и размеров изделия, а также от тех свойств, которые необходимо придать изделию.

Применение корундовой керамики очень разнообразно и в каждом отдельном случае стремятся максимально улучшить ведущее свойство. Например, если от изделия требуется высокая химическая чистота (тигли для плавки чистых металлов), то стараются избежать введения добавок, способных засорить плавку. В вакуумплотную электроизоляционную керамику вводят добавку, которая бы одновременно не снижала диэлектрические свойства, способствовала формированию вакуумплотного тела изделия и улучшала способность к спайке с металлом. Исходя из этих условий построение технологического процесса производства корундовых изделий и проведение некоторых технологических операций может отличаться как в последовательности, так и в самом существе некоторых технологических операций.

Корундовые изделия можно изготавливать как из технического глинозема, так и из белого электроплавленного корунда. При массовом выпуске изделий наиболее часто применяют: 1) литье из водных суспензий; 2) литье под давлением из пластифицированного шликера; 3) прессование порошкообразных масс в разных вариантах.

Независимо от того, какой метод изготовления изделий будет применен, технический глинозем предварительно обжигают, очищают от примесей (при изготовлении некоторых изделий) и тонко измельчают. Однако последовательность этих операций может меняться.

Предварительный обжиг технического глинозема. Технический глинозем, как правило, обжигают до его помола. Предварительный обжиг технического глинозема преследует цель:

1) перевести γ -форму Al_2O_3 в устойчивую α -форму, что приводит к снижению усадки изделий при обжиге с 22 до 14% линейных, или с 53 до 37% объемных. Этот переход сопровождается объемной усадкой, которая равна 14,3%;

2) осуществить кристаллизацию мельчайших монокристаллов $\alpha-Al_2O_3$, находящихся в техническом глиноземе, в пределах желательных и возможных размеров;

3) облегчить процесс измельчения глинозема ввиду повышения хрупкости сферолитов при обжиге.

Технический глинозем, как уже указывалось, представляет собой конгломерат мельчайших, не различаемых под микроскопом кристалликов $\gamma-Al_2O_3$, объединенных в сферолиты. При температуре 1300—1350°C $\gamma-Al_2O_3$ почти полностью переходит в α -форму, образуя мельчайшие кристаллики корунда. При дальнейшем обжиге до 1450°C наблюдается рост зерен $\alpha-Al_2O_3$ примерно до 1 мк. При дальнейшем повышении температуры обжи-

га до 1700—1800°C кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ продолжают расти и достигают размера 5—10 мк.

С повышением температуры обжига глинозема протекает ряд процессов. Последовательно вплоть до температуры 1750°C увеличивается плотность глинозема, достигая почти теоретического значения (рис. 40). По мере совершенствования решетки кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ поверхностная энергия их уменьшается,

а химическая активность снижается. Пористость сфероцитов также последовательно снижается. В практике заводов для улучшения модификационного перехода Al_2O_3 , а также для облегчения удаления Na_2O вводят до 1% борного ангидрида.

Глинозем можно обжигать в печах различных конструкций — туннельных, периодических, канальных, муфельных и др. Главным условием хорошего обжига глинозема является его равномерность. Весьма равномерный обжиг достигается при обжиге в туннельных и канальных печах, обеспечивающих постоянную температуру капсулей с глиноземом.

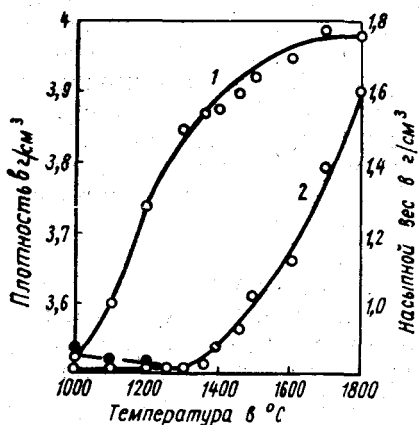


Рис. 40. Изменение удельного (1) и насыпного (2) весов глинозема в зависимости от температуры обжига

Помол глинозема и электроплавленного корунда. Для производства плотных спекшихся корундовых изделий технический глинозем должен быть измельчен до элементарных кристалликов размером 1—2 мк, а в некоторых случаях и мельче.

Глинозем может быть измельчен в шаровых, трубчатых, вибрационных и струйных мельницах в сухом состоянии или в состоянии суспензии (мокрый помол). Наибольшее распространение при небольшом объеме производства получили шаровые и вибрационные мельницы.

При помоле глинозема в шаровых мельницах их футеруют корундовой клепкой или резиной (гуммированные мельницы). Засорения молотого глинозема в таких мельницах практически не происходит. Широкое применение в производстве корундовых изделий высокой чистоты (Al_2O_3 не менее 99,5%) получил помол глинозема в стальных мельницах мелкими металлическими шарами. При помоле в таких мельницах сопутствующим является намол железа (до 2—3% от веса загрузки). Для очистки глинозема требуется специальная химическая обработка, которая состоит в растворении Fe или образовавшегося $\text{Fe}(\text{OH})_3$ со-

ляной кислотой и многократной отмывке FeCl_3 . Одновременно с FeCl_3 отмывают примесь Na_2O (до 0,5%), всегда содержащуюся в глиноземе.

Наибольшее распространение получил мокрый помол глинозема, так как он по сравнению с сухим для тонкого помола более эффективен. Сухой помол в шаровых мельницах не может быть доведен до высокой степени дисперсности вследствие комкования глинозема и прибавания к стенкам мельницы.

Особенностью помола глинозема является разрушение, дезагрегация пористых сферолитов, состоящих из слабосвязанных между собой кристалликов окиси алюминия. Как было отмечено ранее, размер этих элементарных кристалликов возрастает по мере увеличения температуры обжига глинозема. Следовательно, дисперсность глинозема при полном разрушении сферолита до элементарных кристалликов будет различна. После разрушения сферолита происходит разрушение плотных элементарных кристалликов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако этот процесс наблюдается лишь в очень малой степени, так как корунд достаточно прочен и живой силы удара шаров недостаточно для разрушения кристалликов микронного размера. К тому же число таких частиц, попадающих под прямой удар шаров, весьма мало.

При помоле глинозема в шаровой мельнице металлическими шарами в первый период, который длится 2—3 ч, резко уменьшается количество наиболее крупных образований и соответственно возрастает количество средних фракций 5—10 мк. Во второй период начинается разрушение средних фракций и медленное нарастание количества мелких фракций, соответствующих по размеру элементарным кристалликам корунда.

Таким образом, при помоле глинозема основным видом разрушения является истирание. Поэтому наиболее интенсивно этот процесс происходит при применении мелких металлических шаров, обладающих большей поверхностью, чем крупные, при их одинаковом общем весе. Более интенсивному измельчению глинозема способствует увеличение количества шаров по отношению к весу глинозема. Длительность помола увеличивается при избыточном содержании воды и при ее недостатке, т. е. при загустевании суспензии.

Помол или в некоторых случаях домол плавленного белого электрокорунда крупной зернистости требует значительно большего времени, чем помол глинозема. При помоле электроплавленного корунда необходимы значительные дробящие усилия, которые могут быть достигнуты заменой части шаров более тяжелыми и крупными.

Технический глинозем, а также плавленный электрокорунд может быть измельчен до высокой степени дисперсности (1—2 мк) в вибрационных мельницах. Сроки помола зависят от размера мельниц и типа глинозема. Однако эти сроки значительно

короче, чем при помоле в шаровых мельницах, и составляют обычно всего несколько часов.

Литье из водных суспензий глинозема. Технология производства корундовых изделий методом литья из глиноземистых шликеров состоит из следующих основных операций:

- 1) предварительный обжиг глинозема;
- 2) тонкий мокрый помол глинозема в металлических мельницах;
- 3) очистка глинозема от намола железа;
- 4) подготовка литейного шликера;
- 5) вакуумирование шликера;
- 6) отливка изделия в гипсовой форме;
- 7) оправка изделия;
- 8) сушка;
- 9) обжиг.

Свойства литейного шликера и глинозема зависят главным образом от температуры предварительного обжига глинозема, его дисперсности, влажности и рН шликера.

Наиболее важным фактором, определяющим литейные свойства шликера, является его рН. Глиноземистые шликеры разжижаются как в кислой, так и в щелочной среде, причем имеются определенные интервалы значения рН, которым соответствует наибольшее разжижение (рис. 41). Для подкисления обычно используют HCl; щелочную же среду можно создать добавлением NaOH, KOH, Na₂CO₃, Na₂SiO₃.

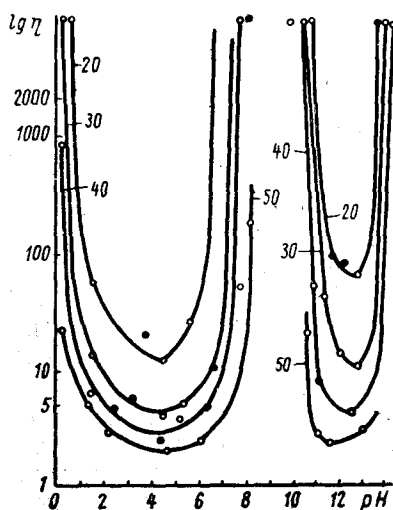


Рис. 41. Зависимость вязкости шликера из глинозема от его рН и влажности (цифры на кривых — влажность шликера в %)

Минимальная вязкость глиноземистого шликера в кислой среде соответствует рН = 2 ÷ 5,5, а в щелочной среде — 11,5—13,5 в зависимости от степени обжига глинозема. В интервале минимальной вязкости пептизация агрегатов частиц достигает максимума, что сопровождается максимальным разжижением шликера. Плотность и механическая прочность отливок из такого шликера наиболее велики. Скорость набора стенок отливки снижается.

В области значений, близких к нейтральной среде, вязкость суспензий становится настолько велика, что шликер загустевает и литье практически становится невозможным.

Резкое изменение вязкости

и других свойств шликера в зависимости от рН — результат влияния оксихлорида алюминия $(Al_2O_3 \cdot H)Cl$, являющегося стабилизатором глиноземистых суспензий. В зависимости от количества добавленной HCl , а следовательно, соответствующего изменения рН, двойной электрический слой на поверхности частиц Al_2O_3 будет менять свои размеры. При некотором критическом значении рН двойной электрический слой сжимается и суспензия коагулирует. Разжижение шликера в щелочной среде обусловлено образованием нового потенциалобразующего слоя из ионов Al и OH . Начиная с некоторого значения рН вязкость шликера быстро возрастает почти до полной потери текучести.

Свойства литейных шликеров из глинозема, предварительно обожженного при различной температуре, несколько отличны. С увеличением температуры предварительного обжига глинозема его химическая активность снижается. В результате уменьшения адсорбционной способности толщина гидратной оболочки кристаллов $\alpha-Al_2O_3$ уменьшается, что в конечном итоге приводит к снижению необходимой литейной влажности, увеличению плотности отливок и сокращению скорости набора стенки отливки, т. е. улучшению всех литейных свойств. Так, например, плотность отливки из шликеров одинаковой вязкости и кислотности, которые были приготовлены из глинозема, обожженного при $1600^\circ C$, составляет $2,4-2,42 \text{ г/см}^3$, а из глинозема, обожженного при $1450^\circ C$, — только $2,3 \text{ г/см}^3$.

В зависимости от температуры предварительного обжига глинозема меняется и скорость набора стенки. При влажности кислого шликера 30% она составляет для глинозема, обожженного при $1600^\circ C$, $1,7 \text{ мм/мин}$, а для глинозема, обожженного при $1450^\circ C$, — $1,3 \text{ мм/мин}$. Оптимальная литейная влажность глиноземистых шликеров составляет 30—35%, что соответствует плотности шликера в пределах $1,8-2,2 \text{ г/см}^3$. Для отливки толстостенных изделий рекомендуется применять более густые шликеры плотностью $2,1-2,2 \text{ г/см}^3$, а тонкостенных (1—2 мм) — более жидкий, плотностью $1,8-1,9 \text{ г/см}^3$.

Приготовление литейного шликера по существу является завершением процесса отмывки глинозема от хлоридов железа. При этом рН суспензии, полностью отмытой от хлоридов путем 8—10 последовательных декантаций, доводят до нужного значения, добавляя соляную кислоту. Перед литьем приготовленный шликер вакуумируют при остаточном давлении 15—20 мм рт. ст. Для улучшения вакуумирования суспензию перемешивают.

Изделия из глиноземистого шликера можно отливать в гипсовых формах как сливным, так и наливным способом. Размер гипсовых форм рассчитывают на величину общей усадки 16% для изделий, которые отливают из глинозема, обожженного при $1450^\circ C$, и 14,5% — обожженного при $1600^\circ C$. Усадка отлитых из-

делий в форме по мере их высыхания составляет 1—1,5%. Для упрочнения отливок рекомендуется вводить в шликер до 5% водорастворимой мочевино-формальдегидной смолы или других клеящих добавок. После подсушки в естественных условиях и оправки изделия обжигают при температуре 1700—1710°C, а при введении в глинозем добавки 1—2% TiO_2 — при температуре 1550—1600°C.

Спекание и обжиг корунда. Спекание и рекристаллизация корунда зависят от следующих факторов:

- 1) температуры и длительности обжига;
- 2) дисперсности спекаемого корунда;
- 3) кристаллохимического состояния;
- 4) начальной плотности сырца;
- 5) наличия загрязняющих или специально вводимых примесей;
- 6) газовой среды при обжиге.

Рассмотрим влияние каждого из перечисленных факторов в отдельности.

Температура является основным и важнейшим фактором, определяющим степень спекания корунда. С повышением температуры колебательные движения ионов внутри кристаллической решетки корунда возрастают, что способствует их подвижности и перемещению по кристаллической решетке.

Температура спекания $\alpha-Al_2O_3$ из материала технической чистоты (Al_2O_3 — 99—99,5%) и дисперсностью 1—2 мк без введения добавок находится в пределах 1700—1750°C. При этой температуре достигается плотность 3,75—3,85 г/см³, или относительная плотность 0,94—0,96. Дальнейшее повышение температуры до 1800—1850°C и длительная выдержка практически не приводят к дополнительному уплотнению. Пористость спеченного корунда в основном закрытая, внутрикристаллическая, форма пор округлая.

Дисперсность корунда оказывает решающее влияние не только на температуру спекания, но и вообще на возможность спекания корунда. С повышением дисперсности увеличивается суммарная поверхностная энергия и контактная площадь соприкосновения зерен, возрастает дефектность строения, что создает более благоприятные условия для спекания. Следует считать, что максимальный размер зерен Al_2O_3 , способных к активному твердофазовому спеканию, не должен превышать 3—5 мк. Рис. 42 иллюстрирует экспериментальные данные по спекаемости корунда различной дисперсности, из которых видно, что только при дисперсности 1 мк поверхностной энергии зерен корунда достаточно для уплотнения при температуре обжига 1700°C до 3,8—3,85 г/см³. Для подобного уплотнения при дисперсности 2 мк требуется уже температура 1750—1800°C, а при дисперсности около 5 мк даже при 1850°C плотность составляет всего 0,82—0,84 от теоретической.

Кристаллохимическое состояние корунда, определяемое степенью совершенства кристаллической решетки, также оказывает влияние на температуру обжига и степень спекания. Электроплавленный корунд, кристаллическая решетка которого наиболее совершенна, при одинаковой дисперсности с техническим глиноземом спекается значительно хуже и при более высоких температурах.

Примеси в исходном сырье — техническом глиноземе или электроплавленном корунде — составляют обычно 0,5—1%. Такое количество примесей не вызывает образования заметного количества жидкой фазы и корунд спекается в твердой фазе путем диффузии. Однако если в корундовую массу умышленно ввести некоторые вещества в виде окислов или солей, называемых обычно минерализаторами, то температура спекания корунда может быть снижена на 150—200°C, а характер кристаллизации корунда может стать направленным, вызывая задержку или рост кристаллов. Среди добавок, заметно снижающих температуру спекания, следует отметить TiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 .

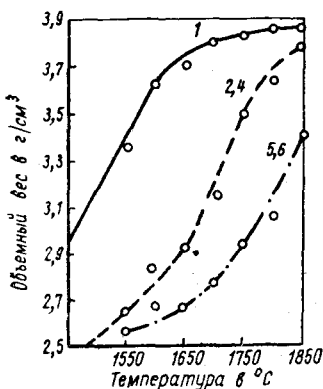


Рис. 42. Спекание корунда в зависимости от дисперсности исходного глинозема (цифры на кривых — $d_{ср}$ в мк)

вызывая задержку или рост кристаллов. Среди добавок, заметно снижающих температуру спекания, следует отметить TiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 .

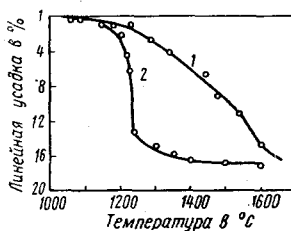


Рис. 43. Спекание корунда
1 — из чистого глинозема;
2 — из глинозема с добавкой 2% TiO_2

Наиболее эффективно действует добавка TiO_2 , снижая температуру спекания корунда до 1500—1550°C (рис. 43). Механизм действия TiO_2 точно не установлен, но очевидно, что образуется твердый раствор TiO_2 в Al_2O_3 . Это вызывает искажение кристаллической решетки корунда и, как следствие, более активное спекание и рекристаллизацию.

Введение иона Mn^{4+} , ионный радиус которого $0,52\text{Å}$, также должно приводить к образованию твердого раствора внедрения. Фактическое снижение температуры спекания при добавке Mn^{4+} составляет около 100—150°C.

Другая группа добавок оказывает влияние на рост кристаллов корунда при обжиге. При введении таких добавок происхо-

дит рост кристаллов, иногда очень интенсивный, а температура спекания может либо снизиться, либо остаться без изменения. Таким образом, имеются добавки, которые одновременно снижают температуру спекания и влияют на рост кристаллов. Наиболее характерной добавкой, способствующей интенсивному росту кристаллов корунда, является TiO_2 . При введении 1—1,5% TiO_2 преобладающий размер кристаллов корунда достигает 200—350 мк.

Одновременное действие TiO_2 на снижение температуры спекания и рост кристаллов широко используют в промышленности, в частности при производстве спекшихся корундовых изделий. Изделия, в массу которых введен 1% TiO_2 , обжигают при температуре 1550°C в трубчатых печах с молибденовыми нагревателями в среде водорода. Обжиг глинозема с добавкой TiO_2 в восстановительной среде вызывает интенсивное синее-черное окрашивание корунда, характерное для соединений трехвалентного титана.

Крупнозернистый корунд с добавкой TiO_2 отличается более высокой термостойкостью по сравнению с корундом нормальной кристаллизации, но имеет меньшую механическую прочность. TiO_2 является наиболее типичной добавкой, действующей одновременно на спекание и кристаллизацию корунда.

Ряд добавок задерживает рост кристаллов корунда. Наиболее сильно этот эффект проявляется при введении MgO и MgF_2 . Кроме этих добавок к числу задерживающих кристаллизацию, но в меньшей степени, принадлежат ZrO_2 , SiO_2 , CaF_2 и ряд других. При введении в массу 0,5—1% MgO размер кристаллов не превышает 2—10 мк при исходном размере зерен Al_2O_3 1—2 мк. Такое тормозящее рост кристаллов корунда действие объясняется образованием на поверхности корунда микронных прослоек магнезиальной шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. При этом кристаллы корунда приобретают более изометрическую форму (рис. 44).

Мелкокристаллическая структура корунда с добавкой MgO улучшает механические свойства корунда. Добавка MgO использована в рецептуре корундовой массы микролит (ЦМ 332), из которой изготавливают резцы для обработки металлов, детали для протяжки проволоки, фильеры, нитеводители и другой износостойкий инструмент. Снижение температуры спекания при введении MgO не наблюдается.

Кроме добавок, представляющих собой в большинстве случаев отдельные окислы (TiO_2 , MgO), действие которых протекает почти при полном отсутствии жидкой стекловидной фазы, существуют добавки, действие которых как раз и основано на образовании стекловидного вещества. Такие добавки снижают температуру обжига корунда в процессе жидкостного спекания. Однако для снижения температуры спекания на 80—100° требуется уже большее количество добавок (5—7%), способное об-

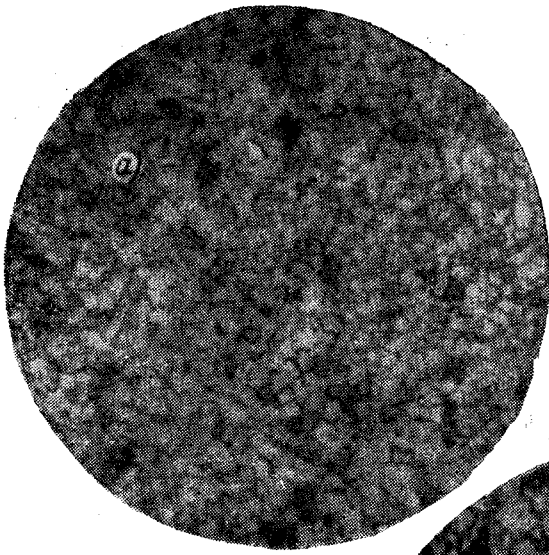


Рис. 44. Микроструктура корунда различной степени кристаллизации

a — мелкой кристаллизации с добавкой MgO ; *б* — типичной кристаллизации без добавки; *в* — крупной кристаллизации с добавкой TiO_2 ($\times 86$)



разовать заметное количество жидкости — до 10—15%. Стеклообразующие добавки обычно действуют не только на понижение температуры спекания, но одновременно вызывают сокращение роста кристаллов, уменьшение внутрикристаллической пористости.

Стеклообразующие добавки в большинстве случаев представляют собой щелочноземельное алюмосиликатное стекло самого различного состава. В некоторых случаях в стекло или спек окислов вводят добавки Cr_2O_3 , MnO_2 и других окислов. К таким материалам относятся, например, корундовые электроизоляционные вакуумплотные материалы: миналунд, 22ХС и другие, химический состав которых приведен в табл. 10.

Таблица 10
Химический и фазовый состав типичной корундовой керамики

Материал	Химический состав в %										Фазовый состав в %	
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	MnO	TiO_2	CaO	MgO	V_2O_5	Na_2O	кристаллическая фаза	стекло-видная фаза
Миналунд	93,96	3,94	0,03	—	—	—	—	—	—	0,04	87—81	13—19
22Х	94—87	2,21	0,08	0,47	2,15	—	2,07	—	—	0,05	86—87	14—13
22ХС	95—94	2,5	0,03	0,48	1,96	—	—	—	—	0,2	88—89	12—11
Микролит	99,4	—	0,03	—	—	—	—	0,57	—	Следы	~ 99	~ 1
ГБ-7	97,07	0,92	0,08	—	—	—	0,9	—	0,92	0,09	92—91	8—9
Корунд П	98,8	0,2	0,05	—	—	~ 1	—	—	—	Следы	~ 99	~ 1

Свойства спеченной корундовой керамики. В корундовой керамике благоприятно сочетается целый ряд ценных свойств, благодаря чему она нашла такое широкое применение в самых различных областях техники. Корундовая керамика обладает: 1) очень высокими прочностными свойствами, которые сохраняются при нагреве до 1600—1700°C; 2) отличными диэлектрическими свойствами; 3) отличной химической стойкостью.

Свойства корундовой керамики в настоящее время изучены достаточно полно. К этому материалу постоянно проявляли интерес, поэтому свойства корундовых изделий улучшали, а технологию их производства совершенствовали.

В настоящее время уже в промышленном масштабе можно изготавливать корундовые изделия с почти теоретической плотностью либо с пористостью до 90% (теплоизоляционные). Изучены и определены методы формирования структуры и некоторых свойств корундовой керамики.

Механические свойства корундовой керамики изучены наиболее подробно. Для спекшейся корундовой керамики без введения специальных добавок с практически нулевой кажущейся пористостью, объемным весом 3,78—3,85 г/см² (относительная

плотность 0,94—0,96) и типичной кристаллизацией зерен корунда характерны средние значения показателей механической прочности. В табл. 11 приводятся средние значения прочностных свойств корунда с крупной, типичной средней и мелкой кристаллизацией зерен корунда.

Таблица 11

Средние значения механической прочности спеченного корунда различной кристаллизации

Корунд	Предел прочности в $кг/см^2$ при		
	сжатии	изгибе	растяжении
Монокорунд:			
параллельно оси	12700	—	—
перпендикулярно оси	16000	—	—
Крупной кристаллизации $d = 200 \div 250$ мк	5000—10 000	1500—2000	800—1200
Типичной (средней) кристаллизации $d = 40 \div 50$ мк	10 000—15 000	2000—3000	1500—2000
Мелкой кристаллизации $d < 10$ мк	30 000—50 000	3500—6000	2500—3000

Корунд, обладающий мелкозернистой структурой, имеет и более высокие механические свойства. Крупнокристаллическая структура, вызванная введением некоторых добавок, связана с понижением прочностных свойств корунда.

Одной из особенностей окисной керамики вообще является сохранение достаточно высоких прочностных свойств при нагреве вплоть до температур, равных примерно 0,8—0,9 температуры ее плавления. У корунда это свойство проявляется весьма заметно и в очень многих случаях. Сохранение прочности при высоких температурах объясняется тем, что связь между ионами в кристаллической решетке корунда настолько прочна, что тепловое движение ионов ослабляет эту связь постепенно и только лишь при очень больших температурах (табл. 12).

Таблица 12

Влияние температуры на прочностные свойства корунда

Температура в °С	Предел прочности при сжатии в $кг/см^2$	Температура в °С	Предел прочности при сжатии в $кг/см^2$
20	30 000	1100	6000
400	15 000	1200	5000
600	14 000	1400	2500
800	13 000	1500	1000
1000	9 000	1600	500

Термические свойства спеченного корунда. Термическое расширение спекшегося корунда в интервале температур 20—1000°С

находится в пределах $8-8,5 \cdot 10^{-6}$. Благодаря отсутствию высокотемпературных полиморфных превращений с повышением температуры термическое расширение происходит равномерно.

Теплопроводность спекшегося (с нулевой пористостью) корунда при 20°C составляет $26 \text{ ккал/ч} \cdot \text{м} \cdot \text{град}$. С повышением температуры теплопроводность значительно уменьшается, что является характерным почти для всех кристаллических материалов. Так, при повышении температуры до 1000°C теплопроводность снижается почти в 5 раз и составляет $5,29 \text{ ккал/ч} \cdot \text{м} \times \text{град}$. Теплоемкость корунда до 100°C составляет $0,201 \text{ ккал/g} \times \text{град}$ и повышается линейно до $0,27$ при 1500°C .

Термическая стойкость плотных корундовых материалов невысока. Корунд с крупной кристаллизацией в 3—4 раза более термостоек, чем корунд с мелкокристаллической структурой. Испаряемость Al_2O_3 даже при предельно высоких для него температурах невелика и составляет около $1-1,5 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2$ при температурах $1900-2000^\circ\text{C}$, что позволяет его длительно эксплуатировать даже в условиях вакуума.

Электрофизические свойства корундовой керамики зависят от ее химического и фазового состава, структурных особенностей материала и в значительной степени от наличия примесей и их природы. Окись алюминия обладает ионным характером электропроводности и по мере совершенствования кристаллической структуры электропроводность, естественно, снижается. На величину электропроводности оказывают влияние главным образом примеси как имевшиеся в исходном глиноземе, так и специально введенные. В корундовых изделиях, предназначенных для электрической изоляции, количество примесей, особенно в виде ионов щелочных металлов, которые являются носителями тока, должно быть минимальным. Однако в громадном большинстве случаев в состав корундовых масс, главным образом для улучшения спекания или влияния на кристаллизацию, вводят те или иные добавки (от десятых долей до нескольких процентов). Если добавка ведет к искажению кристаллической решетки корунда, как, например, при введении TiO_2 , то электропроводность повышается. Если же добавка, вводимая в виде стекловидного вещества (например, масса синоксаль) или образующая стекловидное вещество в процессе спекания, не нарушает кристаллической решетки, то увеличения электропроводности может не произойти при условии, что электропроводность самого стекла невелика.

Средние значения удельного объемного сопротивления ρ при нормальной температуре находятся в пределах $10^{14}-10^{16} \text{ ом} \cdot \text{см}$ в зависимости от чистоты материала, а также наличия и свойств стекловидной составляющей. С повышением температуры до 1000°C удельное объемное сопротивление снижается до $10^6-10^7 \text{ ом} \cdot \text{см}$, а при 1500°C — до $10^5-10^4 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Некоторые примеси могут снизить значение ρ на 1—3 порядка.

Диэлектрическая проницаемость спекшегося корунда равна примерно 12, а кристаллов чистого монокорунда 12,3. Диэлектрические потери $\operatorname{tg} \delta$ корундовых электроизоляционных материалов при 100—200°C составляют около $3 \cdot 10^{-4}$, а при 300°C — $4 \cdot 10^{-4}$. γ - и особенно β - Al_2O_3 имеют более высокие диэлектрические потери.

Корунд отличается исключительно высокой химической стойкостью как в отношении кислот, так и щелочных реагентов. При нормальной температуре на него практически не действует плавиковая кислота. Корунд устойчив к действию большинства даже щелочных металлов при температуре их плавки. Исключительно высокая химическая устойчивость обеспечила широкое распространение этого материала в различных отраслях химической технологии.

В табл. 13 приводятся значения важнейших свойств наиболее распространенных видов корундовой керамики.

Таблица 13

Свойства типичных корундовых материалов

Материал	Объемный вес в $\text{г}/\text{см}^3$	Истинная пористость в %	Предел прочности при статическом изгибе в $\text{кг}/\text{см}^2$	Предел прочности при ударном изгибе в $\text{кг} \cdot \text{см}/\text{см}^2$	Модуль упругости $E \cdot 10^6$ в $\text{кг}/\text{см}^2$	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ при 20—900°C	Теплопроводность $\lambda \cdot 10^3$ в $\text{ккал}/\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$	Диэлектрическая проницаемость ϵ при $f = 10^6$ гц	Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$ при 20°C	Удельное объемное сопротивление в $\text{ом} \cdot \text{см}$ при температуре в °C		Пробивная напряженность в $\text{кв} \cdot \text{в}/\text{мм}$
										100	400	
Миналунд	3,66	4,6	4000	4,3	2,04	7,9	24	9,5	2	10^{15}	10^{11}	53
22X	3,66	5,7	4300	6,8	2,36	8,2	25	9	3	10^{12}	10^9	53
22XC	3,78	2	4600	7,9	2,46	7,8	32	9,3	5	10^{14}	$3 \cdot 10^8$	50
Микролит	3,9	~2	3600	5	3,9	7,9	42	—	—	$2 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{10}$	28
ГБ-7	3,63	5,6	4500	4,1	2,22	8,4	25	9,5	1	10^{15}	10^{12}	34

В последние годы разработана технология изготовления корундовых изделий, обладающих относительной плотностью 0,995—0,998, т. е. объемным весом 3,98—3,99 $\text{г}/\text{см}^3$. Такая корундовая керамика имеет крайне незначительное количество внутренних воздушных пор и поэтому почти не рассеивает проходящий через нее световой луч. Таким образом, она является полупрозрачной, а в тонкой пластинке — прозрачной. В СССР корундовая керамика подобного типа получила название поликор, а в США — лукалокс.

Отличительной особенностью технологии этой керамики является обжиг тонкодисперсного глинозема с добавкой 0,2—0,4% MgO в вакууме при температуре 1900°C в течение 10—20 ч. Приводим также основные свойства поликора.

Объемный вес в $г/см^3$	3,96—3,98
Предел прочности при изгибе в $кг/см^2$	2800
Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ при 20—900°C	7—7,5
Коэффициент теплопроводности в $кал/см \cdot сек$ °C	0,06—0,09
Диэлектрические потери $tg \delta \cdot 10^{-4}$	—1
Диэлектрическая проницаемость при $f = 10^6$	10,5
Удельное объемное сопротивление в $ом \cdot см$ при температуре в °C:	
100	10^{15}
300	10^{13}

Керамика из двуокиси циркония

Исходные материалы. Для изготовления керамики из двуокиси циркония используют исключительно технический продукт — двуокись циркония. Сырьем же для получения двуокиси циркония служат природные цирконийсодержащие минералы — бадделейт, представляющий собой природную форму ZrO_2 и содержащий до 91—97% окиси, циркон, силикат циркония $ZrO_2 \cdot SiO_2$ (ZrO_2 —67,03%; SiO_2 —32,97%), а также ряд других минералов и руд, более бедных по содержанию ZrO_2 и идущих на обогащение для подготовки цирконовых концентратов. Всем цирконийсодержащим минералам сопутствует трудно отделяемая примесь HfO_2 , являющаяся химическим аналогом ZrO_2 . В рудном бадделейтовом концентрате обычно содержится 70—90% ZrO_2 , а в цирконовом от 35 до 65%. СССР имеет несколько промышленных месторождений цирконийсодержащих минералов, являющихся основой для выработки технической окиси циркония.

Промышленность выпускает ZrO_2 трех видов:

- 1) двуокись циркония техническая (МПТУ 4357—53). Содержание ZrO_2 (вместе с HfO_2) не менее 97,5%;
- 2) двуокись циркония, чистая (ВТУ УХКП 16—59). Содержание основного вещества 99,5% (включая 1,5—2% HfO_2);
- 3) двуокись циркония, очищенная от гафния, особо чистая (РЭТУ 606—59). Содержание ZrO_2 99,5%.

Основными примесями, кроме HfO_2 , содержание которых ограничивается техническими условиями, являются SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , P_2O_5 . От чистоты исходной ZrO_2 в значительной мере зависит ряд свойств изготавливаемых изделий.

Химические и физические свойства ZrO_2 . Цирконий образует с кислородом устойчивое соединение ZrO_2 . При некоторых условиях могут образоваться малоустойчивые соединения Zr_2O_3 , ZrO , резко отличающиеся по своим свойствам от двуокиси циркония. Двуокись циркония обладает большой химической инертностью как по отношению к кислотам и щелочам, так и к расплавам щелочей, стекол и расплавленных металлов. Исключением является H_2SO_4 и HF , с которыми ZrO_2 взаимодействует.

Двуокись циркония обладает полиморфизмом. Она существует в двух модификационных формах — моноклинной и тетрагональной. Моноклинная модификация, устойчивая при низких температурах, при нагреве до температуры около 1200°C переходит в тетрагональную форму, устойчивую лишь при высоких температурах. Этот переход сопровождается объемным сжатием на 7,7%. При охлаждении до температуры ниже 1000°C происходит обратный переход в моноклинную модификацию, а также соответствующее увеличение объема и снижение плотности.

Модификационное превращение ZrO_2 происходит с разрывом существующих связей в решетке. Оно протекает сравнительно медленно и температура перехода точно не фиксируется. При наличии примесей, оказывающих буферное действие на перестройку решетки, температурный интервал перехода расширяется на 50—100° в сторону понижения температуры. Ход термического расширения чистой двуокиси циркония, изображенный на рис. 45, представляет собой своеобразную петлю. Для сравнения приведены кривые расширения — сжатия стабилизированной и частично стабилизированной двуокиси циркония. Как видно из рис. 45, в частично стабилизированной ZrO_2 петля сужается. По мере стабилизации происходит дальнейшее сужение петли.

Моноклинная ZrO_2 имеет следующие параметры кристаллической решетки: $a = 5,17\text{Å}$; $b = 5,26\text{Å}$; $c = 5,30\text{Å}$, $\beta = 80^\circ 8'$, а тетрагональная: $a = 5,07\text{Å}$, $c = 5,16\text{Å}$.

Отношение длин осей элементарной ячейки $a : c$ в тетрагональной модификации составляет 1,018, т. е. приближается к кубической, поэтому тетрагональную модификацию иногда называют псевдокубической.

Плотность ZrO_2 в моноклинной модификации $5,56 \text{ г/см}^3$, в тетрагональной $6,10 \text{ г/см}^3$. Температура плавления ZrO_2 равна 2700°C и несколько колеблется в зависимости от содержания примесей. Температура кипения ZrO_2 4300°C. Упругость паров, определяющая степень летучести вещества для ZrO_2 , невелика: при 2000°C она оставляет 0,6 мм рт. ст., при 3000°C — 16 мм рт. ст.

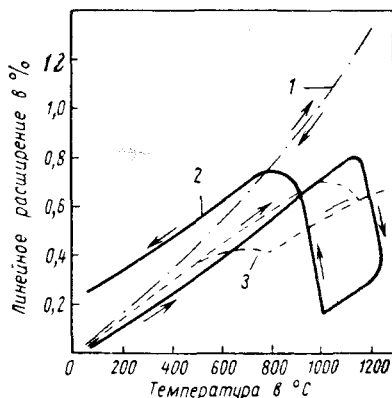


Рис. 45. Термическое расширение двуокиси циркония

1 — кубическая стабилизированная; 2 — моноклинная, нестабилизированная; 3 — частично стабилизированная (стрелками отмечено направление процесса нагревания и охлаждения)

Стабилизация ZrO_2 . Обратимый характер модификационно-го превращения ZrO_2 , которое сопровождается переменным сжатием и расширением при обжиге и последующем охлаждении, длительное время служил препятствием при производстве изделий из этого окисла, обладающего рядом ценных свойств. Для того чтобы устранить растрескивание обожженных изделий, являющееся следствием обратимого перехода одной модификации ZrO_2 в другую, был найден способ, который позволил предотвратить обратный переход нестабильной высокотемпературной тетрагональной модификации ZrO_2 в моноклинную. Этот процесс получил название стабилизации двуокиси циркония. Стабилизация двуокиси циркония с кристаллохимической точки зрения состоит в том, что кристаллическая решетка ZrO_2 приобретает прочные устойчивые связи, которые не могут быть разрушены при термообработке вплоть до температуры плавления.

Стабилизация ZrO_2 достигается перестройкой тетрагональной решетки в устойчивую при всех температурах кубическую и сопровождается образованием твердых растворов (типа замещения) некоторых окислов — стабилизаторов с ZrO_2 . Такие твердые растворы с ограниченной растворимостью образует ряд окислов, ионный радиус катионов которых близок к ионному радиусу Zr^{4+} . Наибольшее применение в качестве стабилизатора получили CaO и MgO . Ионные радиусы Ca^{2+} равны $1,06\text{\AA}$, Mg^{2+} — $0,78\text{\AA}$, Zr^{4+} — $0,87\text{\AA}$.

В системе ZrO_2 — CaO образуется одно бинарное соединение — цирконат кальция $CaO \cdot ZrO_2$, плавящееся при 2330°C . Это соединение имеет важное значение в технологии производства изделий из ZrO_2 . В системе ZrO_2 — MgO образуются твердые растворы (до 40% MgO) с кубической решеткой, у которых отсутствуют полиморфные превращения. Кроме катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , стабилизирующее действие на решетку ZrO_2 оказывают катионы Y^{3+} ($r=1,06\text{\AA}$), Th^{4+} ($r=0,95\text{\AA}$), Ce^{4+} ($r=1,02\text{\AA}$) и др.

Стабилизированную двуокись циркония, представляющую собой твердый раствор стабилизирующего окисла (CaO , MgO и др.) в ZrO_2 и имеющую кристаллическую решетку кубической формы, обычно называют кубической ZrO_2 . Однако не надо забывать, что это не чистая двуокись циркония.

Практически для стабилизации ZrO_2 применяют чистые окислы CaO , MgO , однако допустимо вводить соответствующий катион через соли ($CaCO_3$, $CaCl_2$ и др.).

Степень стабилизации ZrO_2 зависит от вида стабилизатора, его количества, температуры стабилизирующего обжига, количества примесей, содержащихся в двуокиси циркония, и некоторых других причин. Естественно, что технология производства должна быть направлена на достижение максимальной стабильности материала, на предотвращение возможной дестабилизации, т. е. распада твердого раствора. Это особенно важно потому,

что твердые растворы при определенных условиях имеют склонность к распаду.

Принято считать, что двуокись циркония, стабилизированная CaO, менее склонна к дестабилизации, чем стабилизированная MgO.

Механизм стабилизации ZrO_2 при введении CaO и MgO различен. Твердые растворы в системе $ZrO_2 - CaO$ образуются в две стадии. Сначала при температуре около $1000^\circ C$ появляется цирконат кальция $CaZrO_3$. Затем при дальнейшем повышении температуры цирконат кальция взаимодействует с основной массой ZrO_2 , в результате чего возникает твердый раствор CaO в ZrO_2 . В системе $ZrO_2 - MgO$ твердые растворы образуются непосредственно при взаимодействии ZrO_2 и MgO, минуя промежуточную стадию реакции. Образование твердых растворов MgO в ZrO_2 начинается при $1100-1200^\circ C$ и практически заканчивается при $1500^\circ C$. Для полного завершения процесса стабилизации, независимо от вида стабилизирующей добавки, так называемый стабилизирующий обжиг производят при температуре $1700-1750^\circ C$.

При стабилизации ZrO_2 вводят $10-16\%$ (мол.) стабилизирующего окисла в зависимости от вида окисла.

При использовании CaO оптимальным считается 10% (мол.). Если для стабилизации вводят избыток CaO, то может образоваться избыточное количество $CaO \cdot ZrO_2$, не вошедшего в твердый раствор, и это приведет к некоторому ухудшению свойств изделия.

Примеси, находящиеся в технической двуокиси циркония, связывают некоторое количество стабилизатора и также способствуют дестабилизации двуокиси циркония. Особенно нежелательными в этом отношении являются TiO_2 , P_2O_5 , SiO_2 . При распаде твердых растворов в системе $ZrO_2 - CaO$ выделяется цирконат кальция, а в системе $ZrO_2 - MgO$ свободная MgO. Дестабилизация материала сопровождается его разрыхлением и понижением объемного веса, повышением пористости и снижением всех прочностных характеристик.

Для полной стабилизации технической ZrO_2 требуются повышенные температуры — около $1900^\circ C$, а чистая ZrO_2 , содержащая минимум ($0,5\%$) примесей и не содержащая HfO_2 , достаточно полно стабилизируется при $1700-1750^\circ C$, образуя плотный и прочный материал. Практически полная стабилизация достигается также при электроплавке ZrO_2 совместно со стабилизатором. Этим методом широко пользуются для получения стабилизированной ZrO_2 в виде порошков разной зернистости, применяемых при изготовлении циркониевых огнеупоров зернистого строения.

Технология изготовления изделий из ZrO_2 . Изделия из двуокиси циркония могут быть изготовлены обычными методами непластичной технологии. Однако полиморфизм ZrO_2 вносит в

технологии производства свои отличительные особенности, основной из которых является необходимость стабилизации ZrO_2 . Поэтому изготовлять изделия из ZrO_2 можно двумя методами.

По первому методу изделия необходимой формы и размеров изготавливают из «сырой смеси», т. е. предварительно измельченных и смешанных нестабилизированной моноклинной ZrO_2 и стабилизатора (CaO , MgO) с последующим обжигом. В этом случае при обжиге изделий стабилизация и спекание протекают одновременно. Недостатком этого метода является большая усадка массы, достигающая 25—30% (линейных), что ограничивает применение этого метода.

По второму варианту ZrO_2 предварительно стабилизируют, затем измельчают и очищают. Подготовленная таким образом ZrO_2 может быть оформлена в изделие по одному из методов непластичной технологии.

Второй способ более сложен, так как требует двукратного помола материала (до и после стабилизирующего обжига) и двукратного обжига (стабилизирующего и окончательного). Однако, несмотря на это, он является предпочтительным, так как обеспечивает изготовление изделий стабильного качества. Итак, если изделия изготавливают из предварительно стабилизированной ZrO_2 , то стабилизация является первой технологической операцией. Для стабилизации из смеси моноклинной ZrO_2 и стабилизатора отпрессовывают брикеты. Влажность брикетов 5—6%, давление прессования 500 кг/см^2 . Брикеты обжигают при температуре 1700°C (выдержка 2 ч). Обожженный брикет дробят и затем измельчают до необходимой дисперсности. При стабилизации путем плавления в электропечах предварительный помол ZrO_2 не требуется.

Оформление изделий методом прессования, протяжки, горячего литья под давлением не имеет каких-либо существенных особенностей по сравнению с изготовлением изделий из других окислов. Изделия окончательно обжигают при температуре 1700 — 1750°C . При этом их надо устанавливать на мелкозернистую посыпку из ZrO_2 , так как двуокись циркония активно реагирует с большинством других окислов, особенно с Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 (см. табл. 5).

Изделия из ZrO_2 можно изготовлять способом литья из водных суспензий, но этот процесс имеет ряд особенностей. Литейную суспензию готовят или из сырой смеси моноклинной ZrO_2 и стабилизатора, или из стабилизированной ZrO_2 . В первом случае водная суспензия содержит две основные твердые фазы — моноклинную ZrO_2 и CaO (или MgO) в качестве стабилизатора. Наличие растворимых в соляной кислоте окисей кальция (или магния) вынуждает отливать изделия в щелочной среде с pH около 8—9. Как показывает опыт, литье в щелочной среде не обеспечивает образование плотных отливок из-за большой величины сольватной оболочки у частиц ZrO_2 . Следствием этого яв-

ляется большая усадка изделий (до 30%) и низкая прочность отливок.

При использовании нерастворимых в HCl стабилизаторов CaZrO₃, CaF₂ можно отливать изделия из суспензии, приготовленной из сырых материалов в кислой среде. В этом случае литейный шликер составляют из отдельно подготовленных суспензий ZrO₂ с pH=1,5 и суспензии CaZrO₃. Суспензию ZrO₂ готовят, измельчая ZrO₂ в металлической мельнице металлическими шарами с последующей отмывкой намола железа соляной кислотой, а затем доводят суспензию до нужного pH. При приготовлении суспензии цирконата кальция, которого вводят 16%, его размалывают мокрым способом в гуммированную мельницу. Затем обе суспензии смешивают: полученную смесь доводят до влажности около 30% и pH=1,5 и при этой кислотности заливают в гипсовые формы. Литье изделий из стабилизированной окиси кальция ZrO₂ дает лучшие результаты только при кислой среде суспензии.

Некоторым усложнением процесса литья суспензии с кислой средой является самостоятельный синтез цирконата кальция; смесь тонкомолотых ZrO₂ и CaCO₃ обжигают при 1250—1300°C.

Свойства изделий из спеченной ZrO₂ находятся в связи со степенью стабилизации, видом и количеством введенного стабилизатора. Именно поэтому приводимые в литературе данные сильно отличаются между собой, и, рассматривая их, надо всегда иметь в виду условия и степень стабилизации.

Механические свойства спеченной ZrO₂. Спеченная ZrO₂ обладает очень большой прочностью при нормальных температурах и, что особенно важно, сохраняет высокую прочность вплоть до температур 1300—1500°C. Это свойство ZrO₂ позволяет использовать ее как конструкционный материал для работы при высоких температурах. Предел прочности при сжатии ZrO₂ при различных температурах составляет:

Температура в °C	20	500	1000	1200	1400	1500
$\sigma_{сж}$ в кг/см ²	21 000	16 000	12 000	8000	1300	200

Эти данные получены на образцах, стабилизированных MgO и обожженных при 1900°C.

Предел прочности при растяжении составляет:

Температура в °C	200	885	1030	1170	1200	1540
$\sigma_{раст}$ в кг/см ²	1485	1125	930	877	842	130

Модуль упругости при нормальной температуре равен $1,72 \cdot 10^6$, а при 1300—1400°C снижается примерно до

$1 \cdot 10^6 \text{ кг/см}^2$. С повышением пористости все прочностные характеристики снижаются почти линейно.

Теплофизические свойства. Теплота образования ZrO_2 равна 258 ккал/моль. Удельная теплоемкость повышается с температурой и составляет:

Температура в °C	20	600	1000	1200	1400
Удельная теплоемкость в кал/г	0,12	0,137	0,157	0,167	0,175

Теплопроводность ZrO_2 значительно ниже, чем теплопроводность всех других окисных материалов. Небольшая теплопроводность является особенностью ZrO_2 , позволяющей использовать этот материал для высокотемпературной изоляции. Теплопроводность ZrO_2 при низких температурах значительно меньше, чем у других окислов. С повышением температуры теплопроводность всех окисных материалов снижается (см. рис. 6), а теплопроводность ZrO_2 остается почти постоянной, повышаясь лишь незначительно (табл. 14).

Таблица 14

Зависимость теплопроводности ZrO_2 от температуры и пористости

Плотность в г/см ³	Пористость в %	Теплопроводность в кал/см·сек·град при температуре в °C					
		100	200	600	1000	1200	1400
5,22—5,35 6,1 (теоретическая)	12,3—14,4 0	0,004 0,00466	0,0041 0,00468	0,0043 0,00501	0,0047 0,00547	0,0049 0,00571	0,005 0,00583

Коэффициент термического расширения ZrO_2 сравнительно высок. При нормальной температуре он составляет около $5-6 \cdot 10^{-6}$, а при 1500°C — до $11-11,5 \cdot 10^{-6}$. С повышением степени стабилизации и плотности материала коэффициент линейного расширения возрастает.

Низкая теплопроводность и сравнительно высокий коэффициент термического расширения обуславливают низкую термостойкость изделий. Термостойкость циркониевых изделий может быть значительно повышена, если в состав масс ввести добавки (10—15%) моноклинной ZrO_2 , обладающей более низким коэффициентом линейного расширения. В этом случае благодаря наличию ZrO_2 различных модификаций, обладающих разными коэффициентами расширения, образуются микротрещины, способствующие более свободному смещению зерен при изменении температуры. Повышенной термостойкостью обладают изделия, изготовленные из электроплавленной двуокиси циркония.

Изделия из ZrO_2 обладают очень высокой температурой начала деформации под нагрузкой. Для изделий плотной спекшейся структуры, изготовленных из особо чистой ZrO_2 , эта температура составляет 2400—2450°C, а из технической окиси примерно 2200°C.

Электрофизические свойства. Двуокись циркония в отличие от других окислов (Al_2O_3 , MgO , BeO и др.) не является хорошим изолятором. Уже при умеренных температурах (1000—1200°C) изолирующие свойства ZrO_2 теряются.

Области применения изделий из ZrO_2 . Изделия из двуокиси циркония применяют при высокотемпературных плавках ряда металлов и сплавов. Практически полное отсутствие смачиваемости ZrO_2 сталью и низкая теплопроводность привели к успешному использованию ее для футеровки сталеразливочных ковшей и различных огнеупорных деталей в процессе непрерывной разливки стали. В некоторых случаях двуокись циркония применяют для нанесения защитных обмазок на корундовый или высокоглиноземистый огнеупор. Двуокись циркония широко используют для изготовления тиглей для плавки платины, титана, родия, палладия, рутения, металлического циркония и ряда других металлов.

Стабилизированную двуокись циркония успешно применяют для высокотемпературной (до 2500°C) теплоизоляции в самых различных случаях. Благодаря низкой теплопроводности и отличной химической стойкости в сочетании с большой твердостью и прочностью ZrO_2 используют для защиты от коррозии и эрозии деталей ракетных и реактивных двигателей. Некоторое применение ZrO_2 нашла в атомном реакторостроении.

Сохранение большей прочности при высоких температурах определяет применение ZrO_2 как конструкционного материала.

Керамика из окиси бериллия

Исходные материалы. Для изготовления керамических изделий применяют исключительно искусственно полученную BeO , представляющую собой белый рыхлый порошок.

Сырьем для получения окиси бериллия служат бериллий-содержащие минералы, среди которых преимущественное значение имеет берилл, химический состав которого соответствует формуле $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Содержание BeO составляет 14,1%, Al_2O_3 —19%, SiO_2 —66,9%. Сопутствующие примеси в виде Na_2O , K_2O и других снижают обычно содержание BeO до 10—12%.

В настоящее время промышленность выпускает окись бериллия трех марок, свойства которых приведены в табл. 15.

Химические и физические свойства BeO . Окись бериллия — единственное кислородное соединение бериллия. По своей химической природе окись бериллия является слабоосновным окис-

Свойства порошков окиси бериллия

Материал	Содержание ВеО (на прокаленное вещество) в %	Насыпной вес в г/см ³	Размер частиц в мк
Техническая гидроокись карбонатной очистки	96—98	0,25	5—6 (агрегаты)
Окись бериллия ацетатной очистки (пушонка)	99,5—99,8	0,1—0,15	0,5
Высокоожженная окись бериллия ацетатной очистки ($t_{\text{обж}} = 1950^{\circ}\text{C}$) . .	99,4—99,7	0,5—0,6	До 3

лом. К воздействию щелочей и щелочных расплавов ВеО достаточно стойка. Металлы Fe, Ca, Mg, Mn, Cr и другие восстанавливают окись бериллия до металла. По отношению к кислотным средам и расплавам ВеО неустойчива. ВеО устойчива к воздействию большинства газов. С фтором и фторидами реагирует активно, а с хлором только при нагревании.

Окись бериллия кристаллизуется в гексагональной системе и имеет структуру типа вюрцита (рис. 46). Константы решетки $a = 2,68\text{Å}$, $c = 4,37\text{Å}$. С повышением температуры константы решетки меняются незначительно. Кристаллы ВеО бесцветные, одноосные, имеют форму призм с ясной спайностью по 1010. Показатель преломления $N_e = 1,733$, $N_o = 1,719$, $N_e - N_o = 0,014$.

Расстояние Ве—О в кристаллической решетке ВеО равно $1,65\text{Å}$. Ионный радиус катиона Ве^{2+} составляет $0,31\text{Å}$. Температура плавления чистой окиси бериллия $2570 \pm 20^{\circ}\text{C}$, температура кипения — около 4000°C . Теплота образования окиси бериллия по реакции $\text{Ве}_{\text{мет}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{ВеО}$ по различным данным составляет от 147 до 151 ккал/моль.

Упругость пара окиси бериллия следует оценивать как невысокую. При 2000°C величина упругости пара равна $3,55 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

Технология изготовления изделий из ВеО. Изделия из ВеО могут быть получены всеми методами, применяемыми обычно для изготовления изделий из непластичных материалов.

Как было описано выше, свойства спеченной ВеО в значительной степени зависят от плотности, характера кристаллизации, наличия примесей, условий формирования изделия, степени термической

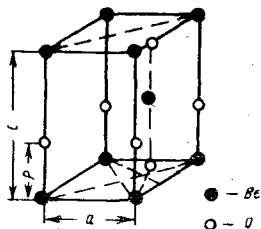


Рис. 46. Кристаллическая решетка ВеО (типа вюрцита)

обработки его и ряда других факторов. Установлено, что в зависимости от метода оформления достигается некоторая предельная плотность изделий независимо от последующей температуры их обжига. Так, плотность окиси бериллия, выраженная в $г/см^3$ и в % от теоретической, в зависимости от метода оформления меняется в следующих пределах (табл. 16).

Таблица 16

Свойства изделий из спеченной BeO , изготовленной различными методами

Метод оформления	Плотность обожженной BeO	
	в $г/см^3$	в % от теоретической
Литье водного шликера	2,7—2,85	90
Протяжка	2,85—2,9	95
Сухое прессование	2,9—2,95	97
Литье под давлением	2,9—2,95	97—98
Горячее прессование	3—3,01	99

Таким образом, применяемый метод изготовления в известной степени предопределяет возможность достижения предельных значений некоторых свойств, например механической прочности, теплопроводности и др.

Независимо от метода изготовления первой технологической операцией является термическая обработка исходной технической окиси бериллия для того, чтобы перевести имеющиеся в технической окиси остатки $Be(OH)_2$ в окись. Изготавливать изделия из необожженной BeO нельзя из-за очень больших усадок при обжиге и связанных с этим деформаций изделий.

Окись бериллия в значительно большей степени, чем другие окислы, проявляет способность к рекристаллизации. Эта способность к рекристаллизации проявляется не только при обжиге плотных сформованных изделий, но также и при обжиге порошков, где условия рекристаллизации менее благоприятны, так как контактная поверхность соприкосновения отдельных зерен во много раз меньше. Установлено, что по мере повышения температуры обжига порошка окиси бериллия наблюдается последовательный и весьма значительный рост отдельных кристалликов BeO . При этом меняется суммарная удельная поверхность порошка, его химическая активность и оптические свойства (табл. 17).

Из приведенных в табл. 17 данных видно, что при обжиге порошков до температуры $1500—1700^{\circ}C$ зерна BeO вырастают до $20—40 \mu k$ и суммарная удельная поверхность порошка уменьшается в $40—50$ раз по сравнению с удельной поверхностью необожженного порошка.

Дисперсность порошка BeO после предварительного обжига решающим образом влияет на уплотнение BeO при окончательном обжиге, на рост зерен в процессе обжига. При применении

Температура обжига в °С	Плотность в г/см ³	Показатель преломления	Средний размер кристаллов в мк	Суммарная удельная поверхность в см ² /г	Растворимость в %		Потеря в весе при прокаливании в %
					в соляной кислоте	в щелочи	
Непрокаленный порошок	2,55	1,590	1	95271	99	—	—
900	3,01	1,692	4	23017	83,3	9,6	19
1100	3,03	1,692	4	10288	72	8,7	22,5
1300	3,02	1,716	8	4148	21	4,9	23,8
1500	3,02	1,716	15—20	1962	12,4	4,8	25
1600	—	1,716	—	—	12,3	4,8	25,3
1700	2,99	1,718	20—40	1554	12,3	4,8	25,3

мелкозернистого порошка изделия получают, как правило, более плотными, причем окончательный размер кристаллов BeO в обожженном теле существенно возрастает. Установлено, что существует своеобразный коэффициент рекристаллизации, представляющий собой отношение размеров кристаллов в обожженном изделии к размеру зерна в исходном порошке. Чем меньше размер исходного зерна, тем интенсивнее происходит рост кристаллов и тем, следовательно, больше коэффициент рекристаллизации. При размере исходных зерен 1—2 мк коэффициент рекристаллизации достигает 25—40, при размере исходных зерен 5—10 мк этот коэффициент снижается до 3—5. Причина такой интенсивной рекристаллизации BeO заключается в сильно развитой дефектности структуры, большой поверхностной энергии и сильно развитой поверхности тонкозернистых порошков BeO.

Для достижения большей плотности спеченной BeO и сохранения активности при спекании рекомендуется предварительно обжигать ее при умеренной температуре (1200—1400°С), при которой рост зерен еще незначителен. Окись бериллия можно обжигать непосредственно в порошке или предварительно его сбрикетировать. BeO обжигают в шамотных капсулах, так как она при умеренных температурах не реагирует с шамотом. Обожженную окись измельчают обычно путем мокрого помола в условиях, исключающих засорение примесями. Достаточно высокую чистоту обеспечивает помол в стальных мельницах стальными шарами с последующей отмывкой намолы железа соляной кислотой.

Предварительно обожженную и измельченную тем или иным способом окись можно формовать в изделие по избранному методу.

Литье из водных шликеров производят в гипсовые формы по сливному или наливному методу. Для достижения хороших литейных свойств шликера рекомендуется солянокислая среда с

$pH=3+3,5$, плотность шликера $1,9-2 \text{ г/см}^3$, влажность $33-37\%$. Усадка при обжиге составляет $15-18\%$. При применении высокообожженных порошков BeO с крупной кристаллизацией зерен усадка может быть снижена. При изготовлении изделий методом литья объемный вес при обжиге изделий до $1700-1800^\circ\text{C}$ колеблется в пределах $2,7-2,85 \text{ г/см}^3$.

Для полусухого прессования порошка BeO требуется вводить некоторое количество временного связующего. В качестве такой связки применяют раствор крахмала, парафин, растворенный в CCl_4 (4%), раствор траганта и др. Давление прессования составляет обычно около 1000 кг/см^2 , но возможно и дальнейшее повышение давления до $3000-3500 \text{ кг/см}^2$. Температура обжига спрессованных масс колеблется в пределах $1700-1900^\circ\text{C}$.

Горячее прессование BeO осуществляется в графитовых формах при давлениях $100-150 \text{ кг/см}^2$ и температурах $1600-1800^\circ\text{C}$ либо в вакууме при более низких давлениях — $15-20 \text{ кг/см}^2$. Метод горячего прессования позволяет получить почти беспористые изделия с плотностью, приближающейся к теоретической — до $3,01 \text{ г/см}^3$.

Свойства изделий из спеченной BeO . Из порошковой окиси бериллия путем обжига отформованных изделий изготавливают изделия, обладающие рядом весьма ценных свойств. В спеченной окиси бериллия удается реализовать специфические природные физические свойства этого окисла и получить материал, обладающий исключительно высокой теплопроводностью, большой механической прочностью, отличной термостойкостью. Окись бериллия обладает выдающейся особенностью рассеивать радиоактивное излучение высоких энергий. Это последнее свойство особенно способствовало детальному изучению этого материала и его широкому применению в ядерной энергетике в качестве различных элементов тепловых реакторов. Технические свойства изделий из окиси бериллия могут существенно колебаться в зависимости от технологических приемов производства. Поэтому, рассматривая свойства изделий из BeO , впрочем, так же как и других керамических материалов, всегда необходимо иметь в виду особенности производства данного вида изделий, его технологическую историю.

Ряд технических свойств определяется главным образом плотностью обожженных изделий. Чем больше плотность, чем больше она приближается к теоретической, тем выше могут быть показатели некоторых свойств.

Теоретическая плотность чистой спеченной окиси бериллия составляет $3,02 \text{ г/см}^3$. В зависимости от методов оформления изделий и температуры окончательного обжига плотность спеченной окиси бериллия может составлять от $0,9$ до $0,99$ теоретической.

Твердость хорошо спеченной BeO по шкале Мооса 9 , микротвердость 1520 кг/мм^2 .

Рассмотрим основные свойства спеченной BeO и влияние технологических методов производства на эти свойства.

Механические свойства спеченной окиси бериллия как в холодном, так и в нагретом состоянии зависят главным образом от плотности, характера кристаллизации и наличия примесей, образующих инородную фазу. Известное влияние оказывает также метод изготовления изделий.

Предел прочности при сжатии при нормальной температуре (по определению большинства исследователей) образцов плотностью $2,9 \text{ г/см}^3$ составляет около $15\,000 \text{ кг/см}^2$. По данным Рышкевича и совпадающим с ними данными Кистлера, он находится в пределах 8000 кг/см^2 .

Одним из отличительных свойств керамики из окиси бериллия является медленное по сравнению с другими окислами падение механической прочности с повышением температуры образца. Так, по данным Рышкевича, при 1500°C прочность на сжатие спеченной BeO составляет 1190 кг/см^2 и превосходит прочность на сжатие спеченного корунда, ZrO_2 , шпинели, прочность которых в холодном состоянии в 2,5—3 раза превосходит прочность BeO .

Изменение прочности окиси бериллия в зависимости от температуры может быть иллюстрировано данными, приведенными в табл. 18.

Таблица 18

Изменение прочности окиси бериллия в зависимости от температуры *

Температура в $^\circ\text{C}$	Предел прочности в кг/см^2	
	при сжатии	при растяжении
20	8080	1295
200	7000	1092
400	6090	889
600	5180	700
800	4200	518
1000	3290	329
1200	2310	126
1400	1470	—
1600	500	—

* Плотность образцов $2,9 \text{ г/см}^3$.

ный рост отдельных кристаллов. По мере роста кристаллов снижаются все прочностные характеристики спеченной BeO .

Предел прочности при растяжении окиси бериллия при нормальных температурах в 8—10 раз меньше, чем при сжатии, и составляет $1200\text{—}1500 \text{ кг/см}^2$.

Предел прочности при изгибе BeO высокой плотности с мел-

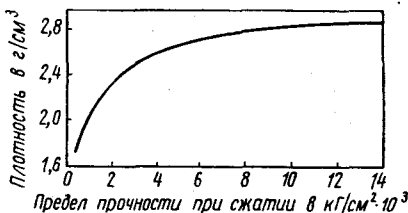


Рис. 47. Зависимость предела прочности BeO при сжатии от плотности

Влияние плотности на предел прочности при сжатии показано на рис. 47.

Рядом работ установлено, что при повышении температуры обжига BeO до $1800\text{—}2000^\circ\text{C}$ наблюдается значитель-

кой кристаллизацией зерен составляет около 3000 кг/см^2 , а изделий с плотностью $2,8\text{--}2,9 \text{ г/см}^3$ — в пределах $1500\text{--}2000 \text{ кг/см}^2$. С повышением размера зерен этот показатель резко падает, так же как и с повышением температуры нагрева. По данным Рышкевича, при 20°C σ составляет 1820, при 550°C — 1260, при 1000°C — 1260 и при 1200°C — 980 кг/см^2 .

Значение модуля упругости, модуля сдвига и коэффициента Пуассона приведены в табл. 19.

Таблица 19

Влияние температуры на модуль упругости, модуль сдвига и коэффициент Пуассона спеченной BeO

Температура в $^\circ\text{C}$	Модуль упругости $E \cdot 10^6$ в кг/см^2	Модуль сдвига $G \cdot 10^6$ в кг/см^2	Коэффициент Пуассона
80	2,74	1,02	0,34
400	2,74	1,02	0,34
800	2,74	1,02	0,34
1000	2,67	0,98	0,35
1100	1,97	0,49	—
1200	0,7	—	—

Термофизические свойства. Теплоемкость спеченной BeO значительно возрастает с повышением температуры.

Температура в $^\circ\text{C}$	20	100	400	800	900
Удельная теплоемкость в $\text{кал/г} \cdot \text{град}$	0,24	0,308	0,42	0,492	0,497

С дальнейшим повышением температуры теплоемкость повышается незначительно. Истинная молярная теплоемкость может быть вычислена по формуле, предложенной Келли:

$$C_p = 8,45 + 4,1 \cdot 10^{-3} T - 3,17 \cdot 10^{-5} T^2.$$

Теплопроводность спеченной окиси бериллия при низких температурах превосходит теплопроводность других окисных и керамических материалов в 7—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. С повышением температуры, как и у подавляющего большинства окисных материалов, теплопроводность довольно резко снижается и в области высоких температур ($1500\text{--}1800^\circ\text{C}$) различие в теплопроводности BeO и других окисных материалов сокращается до отношения 1,5—2. Теплопроводность спеченной BeO очень сильно зависит от плотности материала (рис. 48).

Приводим данные Кингери по изменению теплопроводности спеченной BeO плотностью $2,7\text{--}2,86 \text{ г/см}^3$ и рассчитанной теоретической плотностью $3,01 \text{ г/см}^3$ с изменением температуры (табл. 20).

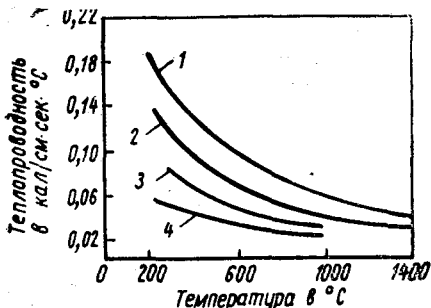


Рис. 48. Зависимость теплопроводности спеченной окиси бериллия от плотности

1 — 2,87; 2 — 2,16; 3 — 2; 4 — 1,89 г/см^3

сталлов BeO вследствие их анизотропности различен по главным осям и составляет по оси a $5,3 \cdot 10^{-6}$ и по оси c $5,1 \cdot 10^{-6}$.

Нортон и Кингери предложили уравнение, по которому может быть подсчитана теплопроводность BeO в интервале температур $800\text{--}1800^\circ\text{C}$;

$$\lambda = \frac{58,2}{R} + 3 \cdot 10^{-29} T^8,$$

где T — абсолютная температура в $^\circ\text{K}$.

Коэффициент термического расширения монокристаллов BeO

Таблица 20

Зависимость теплопроводности поликристаллической окиси бериллия от плотности и температуры

Объемный вес в г/см^3	Теоретическая плотность в г/см^3	Пористость в %	Теплопроводность в $\text{кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град}$ при температуре в $^\circ\text{C}$							
			100	400	600	1000	1200	1400	1600	1800
2,7— 2,86 —	—	4,67— 9,95 0	0,5	0,211	0,107	0,0462	0,0393	0,0372	0,0346	0,035
	3,01		0,525	0,222	0,112	0,0485	0,0412	0,0391	0,0362	0,0369

Поликристаллическая спеченная BeO в зависимости от температуры имеет следующее значение коэффициента линейного расширения:

Температура в $^\circ\text{C}$	100	200	400	600	800	1000
Коэффициент термического расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$	5,4	6	7,2	7,7	8,4	8,9

С повышением температуры коэффициент линейного расширения BeO возрастает и при 2000°C составляет уже $(15\text{--}15,5) \cdot 10^{-6}$.

Термическая устойчивость BeO значительно выше, чем у всех окисных материалов, и выше, чем у многих других керамических материалов. Однозначной оценки термической устойчивости раз-

личных материалов, не существует, так как имеется, как уже указывалось, множество факторов, влияющих на это свойство. Однако сопоставимые результаты испытаний различных материалов показывают, что изделия из BeO превосходят по термостойкости изделия из других окислов. Изделия из BeO хорошо выдерживают воздушные теплосмены при охлаждении с 1500—1700°C холодным воздухом, а также выдерживают несколько теплосмен и в более жестких условиях водяного охлаждения.

Причина такой термостойкости BeO состоит в очень большой теплопроводности BeO, благодаря которой температурный градиент в теле охлаждаемого или нагреваемого изделия незначителен по величине и по длительности существования. Умеренный коэффициент термического расширения и высокая механическая прочность также способствуют высокой термической стойкости. Введение небольшого количества (до 0,5%) добавок Al_2O_3 и ZrO_2 улучшает термостойкость BeO.

Электрофизические свойства. Чистая BeO является хорошим диэлектриком вплоть до самых высоких температур. Диэлектрическая постоянная $\epsilon=6,5$; $TК\epsilon=7 \cdot 10^{-4}$ на 1°. Тангенс угла диэлектрических потерь составляет $(4-5)10^{-4}$ при частоте 900 кГц. Удельное объемное сопротивление BeO зависит от плотности материала, характера кристаллизации и особенно от наличия примесей.

Летучесть спеченной окиси бериллия в вакууме, в сухом воздухе и большинстве газов (кроме галлоидо- и серосодержащих) практически не обнаруживается до температуры 2000—2100°C. Однако в присутствии водяных паров летучесть BeO становится заметной даже при сравнительно низких температурах. При температуре 1700—1800°C потеря в весе может достигать 50% и более за несколько часов. Продукты сгорания топлива, содержащие парообразную H_2O , также вызывают летучесть BeO. Летучесть в парах воды объясняется взаимодействием BeO и H_2O с образованием гидрата окиси. Скорость улетучивания зависит от влагосодержания воздуха или продуктов сгорания, температуры и давления пара. Улетучивание BeO обнаруживается также при обжиге изделий; оно доходит до 2—4% первоначального веса изделий.

Стойкость к излучению. Окись бериллия в большей степени, чем какой-либо другой керамический материал, обладает способностью рассеивать нейтроны. Именно эта способность и определила применение окиси бериллия в атомных реакторах в качестве замедлителей нейтронов.

Под воздействием радиоактивного излучения вследствие смещения ионов и возникновения дефектов в кристаллической решетке происходит изменение некоторых физических и теплофизических свойств BeO. В результате облучения меняется гексагональная решетка, причем отношение осей $\frac{c}{a}$ увеличивается с 1,622 перед облучением до 1,627 после облучения, при этом на-

блюдается удлинение образцов на 0,1—0,2%. Наиболее заметно снижается у облученной BeO теплопроводность — на 30—50% и прочность — до 80% первоначальной.

После термической обработки первоначальные свойства спеченной BeO почти полностью восстанавливаются.

Одной из особенностью BeO , ограничивающей возможность применения этого материала и сильно усложняющей технологию производства изделий, является токсичность окиси бериллия. Наиболее токсичными являются растворимые соли бериллия (сульфат, фторид и др.), а также сама окись, особенно необожженная. Бериллиевые соединения поражают кожу, дыхательные пути, вызывая пневмонию, раздражают желудочно-кишечный тракт и нервную систему. Предельно допустимая концентрация бериллия в воздухе рабочих помещений в виде тех или иных соединений, утвержденная Министерством здравоохранения СССР, не должна превышать $0,001 \text{ мг/м}^3$. Для обеспечения безопасности при работе с окисью бериллия следует строго выполнять ряд особых мероприятий по технике безопасности, не допускающих заражение BeO .

Области применения изделий из BeO . Основная область применения керамики из BeO — это ядерная энергетика. Спеченную окись бериллия используют в качестве конструктивных элементов в обычных и высокотемпературных ядерных реакторах, в частности как замедлители и отражатели. Окись бериллия является хорошим матричным материалом для ядерного горючего. Тигли из BeO благодаря ее химической инертности находят применение в металлургии редких металлов для плавки металлических бериллия, платины, тория, титана, урана и других, при этом допускается нагрев в вакуумных индукционных печах. Отличная термостойкость позволяет изготавливать из BeO некоторые детали реактивных двигателей. Хорошие диэлектрические свойства BeO и вакуумная плотность определили ее применение в электронной технике.

В последнее время на основе окиси бериллия в СССР разработан новый вакуумплотный керамический материал, названный брокеритом. Он отличается однородной кристаллической структурой, по теплопроводности превосходит другие керамические материалы, используемые в электровакуумных приборах. Изделия из брокерита используют в особо мощных приборах СВЧ в качестве выводов энергии и теплоотводов различных радиоэлектронных устройств. Брокерит имеет следующие свойства:

Плотность в г/см^3	2,83
Предел прочности при статическом изгибе в кг/см^2	1500
Коэффициент термического расширения (при 20—900°C)	$(75-80)10^{-7}$
$\text{tg } \delta$ при частоте в Гц :	
10^6	$3 \cdot 10^{-4}$
10^{11}	$6 \cdot 10^{-4}$

Диэлектрическая проницаемость	7
Удельное объемное сопротивление в <i>ом·см</i> при температуре в °С:	
20	10 ¹⁵
300	5·10 ¹⁴

Широко известно применение BeO в качестве добавок в различных составах изоляторов свечей зажигания, в так называемом бериллиевом фарфоре и стеатите.

Керамика из окиси магния

Исходные материалы. MgO представляет собой белый легкий порошок, насыпной вес которого 0,4 г/см³. Для изготовления изделий из MgO применяют окись, полученную путем химической переработки магнийсодержащих минералов, главным образом магнезита. Одним из источников получения чистой окиси магния является морская вода. Окись магния высокой степени чистоты получают сжиганием металлического магния в кислороде.

Химическая промышленность выпускает несколько разновидностей технической окиси магния, отличающихся сырьевым источником и степенью чистоты. Однако эти чисто внешние и формальные различия не являются достаточным признаком при выборе того или иного сорта MgO для производства керамики. Стандарт не отражает химическую и термическую историю MgO. Окись магния, полученная из разных магнийсодержащих источников, существенно отличается по своим свойствам. Она имеет различный объемный вес, первоначальный размер кристаллов, различную степень гидратации и, что самое важное, различную активность при спекании.

Наиболее активную и легко спекающуюся окись магния получают при разложении гидрата окиси магния. Такая окись магния имеет очень мелкие кристаллы, сильно развитую поверхность. В табл. 21 приведены данные о свойствах MgO, полученной из разных видов исходных материалов.

Таблица 21

Свойства порошков MgO, изготовленных различными способами
(по С. Г. Тресвятскому и П. Л. Володину)

Методы получения окиси магния	Средний размер кристаллов в мк	Степень гидратации в %	Плотность в г/см ³
Прокаливание гидрата окиси магния	0,05	98,8	3,304
Прокаливание основного гидрокарбоната магния	0,05	93,6	2,298
Окисление металлического магния	0,3	23,1	3,57
Прокаливание хлористого »	0,5	6,3	3,512

Оксид магния, полученная путем окисления металлического магния и особенно путем прокаливания хлористого магния, имеет сравнительно крупные плотные кристаллы и спекается значительно трудней, чем MgO , полученная из морской рапы. Химическая промышленность выпускает оксид магния по ГОСТ 4526—48 «чистую» и «чистую для анализа» (табл. 22).

ГОСТ 4526—48 определяет только степень чистоты окиси магния, изготовленной из любого сырьевого источника. По ОСТ 15/1466 выпускают MgO средней степени чистоты, «белую магнезию», состав которой в % следующий:

Оксид магния	40—45
Оксид кальция, не более	0,5
Полуторные окислы R_2O_3 , не более	0,3
Серная кислота связанная, в пересчете на H_2SO_4 , не более	0,3
Хлор, не более	0,01
Влага, не более	2,5
Остаток, нерастворимый в соляной кислоте, не более	0,1

Таблица 22

Содержание примесей в окиси магния, выпускаемой по ГОСТ 4526—48

Марка окиси магния	Предельно допустимое содержание примесей в %								
	остаток, нерастворимый в HCl	растворимые в H_2O	хлориды Cl^-	сульфаты SO_4^{2-}	SiO_2 , осаждаемая NH_4OH	железо Fe	тяжелые металлы	барий Ba	п. п. п.
Чистая	0,1	0,75	0,02	0,2	0,1	0,01	0,01	0,005	10
Чистая для анализа	0,03	0,5	0,02	0,02	0,05	0,005	0,005	0,003	10

Химические и физические свойства MgO . Оксид магния — единственное кислородное соединение магния; существует только в одной модификации и кристаллизуется в кубической системе. Кристаллическую форму окиси магния называют периклазом. Она имеет решетку типа каменной соли и постоянную, равную 4,2А. Удельный вес окиси магния 3,58 г/см³. Твердость периклаза 6. Температура плавления 2800°C. Теплота образования окиси магния из элементов равна 146,1 ккал/моль. Энергия решетки 928 ккал/моль. Поверхностная энергия при 0°C = 1090 эрг/см².

По своим химическим свойствам оксид магния является основным окислом и, как следствие этого, соединяется со всеми кислотными окислами. Легко растворима в неорганических кислотах и в воде. Обожженная при высоких температурах, а также электроплавленная MgO противостоит действию органических кислот, кислотных газов и почти нерастворима в воде.

Технология изготовления изделий из MgO . Технологические

методы производства изделий из чистой MgO имеют свои особенности, связанные с химическими свойствами этого окисла.

Растворимость MgO в воде и в самых слабых кислотах исключает применение некоторых методов переработки и оформления изделий, применимых при изготовлении изделий из других окислов. Растворимость MgO в кислотах исключает весьма эффективный помол в металлических мельницах металлическими шарами, так как при отмывке кислотой от намола железа MgO будет растворяться вместе с железом.

Гидратация MgO ограничивает возможность тонкого помола MgO в водной среде. Гидратация сильно возрастает с повышением дисперсности в процессе помола и температуры.

Растворимость MgO в кислотах исключает литье водных суспензий из кислых сред. Однако литье из щелочной суспензии вполне возможно, а из кислот — только при использовании электроплавленной MgO . У электроплавленной MgO все перечисленные особенности выражены значительно слабее, поэтому возможны практически все методы переработки, свойственные непластичной технологии.

При изготовлении изделий из MgO приходится прибегать к методам, основанным на пластификации MgO органическими или неорганическими пластификаторами. Среди этих методов преимущественное распространение имеет метод прессования. Используют также методы литья под давлением горячих шликеров, гидротатического прессования, литья из щелочных водных суспензий.

Независимо от того, какой метод изготовления изделий будет принят, окись магния предварительно обжигают и мелко измельчают. Предварительно обжигают MgO для снижения усадки в изделии, декарбонизации и дегидратации (при длительном хранении образуется карбонат, так как MgO активно поглощает CO_2 и гидрат за счет влаги, всегда имеющейся в воздухе).

Общая потеря в весе часто достигает 10—15%, а иногда и больше. Оптимальная температура предварительного обжига окиси магния зависит от химической истории MgO , ее чистоты и может находиться в пределах 1000—1300°C.

С увеличением температуры обжига происходит рост элементарных кристалликов MgO , соответственное уменьшение удельной поверхности в единице объема, а также снижение поверхностной энергии кристаллов периклаза. Все это приводит к ухудшению спекания изделий, повышению температуры обжига и снижению их относительной плотности. Наиболее распространенная температура предварительного обжига 1300°C. При этой температуре размер отдельных кристаллов не превышает 2—3 μk , наблюдается минимальная гидратация MgO , сохраняется высокая интенсивность измельчения порошка и, что самое важное, сохраняется относительно активная способность к спеканию.

Предварительно обжигают MgO в виде отпрессованных при

давлении 500 кг/см^2 брикетов и реже насыпью в капсулах. Измельчают MgO в вибромельницах сухим способом, так как гидратация MgO препятствует мокрому помолу. Длительность помола окиси магния в вибромельницах обычно не превышает 1 ч.

Электроплавленную MgO можно размалывать и в шаровых мельницах в водной среде. Предварительно обожженный и измельченный порошок MgO является исходным материалом для изготовления изделий.

Форма изделий и предъявляемые к ним требования определяют технологическую и экономическую целесообразность применения того или иного метода.

При прессовании изделий с последующим их обжигом до предельно плотного состояния рекомендуется пластифицировать массу 2%-ным раствором MgCl_2 , парафином с поверхностно-активными воском или олеиновой кислотой. Хорошие результаты дает пластификация сульфит-целлюлозной бардой.

При обжиге отпрессованных изделий достигается весьма высокая относительная плотность, достигающая 0,95—0,96. Этот способ широко применяют при изготовлении изделий из окиси магния зернистого строения. В этом случае используют электроплавленную MgO или шамот, изготовленный из спекшейся MgO с максимальной плотностью.

Хорошие литейные свойства горячих шликеров из MgO позволяют изготавливать самые разнообразные изделия методом литья под давлением.

Изделия из MgO обычно обжигают при температуре 1700—1750°C в печах самых различных конструкций. Среда обжига, очевидно, не оказывает существенного действия на процесс спекания, прочностные и другие свойства изделий.

Спекание MgO сопровождается рекристаллизацией, т. е. ростом зерен периклаза и уплотнением окиси. Установлено, что наибольшее влияние на спекание периклаза оказывают добавки тех веществ, которые обладают способностью образовывать с MgO твердые растворы внедрения или замещения. Среди этих добавок наиболее эффективное действие оказывает TiO_2 и ZrO_2 . Введение окисей Al , Cr , Fe в количестве до 1% также оказывает положительное влияние, однако в большем количестве эти добавки образуют шпинели, которые, наоборот, препятствуют спеканию.

Спекание и рост кристаллов MgO в очень большой степени зависят от химической истории окисла. Наиболее активно спекается MgO , полученная путем разложения гидрата. В частности, такую окись выпускает завод «Красный Перекоп». Значительно хуже спекается MgO , полученная путем разложения хлоридов, аксалатов, а также полученная окислением металлического магния (завод «Красный химик»).

Спекание особо чистой MgO с содержанием MgO 99,99% протекает несколько иначе, чем MgO технической чистоты. При

1600°C и выдержке 1,5 ч достигается 96—98% теоретической плотности (т. е. объемный вес составляет 3,42—3,49 г/см³). При введении в такую окись 0,2% двуокиси циркония теоретическая плотность достигается уже при 1320°C и 1,5-часовой выдержке.

Свойства спеченной MgO. Наиболее важным свойством спекшейся окиси магния является ее высокая температура плавления — 2800°C, которая казалось бы позволяла применять этот широко распространенный в природе материал при самых высоких температурах. Однако окись магния обладает рядом таких свойств, которые не дают возможности это сделать. В первую очередь к свойствам, ограничивающим области применения окиси магния, относится ее способность гидратироваться не только в воде, но даже на воздухе при нормальном содержании водяных паров. Даже электроплавная окись магния подвержена гидратации. При высоких температурах гидратация усиливается.

Вторым существенным свойством, ограничивающим температуру ее применения, является повышенная летучесть, особенно в восстановительной среде и в вакууме. Практически температура ее применения в атмосферных условиях находится в пределах 2000—2200°C, а в восстановительной среде и вакууме — около 1700°C. Наконец, окись магния обладает очень низкой термостойкостью из-за высокого коэффициента расширения и сравнительно небольшой теплопроводности. Такая совокупность неблагоприятных свойств не позволяет реализовать основное достоинство этого материала — высокую температуру плавления, что, естественно, ограничивает области его применения.

Окись магния, полученная обжигом природного сырья — магнезита (MgCO₃), применяют в огромном количестве в металлургии, однако при температуре, значительно более низкой, чем температура ее плавления.

Механические свойства. По своим прочностным свойствам спеченная окись магния как при низких, так и при высоких температурах несколько уступает прочности корунда и двуокиси циркония. Предел прочности при сжатии плотных хорошо спеченных образцов составляет обычно 12 000—15 000 кг/см² и может колебаться в зависимости от условий изготовления. Ниже приводятся распространенные значения прочностных свойств MgO при разных температурах.

Температура в °C	20	400	1000	1800
Предел прочности при сжатии в кг/см ²	14 000	15 000	11 500	340

Температура в °С	25	400	600	800	1200	1300
Предел прочности при разрыве в кг/см^2	985	1070	1125	1000	563	563

Характерно, что в области средних температур 400—700°C наблюдается упрочнение материала.

Температура в °С	20	1000	1200	1350	1500	1600
Предел прочности при изгибе в кг/см^2	1100	1000	870	750	550	400

Модуль упругости MgO при нормальной температуре составляет около $2,2 \cdot 10^6$ и линейно снижается до $0,3 \cdot 10^6 \text{ кг/см}^2$ при 1300°C. Модуль сдвига при 20°C — $0,79 \cdot 10^6 \text{ кг/см}^2$, коэффициент Пуассона — 0,36.

Теплофизические свойства. Истинная теплоемкость MgO может быть вычислена по формуле, предложенной Капустинским:

$$C_p = 10,86 + 1,197 \cdot 10^{-3} T - \frac{2,087 \cdot 10^5}{T^2}.$$

Экспериментально определенная средняя удельная теплоемкость окиси магния в зависимости от температуры составляет:

Температура в °С	100	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700	1800
Теплоемкость в кал/г	0,233	0,247	0,259	0,269	0,276	0,282	0,287	0,291	0,293	0,294

Коэффициент линейного расширения MgO значительно больше, чем у других окислов (кроме CaO). Высокий коэффициент расширения MgO является одним из неблагоприятных свойств этого материала. Для хорошо спекшейся MgO (объемный вес $3,4\text{—}3,42 \text{ г/см}^3$) он имеет следующие значения при разных температурах:

Температура в °С	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$	11,7	11,8	12,1	12,6	12,8	12,9	13,4	13,6	14	14,2

Коэффициент теплопроводности MgO по сравнению с другими окисными материалами имеет среднее значение. С увеличением температуры до 1400—1500°C он постепенно снижается, а затем опять медленно возрастает (табл. 23).

Таблица 23

Изменение теплопроводности MgO в зависимости от температуры и пористости

Истинная пористость в %	Теплопроводность в кал/см·сек·град при температуре в °C								
	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
2,8—7,1 0	0,0645	0,0377	0,0263	0,0194	0,016	0,014	0,0138	0,0157	0,0216
(расчетная)	0,0675	0,0394	0,0275	0,0203	0,0167	0,0146	0,0144	0,0164	0,0226

Коэффициент теплопроводности MgO может быть рассчитан по формуле, справедливой в интервале температур 0—1800°C:

$$\lambda = \frac{20,3}{T} + 3 \cdot 10^{-29} T^8 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}.$$

Термическая стойкость изделий из окиси магния плохая, так как MgO обладает большим коэффициентом расширения, сравнительно небольшой теплопроводностью и относительно низкой прочностью на разрыв. При равных условиях резкого охлаждения одинаковые по форме и размерам изделия из MgO выдерживают в 5—10 раз меньше теплосмен, чем изделия из Al₂O₃, и в 50—100 раз меньше, чем из BeO.

При испытании на термостойкость образцы в виде балочек 5×5×50 мм при охлаждении в воде после нагрева до 850°C теряют 90% прочности, а при охлаждении на воздухе с 1400°C — до 80%.

Температура начала размягчения под нагрузкой 2 кг/см², определенная в вакууме, составляет 2300°C. Как уже указывалось, MgO при высоких температурах летуча, при 2000°C испаряется до 40% ее веса. Для MgO скорость испарения в вакууме при высоких температурах составляет:

Температура в °C	1700	1800	2000
Скорость испарения в г/см ³ ·сек	5,95·10 ⁻⁷	4,26·10 ⁻⁶	3,5·10 ⁻⁵

В среде гелия скорость испарения несколько снижается.

Электрофизические свойства. Окись магния является хорошим изолятором. Кристаллы обладают ионной проводимостью. Диэлектрическая постоянная поликристаллической спеченной MgO равна 8—9.

Удельное объемное сопротивление MgO в большой степени зависит от чистоты материала и при низких и средних температурах может различаться на 2—3 порядка, при $20^{\circ}C$ находится в пределах 10^{-13} — 10^{-15} *ом·см*. Удельное объемное сопротивление спектрально чистой MgO в окислительной среде имеет следующие значения:

Температура в $^{\circ}C$	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
Удельное объемное сопротивление в <i>ом·см</i>	$4 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^{10}$	$7,1 \cdot 10^8$	$6,3 \cdot 10^7$	$7,4 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$

Области применения изделий из MgO . Применение изделий из MgO определяется ее щелочной природой. Изделия хорошо противостоят различным щелочным средам и расплавам и плохо кислым. В тиглях из MgO можно с высокой степенью чистоты плавить металлы, которые не восстанавливают MgO , например железо, цинк, алюминий, олово, медь, а также тяжелые редкоземельные металлы.

Изделия из зернистых масс можно применять для футеровки высокотемпературных печей и аппаратов, работающих при температуре до $2000^{\circ}C$ на воздухе или даже в парах щелочных металлов.

Керамика из окиси кальция

Окись кальция является одним из самых распространенных в природе высокоогнеупорных окислов. Это единственное кислородное соединение кальция. Его температура плавления $2570^{\circ}C \pm 10^{\circ}$. Однако изделия из технической чистой окиси кальция не могут быть использованы в технике в сколько-нибудь значительном количестве, так как окись кальция легко гидратируется и разрушается даже на воздухе при нормальной температуре. Многочисленные попытки предотвратить каким-либо искусственным приемом гидратацию окиси кальция не увенчались успехом.

Для повышения устойчивости изделий из окиси кальция были опробованы самые различные добавки в разном количестве и вариантах. Несколько предохраняют CaO от гидратации добавки, образующие на поверхности изделия из CaO легкоплавкие эвтектики.

Окись кальция обладает резко выраженными основными свойствами, высокой термодинамической устойчивостью, хорошей устойчивостью против многих расплавленных металлов. Благодаря этим свойствам из окиси кальция изготавливают тигли для плавки металлов большой чистоты, в частности платины и урана.

Окись кальция имеет кристаллическую решетку кубической

системы типа каменной соли. Плотность ее $3,35 \text{ г/см}^3$, твердость по минералогической шкале 4,5, средний коэффициент термического расширения плотной спекшейся CaO $13,8 \cdot 10^{-6}$.

Технология изготовления изделий из CaO предусматривает спекание брикета из порошкообразного CaO для предотвращения усадок изделий при их обжиге. После помола обожженного брикета из зернистого порошка с неводной органической связкой прессуют тигли при давлении $500\text{--}700 \text{ кг/см}^2$. Температура обжига изделий из CaO $1650\text{--}1700^\circ\text{C}$.

Готовые изделия для предохранения от гидратации рекомендуются покрывать органическими водонепроницаемыми пленками. Предпочтительней использовать свежесобожженные изделия.

Керамика из двуокиси тория

Двуокись тория ThO_2 — окисел, имеющий наиболее высокую температуру плавления $\text{—}3050^\circ\text{C}$.

Торий относится к числу рассеянных элементов. Он обладает радиоактивными свойствами, и это в значительной степени ограничивает его применение в технике. ThO_2 — единственное кислородное соединение тория, не имеющее модификационных форм. В технике двуокись тория получают из торийсодержащих минералов — торита ThSiO_4 , торогуммита $\text{Th}(\text{SiO}_4)_{1-x} \times (\text{OH})_{4x}$ и других, а также из монацитовых песков, в состав которых входит до $15\text{--}18\%$ ThO_2 .

Двуокись тория кристаллизуется в кубической системе типа флюорита. Константа решетки равна $5,59\text{Å}$, расстояние между атомами тория и кислорода составляет $2,414\text{Å}$.

Технология изготовления изделий ThO_2 аналогична технологии изготовления изделий из других непластичных окислов. Исходную двуокись тория обычно предварительно обжигают при температуре 1500°C . Измельчать ThO_2 рекомендуется стальными шарами (как наиболее тяжелыми) в стальных мельницах с последующей отмывкой соляной кислотой. Изделия можно изготавливать прессованием и литьем водных или парафиновых шликеров.

В связи с большим удельным весом двуокиси тория необходимы особые меры по созданию устойчивых против расслаивания шликеров: в водные шликеры вводят клеящие и стабилизирующие добавки, а в парафиновых шликерах очень тонко измельчают порошок ThO_2 .

Двуокись тория обжигают при температурах $1800\text{--}2000^\circ\text{C}$, при этом изделия приобретают плотность $9,5\text{--}9,6 \text{ г/см}^3$. Для снижения температуры обжига вводят добавку CaO , которая образует твердый раствор с ThO_2 , не изменяя кубическую структуру двуокиси тория. При введении $10 \text{ мол. } \%$ CaO была достигнута плотность, соответствующая 97% теоретической.

Двуокись тория является одним из наиболее тяжелых высокоогнеупорных окислов, его плотность $9,69 \text{ г/см}^3$. Механическая прочность спеченной двуокиси тория аналогична другим окислам.

Коэффициент термического расширения ThO_2 в интервале $25\text{—}1500^\circ\text{C}$ составляет $10,4 \cdot 10^{-6}$. Теплопроводность ThO_2 также невелика. При 100°C она составляет $0,025$, при 1000°C — $0,0073$ и при 1400°C — $0,00586 \text{ кал/см} \cdot \text{сек град}$.

Термическая стойкость изделий из ThO_2 в связи с малой теплопроводностью, сравнительно большим коэффициентом термического расширения и малой прочностью на разрыв является невысокой.

ThO_2 —это основной окисел, не взаимодействующий с щелочами и щелочными расплавами. Спеченная ThO_2 нерастворима в кислотах.

Высокая огнеупорность ThO_2 позволяет использовать изделия из нее при температурах нагрева до 2700°C . В тиглях из ThO_2 плавят осмий, платину, родий, иридий и другие тугоплавкие металлы. ThO_2 используют также в ядерной энергетике. Так как ThO_2 радиоактивна и токсична, то необходимо при работе с ней соблюдать соответствующую правила техники безопасности.

Керамика из окиси урана

Уран является радиоактивным делящимся элементом, и его значение в технике определяется применением самого металла или его соединений в ядерной энергетике. С кислородом уран образует окислы различной степени окисления: от UO_2 до UO_4 . Высокотемпературной формой является двуокись урана UO_2 , имеющая температуру плавления $2872^\circ\text{C} \pm 22^\circ$. Другие окислы разлагаются при сравнительно низкой температуре (UO_3 — 450°C , U_3O_8 — 1450°C).

Для изготовления изделий практическое значение имеет UO_2 . Техническую двуокись урана получают химической переработкой урановых руд, в первую очередь минерала уранинита, содержание UO_2 в котором достигает $50\text{—}60\%$, и урановой смоляной руды. Чистая кристаллическая двуокись урана представляет собой порошок коричневого цвета плотностью $10,97 \text{ г/см}^3$. При наличии примесей цвет UO_2 меняется до черного. UO_2 обладает гранцентрированной кубической решеткой типа флюорита.

UO_2 имеет сильно основные свойства. Она нерастворима в соляной кислоте (за исключением дымящей), но хорошо растворяется в азотной кислоте, царской водке и смеси азотной и плавиковой кислот. С NaOH не реагирует, но реагирует с перекисью натрия, при этом образуется Na_2UO_4 . С Al_2O_3 , MgO , BeO не взаимодействует до температуры 1800°C .

Двуокись урана является устойчивой вплоть до температуры плавления только в чистом водороде или вакууме. При нагревании на воздуха при 600°C UO_2 окисляется до U_3O_8 . Поэтому использовать изделия из UO_2 можно только в восстановительной или нейтральной среде. По этой же причине изделия из UO_2 спекают в среде инертного газа или в вакууме.

Тонкодисперсная UO_2 обладает пирофорными свойствами, сгорая до U_3O_8 .

Двуокись урана является непластичным материалом и изделия из нее могут быть изготовлены методами непластичной технологии: прессованием с органическими пластификаторами, шликерным литьем и протяжкой. Для прессования изделий из нее необходимо давление примерно 700 кг/см^2 . Литье из водной суспензии осуществляется в гипсовые формы с рН суспензии 2—3. Суспензию подготавливают путем помола UO_2 в стальной мельнице стальными шарами с последующей отмывкой соляной кислотой. Стержни изготавливают гидростатическим прессованием или протяжкой.

Обжигают изделия из UO_2 в вакууме или в среде нейтрального газа при температуре 1750°C . Окисление UO_2 недопустимо также потому, что оно сопровождается объемными изменениями при переходе UO_2 в U_3O_8 , плотность которых соответственно равна $10,97$ и $8,39 \text{ г/см}^3$. Введением некоторых добавок, повышением дисперсности порошка UO_2 и подбором газовой защитной среды температура обжига изделий может быть снижена на $300\text{—}400^{\circ}$.

Прочностные свойства спеченной UO_2 довольно высоки и находятся на уровне показателей прочности других окислов, например Al_2O_3 , BeO . Термическая стойкость изделий из UO_2 невелика, что связано с довольно большим коэффициентом термического расширения, равным $10 \cdot 10^{-6}$ в интервале температур $0\text{—}1000^{\circ}\text{C}$.

По электрофизическим свойствам UO_2 является полупроводником «дырочного» типа.

Двуокись урана получила широкое применение как реакторное топливо в виде тепловыделяющих элементов в реакторах различных типов. Установлено, что UO_2 является наиболее приемлемым ядерным горючим в энергетических реакторах. UO_2 может быть использована либо в диспергированном виде в керамических или металлических матричных системах, либо в виде изделий — дисков, брусков, стержней, таблеток и др. Спеченную UO_2 используют в качестве ядерного горючего в реакторах атомного ледокола «Ленин».

Работа с UO_2 связана с вредным воздействием радиоактивного излучения. Поэтому необходимо строго соблюдать меры предосторожности и техники безопасности, оберегая дыхательные пути от попадания в них радиоактивной пыли.

§ 2. 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 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ из исходных окислов (рис. 49). Таких соединений в этой системе четыре, из них двойных три и тройное одно:

- 1) $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — муллит;
- 2) $MgO \cdot SiO_2$ — клиноэнстатит;
- 3) $2MgO \cdot SiO_2$ — форстерит;
- 4) $MgO : 2Al_2O_3 : 5SiO_2$ — кордиерит.

Кроме данных четырех минералов, к этому классу соединений относится еще ряд силикатов в системах $BaO-Al_2O_3-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, ZrO_2-SiO_2 , $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$.

В соответствии с названием минералов называют и керамику, содержащую эти минералы в преобладающем количестве. К этому классу материалов принадлежит керамика: муллитовая и муллито-корундовая; клиноэнстатитовая (стеатитовая); форстеритовая; кордиеритовая; цирконовая; цельзиановая; литийсодержащая.

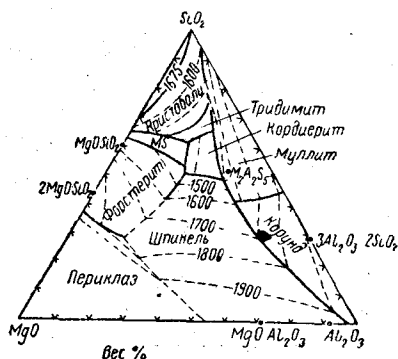


Рис. 49. Диаграмма состояния системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Муллитовая и муллито-корундовая керамика

Исходные материалы. Основной кристаллической фазой муллитовой и муллито-корундовой керамики являются муллит $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и корунд $\alpha-Al_2O_3$. Эти керамические материалы с высоким содержанием Al_2O_3 (более 45% Al_2O_3 , т. е. больше, чем практически имеется в природных глинах и каолинах) еще называют высокоглиноземистой керамикой. Добавочное количество окиси 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 $Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 50) определяет температурные области и формы существования тех или иных составов. Согласно долго существовавшим представлениям, в этой системе (по Боуэну и Грейгу) имеется только одно

кристаллическое соединение промежуточного состава — муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, плавящееся с разложением при 1810°C .

Однако в последнее время установлено, что диаграмма состояния Боуэна и Грейга, сформулированная ими еще в 1924 г., неверна. В связи с этим диаграмма состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ была существенно переработана главным образом советскими учеными и в настоящее время является общепринятой. Новая редакция диаграммы разработана Н. А. Тороповым и Ф. Я. Галаховым.

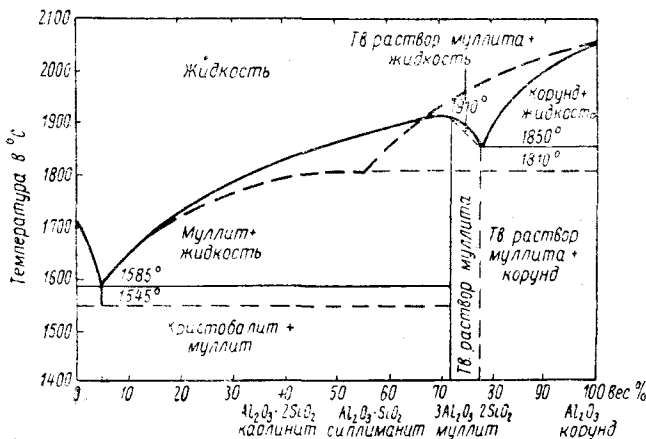


Рис. 50. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (— — — по Боуэну и Грейгу; — — — по Торопову и Галахову)

Основное отличие новой диаграммы от старой состоит в том, что при содержании Al_2O_3 свыше 72% (т. е. более чем в муллите) могут совместно существовать как муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, так и корунд. При температуре 1850°C эти два кристаллических вещества взаимодействуют, образуя легкоплавкую эвтектику состава: $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 - 77,2\%$; $\text{SiO}_2 - 22,8\%$). В области составов от муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ до эвтектики $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (или от 72 до 77,2% Al_2O_3) муллит образует твердые растворы с корундом. Температура плавления переходных составов в этой области снижается с 1910 до 1850°C , что видно на диаграмме. Дальнейшее повышение содержания Al_2O_3 (более 77,2%) сопровождается совместным присутствием муллита и корунда вплоть до содержания 100% корунда, плавящегося при 2050°C .

Указанные изменения температур плавления высокоглиноземистых составов в интервале содержания Al_2O_3 72—77,2% (вес.) подтверждаются многими экспериментальными наблюдениями и практикой производства высокоглиноземистых изделий.

Таким образом, видно (см. рис. 50), что фазовый состав высокоглиноземистой керамики может быть представлен только двумя глиноземистыми кристаллическими фазами — муллитом и корундом — и кремнеземистым стеклом переменного состава (в составах, содержащих менее 72% Al_2O_3).

В зависимости от химического состава обжигаемой смеси будет образовываться определенное количество каждой из кристаллических фаз или одной из них. Однако это будет справедливо только при соблюдении двух условий: 1) при достижении равновесного состояния в системе; 2) при отсутствии примесей, приводящих к образованию дополнительного количества расплава и соответствующей стекловидной фазы после охлаждения. Если эти условия будут нарушены, то произойдет частичное изменение состава полученного материала и температуры его образования.

Реальные составы высокоглиноземистой технической керамики, особенно муллитового и муллито-корундового состава, содержат 4—7% плавней в пересчете на окислы щелочных и щелочноземельных металлов, что способствует снижению температуры спекания масс до 1400—1450°C. Таким образом, второе условие оказывается нарушенным и фазовый состав керамики также соответственно нарушается в сторону увеличения корундовой фазы, так как щелочные примеси будут в первую очередь связывать SiO_2 с образованием расплава. Соответственно будет снижаться количество муллита, которое должно бы было образоваться при отсутствии плавней.

В зависимости от химического состава и тесно связанного с ним фазового состава высокоглиноземистую керамику целесообразно подразделить на три группы, положив в основу признак преобладания одной из кристаллических фаз — муллита или корунда:

1) муллито-кремнеземистую (45—70% Al_2O_3), 2) муллито-корундовую (70—95% Al_2O_3); 3) корундовую (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. Эта область составов широко представлена в различных высокоглиноземистых изделиях, главным образом электроизоляционного назначения. Ряд высокоглиноземистых материалов, содержащих 70—75% Al_2O_3 , которые казалось бы должны содержать только одну кристаллическую фазу — муллит, в действительности содержат еще и корунд, и даже значительное его количество (например, масса «Уралит»). Это объясняется, во-первых, недостаточно тонким измельчением глинозема и, во-вторых, связыванием SiO_2 введенными щелочными добавками в стекловидное вещество. Поэтому

в массах муллитового состава (70—77% Al_2O_3) всегда может присутствовать не полностью вступивший в реакцию корунд и его количество оказывается завышенным по сравнению с расчетным теоретическим.

Керамика, содержащая 70—95% Al_2O_3 , имеет переменное количество муллита и корунда в соответствии с составом. Это весьма распространенные составы высокоглиноземистой технической керамики.

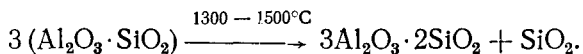
Наконец, третий тип высокоглиноземистой керамики характеризуется присутствием только корунда при практически полном отсутствии муллита. В некоторых корундовых массах содержится повышенное количество стекловидного вещества, образовавшегося за счет введенных добавок. Это стекло снижает общее количество корунда.

В массах, состоящих из преобладающего количества Al_2O_3 при небольшом содержании SiO_2 и примесей плавней, фазовый состав обычно представлен корундом и стеклом, получившимся при охлаждении расплава, в состав которого входит весь кремнезем.

Технология изготовления спекшихся высокоглиноземистых изделий муллито-кремнеземистого и муллито-корундового состава основывается на использовании природного высокоглиноземистого алюмосиликатного сырья типа минералов андалузита, кианита и других либо природных глин, либо каолинов с добавкой искусственных материалов в виде технического глинозема, электроплавленного корунда. Последний случай в нашей керамической промышленности более распространен, так как СССР не располагает промышленными запасами пригодного для этих целей андалузитового сырья.

Из минералов силлиманитовой группы — силлиманита, андалузита и кианита, — имеющих одинаковый химический состав и формулу (Al_2O_3 —62,9%; SiO_2 —37,1%), можно получить керамику с общим содержанием Al_2O_3 , не превышающем 60%.

Минералы силлиманитовой группы при термической обработке переходят в муллит в соответствии со следующей реакцией:



Теоретический выход муллита составляет при равновесном состоянии 87,5%, а количество свободного кремнезема 12,5%.

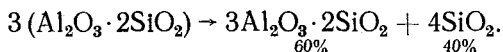
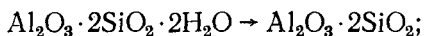
Минералы силлиманитовой группы при обжиге претерпевают объемное изменение, сопровождающееся уменьшением удельного веса. Наименьшее увеличение объема при нагреве андалузита 3—5%, силлиманита 7%, кианита 16—18%. В связи с таким значительным увеличением объема кианита для завершения объемных изменений необходимо его предварительно обжигать. Андалузит и силлиманит можно применять и без предварительного обжига. Температура, при которой происходит

и завершается процесс муллитизации, у этих минералов также различна. Температура предварительного обжига кианита и андалузита составляет 1400—1500°C, а силлиманита несколько выше (1500°C). Рассматриваемые минералы лишены свойств пластичности. Для их связывания применяют пластичные огнеупорные глины (25—30%).

Таким образом, общее содержание Al_2O_3 в высокоглиноземистой керамике складывается из Al_2O_3 , содержащегося в минерале ($60 \times 0,7 = 42\%$) и в связующей глине ($35 \times 0,3 = 10,5\%$). Общее количество Al_2O_3 обычно составляет около 50—55%, SiO_2 40—45% и плавней 3—5%.

Таковы примерные составы многочисленных видов андалузитовой, силлиманитовой и кианитовой керамики, выпускаемой в виде различных электроизолирующих изделий, в том числе некоторых видов изоляторов к запальным свечам двигателей внутреннего сгорания.

Другим источником образования муллита являются глинистые минералы — каолинит, монотермит и другие, составляющие основу глин и каолинов. При обжиге этих материалов образуется муллит и кристобалит. Присутствующие в природном сырье примеси щелочных и щелочноземельных окислов образуют с кристобалитом кремнеземистое стекло. Процесс муллитизации каолинита можно схематически представить в следующем виде:



Так как в природном сырье всегда имеется 2—6% плавней, они вовлекают в образование стекла и некоторое количество Al_2O_3 , при этом выход муллита снижается до 80—90% теоретического. Из огнеупорных глин практический выход муллита составляет 45—50%, из каолинов до 55%.

Образующиеся при обжиге глин или каолинов 40—45% кремнезема должны быть связаны в муллит. Этот процесс получения муллита путем взаимодействия кремнезема, освобождающегося при превращении глинистых или силлиманитовых минералов в муллит, и дополнительно вводимого Al_2O_3 носит название синтеза муллита. Окись алюминия вводят либо в виде технического глинозема, либо в виде электроплавленного корунда, либо в виде гидрата окиси алюминия (значительно реже).

Таким образом, высокоглиноземистую керамику муллитокремнеземистого состава можно получить из природного сырья (минералов силлиманитовой группы) без обогащения его окисью алюминия. Для получения керамики муллитового и муллитокорундового состава требуется синтез муллита, который может быть осуществлен двумя путями:

- 1) непосредственно в изделии при однократном обжиге;

2) путем предварительного получения муллита в виде брикета, спека.

В производстве технической керамики первый метод, как правило, не используют, так как он приводит к большим усадкам изделий и связанным с этим последствиям (искажаются размеры изделий и их геометрия; деформация изделий и т. д.). Однако для получения изделий муллито-корундового состава (например, ультрафарфора) он находит широкое применение.

Полнота протекания реакции муллитообразования и количество образовавшегося при синтезе муллита зависят от ряда факторов: 1) температуры обжига; 2) длительности выдержки; 3) природы исходных материалов; 4) дисперсности применяемых материалов; 5) влияния минерализующих добавок.

Муллитовая и муллито-корундовая керамика содержит муллит, образовавшийся двумя различными путями. Первый путь это образование муллита в результате превращений каолинита или других глинистых минералов (при температуре около 1200°C) по реакции, приведенной выше. Этот муллит составляет основную массу керамики. Такой муллит называют основным, или первичным. Муллит, образовавшийся в результате взаимодействия вводимого Al_2O_3 с выделившимся при нагреве кремнеземом, предложено называть «вторичным». В обожженном изделии различить эти виды муллита невозможно.

Температура начала образования «вторичного» муллита находится около 1300°C. Если для синтеза применяют природные глины и технический глинозем высокой дисперсности, то температура, при которой муллитообразование завершается (при отсутствии минерализаторов), лежит в пределах 1400—1450°C, если же чистые сорта каолина, то температура сдвигается до 1500°C. Наконец, синтез муллита из чистого SiO_2 (кремнезем, кварц) и Al_2O_3 происходит только при 1600°C (табл. 24) и в практике производства не применяется. Надо иметь в виду, что указанные температуры завершения муллитизации относятся к случаю чистого синтеза без специально вводимых плавней и минерализаторов.

Таблица 24

Температура образования «вторичного» муллита

Компоненты смеси		Сумма плавней в %	Температура в °C	
кремнеземсодержащие	глиноземсодержащие		возникновения муллита	завершения муллитизации
Огнеупорная глина	Глинозем технический $d_{ср} = 0,6 \text{ мк}$	2,9	1270	1400
Отмученный каолин	Глинозем, обожженный при 1450° C, $d_{ср} = 0,6 \text{ мк}$			
Кремнезем	То же	1,5	1300	1500
		0,5	1450	1600

Длительная выдержка при температурах, несколько ниже указанных в табл. 24, по результату муллитообразования равноценна кратковременному воздействию повышенных температур. Установлено, что для полного завершения муллитообразования тонкодисперсных компонентов требуется несколько пониженная температура. Например, при синтезе муллита из огнеупорной глины и коллоидального гидрата окиси алюминия температура завершения муллитообразования составляет 1350°C. Примеси, сопутствующие исходным компонентам, несколько снижают температуру возникновения муллита.

Спекание синтезированного из глин и глинозема муллита начинается только после завершения реакции муллитообразования, т. е. при температуре выше 1400—1500°C при этом наблюдается появление кристаллов муллита, различимых под микроскопом, затем их дальнейший рост и уплотнение спекаемой массы. Одновременно идет образование жидкой фазы за счет взаимодействия легкоплавких компонентов или эвтектик с SiO_2 и Al_2O_3 . В смесь можно вводить некоторые добавки, способствующие образованию стекловидной фазы с желаемыми свойствами. Так, например, введение окислов BaO , MgO , CaO способствует образованию стекла с хорошими электроизоляционными свойствами.

Спекание муллитовой керамики происходит за счет рекристаллизации муллита в присутствии жидкой фазы, т. е. носит комбинированный характер. Температура завершения спекания муллитовой керамики, синтезируемой из глин и глинозема без добавок, находится в пределах 1570—1650°C и сильно зависит от технологических факторов. Однако при производстве плотной высокоглиноземистой керамики обычно вводят плавни, снижающие температуру спекания до 1400—1450°C.

При изготовлении муллитовых или муллито-кремнеземистых изделий температура обжига не превышает 1450°C. Наиболее эффективное действие на спекание оказывают добавки MgO , CaO , MnO и особенно смеси CaO и MgO в количестве 1—2% (табл. 25) в сочетании с щелочными окислами.

Температура спекания синтетического муллита при действии добавок снижается на 70—150°, не вызывая ухудшения свойств.

При синтезе муллита, как уже указывалось, наблюдается рост кристаллов муллита. «Вторичный» муллит, образующийся при 1400—1500°C, имеет кристаллы менее 1 мк. При более высоких температурах (1450—1550°C) появляются видимые под микроскопом кристаллы размером более 1 мк. При температурах полного спекания кристаллы достигают средней величины (6—10 мк), а отдельные кристаллы 30—40 мк. Плавни и минерализаторы, как правило, способствуют росту кристаллов.

Мы разобрали процесс получения синтетического муллита. Для изготовления изделий полученный в виде спека или брикета синтетический муллит дробят и измельчают до весьма

Влияние некоторых добавок на температуру спекания синтетического муллита

Добавка	Количество добавки в % по весу	Температура спекания в °С	Интервал спекания в град	Снижение температуры спекания в град
Без добавки	—	1590	100—150	—
MgO	1	1510	110	80
	2	1450	70	140
CaO	1	1520	110	70
	2	1470	70	120
MgO + CaO	2	1410	70	180
MnO	1	1520	110	70
	2	1470	100	120

тонкого состояния обычно в шаровых мельницах с футеровкой кремневой клепкой. Небольшой намол SiO_2 не может существенно повлиять на свойства масс. Из измельченного муллита изделия можно оформлять различными технологическими методами:

- 1) пластичным формованием;
- 2) горячим литьем под давлением;
- 3) прессованием.

Если изделия изготавливают по методу пластичного формования, то измельченный муллит смешивают с пластичной огнеупорной глиной и далее процесс совпадает с обычной технологией фарфорового производства. Поскольку в синтетическом муллите фазовые превращения завершены, для обжига изделий требуется температура, обеспечивающая спекание обжигаемого изделия. Обычно эта температура находится в пределах 1350—1450°С. Если муллит оформляют в изделие двумя последними способами, он должен быть соответствующим образом подготовлен для дальнейших стадий производства.

Корундо-муллитовая керамика по принятой классификации должна содержать от 70 до 95% Al_2O_3 . Такой состав керамики может быть получен только при условии введения в исходную глино-глиноземистую массу некоторого избытка окиси алюминия. При этом пластичность полученной массы, ее способность к оформлению изделий пластичными методами будет снижаться по мере увеличения содержания в ней непластичных и снижения пластичных компонентов.

Практически следует считать, что необходимый минимум со-

держания пластичного глинистого вещества должен составлять 25—30%. Это означает, что предельное содержание Al_2O_3 в массах такого состава составит примерно 75—85%. Если же масса будет оформлена в изделие прессованием, содержание связующей глины может быть снижено до 10—12%. Наконец, массы с высоким содержанием Al_2O_3 составляют без участия глин, но с введением специально подготовленных фритт или спеков. Такие массы оформляют в изделие, как правило, методом литья под давлением или другими методами, основанными на применении пластификаторов.

Технология производства высокоглиноземистых изделий мулито-корундового состава при оформлении масс в изделие методами пластичной технологии основана на принципах фарфоровой технологии. Отличительными особенностями являются:

- 1) предварительный обжиг глинозема при $1450^\circ C$ для модификационного превращения Al_2O_3 , снижения усадок изделия;
- 2) совместный мокрый помол глинозема и вводимых плавней с последующим смешиванием с глиной в шаровой мельнице;
- 3) обжиг изделий при температуре $1400—1450^\circ C$ в зависимости от вида и количества плавней.

Изделия из массы после фильтр-прессования и вакуумирования могут быть оформлены протяжкой (трубки), обточкой заготовок (изоляторы и другие изделия подобной конфигурации). При изготовлении изделий прессованием из подсушенной фильтр-прессной массы подготавливают пресспорошок.

Фазовый состав высокоглиноземистой керамики, изготовленной по описанному методу, может не соответствовать теоретически рассчитанному составу по равновесному состоянию системы $Al_2O_3—SiO_2$. Количество кристаллических фаз, главным образом муллита, может уменьшаться за счет связывания SiO_2 и образования стекловидного вещества. Соотношение корунда и муллита также может быть нарушено либо путем слишком кратковременного обжига, либо путем применения глинозема малой дисперсности, вовлекаемого в реакцию только лишь с поверхности зерен.

Типичной высокоглиноземистой керамикой с мулито-корундовой кристаллизацией, где значительно преобладает корундовая фаза, являются массы «Уралит» и ультрафарфор УФ-46, УФ-53, широко применяемые в промышленности (табл. 26).

Масса «Уралит», получившая название в связи с применением уральского сырья и впервые освоенная на одном из керамических заводов Урала, является основной массой для изготовления изоляторов к свечам зажигания двигателей внутреннего сгорания карбюраторного типа. Изоляторы из массы «Уралит» отлично себя зарекомендовали и их применяют в автомобилях советского производства большинства марок. Кроме того, масса «Уралит» в связи с прочностью, относительно высоким объемным весом и малой истираемостью нашла широкое применение

Химический состав типичных видов муллито-корундовой высокоглиноземистой керамики

Керамика	Примерный химический состав в %								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	B ₂ O ₃
«Уралит»	75,69	18,30	0,7	3,8	1,52	0,25	0,32	—	—
УФ-46	78,65	15,37	0,42	2,16	—	0,18	0,27	3,02	—
УФ-53	76,51	12,36	0,37	2,95	1,98	0,21	0,31	2,95	2,11
102	76,81	13,42	0,14	1,65	1,75	5,43	0,8	—	—

в качестве мелющих тел во многих отраслях тонкокерамической промышленности.

Свойства высокоглиноземистой керамики. Физические и технические свойства высокоглиноземистой керамики с муллитовой и муллито-корундовой кристаллизацией зависят от многих факторов и прежде всего:

1) от химического состава, главным образом от содержания Al₂O₃, отношения Al₂O₃ · SiO₂ и содержания примесей и введенных добавок;

2) от фазового состава и соотношения основных кристаллических фаз — корунда и муллита, а также наличия и состава стекловидной фазы;

3) от микроструктуры материала, в первую очередь от размера и формы кристаллических составляющих, характера распределения стекловидной фазы и пор.

Свойства высокоглиноземистой керамики, обладающей плотным спекшимся строением, как правило, улучшаются и приобретают более высокие значения по мере увеличения в материале Al₂O₃ и, как следствие, увеличения содержания муллита, а затем и корунда.

Механические свойства высокоглиноземистой керамики возрастают по мере увеличения содержания Al₂O₃ и увеличения в керамике кристаллических фаз (табл. 27).

С повышением температуры прочностные свойства высокоглиноземистой керамики снижаются, особенно при наличии стекловидной фазы.

Электрофизические свойства с известным приближением складываются из свойств кристаллической и стекловидной составляющих. Поскольку муллит и корунд обладают высокими значениями электрофизических свойств, свойства высокоглино-

Механические свойства плотной спекшейся высокоглиноземистой керамики (средние значения)

Керамика	Содержание Al_2O_3 в %	Предел прочности			Модуль упругости $E \cdot 10^6$ в $кг/см^2$
		при сжатии в $кг/см^2$	при изгибе в $кг/см^2$	при ударном изгибе в $кг/см/см^2$	
Муллито-кремнеземистая	45—60	4000—5000	600—800	2—3	1—1,1
	60—70	5000—10000	800—1200	3—4,5	1,1—1,5
Муллито-корундовая	70—80	10000—15000	1200—1800	4,5—6	1,5—2,3
	80—95	15000—20000	1800—2500	5,5—6,5	2,3—3,2

земистой керамики зависят главным образом от содержания этих кристаллических фаз и соотношения их и стекловидной фазы.

Электрофизические свойства высокоглиноземистой керамики улучшаются по мере повышения содержания Al_2O_3 . Однако в высокоглиноземистых материалах промышленного выпуска, как правило, присутствует стекловидная фаза иногда в значительном количестве. Электрофизические свойства зависят не только от количества стекловидной фазы, но и от ее состава. Стекла, содержащие ионы щелочных металлов K^+ , Na^+ , более электропроводны, чем содержащие ионы двухвалентных щелочноземельных металлов. С повышением температуры щелочные стекла очень резко повышают электропроводность, в то время как в щелочноземельных этот процесс происходит медленно. Такие окислы, как CaO , MgO , BaO , не только способствуют снижению температуры спекания муллито-корундовых масс, но и улучшают электрофизические свойства образующейся стекловидной фазы, снижая ее электропроводность и диэлектрические потери. Особенно благоприятно влияет введение иона Ba^{2+} , который способствует более плотной упаковке структуры стекла.

Обычно в высокоглиноземистые массы вводят в виде добавок окислы двух элементов. Считается, что электрофизические свойства образующегося стекла при этом улучшаются вследствие так называемого «нейтрализационного эффекта» их совместного действия.

Диэлектрическая проницаемость в высокоглиноземистых материалах обуславливается электронными и ионными обратимыми смещениями как в кристаллической, так и в стекловидной составляющей. С возрастанием количества кристаллических фаз в высокоглиноземистой керамике, особенно корунда, диэлектрическая проницаемость возрастает.

Диэлектрическая проницаемость муллито-кремнеземистых масс 5,5—6,5, муллито-корундовых 6,5—9, а чистого корунда

10,5—12. С повышением температуры диэлектрическая проницаемость возрастает незначительно.

Удельное объемное сопротивление высокоглиноземистой керамики в очень сильной степени зависит от фазового состава, особенно количества и состава стекловидной составляющей. Оно возрастает с увеличением содержания Al_2O_3 и соответственно кристаллических фаз. Особенностью высокоглиноземистых масс, содержащих в отличие, например, от фарфора значительно меньше стекла, является менее резкое снижение ρ_v в зависимости от температуры. При низких температурах значение ρ_v высокоглиноземистых масс, как правило, отличается не более чем на 2—3 порядка. Но с повышением температуры ρ_v высокоглиноземистых масс с меньшим содержанием Al_2O_3 снижается значительно заметнее, чем масс с высоким содержанием Al_2O_3 типа муллито-корундовых (рис. 51).

Так, для большинства глиноземистых автосвечных изоляторов, содержащих 45—55% Al_2O_3 , температура, при которой удельное объемное сопротивление равно 1 Мом (температура T_e), находится в пределах 600—650°C, для масс, содержащих 70—80% Al_2O_3 , — в пределах 700—800°C, а 85—95% Al_2O_3 — уже 850—1050°C.

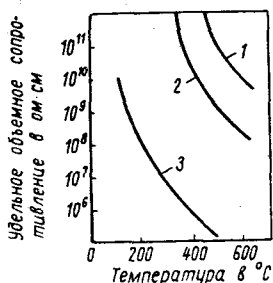


Рис. 51. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления различных видов высокоглиноземистой керамики

1 — корунд; 2 — муллито-корундовая керамика; 3 — муллито-кремнеземистая керамика

Основным источником диэлектрических потерь в высокоглиноземистых керамических материалах является стекловидная фаза. Однако кристаллические муллит и корунд из-за наличия некоторого количества дефектов в их кристаллической решетке также являются источниками потерь.

На диэлектрические потери очень заметно влияет структура материала. Плотная керамика с малой закрытой пористостью имеет потери меньше, чем керамика такого же состава, но с большей пористостью вследствие потерь энергии на ионизацию газа, находящегося в порах. Диэлектрические потери возрастают с увеличением частоты тока и особенно с повышением температуры.

Чистый корунд в виде $\alpha-Al_2O_3$ имеет $\text{tg}\delta = 3 \cdot 10^{-4}$ при 20°C, а муллит — примерно $20 \cdot 10^{-4}$. Высокоглиноземистая керамика муллито-кремнеземистого состава при содержании Al_2O_3 50—60% имеет $\text{tg}\delta = (30-60) \cdot 10^{-4}$, а материалы муллито-корундовой кристаллизации, содержащие 70—85% Al_2O_3 , при 20°C и частоте 1—3 Мгц около $5 \cdot 10^{-4}$.

Величина пробивной напряженности у высокоглиноземистой

Основные свойства муллито-корундовой керамики

Керамика	Плотность в $г/см^3$	Объемный вес в $г/см^3$	Предел прочности		Диэлектри- ческая прони- цаемость ϵ	Удельное объемное со- противление при $100^\circ C$ в $ом \cdot см$	Тангенс угла диэлект- рических потерь $tg \delta \cdot 10^4$ при $f=1 Мгц$ и температуре в $^\circ C$		Пробивная напряжен- ность при $f = 50 гц$ в $кв_{эф}/мм$	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ в интер- вале темпера- тур $20-700^\circ C$
			при изгибе в $кг/см^2$	при удар- ном изгибе в $кг \cdot см/см^2$			20	80		
УФ-46	3,37	3,21	2800	3,4	8—8,2	$10^{12}-10^{14}$	8—12	12—15	30	5—5,5
УФ-53	3,38	3,26	2900	4,6	8—8,5	$10^{13}-10^{14}$	3—5	4—6	34	5—5,5
МГ-2	3,35	3,18	2200	3,6	7,5	$2 \cdot 10^{11}$	2	3	28	3,6
«Уралит»	3,45	3,19	2200	4,1	8	10^{12}	10	14	36	4,9
102	3,51	3,36	3100	5,3	8,3	10^{14}	4	5—6	35	5,5

Примечание. Открытая пористость всех материалов равна нулю.

керамики муллитового и муллито-корундового состава, характеризующейся однородной структурой и спекшимся состоянием, находится в пределах 30—35 кв/мм. На величину пробивного напряжения влияют структура керамики и наличие примесей.

Приводим основные свойства наиболее распространенных видов высокоглиноземистой технической керамики (табл. 28).

Область применения высокоглиноземистой керамики. Промышленность выпускает большое количество высокоглиноземистой керамики. Она находит применение в качестве изоляторов запальных свечей двигателей внутреннего сгорания, различных деталей радиоаппаратуры.

Ультрафарфор 46 и 53 широко применяют для изготовления радиокерамических деталей. Керамику 102 применяют в вакуумной технике.

Клиноэнстатитовая (стеатитовая) керамика

Исходные материалы. Клиноэнстатитовая керамика получила название по основной кристаллической составляющей этого вида керамики — метасиликату магния $MgO \cdot SiO_2$ — клиноэнстатиту.

В системе $MgO-SiO_2$ (рис. 52) образуется два кристаллических вещества: метасиликат магния — клиноэнстатит $MgO \cdot SiO_2$ и ортосиликат магния — форстерит $2MgO \cdot SiO_2$. Оба эти соединения являются основой керамических материалов, широко применяемых в керамической промышленности и носящих соответственные названия.

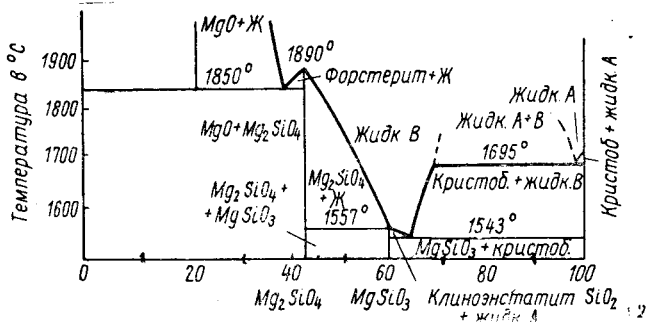


Рис. 52. Диаграмма состояния системы $MgO-SiO_2$

Клиноэнстатит плавится incongruently при $1557^\circ C$ с образованием форстерита $2MgO : SiO_2$. Метасиликат магния $MgO \cdot SiO_2$ существует в трех модификационных формах, называемых энстатит, клиноэнстатит, протоэнстатит (табл. 29). Предположительно существует $\sigma-MgO \cdot SiO_2$.

Энстатит является низкотемпературной формой и при $1145^\circ C$ необратимо переходит в высокотемпературный протоэн-

источником является минерал тальк, представляющий собой водный силикат магния $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MgO —31,7%; SiO_2 —63,5%; H_2O —4,8%). Минерал тальк в плотных разновидностях называют стеатитом. Поэтому некоторые виды керамики, изготавливаемые из этого минерала, получили название стеатитовой керамики или просто стеатита. Это название прочно укоренилось в отечественной литературе и промышленности. Таким образом, под стеатитовой керамикой или стеатитом следует подразумевать керамику с клиноэнстатитовой кристаллизацией, синтезированной из талька.

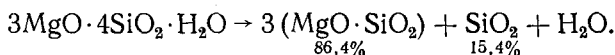
Для изготовления стеатита пригодны только чистые разновидности талька, содержащие небольшое количество примесей. Наиболее чистым беложгущимся тальком в СССР является тальк Оротского месторождения, широко используемый керамической промышленностью. Перспективное значение имеет тальк Киргитейского месторождения (табл. 30).

Таблица 30

Химический состав талька различных месторождений

Тальк	Химический состав в %						п.п.п.
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	
$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (теоретический)	63,5	—	—	31,7	—	—	4,8
Оротский	62—63	0,1—1	0,1—0,8	31—33	До 0,5	Следы	4,9—5,9
Киргитейский	61—63	0,1—0,4	0,06—0,15	32,5—33	» 0,6	»	4,5—5,6

При нагревании тальк теряет химически связанную воду и переходит в метасиликат магния с образованием избыточного количества кремнезема. Эти изменения можно представить реакцией:



Дегидратация талька происходит в температурном интервале 850—1300°C и зависит от состава талька и наличия примесей. Наиболее интенсивная влагоотдача происходит в интервале 900—1100°C. При температуре 1200—1300°C образуется основное количество клиноэнстатита. Температура наибольшего уплотнения талька при обжиге находится в пределах 1350—1460°C и зависит от его чистоты.

Технология изготовления. Стеатитовые изделия различного назначения изготавливают:

1) формованием и протягиванием на вакуумных прессах с последующей обточкой;

2) прессованием из порошкообразных масс;

3) горячим литьем под давлением в металлические формы.

Метод пластичного формования применяют для изготовления сравнительно крупных высоковольтных изоляторов различного типа — крестообразных, опорных, проходных и др., а прессования и литья под давлением — мелкогабаритных изделий для высокочастотной техники.

При пластичном формовании стеатитовая масса должна быть пластична подобно фарфоровой и содержать в качестве связующего глину. При прессовании содержание связующей пластичной глины может быть снижено до 2—5%, а массы для литья под давлением могут совсем не содержать глинистого вещества.

Таким образом, все виды стеатитовой керамики можно объединить в три группы, составы которых приведены в табл. 31.

Таблица 31

Составы пластичных, малопластичных и непластичных стеатитовых масс

Материалы	Состав масс в %		
	пластичных	малопластичных	непластичных
Тальк:			
сырой	15—25	20—40	75—85
обожженный	50—55	40—60	—
Глина пластичная	7—12	2—5	2—4
Бентонит	3—5	—	—
Углекислый барий	10—14	10—14	16—18
Окись магния	3—5	—	3—5
Мел	8—10	—	—

Технологическая схема производства стеатитовых изделий по пластичному методу в основном подобна технологической схеме производства фарфора. Массу готовят совместным мокрым помолом всех компонентов в шаровой мельнице. Часть вводимого в массу талька предварительно обжигают при 1300°C. Введение обожженного талька улучшает внешний вид изделий. Шаровые мельницы футеруют стеатитовой клепкой во избежание намола кремнезема от кремневой футеровки, отрицательно влияющего на $tg\delta$ стеатита.

Стеатитовые массы, содержащие меньшее количество связующей глины, проявляют склонность к расслаиванию, поэтому их необходимо тщательно перерабатывать на вакуум-прессах. Так как стеатит менее пластичен, чем фарфоровые массы, изделия из него хорошо высушиваются без дефектов.

Типичными массами пластичного высоковольтного стеатита являются ТК-21 и СПК-2. Малопластичные массы, предназначенные для прессования, готовят аналогично пластичным массам. Высушенные брикеты измельчают, полученный пресс-

порошок должен иметь зернистость 0,5—1 мм и влажность 8—10%.

Массы для высокочастотного стеатита не содержат глинистого компонента и лишены свойств пластичности. Поэтому технология непластичного стеатита двустадийна. Первая стадия заканчивается приготовлением и обжигом спека, представляющего собой в основном синтезированный клиноэнстатит. Вторая стадия состоит из помола спека, пластификации порошка, собственно литья под давлением, удаления связки и окончательного обжига изделий. Для пластификации стеатитового порошка требуется 10—12% парафиновой связки. Обжигают изделия при температуре 1190—1200°C. Связка выгорает при 900—950°C. Некоторые изделия глазуруют, а некоторые подвергают металлизации.

Химический состав различных типов стеатитовых масс представлен в табл. 32. От химического состава стеатитовых масс в значительной степени зависят фазовый состав обожженных изделий, их свойства, а также их поведение при обжиге.

Таблица 32

Примерный химический состав различных типов стеатитовых масс

Масса	Химический состав в %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	R ₂ O
Пластичная . .	55—57	4—6	0,5—0,6	27,5—29,5	0,3—6	8—10	0,3—0,5
Малопластичная	57—60	1,5—2,5	0,2—0,25	29—30	0,05	8—12	0,1—0,15
Непластичная .	48—55	0,5—1	0,7—1	28—32	0—0,2	12—16	Следы — 0,03

Из табл. 32 видно, что пластичные массы содержат повышенное количество Al₂O₃ и щелочных окислов. Действительно, при введении до 15% глинистых в виде часов-ярской глины и бентонита количество окиси алюминия в массе составит около 5%. Массы непластичного стеатита почти полностью лишены Al₂O₃ и R₂O. Фазовый состав стеатитовой керамики характеризуется содержанием 60—65% кристаллов клиноэнстатита. Количественное соотношение кристаллической и стекловидной фаз в стеатите различного типа меняется не существенно. Стекловидная фаза представляет собой силикатные стекла сложного состава, включающего в стеатитах различного типа как щелочные, так и щелочноземельные окислы. В массах пластичного стеатита в стекло входит до 4—5% Al₂O₃ и до 0,5 R₂O. Стекло малопластичного стеатита содержит повышенное количество BaO.

Наличие в стекловидной фазе стеатитовой керамики окислов щелочноземельных металлов, особенно BaO, приводит к снижению диэлектрических потерь в стекле и в целом в керамике.

Такое снижение $\text{tg } \delta$ стеатита объясняется тем, что плотность упаковки ионов в стекле возрастает при введении иона Ba^{2+} , обладающего большим ионным радиусом (1,35Å). Благодаря этому снижается способность ионов к колебательным движениям в полях высокой частоты и, как следствие этого, уменьшаются потери энергии. Поэтому в стеатитовую массу обязательно вводят BaO (в виде углекислого бария). Таким образом, состав стекловидной фазы различных типов стеатита различен. В стеатите из пластичных масс стекло содержит больше щелочных окислов, чем в непластичном стеатите.

Состав стекловидной фазы стеатита оказывает существенное влияние главным образом на диэлектрические свойства. В непластичном стеатите диэлектрические потери значительно меньше, а удельное объемное сопротивление примерно на 2 порядка больше, чем в пластичном стеатите. Поэтому стеатит из пластичных масс (СК-1, СНП) находит применение только как высокочастотный диэлектрик (рис. 53).

Важнейшим вопросом в технологии производства стеатита является его обжиг. Отличительная особенность стеатитовых масс — это очень короткий интервал обжига, составляющий всего 10—40° и обусловленный весьма быстрым нарастанием количества жидкой стекловидной фазы в процессе нагрева в очень коротком интервале температур. В этом существенное отличие стеатита от фарфора, у которого нарастание стекловидной фазы происходит постепенно по мере расплавления входящего в фарфор полевого шпата. Интервал спекания у фарфора составляет 50—80°.

Рассмотрим процессы, происходящие при обжиге стеатита, на примере стеатита из пластичной глиносодержащей массы. В состав такого стеатита входят окислы SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , BaO , R_2O . Наличие такого количества различных по своей химической природе окислов делает возможным образование не только двойных и тройных эвтектик, но и значительного количества легкоплавких полиэвтектик. Так как диаграммы состояния многокомпонентных систем отсутствуют, установить температуру появления жидкой фазы можно только приближенно, пользуясь диаграммами равновесного состояния трехкомпонентных систем основных окислов, входящих в массу. Такими системами являются $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ и $\text{BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$.

В первой из систем наиболее легкоплавкая эвтектика образуется при температуре 1345°С и имеет состав (в %): MgO—20,3 ; $\text{SiO}_2\text{—61,4}$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—18,3}$. В этой же системе имеются эвтектические составы, плавящиеся при температуре 1360, 1370 и 1425°С.

В системе $\text{BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ наиболее легкоплавкая эвтектика образуется при 1230°С (BaO—32\% ; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—11\%}$; $\text{SiO}_2\text{—57\%}$). В системе $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ жидкая фаза появляется при 1170°С.

Свойства клиноэстатитовой (стеатитовой) керамики

Марка керамики	Плотность в г/см ³	Объемный вес в г/см ³	Предел прочности			Диэлектрическая проницаемость ϵ при $f = 1 \text{ Мгц}$	Удельное объемное сопротивление в ом·см при температуре в °С		tg $\delta \cdot 10^{-4}$ при $f = 1 \text{ Мгц}$ и температуре в °С		Пробивная напряженность в кВ/мм эф	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ в интервале температур в °С		Температура обжига в °С	Интервал обжига в град
			при статическом изгибе в кг/см ²	при растяжении в кг/см ²	при ударном изгибе в кг·см/см ²		100	400	20	80		20—100	20—700		
Стеатит пластического формования:															
ТК-21	2,91	2,61	1900	600	3	5,5	$1 \cdot 10^{13}$	$3,1 \cdot 10^8$	15	25	42	6,4	8,4	1290	10
СПК-2	2,86	2,66	1800	700	3	6,1	$5 \cdot 10^{13}$	—	25	35	40	5,9	7,9	1280	40
Стеатит полусухого прессования															
СПК-2	2,86	2,66	1200	—	3,3	6,1	$8 \cdot 10^{13}$	—	25	35	40	5,9	7,7	1300	40
Стеатит; литье под давлением:															
СК-1	3,16	3	1700	—	3,5	6	10^{15}	$3,1 \cdot 10^{11}$	6	7	40	6,5	—	1190	15
СНЦ	3,11	3	1700	—	4	7	$3,1 \cdot 10^{14}$	10^{10}	3	3	40	5,5	—	1200	40

Примечание. Открытая пористость всех материалов равна нулю.

Присутствие в массе щелочных окислов снижает температуру спекания стеатитовых масс до 1280—1300°C. Температура спекания непластичных стеатитовых масс, богатых ВаО, находится в пределах 1190—1200°C. Одновременно с образованием жидкой фазы при повышении температуры происходит весьма резкое уменьшение вязкости стекла, в результате чего при наличии 40—45% жидкой фазы изделия деформируются. Обжиг изделий должен быть окончен до наступления их деформации, но после образования 35—40% жидкой фазы, которая не успела еще стать настолько текучей, чтобы изделие деформировалось. В этом и заключается трудность обжига.

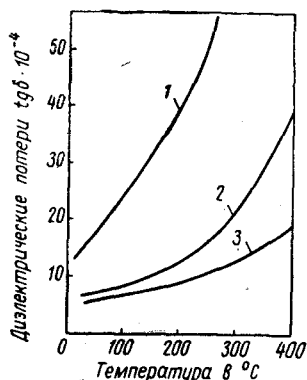


Рис. 53. Зависимость диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ стеатитовой керамики из масс различного типа от температуры при частоте 1 МГц
1 — пластичная; 2 — малопластичная; 3 — непластичная

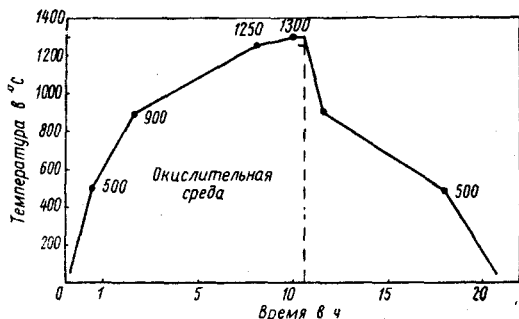


Рис. 54. Кривая обжига стеатита в туннельной печи длиной 38 м

Стеатит обжигают обычно в туннельных печах. Крупные изоляторы высоковольтного стеатита обжигают в туннельных печах на газовом топливе, а мелкогабаритные высокочастотные — в силтовых печах. Такие печи обладают наиболее равномерным температурным полем (рис. 54).

Промышленность выпускает изделия из стеатитовых масс различного состава. В табл. 33 приведены свойства основных наиболее распространенных видов стеатитовой керамики.

Области применения клиноэвстаитовой керамики. Эта керамика является хорошим электроизоляционным материалом. Она превосходит лучшие виды высоковольтного форфора по механической прочности и величине диэлектрических потерь. Благодаря малым диэлектрическим потерям стеатит нашел применение как высокочастотный диэлектрик. В то же время в связи с высокой пробивной напряженностью стеатитовая керамика

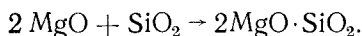
является отличным диэлектриком для высоковольтной техники. Таким образом, по своему назначению стеатит подразделяют на высокочастотный и высоковольтный. Стеатит отличается мало-пористой плотной структурой и поэтому его применяют как изолятор для электровакуумной аппаратуры.

Высокая плотность и почти полная водо- и газонепроницаемость позволяют использовать стеатит в радиотехнической и другой аппаратуре, работающей в условиях высокой влажности и в тропическом климате.

Форстеритовая керамика

В форстеритовой керамике основной кристаллической фазой является ортосиликат магния $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ — форстерит (MgO —57,2%; SiO_2 —42,8%). Форстерит в отличие от клиноэнстатита не имеет модификационных превращений, кристаллизуется в ромбической системе. Температура плавления форстерита 1890°С.

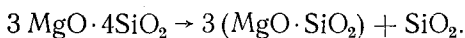
Синтез форстерита и производство форстеритовой керамики основаны на использовании в основном природных видов сырья. Форстерит может быть синтезирован непосредственно из окислов по реакции



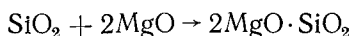
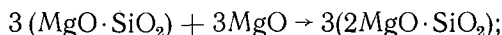
Однако при использовании окислов даже технической чистоты требуется температура примерно 1800°С. Техническую керамику подобным путем не изготавливают.

Наиболее распространенным является синтез форстерита из талька и окиси магния или магнезита. В этом случае реакция идет при более низких температурах. Реакция образования форстерита протекает в несколько стадий.

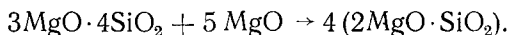
При обжиге талька образуется метасиликат магния и SiO_2 .



Метасиликат магния при дальнейшем нагревании образует ортосиликат, т. е. форстерит, а освобождающийся при разложении талька SiO_2 , связывается введенной MgO и образует также форстерит.



Суммарная реакция



Наиболее интенсивно протекает реакция при использовании талька, обожженного при температуре 1100—1300°С, в котором метасиликат находится в наиболее активном состоянии, легко вступая в реакцию с MgO . Наличие в тальке небольшого ко-

личества плавней, а также намеренно введенных плавней с глиной или бентонитом, BaCO_3 приводит к образованию при обжиге 10—15% стекловидной фазы, обеспечивающей хорошее спекание до плотного состояния, лишенного открытой пористости. Такая керамика обладает вакуумной плотностью.

Форстеритовые изделия изготовляют методом горячего литья или прессованием, а также протяжкой пластифицированных масс. По методу литья под давлением технология производства двустадийная. Первая стадия — это синтез форстерита и подготовка форстеритового порошка. Вторая стадия — это пластификация, литье и обжиг, т. е. собственно изготовление изделий.

Массы для прессования обычно содержат небольшое количество глинистых материалов, необходимых для придания массам связности. В массы, предназначенные для литья под давлением, глинистые материалы не вводят.

Температура обжига форстеритовой керамики обычно составляет 1220—1380°C.

Приводим свойства некоторых наиболее распространенных видов форстеритовой керамики (табл. 34), изготовляемых методом горячего литья под давлением.

В электронновакуумной технике для вакуумплотных согласованных спаев с медью и ее сплавами применяют специальные виды так называемой форстерито-периклазовой керамики, обладающей еще более высоким коэффициентом линейного расширения, чем форстерит. Медь имеет к. т. р. $17,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, а форстерито-периклазовая керамика (12,6—13) $10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Высокий, к. т. р. форстерито-периклазовой керамики является следствием одновременной кристаллизации и присутствия двух фаз — периклаза и форстерита. К. т. р. периклаза равен $13,7 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Керамику этого типа изготовляют на основе талька и MgO по двухстадийной спековой технологии. Для снижения температуры спекания до 1350—1380°C вводят CaCO_3 и ашарит ($2\text{MgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Отличительными особенностями форстеритовой керамики с плотной спекшейся структурой являются высокие значения электрофизических свойств и повышенный по сравнению с клиноэнстатитовой керамикой коэффициент линейного расширения. Благодаря высокому коэффициенту линейного расширения форстеритовая керамика находит применение в элекровакуумной технике как изолятор на контакте с металлами, обладающими соответствующим коэффициентом термического расширения, главным образом с титаном [к. т. р. форстерита — около (8—9) 10^{-6} , титана — (9—9,5) 10^{-6}].

Форстеритовую керамику также применяют для изготовления оснований непрочных сопротивлений. Форстеритовая керамика вследствие отсутствия у форстерита полиморфных превращений не подвержена старению.

Свойства форстеритовой керамики

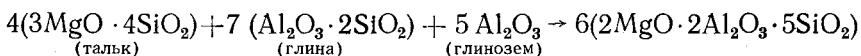
Керамика	Плотность в $г/см^3$	Объемный вес в $г/см^3$ *	Предел прочности		Диэлект- рическая проницае- мость ϵ при $f=1$ Мгц	Удельное объем- ное сопротивле- ние в $ом\cdot см$ при температуре в $^{\circ}C$		$tg \delta \cdot 10^4$ при $f=1$ Мгц и температуре в $^{\circ}C$		Пробивная напряжен- ность в кв $\sqrt{мм}$ эф	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ при температуре $20-100^{\circ}C$
			при стати- ческом изгибе в $кг/см^2$	при ударном изгибе в $кг\cdot см/см^2$		100	400	20	80		
ФС-5А	3,15	3	1700	3	7	$2,1 \cdot 10^{14}$	10^9	3	3	40	7,8
Ф-58	3,2	3,04	1600—2000	—	6,8—7	10^{16}	10^{10}	1—2	2—3	35—45	8—10

* Открытая пористость равна нулю.

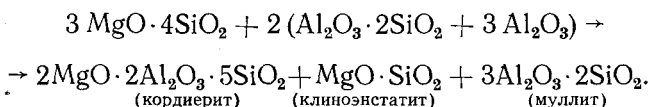
Кордиеритовая керамика

В системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ имеется только одно тройное кристаллическое вещество, имеющее формулу $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, — кордиерит, кристаллизующийся в поле муллита. Керамика, содержащая в основном это соединение, называется кордиеритовой. Теоретический состав кордиерита в %: MgO — 13,7; Al_2O_3 — 34,9; SiO_2 — 51,4. Плотность его $2,8 \text{ г/см}^3$. При 1435°C кордиерит плавится с разложением на муллит и магнезиальное стекло.

Синтез кордиерита возможен непосредственно из окислов. Однако для промышленного изготовления кордиеритовой керамики используют природные материалы — тальк, высококачественные огнеупорные глины и искусственный технический глинозем. Реакция образования кордиерита протекает по следующей суммарной реакции (в расчете, что тальк и глина дегидратированы):



Однако практически реакция не идет в полном соответствии с этой схемой и в кордиеритовой керамике всегда присутствуют клиноэнстатит и муллит. Эти кристаллические фазы образуются по реакции



Обычно в кордиеритовой керамике кордиерита содержится около 80%, а остальное падает на клиноэнстатит, муллит и стекло.

Температура обжига кордиерита находится в пределах $1300-1410^\circ\text{C}$. Кордиеритовая керамика подобно клиноэнстатитовой (стеатитовой) имеет очень короткий интервал обжига, что сильно затрудняет ее производство. Обычно этот интервал составляет $15-20^\circ$. Для расширения интервала обжига рекомендуется вводить $2-4\%$ окислов щелочных металлов через полевой шпат, что расширяет интервал обжига до $40-50^\circ$. В этом направлении благоприятно действует введение до 30% ZrO_2 . Поскольку в кордиеритовую массу входит глина, придающая ей пластичность, изготавливают изделия всеми методами пластичной технологии — пластичным формованием, литьем из водного шликера, прессованием, а также по технологии, подобной производству фарфора.

Кордиеритовую керамику изготавливают как плотного строения, так и пористую (общая пористость $30-50\%$).

Приводим основные свойства спекшейся кордиеритовой керамики.

Плотность в г/см ³	2,75—2,83
Объемный вес в г/см ³	2,08—2,3
Предел прочности в кг/см ² :	
при статическом изгибе	700—900
» сжатии	2000
Кoeffициент линейного расширения в интервале температур в °С:	
20—100	(1—2) 10 ⁻⁶
20—700	(2—3,5) 10 ⁻⁶
Удельное объемное сопротивление при 100°С в ом·см	10 ¹¹ —10 ¹³

Отличительным свойством кордиеритовой керамики является то, что коэффициент термического расширения ее в несколько раз ниже, чем у распространенных окисной, магниевой, высокоглиноземистой и других видов керамики. Благодаря этому исключительно благоприятному свойству кордиеритовая керамика отлично переносит резкие смены температур и является весьма термостойким материалом.

Высокая термостойкость кордиеритовой керамики позволяет применять ее для изготовления дугогасительных камер в высоковольтных выключателях, в которых возможен тепловой удар искрового разряда, и ряде аналогичных случаев в высоковольтной и низковольтной электротехнике, а также для изготовления термостойкой посуды.

Цирконовая керамика

Цирконовой керамикой называют такую керамику, основной кристаллической фазой которой является силикат циркония $ZrO_2 \cdot SiO_2$ — циркон. Это соединение встречается в природе в виде минерала под тем же названием. Теоретический состав циркона в %: ZrO_2 —67,03; SiO_2 —32,97.

Встречающийся в природе минерал всегда содержит различные примеси и количество ZrO_2 редко превосходит 60—62%.

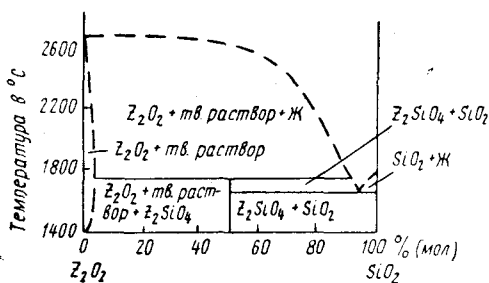
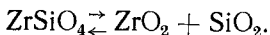


Рис. 55. Диаграмма состояния системы ZrO_2 — SiO_2

Циркон, так же как и двуокись циркония, почти всегда содержит примесь HfO_2 в количестве до 4%.

В системе ZrO_2 — SiO_2 (рис. 55) единственным кристаллическим соединением является ортосиликат циркония $ZrSiO_4$. Одна из особенностей циркона — его диссоциация на составляющие окис-

лы при нагревании до высоких температур



Эта диссоциация носит обратимый характер и происходит при температуре около 1800°C (согласованных данных о температуре диссоциации ZrSiO₄ нет), причем ZrO₂ выделяется в крипстокристаллической форме, а SiO₂ в аморфной. В связи с тем, что циркон в определенном температурном интервале, зависящем от степени чистоты ZrSiO₄, разлагается на составляющие окислы, он не имеет определенной температуры плавления.

Ряд добавок, таких как CaO, FeO, резко снижает температуру диссоциации циркона. Однако несмотря на диссоциацию изделия из циркона обладают огнеупорностью около 2000°C.

Циркон не является пластичным материалом, поэтому для производства изделий из него применяют методы непластичной технологии. Оптимальная температура обжига цирконовых изделий составляет 1550—1600°C. Обжигать изделия можно в воздушной среде.

Циркон обладает кислыми свойствами. На него не действуют растворы кислот (за исключением HF) и щелочей. Однако в щелочных расплавах циркон разлагается. Он значительно устойчивее, чем ZrO₂, против действия восстанавливающих веществ, устойчив по отношению к кислым шлакам и малоустойчив по отношению к щелочным.

Циркон обладает весьма благоприятными теплофизическими свойствами, он имеет сравнительно небольшой коэффициент термического расширения, равный $4,6 \cdot 10^{-6}$ при 1100°C, и умеренную теплопроводность (табл. 35).

Таблица 35

Зависимость теплопроводности циркона от температуры и пористости

Плотность в г/см ³	Пористость в %	Теплопроводность в кал/сек. см. град при температуре в °C						
		200	400	600	800	1000	1200	1400
3,69	18,6	0,011	0,0143	0,0104	0,00814	0,0073	0,00599	0,00586
4,56	0	0,0136	0,01	0,009	0,0083	0,0079	0,0076	0,0074

Термостойкость циркона хорошая и превышает термостойкость корунда, двуокиси циркония и муллита. Циркон обладает хорошими электроизолирующими свойствами. Так, при 1130°C объемное удельное сопротивление его составляет $1,2 \times 10^9$ ом · см. Механическая прочность изделий из циркона высокая.

Несмотря на все благоприятные свойства циркона, он не получил до настоящего времени широкого применения в технике, чему в большей мере препятствует его ограниченная добыча, а также высокая стоимость. Однако в качестве добавок в различных массах его используют широко, например в специальных видах фарфора, авто- и авиасвечных массах, в глазу-

рях, обмазках и других случаях. Введение циркона улучшает термостойкость и электрофизические свойства изделий. Циркон можно применять в качестве огнеупорного материала.

Цельзиановая керамика

Цельзианом называют алюмосиликат бария, имеющий формулу $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (рис. 56). В природе он встречается в виде минерала такого же названия. Промышленных месторождений цельзиана не известно. Цельзиан относится к группе полевых шпатов, но в отличие от широко применяемых в тонкой керамике калиевых и натриевых полевых шпатов — ортоклаза и альбита — имеет более высокую температуру плавления, равную 1740°C . Кристаллизуется цельзиан в моноклинной сингонии. Выше температуры 1600°C существует гексагональная модификация.

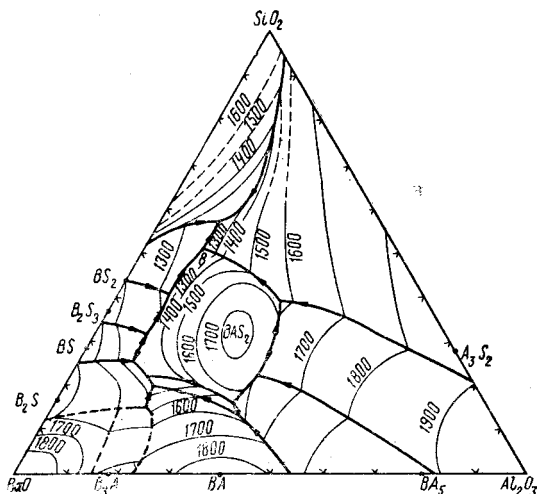


Рис. 56. Диаграмма состояния системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Минерал цельзиан имеет твердость по минералогической шкале 6, плотность $3,21-3,28 \text{ г/см}^3$.

Технология изготовления цельзиановой керамики двухстадийная. Первая стадия представляет собой синтез цельзиана из тщательно смешанных мокрым способом каолина, глины и BaCO_3 при температуре $1250-1300^\circ\text{C}$. Для облегчения синтеза и снижения его температуры в массу вводят небольшие добавки CaCO_3 , ашарита $2\text{MgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др. Эти добавки способствуют кристаллизации моноклинной модификации цельзиана.

на. Синтез цельзиана сопровождается большой усадкой массы вследствие диссоциации BaCO_3 и дегидратации глины и каолина (до 40%). После обжига спек размалывают, вновь смешивают с сырыми материалами и оформляют в изделие преимущественно методом прессования. Изделия из цельзиана можно оформлять и другими методами непластичной технологии.

Температура обжига цельзиановой керамики 1380—1400°C. Обжигать изделия следует в слабоокислительной или нейтральной среде. Цельзиановая керамика имеет следующие свойства:

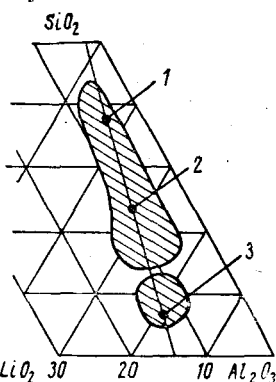
Плотность в г/см^3	3—3,1
Диэлектрическая проницаемость ϵ	6,5—7
Удельное объемное сопротивление при 20°C в $\text{ом}\cdot\text{см}$	10^{15} — 10^{16}
$\text{tg } \delta$ при 20°C и чистоте 1 Мгц	$(1-2) 10^{-4}$
Пробивная напряженность в кв/мм	35—45
Предел прочности при изгибе в кг/см^2	900—1100
Коэффициент линейного расширения в интервале 20—100°C град^{-1}	$(2,1-2,2) 10^{-6}$

Благодаря ряду ценных свойств цельзиановая керамика нашла применение в производстве некоторых видов изделий для радиотехники, например каркасов катушек индуктивности.

Литийсодержащая керамика

Керамика, в состав которой в преобладающем количестве входят литиевые соединения, принято называть литиевой керамикой.

В тройной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ имеется три кристаллических алюмосиликатных соединения (рис. 57):



- 1) $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — эвкриттит;
- 2) $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ — сподумен;
- 3) $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ — петалит.

Эти соединения имеют уникальное для керамических материалов свойство — они обладают в области небольших температур (до 400—500°C) отрицательными коэффициентами термического расширения. Практически это означает, что такой материал при нагревании не расширяется, а наоборот, сжимается.

Рис. 57. Области состава системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с отрицательным термическим расширением

1 — петалит; 2 — сподумен; 3 — эвкриттит

Для изготовления литиевой керамики используют природное литийсодержащее сырье в виде перечисленных минералов, чаще всего наиболее распространенный споду-

мен. В некоторых случаях Li_2O водят через Li_2CO_3 . Сподумен до 200°C имеет отрицательное значение к. т. р., при 400°C — нулевое и только выше 400°C — слабopоложительное. Петалит имеет нулевой к. т. р. при 700°C .

Изделия литиевой керамики изготовляют методами пластичной технологии, если в массу вводят глину, и методами непластичной технологии, если масса непластична. Температура обжига литиевой керамики сравнительно невысока — 1200 — 1250°C , так как литиевые минералы являются по существу плавнями, подобными полевому шпату. Ввиду очень короткого интервала спекания обжиг керамики затруднен. Литиевую керамику изготовляют плотного и пористого строения. Пористая керамика более термостойка.

Приводим средние значения основных свойств плотноспекшейся литиевой керамики.

Водопоглощение в %	0—1
Объемный вес в г/см^3	2,35
Пористость общая в %	5—10
Предел прочности в кг/см^2 :	
при изгибе	600—800
» сжатии	4000—5000
Коэффициент линейного расширения	
$\alpha \cdot 10^{-6}$ при температуре в $^\circ\text{C}$:	
20—100	0,5
20—700	0,5—2
Диэлектрическая постоянная	8,5—9
$\text{tg } \delta$ при 20°C	$(150—200) 10^{-4}$

Литиевая керамика выдерживает без нарушения нагрев до 500 — 1000°C и охлаждение в проточной воде.

Благодаря отличной термической стойкости литиевую керамику применяют в условиях, при которых изделия испытывают резкие перемены температур, например для футеровки индукционных печей, защитных трубок для термopар, радиотехнических изоляторов постоянных размеров и т. д.

§ 3. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДВУОКИСИ ТИТАНА, ТИТАНАТОВ, ЦИРКОНАТОВ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИИ С ПОДОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Керамика, кристаллическую основу которой в обожженном виде представляет двуокись титана TiO_2 или титанаты щелочноземельных металлов, а также некоторые другие соединения с подобными им свойствами, объединены в один класс технической керамики по той причине, что все эти соединения обладают повышенным, высоким или даже сверхвысоким значением диэлектрической проницаемости по сравнению со всеми остальными керамическими материалами. Это отличительное свойство предопределяет их назначение в качестве материала для изготовления керамических конденсаторов и пьезоэлементов. Среди

этого класса керамических материалов можно выделить группу материалов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами и применяемых для производства нелинейных конденсаторов — варикондов и пьезокерамических элементов. Особенности технологии их изготовления, а также их своеобразные свойства позволяют объединять эти материалы в отдельные группы.

Керамика на основе двуокиси титана

1. Исходные материалы. Двуокись титана TiO_2 , обладая повышенным значением диэлектрической проницаемости, является основным сырьем для изготовления обширного класса керамических материалов, так называемой конденсаторной керамики. Двуокись титана существует в трех модификационных формах: анатаз, брукит и рутил (табл. 36).

Таблица 36

Свойства различных модификаций двуокиси титана

Модификации TiO_2	Кристаллическая система	Плотность в $г/см^3$	Твердость по шкале Мооса	Показатель преломления		Диэлектрическая проницаемость	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$ град ⁻¹	Температура перехода в рутил в $^{\circ}C$
				N_g	N_p			
Анатаз	Тетрагональная	3,9	5—6	2,55	2,49	31	4,7—8,2	915
Брукит	Ромбическая	3,9—4	5—6	2,7	2,58	78	14,5—22,9	650
Рутил	Тетрагональная	4,2—4,3	6	2,9	2,61	$\frac{189^*}{173}$	7,1—9,2	—

* Над чертой — перпендикулярно оси; под чертой — параллельно оси.

Устойчивой является высокотемпературная форма — рутил, в которую необратимо переходят первые две формы TiO_2 .

Двуокись титана широко используют в металлургии твердых сплавов, в производстве электродов, в качестве пигмента для красителей в лакокрасочной промышленности и для других целей. Требования к TiO_2 этих потребителей весьма различны.

Для керамической промышленности выпускают TiO_2 специальной марки под названием «конденсаторная». Свойства этой TiO_2 регламентированы $\frac{СТУ-62}{0,2} - 42-64$. По этим условиям TiO_2 должно содержаться в %:

TiO_2	не менее 99
Fe_2O_3	не более 0,1
P_2O_5	» » 0,05
SO_2	» » 0,4
Влага	» » 0,5

Размер зерен TiO_2 составляет 1—6 мк.

Обладая сравнительно невысокой диэлектрической проницаемостью (ϵ поликристаллического рутила равна 114), двуокись титана явилась тем материалом, на основе которого были созданы первые керамические конденсаторы с весьма высокой по тому времени (1935 г.) емкостью.

Технология изготовления. Керамические материалы для конденсаторов, кристаллическую основу которых представляет TiO_2 , получили название тиконды (титановые конденсаторы). На основе TiO_2 создан целый ряд тикондов, которые обозначаются буквой Т с индексом, представляющим среднюю величину диэлектрической проницаемости этого материала, например Т-20, Т-80 и т. д.

TiO_2 имеет очень большой и отрицательный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $TK\epsilon = -750 \cdot 10^{-6}$. Однако для ряда случаев необходим керамический материал, обладающий значением $TK\epsilon$, близким к нулю, и позволяющий создать термостабильный конденсатор в области определенного интервала температур. Массы, из которых изготовляют такие изделия, получили общее название термоконд (термостабильные конденсаторы). В эти массы наряду с TiO_2 , имеющей отрицательное значение $TK\epsilon$, вводят компоненты, образующие соединения с положительным значением $TK\epsilon$, а именно MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 и ряд других добавок. В процессе обжига образуются новые кристаллические фазы в виде титанатов, цирконатов щелочноземельных металлов, которые и придают конденсаторам необходимые свойства (табл. 37).

Таблица 37

Свойства изделий из конденсаторных масс

Масса	Диэлектрическая проницаемость ϵ при 20° С	$TK\epsilon \cdot 10^{-6}$ в интервале температур 20—80° С	Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$ при радиочастотах и температуре в °С		Удельное объемное сопротивление ρ_V в ом·см	Пробивная напряженность в кв·эф/мм	Предел прочности при статическом изгибе в кг/см ²
			20±5	80±5			
Т-20	17—30	—50±20	6	8	10 ¹¹	8	700
Т-80	65—100	—700±100	6	8	10 ¹¹	8	800
Т-150	140—160	—1300±200	5	7	10 ¹¹	10	1000

В группе термокондов разработаны материалы как с отрицательным, так и с положительным $TK\epsilon$, при этом его абсолютное значение невелико и находится в пределах $(-80 \div +30) 10^{-6}$. Термоконды применяют для изготовления конденсаторов высокой стабильности и в ГОСТ 5458—57 объединены в два класса (II и III). Тиконды и термоконды обладают линейной зависимостью поляризации и напряженности поля, и это позволяет

рассчитывать емкость конденсаторов при заданных температурах.

Промышленность изготавливает два вида конденсаторов:

- 1) низковольтные высокочастотные для радиотехники;
- 2) высоковольтные для электротехники сильных токов.

Низковольтные высокочастотные конденсаторы выпускают двух основных типоразмеров (рис. 58): диски, сокращенно называемые КДК (конденсаторы дисковые керамические), и трубки — КТ (конденсаторы трубчатые). Для каждого значения $TК\epsilon$ высокочастотные конденсаторы окрашивают в условные цвета, что облегчает их использование.

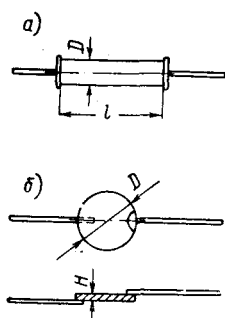


Рис. 58. Типы высокочастотных конденсаторов

a — трубчатый КТ (диаметр трубок не более 5 мм, толщина стенки трубки не более 0,3 мм); *б* — дисковый КДК (высота не менее 0,5 мм, диаметр не более 17,5 мм)

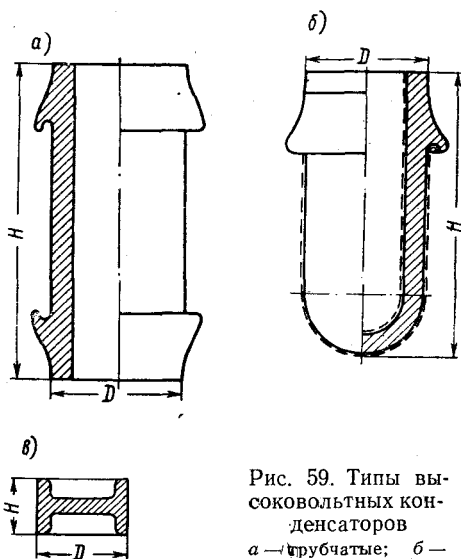


Рис. 59. Типы высоковольтных конденсаторов

a — трубчатые; *б* — горшковые; *в* — боченочные

Высоковольтные конденсаторы выпускают трех видов: трубчатые, горшковые и боченочные (рис. 59). По размеру и весу они значительно массивнее, чем высокочастотные, вес которых равен нескольким граммам.

Высоковольтные конденсаторы изготавливают из титановых масс с добавками SrO , Bi_2O_3 , ZrO_2 и др. Компоненты, которые входят в состав конденсаторных масс, включая двуокись титана, — непластичные материалы. Простейшим пластификатором является глина, которая входит в состав многих конденсаторных масс. Эти массы могут содержать TiO_2 и огнеупорную пластичную глину в переменном количестве, образуя ряд с убывающим значением ϵ по мере возрастания в массе глины, ϵ которой равно 7 (рис. 60). Однако в некоторые массы глину не вводят и изделия изготавливают методами непластичной технологии с введением органических пластификаторов. Дисковые и боченочные

конденсаторы изготовляют методом прессования, трубчатые — методом протяжки, а горшковые — методом литья из водных суспензий.

Высокочастотные конденсаторы промышленность выпускает в большом количестве — несколько десятков миллионов штук в год. Поэтому при производстве таких мелких деталей приобретает огромное значение механизация большинства производственных процессов. Для прессования дисковых конденсаторов сконструированы специальные прессы-автоматы. Трубчатые конденсаторы протягивают на поршневых прессах. Сконструированы полуавтоматы, в которых процесс протяжки совмещен с последующей сушкой. Сушат изделия на рольганговой сушилке.

Температура обжига конденсаторных масс зависит от состава массы и вида изделия и находится в пределах 1250—1350°C. Большинство масс и изделий обжигают один раз. Конденсаторы металлизуют серебром, припаивают к ним выводы, после чего

покрывают лаком соответствующего цвета. Все эти операции выполняют на полуавтоматах соответствующего назначения.

Конденсаторную керамику, в состав которой входит TiO_2 или другие соединения титана, следует обжигать в слабоокислительной среде во избежание восстановления титана до низшей валентности. Обычно изделия обжигают в электрических туннельных печах с карбидкремниевыми нагревателями.

Соединения трехвалентного титана сильно ухудшают электрофизические свойства изделий, при этом резко увеличиваются диэлектрические потери, уменьшается удельное сопротивление и снижается электрическая прочность изделий. Конденсаторные титановые массы очень чувствительны к газовой среде при обжиге, составу, наличию посторонних примесей, поэтому при их производстве необходимо тщательное и точное соблюдение технологических режимов.

Керамика на основе титанатов

Общие понятия о сегнето- и пьезоэлектриках. В 1945 г. советским ученым Б. М. Вулом были обнаружены сегнетоэлектрические свойства у искусственно синтезированного керамического материала — титаната бария $BaTiO_3$. Это положило начало существованию сегнетокерамики. В 1949 г. А. В. Ржановым впервые были обнаружены пьезоэлектрические свойства у $BaTiO_3$. В последующие годы было синтезировано и детально изучено большое количество керамических материалов, являю-

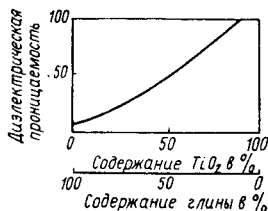


Рис. 60. Изменение значения диэлектрической проницаемости ϵ в массах из двуокиси титана и глины

щихся пьезоэлектриками. К ним относятся титанаты, цирконаты, ниобаты, танталаты щелочноземельных металлов и их комбинации, ниобаты, танталаты щелочных металлов, сегнетоэлектрики сложного состава. Перечисленные материалы представляют либо индивидуальные химические соединения, либо твердые растворы двух и более структуроподобных соединений.

Первым веществом, у которого (в 1880 г. братья П. и Ж. Кюри) был обнаружен пьезоэлектрический эффект, а вскоре необычные диэлектрические свойства, была сегнетова соль $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — двойная натрийкалиевая соль винной кислоты. С тех пор вещества, обладающие необычными диэлектрическими свойствами, подобно тем, что были обнаружены у сегнетовой соли, называют сегнетоэлектриками.

Отличительной особенностью сегнетоэлектриков по сравнению с обычными диэлектриками является резко выраженная зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля — $\epsilon = f(E)$. Как правило, значение диэлектрической проницаемости ϵ сегнетоэлектриков велико и имеет максимум температурной зависимости в некоторой области температур.

Другим особенно важным свойством сегнетоэлектриков является наличие у них так называемого сегнетоэлектрического гистерезиса, т. е. явления отставания (латинское *histeresis* — отставание) изменения величины поляризации от изменения напряженности поля. Графически эта зависимость может быть изображена в виде своеобразной петли, называемой петлей сегнетоэлектрического гистерезиса (рис. 61). Сегнетоэлектрики характеризуются тем, что в некоторой определенной для каждого вещества области температур у них существует так называемая спонтанная поляризация, т. е. самопроизвольная ориентация молекул, образующих электрический момент.

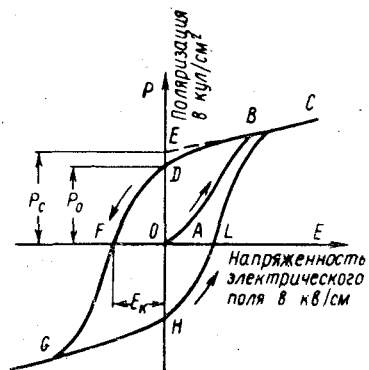


Рис. 61. Схематическое изображение сегнетоэлектрической петли гистерезиса

P_c — спонтанная поляризация; P_0 — остаточная поляризация; E_k — коэрцитивное поле

Области, в которых поляризованные заряженные частицы образуют диполи одинаковой ориентации, называются доменами. Если на сегнетоэлектрик начнет действовать внешнее электрическое поле, то домены начнут постепенно ориентироваться в направлении действия поля. В первый момент, когда внешнее поле еще не в состоянии повлиять на переориентацию противоположно направленных доменов, изменение поляризации будет протекать линейно, как у обычного диэлектрика (на рис. 61 по уча-

стку прямой OA). При возрастании напряженности электрического поля начнут переориентироваться в положительном направлении домены, направленные в противоположную сторону. Возрастание поляризации будет протекать по нелинейному закону, все время увеличивая эффект поляризации (участок AB).

При дальнейшем увеличении напряженности поля будет достигнуто такое состояние, при котором все домены будут ориентированы в одном положительном направлении (отрезок BC). Если теперь постепенно уменьшать напряженность электрического поля E , то кривая не совпадет с кривой поляризации, а будет изменяться по кривой CD . При уменьшении поля до нуля домены не возвратятся в исходное состояние, а останутся в ориентированном в положительном направлении состоянии. Отрезок OD будет представлять остаточную поляризацию. Отрезок OE — это величина спонтанной поляризации, или, что то же самое, поляризации насыщения.

Чтобы поляризация стала равной нулю, т. е. сегнетоэлектрик был бы полностью деполаризован, надо приложить некоторое отрицательное электрическое поле. Это поле носит название коэрцитивного поля E_k (отрезок OF). По величине коэрцитивного поля судят о «жесткости» сегнетоэлектрика. Если оно велико, то сегнетоэлектрик называют «сегнетожестким», если мало — «сегнетомягким». При дальнейшем увеличении поля в отрицательном направлении все домены ориентируются в этом направлении (участок FG). При повторном изменении направления поля цикл завершается (участок GHC), образуя петлю. Таким образом, в зависимости от направления поля знак спонтанной поляризации может быть изменен под влиянием этого поля. Это свойство сегнетоэлектриков является их существенной особенностью.

Существование электрического момента связано с изменением структуры сегнетоэлектрика в точках фазового перехода. Температура фазового перехода является критической для появления или исчезновения спонтанной поляризации сегнетоэлектрика и носит название температуры Кюри. Диэлектрическая проницаемость в точке Кюри достигает наибольшего значения, а выше этой температуры сегнетоэлектрические свойства исчезают. При снижении температуры ниже точки Кюри сегнетоэлектрические свойства появляются вновь.

Однако сегнетокерамика не обладает пьезоэлектрическими свойствами. Последние возникают только после того, как керамика будет подвергнута воздействию сильного постоянного электрического поля, в результате чего произвольно направленные диполи ориентируются под влиянием этого поля в одном определенном направлении. Этот процесс, носящий название поляризации, является характерным в производстве пьезокерамики.

Пьезоэлектрические свойства керамики или 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. При помещении в электрическое поле в пьезоэлектрике возникнут механические напряжения, сопровождаемые изменением размера образца, что также вызывает изменение поляризации пьезоэлектрика.

В соответствии с видом подводимой энергии различают прямой или обратный пьезоэффект. Прямой пьезоэффект в зависимости от направления механического усилия может быть продольным или поперечным. При прямом продольном пьезоэффекте действие силы совпадает с направлением электрической оси поляризации, а при поперечном — с направлением, перпендикулярным электрической оси. Сказанное относится и к обратному пьезоэффекту.

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

Между механическим усилием, приложенным к пьезоэлектрику, и возникающим на его поверхности зарядом существует строго определенная зависимость

$$d_{ik} = \frac{Q}{F},$$

где d_{ik} — пьезоэлектрический модуль; Q — заряд, возникающий на электродах образца; F — сила, приложенная к образцу.

Эта зависимость связана пьезомодулем d_{ik} , который представляет собой коэффициент пропорциональности между электрическим зарядом, возникающим на электродах пьезоэлемента, и механическим напряжением.

Численно пьезомодуль равен заряду, возникающему на единице поверхности пьезоэлектрика при приложении к нему единицы давления. Пьезомодуль в зависимости от направления электрической оси и действия силы обозначают буквой d с двумя индексами, например d_{31} , d_{33} и т. д. Для пьезоэлектриков с различной структурой практическое значение имеют три модуля:

d_{31} — связывающий заряд, возникший под действием силы в направлении, перпендикулярном направлению полю поляризации;

d_{33} — то же, под действием силы, совпадающей с направлением поляризации;

d_{15} — связывающий заряд, возникший под действием механических напряжений сдвига.

Различают статический и динамический пьезомодуль. Ста-

тический пьезомодуль характеризует пьезосвойства при статических нагрузках или постоянных электрических полях, а динамический — при переменных нагрузках и электрических полях. Пьезомодуль в системе CGSE имеет размерность $см/ст. в$ (статические вольты).

Для характеристики свойств пьезокерамики часто используют отношение $\frac{d_{ik}}{\epsilon}$, определяющее так называемую чувствительность материала, а также значение электромеханического коэффициента связи K , представляющего собой своеобразный к. п. д. пьезоэлектрика. Этот коэффициент характеризует способность пьезоэлектрика к трансформации механической энергии в электрическую и находится в пределах 0,2—0,5.

Сегнетоэлектрическими свойствами обладает большинство титанатов щелочноземельных металлов второй группы и некоторых других металлов. Все эти титанаты имеют повышенную или высокую диэлектрическую проницаемость (табл. 38). Особо высокое значение ϵ имеет титанат бария.

Таблица 38

Некоторые свойства титанатов

Титанат	Тип кристаллической решетки	Температура Кюри в °С	Значение ϵ при 20° С
Кальция	Перовскит	210	115
Стронция	»	—263	155
Бария	»	120	1000
Кадмия	»	—223	150
Свинца	»	500	46

Титанаты Ca, Sr, Cd, Ba, Pb имеют структуру типа минерала перовскита ($CaTiO_3$) и кристаллизуются в кубической системе (рис. 62). В этой кристаллической системе ион Ti^{4+} может быть заменен четырехвалентными ионами Zr^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+} и др., а двухвалентной Ca^{2+} на Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} и др. Почти все указанные титанаты обладают особенностью образовывать между собой твердые растворы замещения с неограниченной растворимостью. Это свойство используют для корректировки свойств керамических материалов, изготавливаемых на основе этих титанатов. Различные сочетания двойных и тройных твердых растворов титанатов могут сдвинуть точку Кюри как в сторону высоких, так и в сторону низких температур и обеспечить полную стабильность пьезоэлектрических свойств в широком диапазоне температур.

Керамика из титаната бария. Титанат бария широко применяют для производства пьезоэлектрической керамики.

Титанат бария кристаллизуется в решетке типа перовскита. Температура Кюри титаната бария 120°С. В его решетке ионы Ba^{2+} и O^{2-} образуют плотную октаэдрическую упаковку, ион

титана находится в центре октаэдра, образованного шестью ионами кислорода. Выше температуры Кюри титанат бария имеет идеальную кубическую решетку (типа перовскита). При охлаждении ниже 120°C , т. е. в сегнетоэлектрической области, решетка становится тетрагональной с отношением осей $c/a = 1,01$. Параметры решетки при такой структуре равны $a = 3,986 \times 10^{-8} \text{ см}$; $b = 4,0259 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

По современным воззрениям, переход из кубической в тетрагональную решетку объясняется перемещением иона титана Ti^{4+} внутри кислородного октаэдра, в котором он находился, к одному из шести ионов кислорода на $0,1\text{ \AA}$ от центра октаэдра. Ион кислорода также перемещается навстречу иону титана. Электронные оболочки титана и кислорода проникают взаимно примерно на $0,047 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. В результате такого перемещения ионов асимметричное расположение ионов титана и кислорода в элементарной ячейке титаната бария приводит к образованию дипольного момента.

При дальнейшем понижении температуры до 5°C отмечается второе полиморфное превращение BaTiO_3 . Кристаллическая решетка переходит из тетрагональной в ромбическую и, наконец, при -90°C

ромбическая решетка переходит в ромбоэдрическую*. Все три структуры обратимые и сегнетоэлектрические (рис. 63). Таким образом, титанат бария имеет три точки Кюри и соответственно может находиться в четырех кристаллографических состояниях, три из которых сегнетоэлектрические.

Титанат бария применяют главным образом для изготовления пьезокерамических элементов и керамических конденсаторов. Он является искусственным материалом, его синтезируют из TiO_2 и BaCO_3 . Так как BaTiO_3 лишен свойств пластичности, при изготовлении изделий из него используют органические пластификаторы. Наибольшее применение при производстве изделий имеют способы прессования, протяжки и горячего литья под давлением. Обычная для этих методов технология содержит несколько специфических особенностей.

Технология изготовления изделий из BaTiO_3 двухстадийная. Первая стадия заключается в синтезе BaTiO_3 . Большое значение имеет соблюдение стехиометрического отношения $\frac{\text{BaO}}{\text{TiO}_2} = 1$.

* По некоторым данным точки фазового перехода соответствуют температуре $+10$ и -70°C .

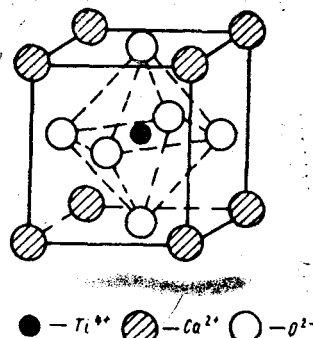


Рис. 62. Кристаллическая решетка типа перовскита

При его нарушении в любую сторону диэлектрическая проницаемость и пьезоэлектрические свойства титаната бария ухудшаются.

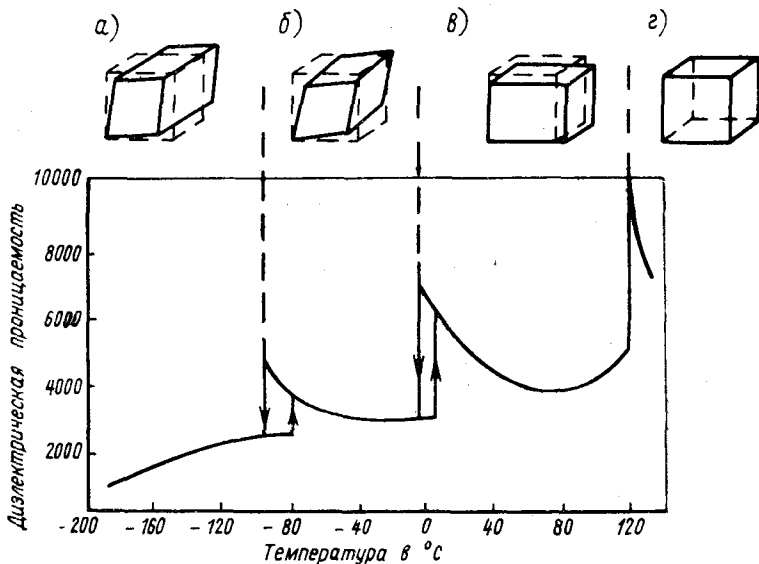


Рис. 63. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости BaTiO_3 и структуры кристаллической решетки ее различных форм
 а — ромбоэдрическая, стабильная ниже -90°C ; б — ромбическая, стабильная между 5 и -90°C ; в — тетрагональная стабильная между 120 и 5°C ; г — кубическая, стабильная выше 120°C

BaTiO_3 синтезируют путем обжига при температуре 1300 — 1325°C в слабоокислительной среде с выдержкой 1 — 2 ч. Перед синтезом тонкоизмельченные компоненты тщательно смешивают и прессуют в брикеты для удобства их обжига. Установлено, что наиболее благоприятно влияет на свойства будущего пьезоэлемента мелкозернистая структура синтезированного титаната бария, имеющего размер отдельных кристаллов 3 — 5 мк. Для этого не следует повышать температуру обжига BaTiO_3 и выдержку при обжиге. После дробления и тонкого помола порошок (суммарная поверхность 6000 — 8000 $\text{см}^2/\text{г}$) готов к дальнейшей обработке.

При прессовании массу рекомендуется пластифицировать 3% -ным водным раствором поливинилового спирта. Давление прессования 1000 $\text{кг}/\text{см}^2$. При горячем литье изготовляют шликер, который содержит 8 — 10% связки, состоящей из парафина (95%) и олеиновой кислоты (5%). Отлитые изделия проходят процесс удаления связки путем обжига в глиноземистой засыпке при 900 — 1000°C . Отформованные изделия из BaTiO_3 обжигают обычно в электрических печах с карбидкремневыми на-

гревателями при температуре примерно 1330—1350°C. Обычно в шихту добавляют в качестве минерализатора 1% Al_2O_3 .

Температура обжига титаната бария, синтезированного из химически чистых исходных материалов, составляет 1460°C, а из технических видов сырья — 1320—1360°C. Обжигать $BaTiO_3$ следует в слабоокислительной среде во избежание частичного восстановления TiO_2 , сопровождающегося потемнением образцов. Изделия устанавливают на шамотные подставки, предварительно посыпанные обожженным глиноземом.

После обжига на изделия наносят тонкослойное серебряное покрытие — электроды. Серебрение производят вжиганием специально подготовленной пасты при температуре 800—830°C в течение 10—20 мин при скорости нагрева 100—150°C/ч. Затем изделия подают на поляризацию.

Поляризацию производят в трансформаторном масле при нагреве до 110—115°C и напряженности поля 6—15 кВ/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 и в первую очередь пьезомодулей. Однако после примерно 10 суток их значение стабилизируется. Повторная поляризация не вызывает увеличения пьезосвойств.

Изделия из титаната бария имеют следующие значения (средние) некоторых свойств:

Объемный вес в г/см ³	5,3—5,8
Диэлектрическая проницаемость (при нормальной температуре)	1100—1800
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,03
Удельное объемное сопротивление в ом·см	10^{12} — 10^{13}
Пьезомодуль колебаний в см/ст. в:	
продольных d_{33}	$(4-6) 10^{-6}$
радиальных d_{31}	$(2-2,5) 10^{-6}$
Чувствительность $\frac{d_{31}}{\epsilon}$ в ст. в	$(1,18-1,39) 10^{-9}$
Коэффициент электромеханической связи K	0,18—0,37
Предел прочности в кг/см ² :	
при сжатии	4000—6000
» растяжении	250
» изгибе	600—800

Диэлектрическая проницаемость, пьезомодуль, удельное объемное сопротивление $BaTiO_3$ зависят от температуры. На пьезоэлектрические характеристики титаната бария сильно влияют напряженность и частота электрического поля.

Керамика из титаната свинца и других титанатов. Подобно титанату бария может быть синтезирован целый ряд титанатов, у которых ион Ba^{+2} замещен ионом двухвалентного металла

Sr, Pb, Cd, Mg и др. Все эти соединения находят то или иное промышленное применение. Однако эти титанаты не используют в виде чистых соединений, а 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 PbTiO_3 .

При нормальной температуре PbTiO_3 имеет кристаллическую решетку тетрагональной системы с отношением длин ребер элементарной ячейки $c : a = 1,0635$. Искажение осей у титаната свинца достигает 6%, т. е. он обладает наиболее ярко выраженным дипольным моментом из всех сегнетоактивных титанатов двухвалентных металлов. Выше 490°C PbTiO_3 имеет кубическую решетку типа перовскита.

Установлено, что механизм электрической поляризации PbTiO_3 отличается от механизма поляризации всех остальных титанатов. В титанате свинца дипольный момент образуется в результате передвижения катиона свинца, а не Ti^{4+} , как в BaTiO_3 .

Однако несмотря на то, казалось бы очень высокое значение сегнетоэлектрических свойств этот материал в чистом виде не применяют. PbTiO_3 не удается получить в пьезоактивном состоянии в силу его «сегнетожесткости», потому что при нормальных температурах градиент напряжения, необходимый для переориентации доменов, больше пробивного поля. При высоких температурах, близких к температуре Кюри, резко увеличивается проводимость PbTiO_3 .

PbTiO_3 обладает большой летучестью и легко диссоциирует при нагреве выше 1000°C , что усложняет технологию изготовления изделий. Однако благодаря тому, что PbTiO_3 активно образует твердые растворы с другими титанатами и подобными соединениями, в настоящее время его широко применяют в производстве пьезокерамики.

Из других титанатов находят применение титанат кальция. Самостоятельного значения он не имеет, так как не обладает пьезоэлектрическими свойствами. Однако твердые растворы CaTiO_3 — BaTiO_3 отличаются более широким интервалом рабочих температур. Так, при 3%-ном содержании CaTiO_3 точка второго фазового перехода титаната бария сдвигается до 28°C , а при 5%-ном содержании CaTiO_3 на 60°C , т. е. не наблюдается резкого изменения значений пьезоэлектрического модуля и диэлектрической проницаемости в области температур второго фазового перехода.

Пьезокерамические материалы системы титаната бария — титаната кальция находят применение для изготовления излучателей. Небольшая добавка кобальта (0,75% CoCO_3) приводит к существенному снижению диэлектрических потерь особенно в полях большой напряженности. Пьезокерамику (Ba, Ca) TiO_3

с добавкой кобальта применяют для изготовления пьезоэлементов, работающих в режиме излучения больших мощностей. Из тройных твердых растворов получил распространение состав $(\text{BaO}, \text{CaO}, \text{PbO}) \text{TiO}_3$. Этот материал обладает точкой Кюри выше 140°C , рабочей температурой примерно до 95°C и находит применение для изготовления электроакустических приемников.

Керамика на основе твердых растворов цирконатов — титанатов свинца

Пьезоэлектрические свойства были обнаружены у ряда цирконатов — титанатов свинца. Цирконат свинца PbZrO_3 кристаллизуется в кубической системе типа перовскита. При температуре 230°C имеется фазовый переход из псевдомоноклинной структуры в кубическую, при котором резко выражен максимум диэлектрической проницаемости.

Обнаружено, что наиболее высокими значениями пьезоэлектрических свойств обладают твердые растворы цирконата — титаната свинца $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$, обычно называемые материалами системы ЦТС. При взаимной их растворимости в этой системе можно получить материалы с широко изменяющимися свойствами, такими как T_k , ϵ , d_{33} , K_p и др. На рис. 64 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и коэффициента электромеханической связи K_p твердых растворов цирконата — титаната свинца. Максимальные значения ϵ и K_p соответствуют составу $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$, находящемуся вблизи границы морфотропного перехода между тетрагональной и ромбоэдрической фазами.

Введение малого количества модифицирующих добавок существенно улучшает и стабилизирует некоторые свойства пьезокерамики системы ЦТС. В качестве таких модифицирующих добавок применяют окислы трех- и пентавалентных элементов, таких как La_2O_3 , Ta_2O_5 , Nd_2O_3 , Nb_2O_5 , Cr_2O_3 в количестве 0,5—1%. Керамика в системе ЦТС имеет две сегнетоэлектрические фазы: тетрагональную и ромбоэдрическую. Между этими фазами существует морфотропная граница, положение которой зависит от концентрации компонентов. Вблизи фазовой границы наблюдается резкое изменение диэлектрических и пьезоэлектрических параметров.

Твердые растворы цирконата — титаната свинца с преобладанием двуокиси титана кристаллизуются в тетрагональной системе, а богатые двуокисью циркония — в ромбоэдрической. Граница морфотропного перехода из тетрагональной модификации в ромбоэдрическую имеет место при концентрации 55% (мол.) PbZrO_3 и 45% (мол.) PbTiO_3 , а граница существования тетрагональной формы PbTiO_3 — 47,5% (мол.), PbZrO_3 — 52,5% (мол.) (рис. 65).

На основе системы ЦТС разработано большое количество

пьезокерамических материалов, содержащих ту или иную добавку или их комбинацию. Большое практическое применение получил материал ЦТС-19 с добавкой пятиоксида ниобия:

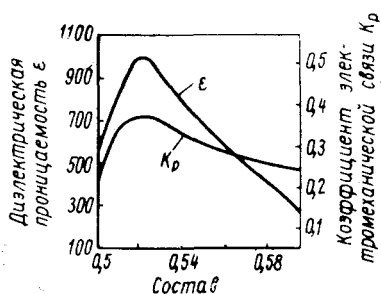
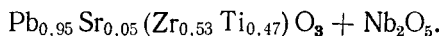


Рис. 64. Зависимость ϵ и K_p от состава твердых растворов $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5-0,6}\text{Ti}_{0,5-0,4})\text{O}_3$

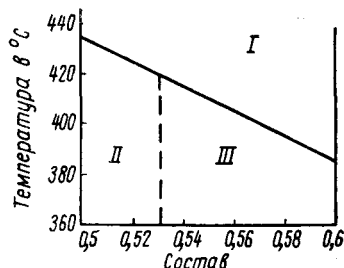


Рис. 65. Фазовая диаграмма твердых растворов $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ вблизи морфотропного превращения

I — кубическая; II — тетрагональная; III — ромбоэдрическая

Одной из особенностей производства керамики системы ЦТС является ее синтез и окончательный обжиг в условиях, сводящих к минимуму потери окиси свинца вследствие термической диссоциации. Если не будут приняты соответствующие меры, препятствующие удалению PbO , нарушается заданный состав твердого раствора и, как следствие этого, свойства пьезокерамики практически становятся нерегулируемыми.

Советские исследователи разработали оригинальный способ синтеза и обжига изделий системы ЦТС с полным сохранением заданной стехиометрии. Сущность способа заключается в том, что твердые растворы цирконата — титаната свинца (а также любых других свинецсодержащих пьезоэлектриков) синтезируют в плотнотакрывающихся, самозапирающихся в процессе обжига пакетах из никелевой ленты. Обжигают изделия в таких же пакетах в специальной засыпке, состоящей из окиси свинца и двуокиси циркония и препятствующей термической диссоциации твердых растворов. Для обжига изделий из различных по составу материалов ЦТС применяют засыпки с различным соотношением ZrO_2 и PbO , колеблющимся от 1 : 1 до 1 : 4.

$\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ синтезируют обычно в электрических печах при 910°C с выдержкой 1,5 ч в условиях нейтральной или слабоокислительной газовой среды. В восстановительной среде могут восстанавливаться все три элемента, входящих в систему ЦТС, а именно Pb , Ti и Zr до низших валентностей.

Изделия из керамики ЦТС окончательно обжигают при $1210-1220^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 3—4 ч. Обожженные изделия подвергают механической обработке для придания им

строغو регламентированных размеров, после чего их металлизировуют. Изделия системы ЦТС с нанесенным металлическим покрытием (электродом) поляризуют при температуре от 140 до 300°C (в зависимости от составов) и напряженности поля 5—8 кВ/мм. С повышением температуры поляризации значение диэлектрической постоянной и пьезоэлектрического модуля, как правило, возрастает.

Приводим средние значения свойств некоторых распространенных видов пьезокерамики ЦТС.

Диэлектрическая постоянная ϵ :

до поляризации	1150—1350
после поляризации (при 180°C)	1350—1680
$\text{tg } \delta$:	
до поляризации	0,0201
после поляризации (при 180°C)	0,0228
Пьезомодуль d_{31} в см/ст. в	(4,12—4,65) 10^{-6}
Коэффициент электромеханической связи	0,43—0,52
Предел прочности при изгибе в кг/см ²	1000—1200

Пьезокерамика на основе твердых растворов $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ имеет значительные преимущества по сравнению с титанатом бария и твердыми растворами на его основе. Температура Кюри этой керамики более высокая и, следовательно, ее можно использовать при более высокой температуре, чем BaTiO_3 . Пьезосвойства материалов в системе ЦТС, как правило, более высокие и стабильные в широком температурном интервале. Благодаря этим качествам пьезокерамика на основе твердых растворов цирконата — титаната находит очень большое применение в технике и области ее применения постоянно расширяются. Керамику ЦТС применяют для работы как в режиме излучения, так и в режиме приема в виде пьезоэлементов самой различной формы.

Керамика на основе ниобатов, танталатов и других соединений с пьезоэлектрическими свойствами

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. Сегнетоэлектрическая фаза кристаллизуется в орторомбической системе, а высокотемпературная, не обладающая сегнетоэлектрическими свойствами, имеет деформированную де-

фектную структуру типа перовскита. PbNb_2O_5 имеет только один низкотемпературный фазовый переход при -196°C . Метаниобат свинца в силу ряда присущих ему недостатков как самостоятельный материал не применяют, но в то же время он является основной пьезокерамических материалов в системе твердых растворов различных ниобатов.

Особенно благоприятными свойствами обладает керамика, представляющая собой твердый раствор ниобата бария и ниобата свинца, имеющий общую формулу $(\text{Pb}_x \text{Ba}_{1-x}) \text{Nb}_2\text{O}_6$. Промышленное применение нашли твердые растворы состава $\text{Pb}_{3,6} \text{Ba}_{0,4} \text{Nb}_2\text{O}_6$ и близкие к нему. Температура Кюри у составов, содержащих до 40% BaO , снижается и затем вновь возрастает у составов, содержащих до 80% BaO . Твердые растворы обладают и более низким значением диэлектрической проницаемости, чем чистый метаниобат свинца, у которого ϵ в точке Кюри (570°C) достигает 7000, а при нормальной температуре около 300.

Твердые растворы метаниобата свинца гораздо меньше подвержены термической диссоциации, чем твердые растворы титанатов — цирконатов бария и свинца, благодаря чему их можно обжигать без специальных предохранительных мер. Керамика на основе ниобатов чрезвычайно чувствительна к химической чистоте исходной пятиокиси ниобия, пьезоэлектрические параметры ее изменяются при малейших изменениях в составе Nb_2O_5 . В процессе обжига возможно восстановление Nb^{5+} до Nb^{4+} , что резко ухудшает сегнетоэлектрические свойства и снижает электрическую прочность керамики.

Для изготовления керамики среди других видов сегнетоэлектрических материалов применяют танталаты калия и натрия (KTaO_3 , NaTaO_3), твердые растворы танталатов — ниобатов, станнаты, их твердые растворы и ряд других соединений.

Производство сегнетокерамики вообще и пьезокерамики в частности является еще совсем молодой отраслью керамической технологии. Значение пьезокерамики в современной технике весьма велико. Многочисленные исследования в этой области проводятся в широком масштабе.

§ 4. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛЕЙ

Шпинелями называют обширный класс соединений, кристаллизующихся в кубической системе и имеющих формулу $\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{O}_4$, где Me^{2+} — ион элементов второй группы; Me^{3+} — трехвалентный ион; наиболее часто встречаются Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} .

Число шпинелей очень велико. Свойства и области применения шпинелей весьма разнообразны. Наиболее подробно изучена и применяется так называемая благородная магниевая шпинель. Магниевую шпинель используют как огнеупорный,

конструкционный и электроизоляционный материал. Часть шпинелей окрашена в интенсивные цвета (CoAl_2O_4 , ZnCr_2O_4 и др.) и находит применение в качестве пигментов в керамических красках.

Особую группу шпинелей, обладающих специфическими магнитными свойствами, составляют шпинели с общей формулой $\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$, называемые феррошпинели.

Технические свойства шпинелей в значительной степени зависят от структуры шпинели. Существует несколько видов структур шпинелей — нормальные, обращенные и смешанные.

Основой пространственной решетки шпинелей является плотная гранецентрированная упаковка кислородных ионов. Между кислородными ионами имеется два вида промежутков — тетраэдрические и октаэдрические. Элементарная ячейка шпинели состоит из 8 молекул, т. е. 8 ионов Me^{2+} , 16 ионов Me^{3+} и 32—O^{2-} ; всего 56 ионов (рис. 66).

Нормальной называют шпинель, в элементарной ячейке которой все 8 двухвалентных ионов находятся в тетраэдрическом положении, а все 16 трехвалентных — в октаэдрическом.

В обращенной, или инвертированной, шпинели все 8 двухвалентных ионов и 8 трехвалентных ионов находятся в тетраэдрическом положении, а остальные 8 трехвалентных — в октаэдрическом положении.

Смешанной называют шпинель, в которой имеются двухвалентные ионы не менее чем двух видов.

Строение шпинелей оказывает решающее влияние на их магнитные свойства.

Из всего разнообразия шпинелей, кроме феррошпинелей, практическое применение нашли некоторые шпинели, обладающие высокой температурой плавления. Основные свойства этих шпинелей приведены в табл. 39. Все эти шпинели кристаллизуются в кубической системе.

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

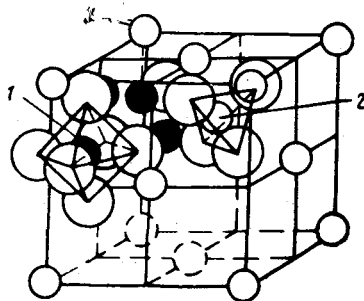


Рис. 66. Элементарная ячейка структуры шпинели

1 — катион в октаэдрическом положении в окружении 6 ионов кислорода; 2 — катион в тетраэдрическом положении в окружении 4 ионов кислорода

Основные свойства высокоогнеупорных шпинелей

Химическая формула	Удельный вес в $г/см^3$	Температура плавления в $^{\circ}C$	Цвет	Коэффициент термического расширения $\alpha \cdot 10^6$
$Mg Al_2 O_4$	3,58	2135	Белый	5,93
$Zn Al_2 O_4$	4,58	1930	»	8
$Co Al_2 O_4$	4,37	1960	Синий	—
$Ni Al_2 O_4$	4,45	2020	Серо-зеленый	—
$Mg Cr_2 O_4$	4,3	2330	Зеленый	9
$Fe Cr_2 O_4$	5,11	2250	Коричнево-черный	8,5
$Mg La_2 O_4$	—	2030	Белый	—

восстановления. Шпинели, не содержащие окислов переменной валентности, вполне устойчивы к действию различных газовых сред. Шпинели отличаются повышенной способностью к образованию твердых растворов замещения, причем многие из них обладают неограниченной взаимной растворимостью. Этим, в частности, пользуются для создания керамических пигментов, имеющих различные оттенки одного цвета.

Магнезиальная шпинель

Магнезиальная шпинель по своей структуре является примером нормальной шпинели. Постоянная решетки 8,06—8,08А, показатель преломления 1,718—1,719, твердость по минералогической шкале 8—9, плотность 3,58 $г/см^3$, удельная теплоемкость 0,194 $кал/г$ при $20^{\circ}C$ и несколько возрастает с увеличением температуры. Благодаря высокой температуре плавления ($2135^{\circ}C$) магнезиальную шпинель применяют как высокоогнеупорный материал и ее свойства сопоставимы со свойствами окисной керамики. Химически шпинель очень устойчива, не разлагается на окислы до температуры плавления, не вступает в реакцию с концентрированными минеральными кислотами. Щелочи действуют на шпинель крайне незначительно, в меньшей степени, чем на корунд. Многие соли, например свинцовые, и шлаки, не реагируют со шпинелью. Шпинель устойчива по отношению к углероду. Ряд металлов и их сплавов может плавиться в тиглях из шпинели, не реагируя с ней.

Изделия из шпинели спекшегося типа получают по двухстадийной технологии. Первой стадией является собственно синтез шпинели, который проводится при обжиге брикета (спека) из тонкодисперсных MgO и Al_2O_3 при температуре $1300—1400^{\circ}C$. Для прессования брикета применяют органические связки.

После дробления и помола брикетов синтезированной шпинели из полученного порошка изготавливают изделия по одному из методов непластичной технологии. Температура обжига

чистой шпинели составляет около 1750°C. Изготавливать изделия по одностадийной технологии не представляется возможным, так как при синтезе шпинели происходит расширение (линейное 7—8%, объемное 22—24%), вызванное уменьшением плотности шпинели (3,58 г/см³) по сравнению с плотностью глинозема (3,99 г/см³). Максимальное расширение происходит в области температур 1200—1300°C, совпадающих с завершением шпинелеобразования.

Плотная, спекшаяся шпинель обладает большой механической прочностью и высокими значениями электрофизических свойств.

Предел прочности в кг/см ² :	
при сжатии на холоду	20 000
» растяжении	до 1500
» изгибе	1200—1500
Модуль в кг/см ² :	
упругости	(2,2—2,5) 10 ⁶
сдвига	(0,78—0,79) 10 ⁶
Коэффициент Пуассона	0,29
Диэлектрическая проницаемость	7,5—8
tg δ	(4—6) 10 ⁻⁴
Удельное объемное сопротивление в ом·см при температуре в °C:	
100	10 ¹³⁻¹⁴
1000	1,4 ⁶⁻⁷

Массы, в которых имеется небольшой избыток MgO против стехиометрического состава шпинели, лучше спекаются и обладают большей прочностью.

Радиокерамическая промышленность выпускает изделия шпинельного типа, в которых связкой служат глинистые вещества. Такая керамика имеет значительно меньшую механическую прочность, так как при ее обжиге образуется заметное количество расплава. Однако электрофизические свойства остаются достаточно высокими, позволяющими успешно использовать этот материал в радиотехнике.

Керамика на основе феррошпинелей и других соединений с магнитными свойствами

Керамика, основу которой составляют железистые шпинели, или, как их называют, феррошпинели, в последнее время приобрела очень важное значение в технике.

Феррошпинелями называют такие шпинели, у которых трехвалентным ионом обязательно является ион Fe³⁺. Общая формула феррошпинели MeFe₂O₄ или MeO·Fe₂O₃. В качестве Me²⁺ могут быть Fe²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Cd²⁺.

Подавляющее большинство железистых шпинелей обладает отличительным свойством — они являются ферромагнитными веществами, т. е. обнаруживают магнитные свойства в отсутствии магнитного поля или после его воздействия на них.

Неметаллические ферромагнитные вещества получили общее название ферриты. Ферритами, кроме феррошпинелей, являются еще также соединения Fe_2O_3 с другими окислами, имеющими структуру, отличную от шпинелей. Феррошпинель называют простой, если в ее состав входит только один двухвалентный ион — $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Если феррошпинель представляет собой твердый раствор двух шпинелей, одна из которых не обязательно является ферромагнитной, то такая шпинель называется смешанной, например $(\text{Mn}_x \text{Zn}_{1-x})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Называют ферриты по двухвалентному иону, например $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — марганцевый феррит. Феррошпинели обладают активной способностью образовывать твердые растворы, обычно типа замещения.

Основные сведения о природе ферромагнетизма. Согласно представлениям квантовой теории магнетизм обусловлен движением электронов по орбитам 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. Элементарный магнитный момент электрона, называемый магнетонном Бора, равен:

$$\mu_B = \frac{eh}{2mc} = 9,27 \cdot 10^{-21} \text{ эрг/гаусс},$$

где μ — магнетон Бора; e — абсолютная величина заряда электрона; h — постоянная Планка; m — масса электрона; c — скорость света.

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, например Ni^{2+} , Mn^{2+} , и редкоземельными элементами. По этой же причине шпинели Zn , Cd , у которых число неспаренных электронов равно нулю, не обладают магнитными свойствами. Магнитные свойства феррошпинелей самым тесным образом связаны со структурой шпинели и распределением ионов металлов внутри кристаллической решетки шпинели. Ионы металлов, как уже указывалось, могут занимать одно из имеющихся в решетке шпинели положений — тетраэдрическое (*A*-положение) или октаэдрическое (*B*-положение), т. е. могут находиться в пустотах между четырьмя либо шестью ионами кислорода.

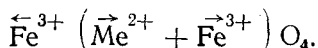
Многочисленными опытами и расчетами установлено, что ионы с большим радиусом и низкой валентностью (Ag^+ , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}), так же как и небольшие ионы с высокой валентностью, стремятся в тетраэдрическое положение. Небольшие ионы же с низкой валентностью и большие ионы с высокой валентностью (Ti^{4+} , Sn^{4+}) находятся в октаэдрическом положении.

Магнитные свойства керамики определяют спиновым момен-

том. При использовании феррошпинели суммарный спиновый момент M_S представляет собой разность между спиновым магнитным моментом ионов $A-M_{AS}$ и спиновым магнитным моментом ионов $B-M_{BS}$, т. е.

$$M_S = M_{AS} - M_{BS}.$$

У ферритов со структурой обращенной шпинели направление спина указывается стрелкой и их формула записывается следующим образом:



Разделение ионов Fe^{3+} на две части означает, что они находятся в различном координационном положении. При этом моменты ионов Fe^{3+} компенсируются и суммарный спиновый момент будет определяться по спиновому моменту ионов Me^{2+} .

Неель, обосновавший современную теорию магнитных явлений у ферритов, показал, что рассчитанные значения намагниченности насыщения практически совпадают с экспериментальными данными.

Путем введения различных ионов и образования твердых растворов имеется возможность регулировать величину намагниченности насыщения ферритов. Например, при введении немагнитной феррошпинели цинка ионы цинка занимают свойственное им тетраэдрическое положение, переводя эквивалентное количество ионов Fe^{3+} в октаэдрическое положение. При этом имеется возможность регулировать величину намагниченности насыщения ферритов, придавая им необходимое значение (рис. 67).

Магнитную керамику, как и всякий магнитный материал, оценивают по ряду свойств. Важнейшими свойствами являются магнитная восприимчивость и магнитная проницаемость. Магнитная восприимчивость χ определяется как отношение намагниченности J_m к напряженности внешнего магнитного поля H .

$$\chi = \frac{J_m}{H}.$$

Эта величина является мерой намагниченности вещества.

Магнитная проницаемость связана с магнитной восприимчивостью следующей зависимостью:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi m.$$

Магнитная проницаемость показывает, во сколько раз усиливается магнитное поле в данной среде. Иногда значение μ бывает очень велико.

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

Ферриты обнаруживают явление магнитного гистерезиса, ко-

торое заключается в том, что изменение магнитной индукции B запаздывает по отношению к изменению напряженности внешнего магнитного поля H (рис. 68). Если изменять H от нуля, то магнитная индукция будет возрастать до некоторого предела по нелинейному закону (отрезок ON), после чего кривая сменится прямой, идущей под некоторым углом к горизонтальной оси. Этот участок называют участком насыщения и он соответствует выравниванию магнитных моментов в направлении поля.

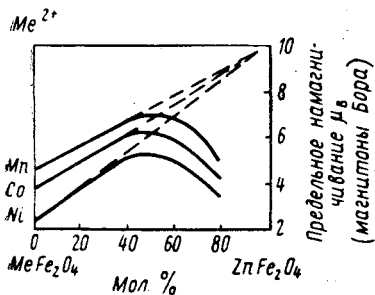


Рис. 67. Изменение предельной намагничиваемости некоторых ферритов при введении в твердый раствор добавок феррита цинка

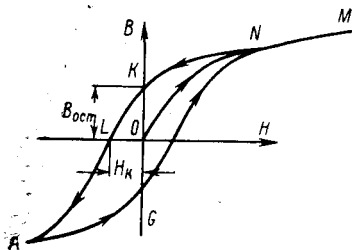


Рис. 68. Схематическое изображение петли магнитного гистерезиса
 $B_{ост}$ — остаточное намагничивание;
 H_K — коэрцитивная сила

При уменьшении напряженности поля до нуля магнитная индукция B не будет изменяться по кривой ON , а будет несколько запаздывать в уменьшении и, когда напряженность поля будет равна нулю, феррит будет иметь некоторую остаточную индукцию $B_{ост}$. Чтобы полностью размагнитить феррит, надо приложить магнитное поле противоположного направления. Напряженность магнитного поля H_K , полностью размагничивающая феррит, называется коэрцитивной силой. Форма петли магнитного гистерезиса определяет многие свойства феррита.

Ферриты, имеющие большую остаточную намагниченность (индукцию) и большую коэрцитивную силу, называются магнитожесткими, а ферриты, обладающие малой коэрцитивной силой и большой величиной остаточной намагниченности, — магнитомягкими. Термин «магнитомягкие» или «магнитожесткие» указывает на то, с какой степенью трудности намагничивается (или размагничивается) феррит. Поскольку магнитожесткие ферриты имеют большую коэрцитивную силу, их применяют для изготовления постоянных магнитов. Коэрцитивная сила для магнитомягких ферритов составляет 0,1—30 э, а для магнитожестких 1700—3200 э.

Исходные материалы. В производстве ферритов исходными материалами являются окислы соответствующих металлов либо их соли в виде карбонатов, нитратов, оксалатов.

Большое значение придают химической чистоте исходных материалов. Практические данные и специальные исследования показывают, что общее содержание примесей более 0,1% влечет за собой изменение магнитных свойств ферритов. Отдельные примеси в количестве до 0,2% могут изменить значение начальной магнитной проницаемости в 3—5 раз.

В производстве ферритов применяют окись железа (ч. д. а. по ГОСТ 4173—48). Окись железа существует в двух модификационных формах α и γ . α - Fe_2O_3 (гематит), неферромагнитна и кристаллизуется в ромбической системе. γ - Fe_2O_3 кристаллизуется в кубической структуре типа шпинели и обладает магнитными свойствами. Температура перехода α - в γ - форму составляет 570—580°C.

Технология изготовления. Одной из основных операций, определяющих свойства феррита, является смешивание исходных веществ для последующего синтеза феррита. В данном виде керамического производства технология наиболее приближена к технологии солевого химического производства как в отношении требований к чистоте исходных материалов, так и в отношении стехиометрии и полноты протекающих реакций. Для полного завершения реакций шпинелеобразования требуется исключительно высокая дисперсность исходных компонентов.

Технология производства изделий из ферромагнитных шпинелей, как правило, двухстадийная. Первая стадия состоит из синтеза шпинели, вторая — из изготовления и обжига изделий, изготовленных из синтезированной шпинели. Формально эта технология аналогична двухстадийной технологии изготовления пьезоэлектрических элементов.

Практикуются два способа смешивания исходных компонентов: сухой и мокрый. По сухому способу исходными материалами являются химически чистые окислы соответствующих металлов. Дозированные в расчетном количестве окислы измельчают до среднего размера зерен 1—3 мк в условиях, исключающих загрязнение. Обычно для этого используют шаровые или вибрационные мельницы. Такую смесь окислов после подсушки и растирания прессуют в небольшой по размеру брикет, который обжигают при температуре и длительности, близким к завершению процесса образования соответствующей шпинели. Обычно эта температура составляет 500—1000°C в зависимости от состава шпинелей.

Другим вариантом сухого способа смешивания является пиролитическое разложение смеси солей (углекислых, азотнокислых, щавелевокислых и др.) соответствующих металлов. Синтез феррита в данном случае протекает в твердой фазе при молекулярной дисперсности исходных окислов.

Мокрый способ смешивания состоит в совместном осаждении гидроксидов соответствующих металлов из солевого раствора при помощи щелочи. После промывки профильтрованный

осадок смеси гидратов высушивают, измельчают, брикетируют и подвергают первичному обжигу, при котором протекает реакция шпинелеобразования. Синтезированная по одному из описанных способов шпинель является исходным полупродуктом для изготовления изделий той или иной формы.

Брикеты синтезированной шпинели дробят до зерен размером 1—1,5 мм, а затем измельчают в шаровых мельницах до зерен размером, соответствующим остатку на сите 0,06 12—14% для прессовых и 4—5% для литьевых масс.

При оформлении изделий наибольшее распространение получили методы прессования и литья пластифицированных масс под давлением.

При прессовании изделий в качестве пластификатора используют 10%-ный водный раствор поливинилового спирта в количестве 7% от веса порошка. Для обеспечения максимальной плотности отпрессованных изделий порошок гранулируют. Удельное давление прессования тощих феррошпинелевых масс обычно составляет 1000—1500 кг/см².

Для литья под давлением приготавливают литейный шликер, содержащий 10—11% парафина и 0,5% олеиновой кислоты. Шликер вакуумируют в течение 1 ч при 700—720 мм вод. ст. и температуре 70—90°C. Отливают изделия обычными методами, затем их подвергают утельному обжигу при максимальной температуре 800°C с выдержкой в 1—2 ч.

Отпрессованные, а затем подсушенные или прошедшие выжиг связки изделия обжигают. Детали устанавливают на шлифованные шамотные плиты, предварительно посыпанные глиноземом, который обожжен при 1350°C, слоем 1—2 мм, а иногда на бомбы из феррита соответствующего изделию состава. Температура обжига 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 обжигают обычно в электрических печах с силитовыми нагревателями. Исключительно важной для получения феррита с заданным составом и магнитными свойствами является газовая среда, в которой изделия обжигают. Обычно, за редким исключением, при обжиге ферритов следует соблюдать слабоокислительную или нейтральную среду. Так как в составе большинства ферритов содержатся ионы металлов переменной валентности: Fe³⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ и некоторые другие, то недостаток или избыток кислорода в газовой среде незамедлительно вызовет окислительно-восстановительные реакции, следствием которых будет являться изменение магнитных свойств феррита.

Для достижения максимальных, а в ряде случаев оптимальных свойств феррита необходимо сохранить заданный стехиометрический состав его. Изменение парциального давления кислорода может вызвать потерю кислорода, образование точечных дефектов в структуре феррита, а в конечном счете не-

желательное изменение его свойств. При недостатке в окружающей среде кислорода возможно восстановление трехвалентных ионов в двухвалентные, образование в структуре кристалла дырочных кислородных вакансий, насыщение межузлий свободными электронами. Все эти дефекты решетки феррита повлекут за собой изменение магнитных параметров феррита. При избытке кислорода некоторые ионы будут повышать свою валентность, как, например, Mn^{3+} будет переходить в Mn^{4+} , нарушая тем самым заданную стехиометрию феррита и меняя его свойства.

Идеальными условиями обжига будут являться такие, при которых парциальное давление кислорода равно упругости диссоциации окислов, входящих в феррит, т. е. равновесная среда обжига. Условия обжига должны быть согласованы с составом и свойствами феррита. В качестве примера можно привести ферриты, содержащие марганец, для обжига которых требуется воздушная среда, а для охлаждения — вакуум (специальный режим). Никелевые и никельцинковые ферриты обжигают, как правило, в воздушной среде и только в отдельных случаях в кислороде и т. д.

Следует отметить, что температуры, соответствующие полной ферритизации, т. е. полному завершению процесса образования ферритов, обычно ниже, чем температура полного спекания. Иными словами, при окончании процесса ферритизации материал обладает значительной пористостью, существенно снижающей магнитную проницаемость феррита. Чтобы материал достиг достаточной плотности, требуется некоторое повышение температуры, при этом завершаются усадочные явления и протекают рекристаллизационные процессы.

Свойства изделий из феррошпинелей. Многочисленные работы свидетельствуют, что наиболее благоприятными свойствами обладают ферриты с плотносспекшейся мелкозернистой (3—5 мк) структурой при отсутствии внутрискристаллической пористости. Некоторые свойства ферритов приведены в табл. 40.

Таблица 40

Основные свойства некоторых простых ферритов

Ферриты	Точка Кюри в °С	Начальная магнитная проницаемость	Козрцетивная сила
$Fe Fe_2 O_4$	585	70	3
$Mn Fe_2 O_4$	300	250	0,4—1
$Ni Fe_2 O_4$	590	30	4—10
$Co Fe_2 O_4$	520	1,1	400
$Cu Fe_2 O_4$	455	90	1,5
$Mg Fe_2 O_4$	440	60	1,1

Средние значения других свойств следующие:

Плотность в $г/см^3$	3—5
Коэффициент теплопроводности в $кал/см \times$ $\times сек \cdot град$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Коэффициент линейного расширения	$(5-10) 10^{-6}$
Теплоемкость в $кал/г \cdot град$	0,2

Кроме феррошпинелей, магнитными свойствами обладают соединения состава $3Me_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, кристаллизующиеся в решетке типа граната и имеющие общее название феррогранаты. В этих соединениях Me^{3+} представлен трехвалентными редкоземельными элементами Y, Pt, Sm, Eu и др.

Особенно ценными магнитными свойствами обладает иттриевый феррит-гранат $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$. Феррит-гранаты обладают довольно высокой точкой Кюри (около $550^\circ C$), высоким удельным объемным сопротивлением. Их широко применяют в волноводной технике.

Ферромагнитными свойствами обладают также соединения типа $MeO(Fe_2O_3)_3$, носящие название гексаферриты, где Me могут быть Ba, Pb, Sr. Эта группа ферромагнетиков отличается наличием широкой петли гистерезиса, большим значением коэрцитивной силы и находит применение для изготовления постоянных магнитов.

Применение ферритов в радиоэлектронике, кибернетике, акустике и других областях техники весьма разнообразно. Их широко используют в счетнорешающей технике, телевидении, атомной и радиотехнике, радиолокации и радиорелейных системах связи. В зависимости от свойств ферритов они имеют различное назначение.

§ 5. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ БЕСКИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Тугоплавкие бескислородные соединения представляют обширный класс материалов, обладающих рядом специфических и ценных для техники свойств. В первую очередь к таким свойствам надо отнести высокую температуру плавления и твердость, специфические электрические, магнитные и химические свойства.

Подавляющее большинство тугоплавких бескислородных соединений из-за высокой, а в некоторых случаях исключительно высокой твердости и прочности применяют главным образом для изготовления твердых сплавов.

Многие из бескислородных тугоплавких соединений благодаря высокой температуре плавления используют как огнеупорный материал или компонент в металлокерамических композициях, так называемых керметах. В последнее время эти соединения находят применение в качестве конструкционных материалов для изготовления деталей, работающих при высоких температурах, например в газовых турбинах, в реактивной и ракетной технике и других областях.

По химическому составу тугоплавкие бескислородные соединения, используемые в производстве некоторых видов керамики, подразделяют на: 1) карбиды MeC ; 2) нитриды MeN ; 3) бориды MeB_n ; 4) силициды $MeSi_n$.

По кристаллической структуре перечисленные соединения разделяют на два основных класса. К первому классу, включающему большинство карбидов и нитридов, относятся вещества, образующие металлоподобную структуру, или «фазы внедрения». В этих веществах атомы металла образуют одну из типичных металлических решеток: кубическую (гранцентрированную или объемно-центрированную) или гексагональную, а атомы неметалла находятся в пустотах между металлическими атомами. Вещества со структурой этого класса обладают металлоподобными свойствами.

Второй класс структур, к которому относятся все бориды переходных металлов, некоторые карбиды (SiC) и нитриды, представляет собой сложные и очень разнообразные структуры, главным образом слоистые и цепочечные.

По эмпирическому правилу Хэгга¹, тип структуры того или иного соединения зависит от отношения радиусов атомов металла r_{Me} и неметалла r_x . Если это соотношение $\frac{r_{Me}}{r_x} > 1,7$, (или $\frac{r_x}{r_{Me}} < 0,59$), то образуется структура первого из упомянутых классов, т. е. «фаза внедрения», если меньше 1,7, то соединение имеет сложную кристаллическую решетку.

Для изготовления некоторых специальных видов керамики ряд веществ этого типа представляет большой интерес, так как они обладают высоким электросопротивлением (BN) или полупроводниковыми свойствами (SiC).

Тип структуры тугоплавкого вещества во многом определя-

Таблица 41

Температура плавления в °С некоторых бескислородных соединений

Металл	Тип соединений			
	C (MeC) карбиды	N (MeN) нитриды	B (MeB) бориды	Si (MeSi) силициды
Кремний	2700 (разложение)	—	—	—
Титан	3140	2950	2980	1540
Цирконий	3530	2980	3040	1700
Тантал	3880	3090	3100	2200
Ванадий	2830	2050	2100	—
Вольфрам	2600 (разложение)	—	2300	2165

¹ Правило Хэгга дает удовлетворительное совпадение с практическими данными.

ет не только его свойства, но и технологическое поведение, характер спекания и взаимодействия с другими веществами. Особенно это важно при изготовлении керметов, для которых характерно сочетание и взаимодействие металлической и неметаллической фаз.

Температура плавления основных тугоплавких бескислородных соединений, применяемых в керамике, приведена в табл. 41.

Наибольшими температурами плавления, как видно из табл. 41, обладают карбиды и нитриды. Внутри каждой группы соединений, например карбидов, температура плавления возрастает с увеличением атомного номера элемента определенной группы периодической системы элементов.

Карбиды

Карбиды — это соединение углерода с металлами (MeC). Они отличаются высокой температурой плавления или разложения. Наибольшее применение в технике получили карбид титана TiC и карбид кремния SiC . Карбид титана используют главным образом для изготовления жаропрочных материалов, деталей в реактивной технике, а также некоторых изделий для атомных реакторов и в других случаях. Карбид кремния SiC наиболее широко применяют в ряде областей техники благодаря большой твердости (абразивы), огнеупорности и специфическим электрофизическим свойствам. Данные о свойствах SiC приведены ниже.

Плотность в $г/см^3$	3,21
Твердость по минералогической шкале	9,2—9,5
Микротвердость в $кг/см^2$	3000—4500
Предел прочности в $кг/см^2$:	
при сжатии перпендикулярно оптической оси	22500
при изгибе	1550
Теплопроводность изделий из рекристаллизованного карбида кремния при 200—1400°C в $кал/см \cdot сек \cdot град$	0,04
Коэффициент термического расширения в интервале температур 20—1000°C $град^{-1}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$

Величина и характер изменения электросопротивления в области температур до 1500°C, а также высокая стойкость к окислению при длительном воздействии высоких температур обусловили использование карбида кремния в качестве материала для электроннагревательных сопротивлений.

Карбидкремниевые нагревательные элементы обычно представляют собой стержень или трубку, имеющую среднюю рабочую часть с относительно высоким электрическим сопротивлением (горячая зона) и выводные (холодные) концы с более низким электросопротивлением, которые нагреваются в процес-

се 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 нагревательные элементы двух типов: 1) составные нагреватели, имеющие рабочий стержень и два отдельных контактных вывода из пропитанных металлом карборундовых стержней — глобальные нагреватели; 2) стержни с утолщенными выводными концами (манжетами), которые обычно называют силитовыми в соответствии с их фирменным названием. Кроме них в СССР и за рубежом в последнее время появились новые разновидности нагревателей из карбида кремния: цельные, одинакового диаметра по всей длине с концами, пропитанными металлом; пустотельные с одинаковым наружным диаметром по всей длине и выводами, заполненными электропроводной металлокерамикой; трубчатые, у которых средняя часть выполнена в виде ленточной спирали.

Технология производства нагревателей из карбида кремния заключается в получении из зернистого карбида кремния и других компонентов монолитного и плотного, состоящего почти целиком из карбида кремния изделия с заданными размерами, удельным сопротивлением и соотношением сопротивления горячей зоны и выводов.

Для получения такого плотного и прочного нагревателя применяют либо спекание зернистого карбида кремния с соответствующей связкой, либо синтезирование SiC , при котором заготовку, состоящую из углеродистого материала (графит, уголь, кокс) и углеродсодержащего связующего, обжигают в парах кремния.

В ходе службы происходит старение электронагревателей, т. е. увеличение их сопротивления, что следует учитывать при эксплуатации печей. В основе этого явления лежит окисление карбида кремния и накопление кремнезема как в теле, так и на поверхности нагревателя.

Кроме изготовления нагревательных элементов и нелинейных сопротивлений карбид кремния используют как конструкционный материал для ракетной техники. Однако этому предшествовала длительная исследовательская работа, направленная на получение плотного беспористого карборунда. Такой материал в СССР и за рубежом был получен. Его относительная плотность составляет 0,95—0,98, предел прочности при сжатии 10 000—14 000 кг/см^2 .

Нитриды

Из всех существующих нитридов нитрид бора является одним из перспективных материалов для специальных областей техники. Это единственное химическое соединение между состав-

ляющими его элементами. BN — белый мягкий, талькообразный порошок чешуйчатого строения плотностью $2,34 \text{ г/см}^3$ и твердостью по Моосу 1—2. Кристаллическая структура BN в отличие от нитридов металлов гексагональная, сходная со структурой графита. Она состоит из графитоподобных сеток, расположенных точно друг под другом с чередованием атомов бора и азота по оси. Благодаря сходству структуры и близости свойств нитрид бора часто называют белым графитом. Температура плавления BN 2350°C .

В химическом отношении BN очень устойчив в нейтральной и восстановительной атмосфере. Он обладает высокой теплопроводностью, благодаря чему изделия из BN весьма термостойки. В отличие от всех других нитридов он является хорошим диэлектриком и сохраняет свои изолирующие свойства вплоть до очень высоких температур и может быть использован как изолятор в бескислородных средах до температур $\sim 1800^\circ\text{C}$.

Изготовление изделий из BN связано с большими трудностями вследствие его плохой спекаемости. Задача получения плотного BN является исключительно трудной и не решена пока полностью. Для производства изделий наиболее приемлем способ горячего прессования в графитовых формах при температуре $1600\text{—}1800^\circ\text{C}$ и давлении до 500 кг/см^2 . При таких условиях удается достигнуть $90\text{—}95\%$ теоретической плотности.

При сверхвысоких давлениях, примерно равных нескольким десяткам тысяч килограммов на квадратный сантиметр и температуре $1400\text{—}1500^\circ\text{C}$, гексагональный нитрид бора может быть переведен в алмазоподобную кубическую модификацию. Такой нитрид бора получил название «боразон». Боразон имеет твердость, равную алмазу, но обладает в 2 раза большей теплоемкостью, чем алмаз, значительным сопротивлением, а также является хорошим электроизолятором. Большое преимущество боразона — его устойчивость к окислению вплоть до $1900\text{—}2000^\circ\text{C}$, в то время как алмаз при температуре около 800°C начинает окисляться и теряет свои прочностные свойства и твердость.

Нитрид кремния Si_3N_4 образуется при воздействии аморфного кремния с азотом при температуре выше 1000°C . Плотность Si_3N_4 $3,44 \text{ г/см}^3$. Нитрид кремния кристаллизуется в орторомбической системе. При температуре 1900°C Si_3N_4 разлагается. Как и нитрид бора, химически он инертен ко многим расплавленным металлам и солям. Расплавленные едкие щелочи разлагают его с выделением аммиака.

Нитрид кремния применяют в качестве связки в производстве изделий из карбида кремния. Такую связку получают путем обжига в среде азота изделий из SiC и введенного в нее металлического кремния. Коэффициент теплового расширения Si_3N_4 невелик и составляет $2,46 \cdot 10^{-6}$ (при $20\text{—}1000^\circ\text{C}$). Теплопроводность поликристаллического Si_3N_4 $0,0037 \text{ ккал/см} \cdot \text{сек} \cdot ^\circ\text{C}$ (при $200\text{—}1300^\circ\text{C}$). Термостойкость изделий хорошая. Предел прочно-

сти при сжатии Si_3N_4 при комнатной температуре 5000—6000 кг/см^2 , при изгибе 1100—1400 кг/см^2 . Прочностные характеристики до 1000°C меняются незначительно.

Бориды

Бориды — это соединения бора с металлами главным образом переходных групп. Большинство боридов имеет весьма высокую температуру плавления или разложения, значительную твердость, хорошую термическую стойкость. Бориды также отличаются малой летучестью, что позволяет использовать их при температурах, превышающих 2500°C. Однако бориды чувствительны к окислительным средам и их огнеупорные свойства могут быть полностью реализованы только в восстановительной среде. Заметная окисляемость проявляется при 1300—1500°C.

Бориды отличаются очень хорошей химической устойчивостью против действия большинства кислот, включая плавиковую. Однако в расплавах щелочей, сульфатов и карбонатов они разлагаются. Бориды более устойчивы в термодинамическом отношении по сравнению с карбидами и нитридами. Так, при действии бора и нитрида бора карбиды переходят в бориды, а в любых комбинациях системы $\text{Me}-\text{C}-\text{B}$ при горячем прессовании образуются только бориды.

По строению бориды имеют различные, иногда сложные, структуры, но «фазы внедрения» не образуются. По внешнему виду бориды похожи на металлы и обладают рядом чисто металлических свойств. В частности, бориды имеют очень высокую электропроводность и положительный коэффициент сопротивления, благодаря чему они являются подходящим материалом для изготовления нагревателей. Некоторые бориды, как, например, TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 и другие, проводят электрический ток лучше, чем металлы, образующие эти бориды.

Изделия из боридов изготавливают методом прессования порошков, в том числе и гидростатическим с последующим спеканием, а также методом горячего прессования. Совокупность благоприятных свойств делает бориды весьма перспективными для изготовления керметов.

Практическое применение нашли диборид циркония ZrB_2 , диборид хрома CrB_2 , диборид титана TiB_2 .

Силициды

Силициды — это двойное соединение кремния с металлами, чаще всего IV—VI групп периодической системы элементов. Известно большое количество силицидов, но как огнеупорные или конструкционные материалы их пока что применяют ограниченно, несмотря на определенную перспективность.

Из большого числа силицидов практическое значение имеют лишь некоторые, например $ZrSi_2$, $TaSi_2$, WSi_2 и особенно $MoSi_2$ — дисилицид молибдена, который получил уже широкое применение.

Дисилицид молибдена имеет слоистую структуру, состоящую из двух слоев атомов кремния и одного слоя атомов молибдена. Температура плавления $MoSi_2$ $2030^\circ C$.

Предел прочности при сжатии горячепрессованного $MoSi_2$ $4000—7000 \text{ кг/см}^2$. Прочность на изгиб очень велика и составляет при $980^\circ C$ 4780 , при $1100^\circ C$ 5970 и при $1200^\circ C$ 3790 кг/см^2 . Теплопроводность $MoSi_2$ $0,075 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} : ^\circ C$, коэффициент расширения $9,2 : 10^{-6}$ (при $200—1500^\circ C$).

Дисилицид молибдена обладает низким электросопротивлением и слаболожительным температурным коэффициентом электросопротивления, что позволяет использовать его как стабильный высокотемпературный нагреватель. Такие нагреватели могут работать при температуре $1700^\circ C$ в течение нескольких тысяч часов. Выше $1700^\circ C$ дисилицид молибдена нагревать нельзя, так как защитная стеклообразная пленка на его поверхности начинает плавиться, собирается в капли, а $MoSi_2$ интенсивно окисляется. Наша промышленность освоила производство нагревателей из $MoSi_2$, и печи с такими нагревателями выпускают серийно.

Изделия из дисилицида молибдена оказались пригодными для изготовления лопаток газовых турбин, сопел ракет. Его используют также для сварки графита при температуре $2150^\circ C$, для нанесения защитных слоев на тугоплавкие металлы, чтобы предохранить их от окисления.

§ 6. КЕРМЕТЫ

Керметами называют материалы, которые получают спеканием смеси керамического и металлического порошков, оформленных каким-либо способом в изделие.

В качестве керамических материалов для изготовления керметов применяют некоторые огнеупорные и высокоогнеупорные окислы, карбиды, нитриды, бориды и силициды. Иногда к керметам относят композиции, состоящие из металлоподобных соединений без участия металла.

Стремление получить материал, в котором сочетались бы основные свойства металлов — большая механическая прочность, ударная вязкость, теплопроводность и термическая стойкость, и свойства керамики — большая огнеупорность и сопротивление окислению (окалиностойкость) привело к разработке целого ряда керметов. Однако кермет не всегда повторяет свойства составляющих его металлов и керамики. Зачастую в результате взаимодействия между введенными в кермет компонентами образуется новый материал, обладающий специфическими свойствами.

Созданию новых керметов и изучению их свойств способствовала необходимость решения задач, возникших при конструировании реактивных двигателей для самолетов и ракет. Одновременно выяснилась возможность применять некоторые керметы в атомной энергетике для использования в качестве тепловыделяющих элементов и материала регулирующих или аварийных стержней и ряда других деталей.

Количество различных видов керметов в настоящее время весьма велико, так как проделана огромная научно-исследовательская работа в поисках новых материалов.

Основными видами керметов по признаку применения неметаллической фазы являются: 1) окисные; 2) карбидные; 3) силицидные; 4) боридные; 5) нитридные.

Если рассматривать все многообразие керметов по результатам взаимодействия керамической фазы с металлом, то можно выделить две основные группы керметов.

Первая группа — это керметы на основе металлоподобных тугоплавких соединений на металлической связке. К этой группе керметов относятся керметы на основе большинства карбидов, боридов, нитридов, силицидов. Для керметов этого типа характерна плотная и прочная связь между металлом и металлоподобной фазой благодаря ее хорошему смачиванию металлом. Спекание таких керметов основано на обжиге при температуре, несколько превышающей температуру плавления металла связки. Образующаяся при этом жидкая подвижная металлическая фаза полностью смачивает поверхность металлоподобного соединения, проникая в мельчайшие трещины и неровности поверхности его зерен и обеспечивая тем самым высокие прочностные свойства кермета.

К этой группе керметов, имеющих явно выраженные металлические свойства и большую твердость, относятся керметы на основе карбида титана, по своим свойствам не уступающие лучшим видам твердых сплавов металлов.

Вторая группа объединяет керметы на основе окислов. Окислы плохо смачиваются расплавленными металлами, и в результате достигнуть прочной связи между металлом и окислом, как правило, не удастся. Объясняется это тем, что на поверхности окислов имеются отрицательно заряженные ионы кислорода, которые отталкивают электроны металла и тем самым препятствуют хорошему сцеплению между ними. Поэтому при спекании керметов состава окисел — металл при температуре, превосходящей температуру плавления металла-связки, происходит вытекание металла. Во избежание такого явления керметы окисного типа обжигают при температурах ниже плавления металла, когда последний находится в вязко-текучем, но еще твердом состоянии.

Кермет на основе окисла будет прочным и плотным тогда, когда металл и окисел образуют промежуточный слой, связы-

вающий обе фазы. Таким идеальным случаем является образование твердого раствора основного введенного окисла с окислом металла-связки, например кермет состава корунд — хром.

Свойства керметов в известной степени определяет ряд физико-химических процессов, протекающих при спекании:

- 1) смачивание керамической фазы металлом;
- 2) химическое взаимодействие фаз;
- 3) взаимная растворимость фаз.

Кроме этого, важно, чтобы было подобие структур и типов внутрикристаллических связей обеих фаз.

Из большого количества металлов для изготовления керметов используют лишь небольшое число. Для определения пригодности применения того или иного металла в керметах важны следующие его свойства:

- 1) температура плавления;
- 2) окисляемость;
- 3) тип структуры;
- 4) температура заметного испарения;
- 5) коэффициент расширения.

Температура плавления металла определяет возможный температурный предел применения кермета. С этой точки зрения такие металлы, как Si, Ti, Co, Ni, не позволяют создать высокотемпературный кермет, так как температура их плавления сравнительно невелика (1440—1725°C).

Сильная окисляемость ограничивает возможность использования в окислительных средах жаропрочных керметов на связке из наиболее тугоплавких металлов W, Mo, Ta, Nb. Такие металлы могут работать только в вакууме или среде, исключающей окисление.

Большое применение в качестве связки в керметах нашел хром, так как, несмотря на его наибольшую испаряемость, он имеет сравнительно высокую температуру плавления (1860°C) и удовлетворительно сопротивляется окислению даже при высоких температурах.

Совпадение типа структур металла и керамической фазы способствует образованию и спеканию кермета. Большинство металлов имеет кубическую структуру, совпадающую со структурой многих карбидов, нитридов и боридов, а также некоторых окислов. Температура начала интенсивного испарения металла определяет температуру возможного применения. Совпадение или близость к.т.р. металлической и неметаллической фазы улучшает термостойкость кермета.

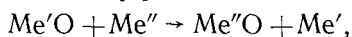
Металла, который бы обладал одновременно высокой температурой плавления и малой окисляемостью, не существует, поэтому создание керметов на металлической связке ограничено как в отношении температуры, так и среды их применения.

Наиболее близки по свойствам и технологии производства к

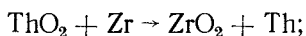
чисто керамическим материалам керметы на основе высокоогнеупорных окислов с металлической связкой — окисные керметы. В керметах этого типа важнейшим условием образования прочной и плотной структуры материала является образование промежуточного соединения (слоя), связывающего обе фазы.

Между керамической фазой и металлом не должно происходить активных физико-химических процессов, так как это может существенно ухудшить свойства кермета. Однако на границе фаз протекают некоторые, в основном поверхностные, химические реакции, иногда способствующие образованию прочной связи в кермете. К числу таких реакций относятся:

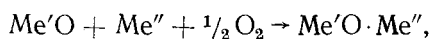
1) реакции окисления металла-связки за счет кислорода окисного компонента по типу реакции



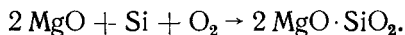
например



2) реакции образования нового вещества с участием кислорода воздуха по типу реакции



например



На поверхности раздела фаз в результате такой реакции может образоваться новое вещество, иногда значительно более легкоплавкое, чем исходные компоненты;

3) образование твердых растворов окисла металла-связки и окисла, представляющего керамическую основу кермета, например Cr_2O_3 в Al_2O_3 .

В некоторых случаях образование промежуточных соединений на границе раздела фаз основных компонентов кермета может способствовать его уплотнению и упрочнению. Температура плавления металла, применяемого в качестве связки, не должна существенно отличаться от температуры спекания керамического компонента.

На свойства кермета решающим образом оказывает влияние его состав и структура. Составы кермета весьма разнообразны. Применяя одни и те же компоненты, например корунд и металлический хром, но в разном соотношении, можно получить материалы с различными свойствами и структурой. Если в состав кермета вводят преобладающее по объему количество металла, то структуру и свойства кермета будет в основном определять металл. В структуре наблюдается непрерывная связь по металлу и в кермете преобладают металлические свойства. Если же в кермете преобладающее количество по объему занимает керамическая фаза, то и свойства будут соответственно ближе к свой-

ствам керамической фазы (рис. 69). Например, такие свойства, как удельное объемное сопротивление, ударная вязкость, термостойкость, имеют явные и резкие изменения в области тех составов, в которых металлическая связка не имеет сплошной цепочки контактов по отдельным зернам, а керамическая основа, находясь в преобладающем по объему количестве (более 55—60%), изолирует зерна металла друг от друга.

Технология изготовления. Изделия из керметов изготавливают всеми методами непластичной технологии. Однако ввиду отсутствия связности и пластичности у составляющих кермет порошков наиболее распространен метод прессования пластифицированных масс. Используют все варианты прессования: одноосное в металлических формах, гидростатическое, горячее. В некоторых случаях используют шликерное литье и пластичное формование, но так как металл и керамическая фаза существенно отличаются по плотности, то при литье добавляют вязкие органические жидкости, задерживающие расслаивание суспензии.

В качестве металлического компонента в керметах чаще всего применяют металлические порошки, полученные электролитическим способом. Такие порошки, как правило, тонкодисперсны (40—60 мк), их можно применять без дополнительного измельчения. Если же требуется более тонкое измельчение, то для этого используют шаровые мельницы, футерованные резиной. Порошки измельчают не в воде, а в органических растворителях твердосплавными шарами во избежание окисления и гидратации металла. Окисные порошки измельчают мокрым помолом в шаровых мельницах с последующей очисткой. Смешивают порошки также мокрым способом.

При прессовании керметов используют различные пластифицирующие органические добавки. Давление прессования зависит от состава кермета, типа и количества органической связки и достигает 2000—3000 кг/см².

Обжигать керметы необходимо в условиях, исключаящих окисление: в вакууме (примерно 10^{-4} мм рт. ст.), в среде нейтрального газа (гелия, аргона) или в чистом водороде. Керметы на основе карбидов рекомендуется обжигать в печах под давлением, что уменьшает разложение карбидов.

Для обжига керметов используют печи сопротивления с графитовыми, вольфрамовыми или молибденовыми нагревателями, работающие под вакуумом или в среде нейтрального газа. Такие печи обеспечивают температуру 2500—3000°C, вполне достаточную для обжига керметов самых тугоплавких составов.

Режим обжига керметов строго не регламентируется, так как при обжиге не происходят процессы, связанные с резкими объемными изменениями, с разложением входящих компонентов. Длительность обжига зависит от температуры обжига, размеров изделия, теплотехнических возможностей печи и составляет обычно несколько часов. В некоторых случаях обожженное из-

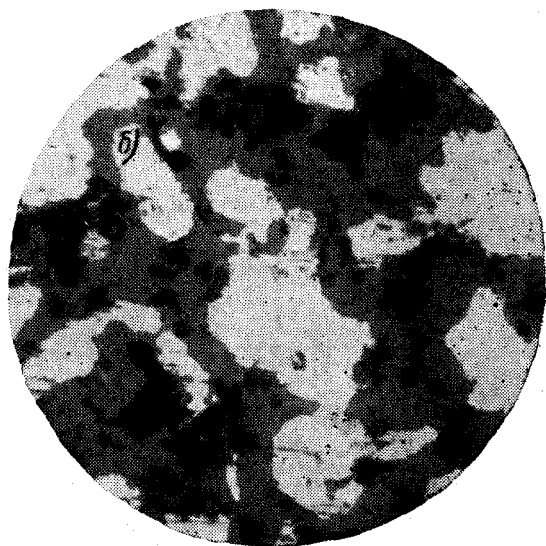
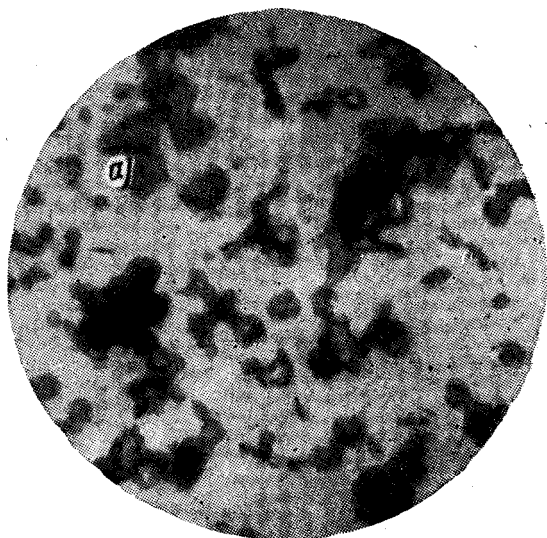


Рис. 69. Микроструктура керметов

a — контакты по металлу; *б* — контакты по керамической фазе

делие подвергают механической обработке после его предварительного обжига при 800—1000°C. Усадка керметов составляет 15—20%.

Из числа окисных керметов наиболее изучен и получил распространение кермет из окиси алюминия на связке из металлического хрома или некоторых его сплавов. Кермет состава корунд — хром обладает весьма благоприятными электрофизическими, тепловыми, механическими свойствами. Хорошая термостойкость и сопротивление тепловому удару определили его пригодность для изготовления деталей реактивных двигателей.

В керметах корунд — хром содержание компонентов может изменяться в довольно широких пределах, примерно от 30 до 70% каждого из них. При этом, естественно, будут меняться свойства соответственно увеличению керамического или металлического компонента.

Технология изготовления керметов состава корунд — хром не отличается от обычной схемы. Предпочтительным методом формования является холодное прессование. Обжигают кермет в вакууме или защитном газе при температуре 1650°C.

При обжиге кермета между отдельными зернами корунда и металлического хрома возникает прочная связь. Поверхность зерен хрома окисляется до окиси хрома Cr_2O_3 , образующей твердый раствор с Al_2O_3 . Таким образом, создается спайка, плотно связанная с обеими фазами. Поэтому для получения кермета, обладающего большой прочностью, необходимо частичное поверхностное окисление хрома, которое достигается выдерживанием тонкомолотого порошка хрома на воздухе или введением паров воды в атмосферу водорода при обжиге кермета. Без окисления хрома и соответственно без образования твердого раствора Cr_2O_3 в Al_2O_3 кермет получается пористый и непрочный, так как между корундом и хромом не возникает промежуточной связи.

Свойства керметов корунд — хром были улучшены применением сплава хрома с молибденом или вольфрамом.

Керметы типа окись алюминия — хром устойчивы против окисления при температуре до 1200°C, а при кратковременном воздействии до 1500°C они обладают отличной термостойкостью, выдерживая без разрушения до 1000 циклов резкого охлаждения после нагрева до 1050°C.

В табл. 42 приведены прочностные свойства керметов корунд — хром.

Керметы можно готовить на основе BeO , ZrO_2 , MgO ,

Таблица 42
Прочность керметов

Температура в °C	Предел прочности в кг/см ²	
	при изгибе	при растяжении
20	5000—6000	2500—4000
1300	2500—3000	500—1300

TiO₂, NiO и других с использованием в качестве металлической связки Fe, Ni, Co, Cr, Mo, W и их сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

- Беляев Р. А. Окись берилля. Госатомиздат, 1962.
- Будников П. П., Бережной А. С., Булавин И. А., Каллига Г. П., Куколев Г. В., Полубояринов Д. Н. Технология керамики и огнеупоров. Госстройиздат, 1962.
- Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. «Мир», 1965.
- Каллига Г. П. Литье циркониевых огнеупорных изделий. Изд. «Металлургия», 1964.
- Кингери У. Д. Введение в керамику (пер. с англ.), Госстройиздат, 1964.
- Полубояринов Д. Н., Балкевич В. Л., Попильский Р. Я. Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы. Госстройиздат, 1960.
- Радиокерамика. Под ред. Н. П. Богородицкого и В. В. Пасынкова. Госэнергоиздат, 1963.
- Ситидзе Ю., Сато Х. Ферриты. Изд. «Мир», 1964.
- Черепанов А. М., Тресвятский С. Г. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. Metallургия, 1964.
-