

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

О. В. Саввова,

Г. К. Воронов

**ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ АРХІТЕКТУРНО-БУДІВЕЛЬНОЇ
ТА ТЕХНІЧНОЇ КЕРАМІКИ**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів I курсу денної форми навчання
другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія)*

Харків

ХНУМГ ім. О. М. Бекетова

2020

УДК 666.7(072)

Саввова О. В. Хімічні технології архітектурно-будівельної та технічної кераміки : конспект лекцій для студентів 1 курсу денної форми навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / О. В. Саввова, Г. К. Воронов ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 97 с.

Автори :

д-р техн. наук, проф. О. В. Саввова,
канд. техн. наук, доц. Г. К. Воронов

Рецензент

Т. Д. Понайотова, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 6 від 19.12.2019.

Конспект лекцій складено з метою допомоги студентам засвоєння матеріалу з курсу «Хімічні технології архітектурно-будівельної та технічної кераміки» при підготовці до занять, заліків та іспитів за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

© О. В. Саввова, Г. К. Воронов, 2020

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020

ЗМІСТ

Вступ.....	5
1 Керамічні матеріали з електричними функціями.....	6
1.1 Електроізоляційна кераміка.....	6
1.1.1 Сучасний стан розвитку кераміки електротехнічного призначення.....	6
1.1.2 Мулітокремнеземиста кераміка.....	8
1.1.3 Мулітова і муліто-корундова кераміка.....	9
1.2. Високочастотна кераміка.....	21
1.2.1 Талькова кераміка.....	21
1.2.2 Цельзіанова кераміка.....	37
1.2.3 Конденсаторна кераміка.....	39
1.3 Радіотехнічна кераміка.....	50
1.3.1 Радіопрозора кераміка.....	51
1.3.2 Радіопоглинаюча кераміка.....	51
Контрольні питання.....	54
2 Керамічні матеріали з хімічними та термічними функціями.....	58
2.1 Кварцова кераміка.....	58
2.2 Літієва кераміка.....	66
2.3 Воластонітова кераміка.....	67
2.4 Периклазова кераміка.....	68
Контрольні питання.....	69
3 Керамічні матеріали з медичними функціями.....	74
3.1 Основні види стоматологічної кераміки.....	74
3.1.1 Основні вимоги до стоматологічної кераміки.....	74
3.1.2 Характеристика матеріалів для стоматологічного протезування.....	76
3.2 Стоматологічна порцеляна.....	76
3.2.1 Характеристика компонентів порцелянових мас.....	77

3.2.2 Властивості порцеляни.....	80
3.3 Склокомпозиційні матеріали для стоматології.....	84
3.3.1 Польовошпатована склокераміка, яка зміцнена лейцитом.....	85
3.3.2 Склокераміка на основі дисилікату літію.....	87
3.3.3 Склокераміка на основі слюди з добавкою фторидів.....	91
3.4 Полікристалічна оксидна кераміка.....	91
3.4.1 Стоматологічна кераміка на основі оксиду алюмінію.....	91
3.4.2 Стоматологічна кераміка на основі діоксиду цирконію.....	92
Контрольні питання.....	93
Список рекомендованих джерел.....	96

ВСТУП

Сучасна архітектурно-будівельна та технічна кераміка є орієнтиром інноваційного розвитку суспільства, а її застосування – невід’ємною складовою успішного промислового росту держави.

Застосування передових хімічних технологій дозволяє розробляти керамічні матеріали з унікальними фізико-хімічними (механічними, термічними, електричними, оптичними, хімічними, біологічними) та експлуатаційними властивостями. Широкий асортимент керамічних виробів використовується в найрізноманітніших галузях науки та техніки: в автомобільній та електронній промисловості, медичних технологіях, енергетиці та промисловій екології, а також в машинобудуванні, військовій та авіакосмічній галузях.

Даний конспект лекцій призначений для поглиблення знань студентів в напрямку вивчення хімічних технологій архітектурно-будівельної та технічної кераміки та є частиною курсу «Хімічні технології архітектурно-будівельної та технічної кераміки».

З метою полегшення сприйняття матеріалу конспект лекцій розділений на три розділи, які відповідають третьому модулю дисципліни за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології та інженерія», другий (магістерський) рівень.

1 КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ З ЕЛЕКТРИЧНИМИ ФУНКЦІЯМИ

1.1 Електроізоляційна кераміка

План

1.1.1 Сучасний стан розвитку кераміки електротехнічного призначення.

1.1.2 Мулітокремнеземиста кераміка.

1.1.3 Мулітова і муліто-корундова кераміка

1.1.1 Сучасний стан розвитку кераміки електротехнічного призначення

Для кераміки електротехнічного призначення визначальними властивостями є: електроопір, діелектрична проникність, сегнетоелектричні властивості, п'єзовластивості інші. Залежно від значень цих властивостей керамічні матеріали можуть виконувати різні функції. В електричній та радіоелектронній промисловості керамічна технологія широко застосовується для виготовлення діелектричних, напівпровідникових, п'єзоелектричних і інших виробів. Керамічні матеріали, що характеризуються підвищеним, високим і надвисоким значеннями діелектричної проникності, використовують для виготовлення конденсаторної, сегнето- і п'єзоелектричної кераміки.

Кераміка на основі силікатів – перша кераміка, яку активно застосовували в якості матеріалу для електротехніки. В даний час з електроізоляційної кераміки виготовляються десятки тисяч найменувань виробів масою від десятих часток грама до сотень кілограмів і розмірами від декількох міліметрів до декількох метрів. Кераміка застосовується для корпусів електровакуумних приладів надвисоких частот (НВЧ), підкладок гібридних мікросхем, корпусів інтегральних схем (ІС), антенних обтічників тощо. Для корпусів ІС застосовують: сапфір, кераміку на основі оксиду алюмінію, кераміку на основі силікатів – стеатитову, форстеритову і цельзіанову. Для розсіювання великої теплової потужності застосовують берилієву кераміку.

Для забезпечення виконання цих функцій керамічні електроізолюючі матеріали повинні мати значний питомий опір, високу електричну міцність, низький тангенс діелектричних втрат і низьку діелектричну проникність. Властивості оксидної кераміки електротехнічного призначення наведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Властивості оксидної кераміки електротехнічного призначення

Властивості	α -Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	MgO
Щільність γ , г/см ³	3,99	2,2–2,65	5,8–6,05	4,24	3,58
Температура плавлення, Т °С	2 054	1 710	2 710	1 855	2 852
Межа міцності, МПа					
на вигин σ_f	282	310	430–720	340	441
на стиснення σ_c	2 550–3 100	680–1 380	1850	800–940	1 300–1 340
Модуль пружності Е, МПа	365–393	73	200	248–282	303
Тріщиностійкість K _{1С} , МПа·м ^{0,5}	3,3–5,0	0,62–0,67	1–8	3,2	2,7–2,8
Твердість					
за Віккерсом НV, ГПа	20,6–29,4	8	14,4–15,7	–	7,4
за Моосом	9	7	8	6,5	5,5–6,0
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-6}$, °К	7,1–8,3	0,55	10,1	7,1	11,5
Теплопровідність λ , Вт/м · К	36–39	1,4	1–2	7,4–10,4	50–75
Питомий об'ємний електроопір ρ , Ом · м	2 · 10 ¹⁷	10 ¹⁴	10 ⁷ –10 ¹²	10 ¹² –10 ¹³	10 ⁹ –10 ¹⁵
Електрична міцність E _{вр}	8–43	15–43	4–6	4	6–10
Відносна діелектрична проникність, ϵ_r	7,8–11,1	3,6–4,2	10–23	85	6,8–9,6

Залежно від співвідношення Al₂O₃ і SiO₂ розрізняють види кераміки:

- мулітокремнеземиста (домулітового складу), наприклад електротехнічна порцеляна, містить 45–70 % Al₂O₃;
- мулітокорундова (високоглиноземиста, наприклад УФ-46, УФ-53, КМ-1, М-4 та ін.) містить 70–95 % Al₂O₃;
- корундова – 95–100 % Al₂O₃.

Високоглиноземиста і корундова кераміка відноситься до виду настановної. Основним компонентом високоглиноземистого кераміки є оксид алюмінію.

1.1.2 Мулітокремнеземиста кераміка

Широке застосування в якості електроізоляційного матеріалу знаходять вироби на основі мулітокремнеземистого кераміки. Електротехнічна порцеляна є основним керамічним матеріалом, що використовується у виробництві широкого асортименту низьковольтних і високовольтних ізоляторів та інших ізоляційних елементів з робочою напругою до 1 150 кВ змінного і до 1 500 кВ постійного струму. Електропорцеляна має досить високі електроізоляційні, механічними, термічні властивості в області робочих температур; вона витримує поверхневі розряди, слабо схильна до старіння, стійка до впливу атмосферних опадів, багатьох хімічних речовин, сонячних променів і радіаційних випромінювань.

Електротехнічна порцеляна, як і будь-яка кераміка, складається з кристалічної, аморфної і газової фаз. Її властивості визначаються хімічним і фазовим складом, мікро- і макроструктурою і технологією виготовлення. Наявність склоподібної фази визначає досить високу механічну міцність порцеляни. Порцеляна має високу межу міцності на стиснення (400–700 МПа), значно меншу межу міцності при розтягненні (45–70 МПа) і при вигині (80–150 МПа). Електроізоляційні властивості порцеляни при нормальній температурі дозволяють використовувати її при низьких частотах: $\epsilon \sim 6-7$, тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta \sim 0,02$, однак, швидке наростання вказаних показників при збільшенні температури ускладнює застосування її при високих температурах і на високих частотах.

Електротехнічна порцеляна за складом відрізняється значним вмістом польового шпату, наявність якого обумовлює помітну гігроскопічність матеріалу і порівняно високий тангенс кут діелектричних втрат, який

збільшується при підвищенні температури. У зв'язку з цим, застосування електротехнічної порцеляни обмежується виготовленням ізоляторів для електротехніки високих струмів.

Електротехнічна порцеляна знаходить застосування для виготовлення високовольтних і низьковольтних ізоляторів різного типу. До числа високовольтних ізоляторів відносяться:

- 1) стаціонарні – для обладнання розподільчих пристроїв та апаратури: опорні, прохідні, вводи, олієнаповнювачі, покриття різного призначення;
- 2) лінійні – для ліній електропередачі.

1.1.3 Мулітова і муліто-корундова кераміка

Мулітову і муліто-корундову кераміку відносять до групи високоглиноземистих матеріалів. Мулітовою називають кераміку, що містить 45–70 % Al_2O_3 , в якій переважаючою кристалічною фазою є муліт. У муліто-корундовій кераміці присутній також корунд, при цьому вміст Al_2O_3 становить від 70 до 95 %. Якщо в кераміці вміст Al_2O_3 перевищує 72 %, то можуть спільно існувати муліт і корунд. Фазовий склад такої кераміки вже не буде відповідати діаграмі стану $Al_2O_3-SiO_2$, тому що хімічний склад вихідної суміші збагачений оксидами інших металів і система по суті перестає бути двокомпонентною. Оксиди лужних і лужноземельних металів взаємодіють з SiO_2 та іншими оксидами, утворюючи при відповідних температурах рідку фазу, яка після охолодження стає склоподібною. Так як лужні і лужноземельні оксиди в першу чергу взаємодіють з SiO_2 , вся система після охолодження буде збагачуватися корундом і збіднюватися мулітом, тому що частина SiO_2 , яка мала б слугувати для утворення муліту, буде зв'язана в склоподібній фазі. При 1 850 °C ці кристалічні фази утворюють евтектики. При подальшому підвищенні вмісту Al_2O_3 від 72 до 77, 2 % утворюються тверді розчини на основі муліту. Вказане має місце при використанні чистих оксидів SiO_2 і Al_2O_3 . У реальних складах мулітової і муліто-корундової електроізоляційної кераміки зазвичай міститься

– 10 % оксидів лужних і лужноземельних металів, що утворюють в процесі випалу рідку фазу. Присутні в сировині і спеціально введені добавки (CaO , MgO , V_2O_5 , BaO тощо) знижують температуру спікання.

Властивості високоглиноземистої спеченої кераміки мулітового і муліто-корундового складу залежать від ряду факторів і перш за все:

1) від хімічного складу, головним чином, вмісту Al_2O_3 , виду і кількості домішок і введених добавок;

2) від фазового складу і співвідношення основних кристалічних фаз, тобто муліту і корунду, а також і від складу склоподібної фази і її кількості;

3) від мікроструктури матеріалу, розміру і форми кристалічних фаз, характеру розподілу склоподібної фази і часу.

Кераміка з високим вмістом Al_2O_3 (понад 90 %) має велике значення в електронній техніці як інсталяційний матеріал, що відрізняється високими електроізолюючими властивостями, механічно міцний і стійкий до зовнішніх впливів. Найбільш поширені в електроніці матеріали: ВК-94 та ультрафарфор УФ-61 з вмістом Al_2O_3 91–94 %. У цих матеріалах температура спікання знижена до 1 600 °С за рахунок введення добавок мінералізаторів – оксидів SiO_2 , Cr_2O_3 , MnO і склоутворюючих оксидів. Мінералізатор є низькоплавкою евтектикою, яка забезпечує рідиннофазне спікання кераміки. За властивостями ці матеріали близькі до властивостей чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вони застосовуються для виготовлення підкладок, підстав, корпусів електровакуумних приладів та інтегральних схем.

Радіопорцеляна замість польового шпату поряд зі збільшеним відсотком каоліну містить вуглекислий барій. Радіопорцеляна, особливо яка вкрита поливою, не чутлива до атмосферних впливів. Вона має вдвічі менший кут діелектричних втрат, ніж електротехнічна порцеляна. Крім того, втрати у радіопорцеляни починають рости лише при підвищенні температури понад 100–200 °С. З радіопорцеляни виготовляються каркаси котушок індуктивності для коротких хвиль, високоякісні лампові панелі і установки для ізоляції високочастотних деталей.

Ультрапорцеляна різних марок характеризується значним вмістом Al_2O_3 і є подальшим удосконаленням радіопорцеляни. Ультрапорцеляна характеризується більш високими якостями: має підвищену механічну міцність і теплопровідність, ніж радіопорцеляна, і застосовується для ізоляції височастотних ланцюгів навіть в ультракороткохвильовій апаратурі. Відповідно до ГОСТ 20419–83 «Матеріали керамічні електротехнічні. Класифікація та технічні вимоги», група 700, підгрупа 780.

Виробництво спеченої високоглиноземистої кераміки муліто-кремнеземистого і муліто-корундового складу, так само як і пористих вогнетривких виробів, може ґрунтуватися на використанні природної високоглиноземистої сировини групи мінералів: андалузиту, кіаніту, силіманіту, або чистих природних глин і каолінів з добавками штучних матеріалів, що містять Al_2O_3 . Мулітова кераміка, вміст Al_2O_3 в якій не перевищує 70 %, зазвичай має тільки одну кристалічну фазу – муліт, а кількість склоподібної фази, в яку впроваджується і деяка частина Al_2O_3 , може досягати 40–50 %. У муліто-корундовій кераміці кількість Al_2O_3 зазвичай підвищується при спільній присутності муліту і корунду і при відповідному зниженні кількості склоподібної фази.

Склади з вмістом Al_2O_3 70–80 % широко представлені в різних видах електроізоляційної кераміки. Цілий ряд матеріалів, що включають 70–75 % Al_2O_3 , вміщують крім муліту ще і корунд, як, наприклад, ультрапорцеляна. Причиною появи підвищеної (проти розрахунково-теоретичного) кількості корунду може бути спричинена недостатньо тонким подрібненням глинозему, в результаті чого він не повністю вступає в хімічні реакції, а також взаємодією добавок з SiO_2 .

Склади кераміки з вмістом Al_2O_3 70–95 % в даний час дуже поширені у виробництві різних видів електроізоляційної кераміки. Для виробництва виробів технічної кераміки електроізоляційного призначення окрім необхідної кількості сполучної глини вводять 3–5 % плавнів у вигляді лужноземельних оксидів. У результаті цього хімічний склад виробів ще більше збіднюється

Al_2O_3 , і загальна кількість Al_2O_3 у виробі знаходиться в межах 50–55 %. Фазовий склад також зазнає зміни при порівнянні з подібним складом вогнетривких виробів з цієї сировини, і кількість склоподібної фази становить уже близько 50 %. Підвищення змісту Al_2O_3 у виробках і пов'язане з цим покращенням властивостей технічної кераміки, може бути досягнуто тільки лише одним шляхом, а саме – шляхом введення в масу додаткової кількості Al_2O_3 , найчастіше у вигляді технічного глинозему.

З метою створення мулітових матеріалів практикується синтез муліту з глини і глинозему, який має на меті зв'язати SiO_2 , що утворився при розкладанні глини або каолініта у «вторинний» муліт. Таким чином, для отримання високоглиноземистої кераміки мулітового і муліто-корундового складу потрібно провести синтез муліту. Синтез муліту може бути здійснений двома технологічними способами, а саме безпосередньо у виробі при його одноразовому випалі і попередньо у вигляді напівфабрикату в формі брикету або спеку. Перший спосіб має багато недоліків, які пов'язані зі значним зсіданням виробів, труднощами одержання виробів точних розмірів і правильною геометрією, і тому у виробництві технічної кераміки отримав обмежене застосування. Однак при виготовленні деяких виробів муліто-корундового складу, які мають порівняно невисоке зсідання, цей спосіб знаходить широке застосування.

Мулітову кераміку частіше отримують за другим способом, який передбачає попередній синтез муліту. Для цього глинозем піддають помелу окремо або спільно з глиною. Суспензію зневоднюють на фільтрпресах і після підсушування коржі переробляють на стрічкових пресах в брикет, який після підсушування випалюють. Попередній випал глинозему в цьому процесі не потрібний. Добавки – плавні, які вводять під час помелу або змішування. Температура випалу брикету і спеку при попередньому синтезі становить 1 400–1 450 °C, в залежності від складу мас. Відомо, що синтез муліту без введення добавок вимагає забезпечення температур в межах 1 570–1 650 °C, при яких завершується спікання. Для виготовлення виробів з подрібненого муліту

можуть бути використані різні технологічні схеми. У разі пластичного формування муліт знову змішують з вогнетривкою пластичною глиною. І далі процес збігається зі звичайною схемою пластичного формування. Практично необхідний мінімум введення глинистих речовин, при якому маса зберігає пластичні властивості, становить 25–30 %, а це означає, що граничний вміст Al_2O_3 в масі не буде перевищувати 75–80 %. Температура остаточного випалу виробів знаходиться в межах 1350–1450 °С. Якщо вироби будуть виготовляти за непластичною технологією, то порошок муліту повинен бути відповідним чином підготовлений.

Введення в муліто-корундові маси оксидів лужноземельних металів і майже повне виключення оксидів лужних металів обумовлено прагненням знизити електропровідність склоподібної фази, що утворюється, тому що носіями струму є головним чином іони Na^+ і K^+ . Найбільш ефективним є вплив на зниження електропровідності іонів Ca^{2+} (іонний радіус 1.04 Å) та Ba^{2+} (1.38 Å). Вважається, що ці іони великого розміру несуть великий заряд, мають меншу рухливість і гальмують рух іонів лужних металів, знижуючи тим самим електропровідність всієї системи. Така спільна дія двох різних видів іонів, що знижують електропровідність склоподібної фази, носить назву «ефекту нейтралізації».

Завдяки високим електрофізичним властивостям мулітову і муліто-корундову кераміку застосовують як високочастотну і в ряді випадків як високовольтний ізолятор. Діелектрична проникність муліто-кремнеземистих мас зазвичай знаходиться в межах – 5,5–6,5, муліто-корундових – 6,5–9,0 а чистого корунду – 10,5–12,0. З підвищенням температури діелектрична проникність зростає незначно.

Питомий об'ємний опір (ρ_v) високоглиноземистої кераміки в значній мірі залежить від кількості і складу склоподібної фази, оскільки ρ_v муліту і корунду істотно вище, ніж у скла. При низьких температурах ρ_v в мулітових і муліто-корундових масах зазвичай відрізняється не більше ніж на 2–3 порядки. Однак з підвищенням температури наявність склоподібної фази проявляється більш

помітно, і об'ємний опір мас з меншою кількістю кристалічних фаз муліту і корунду знижується значно помітніше, ніж у мас з високим вмістом кристалічних фаз. Діелектричні втрати високоглиноземистої кераміки також збільшуються в міру росту в ній склоподібної фази і багато в чому залежать від складу цієї фази. Одночасно на діелектричні втрати впливає і структура матеріалу. Щільна кераміка, при мінімальному вмісті закритих пор, має менші втрати, ніж кераміка такого ж складу, але з більшою пористістю внаслідок втрат енергії на іонізацію газу, що знаходиться в порах.

Діелектричні втрати високоглиноземистої кераміки зростають з підвищенням температури і до певного значення частоти струму. Корунд має тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta = (1-3) \cdot 10^{-4}$ при 20 °С, частоті 1–3 МГц; при вмісті 50–60 % Al_2O_3 має $\text{tg}\delta = (30-60) \cdot 10^{-4}$, при вмісті 70–80 % близько $(5-10) \cdot 10^{-4}$. Величина пробивної напруги у високоглиноземистій кераміці знаходиться в межах $E = 30-35$ кВ/мм і значно залежить від структури матеріалу. Високоглиноземиста кераміка застосовується в якості ізоляторів запальних свічок двигунів внутрішнього згоряння, різних деталей радіоапаратури.

Механічні та електричні властивості щільноспеченої високоглиноземистої кераміки наведені в таблицях 1.2 та 1.3.

Таблиця 1.2 – Механічні властивості щільноспеченої високоглиноземистої кераміки (середні значення)

Кераміка	Вміст Al_2O_3 , мас. %	Межа міцності		Модуль пружності $E \cdot 10^6$, ГПа
		На стиснення, МПа	На вигин, МПа	
Муліто-кременеземиста	45–60	400–500	60–80	1,0–1,1
	60–70	500–1000	80–120	1,1–1,5
Муліто-корундова	70–80	1000–1500	120–180	1,5–2,3
	80–95	1500–2000	200–300	2,3–3.2

Таблиця 1.3 – Електричні властивості щільноспеченої високоглиноземистої кераміки

Кераміка	Електричні властивості				
	TK_{ε}, K^{-1} T = 20–80 °C, f = 0,5–5,0 МГц	ε T = 20 °C, f = 0,5–5,0 МГц	$tg\delta \cdot 10^4$ T = 20 °C, f = 1,0 МГц	$\rho_v, \text{ Ом} \cdot \text{см},$ T = 100 °C	E, кВ мм
Муліто-кремнеземиста (домулітового складу)	–	5,5÷6,5	30–60	10^9	–
Муліто-корундова (ураліт)	$+(80-130) \cdot 10^{-6}$	6,5–9,0	7,0–12,0	10^{13}	20–255

3.1.1.3 Корундова кераміка

Корундовою зазвичай вважають кераміку, що містить більше 95 % Al_2O_3 . Представниками корундовою кераміки є наступні її види: М-7, 22ХС, ВГ-4, ВК-95-1, П-1. Матеріали з вмістом $\alpha-Al_2O_3$ понад 99 % містять добавки мінералізаторів без склоутворювачів. Кераміка з добавкою MgO (до 0,3 мас. %) називається *Полікор* (ВК 100-1) і являє собою майже чистий і безпористий оксид алюмінію. Температура її спікання 1800÷1900 °C.

Корундова кераміка, сапфір є найкращими ізоляторами серед доступних оксидів, виключаючи SiO_2 , який характеризується значно більш високою пробивною напруженістю електричного поля (електричною міцністю) E_{br} і, за деякими даними, більш високим питомим електричним опором ρ (табл. 1.1). В першу чергу це стосується таких структурно-чутливих механічних властивостей, як міцність і тріщиностійкість і особливо E_{br} . Величина E_{br} залежить від роду електричної напруги (змінна або постійне) і до певної межі від товщини шару діелектрика. Тому зіставлення даних по E_{br} з різних джерел часто важко або некоректно. Діелектрична проникність ε_r Al_2O_3 , яка становить близько 10, хоча і вище, ніж у більшості діелектриків, але все ж відносно невисока в порівнянні з TiO_2 ($\sim 10^2$), та титанатом барію ($\sim 10^3$) і т. п. (табл. 1.1). За значенням $\varepsilon_r < 15$ Al_2O_3 потрапляє в групу матеріалів з низькою діелектричною проникністю. Це дещо обмежує застосування Al_2O_3 в електричних конденсаторах, НВЧ-резонаторах. Проте відомі типи

конденсаторів з діелектричним шаром Al_2O_3 (тонкоплівкові, електролітичні). Крім того, Al_2O_3 становить інтерес в НВЧ-техніці, оскільки сапфір характеризується мінімальними значеннями тангенса кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$) серед відомих речовин. Це дозволяє використовувати непористий дрібнозернистий Al_2O_3 високої чистоти для резонаторів високої добротності в низькошумних осциляторах. Властивості алюмооксидної кераміки з різним вмістом Al_2O_3 та PSZ за DIN EN 60672 наведено в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Властивості алюмооксидної кераміки з різним вмістом Al_2O_3 та PSZ

Властивості	<90 % Al_2O_3	92–96 % Al_2O_3	99 % Al_2O_3	>99 % Al_2O_3	PSZ
γ , г/см ³	3,2	3,4–3,8	3,5–3,7	3,75–3,98	$\geq 5-6$
T_m , °C	1 400–1 500	1 400–1 500	1 400–1 500	1 400–1 700	900–1 600
σ_f	>200	230–400	280–400	300–580	500–1000
E МПа	>200	220–340	220–350	300–380	200–210
K_{1C} , МПа М ^{0,5}	3,5–4,5	4,0–4,2	4,0–4,2	4,0–5,5	5,8–10,5
HV, ГПа	12–15	12–15	12–20	17–23	11–12,5
α_{30-600} 10 ⁻⁶ , ¹ К	6–8	6–8	6–8	7–8	10–12,5
λ_{30-100} , Вт/м · К	10–16	14–25	16–28	19–30	1,5–3,0
ρ , Ом · м	10^{12} – 10^{13}	10^{12} – $10^{14,3}$	10^{12} – 10^{15}	10^{12} – 10^{15}	10^{12} – 10^{13}
E_{br}	10	15–25	15	17	–
ϵ_r	9	9–10	9	9	–
$\text{tg}\delta$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	–

Деякі добавки (наприклад, TiO_2 в кількості 0,25 мас. %) покращують діелектричні властивості Al_2O_3 – зменшують діелектричні втрати. Зниження температури спікання кераміки з високим вмістом Al_2O_3 (понад 99 %) до 1 570–1 630 °C вдалося домогтися введенням добавок ZrO_2 або HfO_2 . Такі матеріали застосовуються в якості діелектрика підлаштування конденсаторів НВЧ-діапазону і спеціальних високотемпературних монолітних конденсаторів.

При додаванні до глинозему мінералізаторів, склоутворюючих оксидів і глини в кількості до 30 % вдається знизити температуру спікання кераміки до рівня нижче 1 400 °C, що дозволяє застосовувати її для виготовлення

низьковольтних конденсаторів широкого призначення. Матеріали на основі силікатів магнію і оксиду магнію знаходять широке застосування в електронній техніці.

Для виробництва корундової кераміки в основному використовують марки глинозему, що містять не більше 0,5–0,6 % домішок (SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O) і не менше 25–30 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для електроізоляційних та інших відповідальних видів виробів застосовують глинозем з меншим вмістом домішок (0,24–0,30 %) і високим вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (93–95 %). У корундових виробках, які призначені для електричної ізоляції, вміст іонів лужних металів, що є носіями струму, повинен бути мінімальним. Добавки, які призводять до появи дефектів кристалічної решітки, наприклад TiO_2 , також погіршують електрофізичні властивості, такі як питомий об'ємний опір і тангенс кута діелектричних втрат.

З двох видів електроплавленого корунду, білого і чорного, для виготовлення корундової кераміки використовують тільки білий, який одержують з глинозему шляхом плавки в електричних дугових печах. Більшість виробів корундової кераміки електроізоляційного і конструкційного призначення виготовляють з технічного глинозему, який підлягає попередньому випалу для його переходу з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в α -форму.

Помел в виробничих умовах здійснюють в кульових, трубних, вібраційних і струменевих млинах. Найбільшого поширення набув мокрий помел глинозему як більш ефективний у порівнянні з сухим. Загальна тривалість помелу зазвичай становить 40–50 год. При подрібненні глинозему основним видом руйнування є стирання. Тому найбільш інтенсивно цей процес відбувається при застосуванні дрібних металевих кульок, що характеризуються більшою поверхнею, ніж великі, при їх однаковій загальній масі. Інтенсивнішому подрібненню глинозему сприяє збільшення кількості куль по відношенню до маси глинозему.

Залежно від конфігурації та розмірів виробів для формування заготовок використовують різні методи ізостатичного пресування, шлікерного лиття в гіпсові форми, гарячого лиття під тиском в металеві форми. Порошок Al_2O_3 є

непластичним матеріалом, для надання пластичності в масу, яка вміщує глинозем, необхідним є введення тимчасової технологічної зв'язки. Лиття під тиском гарячих шлікерів досягається введенням 15–18 % технологічної зв'язки, що містить парафін, олеїнову кислоту і віск. Кількість зв'язки залежить від ступеня випалу глинозему і його дисперсності. Температура випалу зв'язки при цьому становить 1100–1200 °С. На властивості водного шлікеру з глинозему впливають, головним чином, температура попереднього випалу глинозему, його дисперсність, pH і вологість шлікеру.

Мінімальна в'язкість глиноземистого шлікеру в кислому середовищі відповідає $pH = 2,0-5,5$, а в лужному середовищі – $pH = 11,5-13,5$. В області значень, близьких до нейтрального середовища, в'язкість суспензій збільшується настільки, що лиття стає практично неможливим. Різка зміна в'язкості та інших властивостей шлікеру в залежності від pH – результат впливу оксіхлориду алюмінію $(Al_2O_3 \cdot H)Cl$, що утворюється при наявності в шлікері HCl . Збільшення температури попереднього випалу глинозему приводить до зниження необхідної вологості, збільшення щільності виливок і скорочення швидкості набору стінки виливки. Розмір ливарних форм необхідно розраховувати на 16 % загального зсідання для виробів, які відлиті з глинозему та випалені при 1 450 °С, і на 14,5 % – випалені при 1 600 °С. Зсідання відлитих виробів в формі в міру їх висихання становить 1,0–1,5 %. Для зміцнення виливків рекомендується вводити в шлікер до 5 % водорозчинної мочевиноформальдегідної смоли.

Способи спікання корундової кераміки.

Основна технологічна складність при спіканні корундовою кераміки – високотемпературний випал до 1 800 °С і висока твердість корунду, який є абразивним матеріалом. Температура випалу виробів з корунду технічної чистоти (Al_2O_3 99,0–99,5 %) і дисперсності 1–2 мкм без введення добавок, які інтенсифікують спікання, знаходиться в межах 1 710–1 750 °С. Порівняно низька щільність виробів з чистого глинозему змушує застосовувати добавки у

вигляді індивідуальних чистих оксидів або комбінований складу, в тому числі склоподібних.

Існує два механізми спікання корундової кераміки. *За першим механізмом* процес спікання йде за рахунок рекристалізації при використанні спікаючих добавок: ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , тальку в кількості 0,5–2,0 % за масою. Ці домішки підвищують діелектричні втрати ($tg\delta$) виробів. Температура випалу такої кераміки становить 1 600 °С і нижче. Найбільш ефективно температуру спікання знижує добавка TiO_2 . Введення 1 % TiO_2 в глинозем дозволяє знизити температуру випалу до 1 550 °С завдяки утворення твердого розчину оксиду титану в Al_2O_3 . Введення іона Mn^{4+} також призводить до утворення твердого розчину впровадження. Температура спікання при цьому знижується на 100–150 °С. Додавання кремнезему прискорює спікання без істотного порушення електрофізичних властивостей корунду через те, що кремній не змінює свого ступеня окиснення. На практиці при виготовленні міцних корундових виробів широко застосовують добавку MgO у кількості 0,3–1,0 %. Добавка MgO не приводить до зниження температури спікання, проте істотно знижує ріст кристалів $\alpha-Al_2O_3$. Дрібнокристалічна корундова кераміка з добавкою MgO характеризується високою механічною міцністю, завдяки чому її використовують як конструкційний і ріжучий матеріал. *Другий механізм* полягає в твердорідинному спіканні за рахунок введення безлужного скла. Таким способом одержують кераміку М-7, ВК-95-1, К-96. При цьому температура випалу виробів знижується на 80–100 °С. Добавка мінералізатора 5–7 % сприяє пороутворенню при спіканні розплаву в кількості до 10–15 %. Склоутворюючі добавки, які широко застосовуються у виробництві деяких видів корундової кераміки, не тільки знижують температуру спікання, але викликають також затримку росту кристалів. Склоутворюючі добавки в більшості випадків являють собою лужноземельні алюмосилікатні стекла різного складу.

Властивості і застосування корундовою кераміки.

Установочна корундова кераміка відрізняється наступними характерними властивостями: низьким значенням діелектричної проникності; високим електричним опором при кімнатній та підвищених температурах; низькими діелектричними втратами на високих частотах; високою пробивною напругою; високою механічною міцністю. Корунд відрізняється високою хімічною стійкістю по відношенню до кислих і лужних реагентів. При кімнатній температурі на нього практично не діє навіть HF. У таблиці 1.5 наведені основні фізичні властивості корундовою кераміки різних марок.

Таблиця 1.5 – Властивості типових видів корундової кераміки

Показники властивостей	ВК 100-2	ВК95-1	М-7
Середня щільність, г/см ³	3,88	3,67	3,66
Водопоглинання, %	0,02	0,02	–
Межа міцності при статичному вигині, МПа	320	310	400
Ударна міцність, кПа · м	2 5	7,9	–
Модуль пружності E, ГПа	390	250	–
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м · К)	42	32	–
Діелектрична проникність, ϵ при T = 25 °C і f = 10 ⁶ Гц	10,5	10	9,5
Питомий електричний опір ρ , при 100 °C, Ом · см	10 ¹⁴	10 ¹³	10 ¹⁶
Електрична міцність, E, кВ / мм	42	50	53
Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}, T = 20 \div 900$ °C	7,9 ± 0,5	8 ± 0,5	7,9 ± 0,5

Корундова кераміка відповідає високим вимогам до ізоляційних властивостей, завдяки чому знаходить широке застосування в радіотехніці і електроніці, а також як конструкційний і ріжучий матеріал. Її застосовують для отримання оболонок корпусів ламп, підкладок і корпусів інтегральних схем, вікон виведення енергії, різців для обробки металів та їх сплавів, підшипників, філь'єр. Наприклад, кераміка *Лукалокс*, яка була розроблена для корпусу розрядної лампи високої інтенсивності, застосовується поряд з AlON і магнезійною шпінеллю в якості прозорої броні для балістичних завдань.

1.2 Високочастотна кераміка

План

1.2.1 Талькова кераміка.

1.2.2 Цельзіанова кераміка

1.2.3 Конденсаторна кераміка

1.2.1 Талькова кераміка

1.2.2

Все більшого значення набувають керамічні матеріали з високими діелектричними властивостями. Для застосування в радіотехнічній та електронній промисловості було розроблено значну кількість нових керамічних матеріалів, що характеризуються підвищеними властивостями при порівнянні з порцеляною. Крім зазначених вище порцелянових матеріалів, до них відносяться пірофіліт, талькову кераміку (стеатит, високочастотний стеатит, кордієрит), глиноземисту кераміку (кераміт) і титанову кераміку (тіконд, термоконд, тіглін, тібар).

Всі перераховані типи кераміки, за винятком кордієриту, негігроскопічні. Електрична міцність більшості керамік дорівнює 15–20 кв / мм. Діелектрична проникність – близько 5–10 для тальнової, глиноземистої і пірофілітової кераміки, в межах 12–25 для термоконду і тігліну, а для різних марок тіконду вона досягає 60–160. У тібару діелектрична проникність перевищує 1 000.

Температурний коефіцієнт діелектричної проникності у більшості керамік невеликий, спеціальні ж сорти конденсаторної кераміки (тіглін, тіконд, термоконд) мають негативним температурним коефіцієнтом, що дозволяє виготовляти на їх основі конденсатори, що компенсують позитивний температурний коефіцієнт контурних котушок. Кераміка характеризується невеликим кутом втрат (найбільше значення $\text{tg}\delta$ властиве пірофіліту і стеатиту). Всі керамічні матеріали вогнетривкі і витримують температури вище 1 000 °С. Застосовується кераміка не тільки в якості діелектриків для конденсаторів, але і в якості настановної, а також у вигляді каркасів для високоякісних котушок.

Кліноенстатитова (стеатитова) та форстеритова кераміка.

Завдяки низькій абразивності і високим електричним властивостям ці матеріали знайшли широке застосування при виготовленні різноманітних наставних деталей радіоелектронної апаратури. Для виготовлення високочастотних високовольтних ізоляторів застосовують кліноенстатитову кераміку, так як порцеляна має значну залежність електричних характеристик від температури через наявність великої кількості полевошпатового скла з підвищеною електропровідністю. Кліноенстатитова кераміка характеризується високими механічними властивостями, стабільністю параметрів при впливі різних зовнішніх факторів (вологи, температури, високої напруги та ін.). Завдяки високим електромеханічним властивостям стеатити знайшли застосування для виготовлення високочастотних деталей, високовольтних і низьковольтних конденсаторів. Кліноенстатитові матеріали характеризуються високими значеннями ρ при високій температурі, малими значеннями $\operatorname{tg}\delta$, за винятком матеріалів, призначених для виробництва великих високовольтних ізоляторів.

В системі MgO-SiO_2 утворюються дві кристалічних речовини: метасилікат магнію $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ – кліноенстатит і ортосилікат магнію – форстерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. Ці сполуки є основою керамічних матеріалів, широко застосовуваних у керамічній промисловості і носять відповідні назви. Кліноенстатитова кераміка отримала назву за основною кристалічною фазою, яка складає цей вид кераміки – метасилікат магнію $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ – кліноенстатит. Форстерит – керамічний матеріал, основою якого є ортосилікат магнію $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. Метасилікат магнію $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ можна синтезувати безпосередньо з оксидів. Однак цей метод не отримав широкого поширення.

Кліноенстатит плавиться інконгруентно при 1557°C з утворенням форстериту $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. Метасилікат магнію $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ існує в трьох модифікаційних формах: енстатит, кліноенстатит, протоенстатит (табл. 1.6). Імовірно існує $\sigma\text{-MgO}\cdot\text{SiO}_2$. Енстатит є низькотемпературною формою і при

1145 °C незворотно переходить в високотемпературний протоенстатит. При охолодженні протоенстатит переходить не в енстатит, а в кліноенстатит. Температура переходу лежить в межах 800–1 000 °C. Фізичні властивості перерахованих модифікацій MgO·SiO₂ наведені в табл. 1.7.

Таблиця 1.6 – Властивості модифікацій метасилікату магнію

Модифікація	Щільність, г / см ³	Система кристалів	Оптичні властивості		
			N _д	N _p	V ₀
Енстатит	3,175	Ромбічна	1,658	1,65	60
Кліноенстатит	3,19	Моноклінна	1,660	1,651	53,3
Протоенстатит	3,1	Ромбічна	–	–	70

Таблиця 1.7 – Властивості модифікацій метасилікату магнію

Модифікація	ТКЛР · 10 ⁶ , K ⁻¹		Щільність, г / см ³	Температурний інтервал термодинамічної стабільності, °C
	20–600, °C	300–700, °C		
Енстатит	–	12,06	3,22	990–860 (охолодження)
Кліноенстатит високотемпературний	–	–	–	1 010–1 557
Протоенстатит	8,1	13,5	3,10	1 010–1 557
Ортоенстатит	–	–	–	1 000–600
Кліноенстатит низькотемпературний	10,5	9,8	3,19	нижче 600

Енстатит є низькотемпературною формою і при 1 145 °C незворотно переходить в високотемпературний протоенстатит. При охолодженні протоенстатит переходить не в енстатит, а в кліноенстатит. При охолодженні випаленої кераміки можливий не повний, а частковий або загальмований процес перетворення протоенстатиту в кліноенстатит. Такому неповному переходу можуть сприяти дрібна кристалізація протоенстатиту і малов'язка склоподібна фаза, що розділяє окремі кристали протоенстатиту.

Наслідком неповного переходу протоенстатиту в кліноенстатит можуть бути об'ємні зміни матеріалу (до 6 %) через тривалий час вже безпосередньо у виробі, що знаходиться в схемі будь-якого апарату або електронного приладу. Об'ємні зміни, що відбуваються внаслідок різних щільностей протоенстатиту і кліноенстатиту, призводять до втрати електроізоляційних властивостей, викликають зниження міцності, втрату вакуумної щільності, а іноді і повне руйнування виробу. Сукупність цих явищ, які пов'язані з втратою стеатитом його початкових властивостей у результаті поліморфних перетворень, отримало назву *старіння стеатиту*. Зменшення схильності стеатиту до старіння досягається підвищенням в'язкості склоподібної фази, яка гальмує ріст кристалів протоенстатиту. Старіння стеатиту – серйозна перешкода для використання його в електровакуумній техніці.

Сировиною для виробництва кліноенстатитової кераміки є природний мінерал тальк, який представляє собою водний силікат магнію складу $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (MgO – 31,7 %; SiO₂ – 63,5 %; H₂O – 4,8 %). Щільні різновиди тальку називають стеатит. Тому кліноенстатитова кераміка часто називається стеатитовою або просто стеатит. Ця назва міцно використовується в літературі і вітчизняній промисловості. Промислове отримання кліноенстатитової кераміки засновано на використанні природної сировини.

Для виготовлення стеатиту придатні тільки чисті різновиди тальку, що містять невелику кількість домішок. При нагріванні тальк втрачає хімічно зв'язану воду і переходить в метасилікат магнію з утворенням надмірної кількості SiO₂.

Ці зміни можна представити реакцією:



Дегідратація тальку проходить в інтервалі 850–1 300 ° С і залежить від його складу і наявності домішок. Найбільш інтенсивна вологовіддача відбувається в інтервалі температур 900–1 100 °С. При 1 200–1 300 °С

утворюється основна кількість кліноенстатиту. Найбільше ущільнення тальку при випалюванні відбувається при 1 350–1 460 °С і залежить від його чистоти.

При додаванні до метасилікату магнію оксиду магнію або магnezиту отримують форстерит. Для зниження температури спікання магнезіальною кераміки використовують добавки боратів, карбонату барію та ін. Температура спікання стеатитової кераміки становить 1 320–1 370 °С, форстеритової – 1350–1380 °С.

Технологія виготовлення.

За призначенням і властивостями стеатити поділяють на високовольтний і високочастотний, а за складом мас і технологією виготовлення – на пластичний, малопластичний і непластичний. Стеатитові вироби різного складу і призначення виготовляють: формуванням та протягуванням на вакуумних пресах з подальшим обточуванням; пресуванням з порошкоподібних мас; гарячим литтям під тиском в металеві форми.

Пластичні маси вміщують підвищену кількість Al_2O_3 та лужних оксидів. Маси непластичного стеатиту практично не вміщують Al_2O_3 та R_2O . Фазовий склад стеатитової кераміки характеризується вмістом 60–65 % кліноенстатиту. Скловидна фаза являє собою силікатне скло складного складу, який включає лужні та лужноземельні оксиди. У масі пластичного стеатиту скло фаза вміщує 4–5 % Al_2O_3 та до 0,5 R_2O . Скло мало пластичного стеатиту вміщує підвищену кількість BaO . Наявність склоподібної фази в стеатитовій кераміці оксидів лужноземельних металів, особливо BaO , приводить до зниження діелектричних втрат в склі і в цілому в кераміці. Таке зниження $tg\delta$ стеатиту пояснюється тим, що щільність упаковки іонів в склі зростає при введенні іона Ba^{2+} , який характеризується значним іонним радіусом 0,135 нм. Завдяки цьому знижується здатність іонів до коливальних рухів в полях високої частоти і, як наслідок, зменшуються втрати енергії. В стеатитову масу обов'язково вводять BaO (у вигляді вуглекислого барію). Таким чином, склад склоподібної фази всіх стеатитів різний.

Метод пластичного формування застосовують для виготовлення порівняно великих високовольтних ізоляторів (хрестоподібних, опорних, прохідних та ін.), а пресуванням і литтям під тиском – малогабаритних виробів для високочастотної техніки. При пластичному формуванні стеатитова маса повинна бути подібна порцеляновій і містити в якості сполучного глину. При пресуванні вміст сполучної пластичної глини може бути знижено до 2÷5 %, а маси для лиття під тиском можуть зовсім не містити глинистої речовини. Всі види стеатитовий кераміки можна об'єднати в три групи, склади яких наведено в таблиці 1.8.

Таблиця 1.8 – Склади пластичних, малопластичних і непластичних стеатитових мас

Матеріал	Склад, мас. %		
	пластичних	малопластичних	непластичних
тальк:			
сирий	15–25	20–40	75–85
випалений	50–65	40–50	–
Глина пластична	7–12	2–5	2–4
Бентоніт	3–5	–	–
Вуглекислий барій	10–14	10–14	16–18
Оксид магнію	3–5	–	3–6
Крейда	8–10	–	–

Технологічна схема виробництва стеатитових виробів методом формування в основному подібна до технологічної схеми отримання порцеляни. Масу готують спільним мокрим помелом всіх компонентів в шаровому млині. Частину введеного в масу тальку попередньо випалюють при температурі 1 300 °С, щоб позбавити його гідрофобності і зруйнувати його пластинчасту структуру. Введення випаленого тальку покращує зовнішній вигляд виробів. Кульові млини футерують стеатитовою клепкою, щоб уникнути намелу кремнезему від кремнієвої футеровки, що негативно впливає на стеатит.

Після зневоднення маси на фільтр-пресі до вологості 18–22 % отримують заготовки на вакуумних пресах, які в залежності від виду виробів обробляють по одному із способів пластичного формування: обточування на токарних верстатах, ліплення в гіпсових формах, формування через профільний мундштук та ін. Стеатитові маси, що містять меншу кількість сполучної глини, проявляють схильність до розшарування, тому їх необхідно ретельно переробляти на вакуум-пресах. Так як стеатит менш більш пластичний, аніж порцелянові маси, вироби з нього добре висушуються без дефектів.

Малопластичні стеатитові маси формують методами сухого і мокрого пресування. Порошок для сухого пресування необхідно гранулювати для підвищення щільності і міцності пресовок. Грануляцію здійснюють шляхом двократного пресування порошку на сполучному з олеїнової кислоти, гасу і води (всього 8–10 %) при тиску близько 300 кг/см². Гранульований порошок розсіюють на фракції. Для дрібних виробів розмір гранул складає 0,2–0,5 мм, для більших – до 0,8 мм.

Вироби пресують на пресах-автоматах при тиску до 600 кг/см² при двосторонньому стисненні. Мокрим пресуванням (штамбуванням) отримують вироби складної конфігурації. Подрібнений порошок з висушених заготовок змішують з водною емульсією жирних кислот. Вироби пресують на механічних пресах при тиску 80 кг /см² і сушать при температурі 40–80 °С. Гарячим литтям під тиском формують вироби з непластичних мас, призначених для високочастотних радіотехнічних деталей. Перша стадія являє власне синтез MgO·SiO₂ в брикеті, друга – формування і спікання вироби. Подрібнену в кульових млинах масу переробляють на вакуумному пресі з багатокомірчастий мундштуком для отримання тонких стрижнів діаметром 2–3 мм. Потім стрижні випалюють при температурі 1 200–1 250 °С. Після випалу їх піддають сухому помелу. Підготовлений шлікер пластифікують парафіном при температурі 70–80 °С. Стеатит спікають при температурі 1 170–1 340 °С в залежності від складу в електричних печах з карбідкремнієвими нагрівачами.

Промислові маси стеатитової кераміки мають буквені позначення та цифрові індекси. З пластичного високовольтного стеатиту найбільш поширені ТК-21, СПК-2, С-55, Б-17 та ін. Малопластичні маси, які призначені для пресування, готують аналогічно пластичним масам. Висушені брикети подрібнюють, отриманий прес-порошок повинен мати зернистість 0,5–1,0 мм і вологість $8 \div 10$ %. Маси високочастотного стеатиту (СК-1, СНЦ) не містять глинистого компонента і позбавлені пластичності, тому вироби з непластичних мас виготовляють гарячим литтям під тиском.

Технологія непластичного стеатиту двостадійна. Перша стадія закінчується приготуванням і випалюванням спеку, який представляє собою в основному синтезований кліноенстатит. Друга стадія складається з помелу спеку, пластифікації порошку, власне лиття під тиском, видалення зв'язки і остаточного випалу. Спек у вигляді тонких стрижнів або крихти випалюють при 1 200–1 250 °С в залежності від складу мас. Для пластифікації стеатитового порошку потрібно 10–12 % парафіну та зв'язки. Випалюють вироби при 1 190–1 200 °С. Зв'язка вигорає в області температур 900–950 °С. Деякі вироби глазурують, деякі піддають металізації.

Склад склоподібної фази стеатиту має істотний вплив головним чином на діелектричні властивості. У непластичному стеатиті діелектричні втрати значно менше, а питомий об'ємний опір приблизно на два порядки більше, ніж в пластичному стеатиті. Тому стеатити з непластичних мас (СК-1, СМЦ) використовують як високочастотні діелектрики.

Відмінна особливість технології стеатитових мас – дуже короткий інтервал їх випалу. Він становить усього 10–40 °С і обумовлений дуже швидким наростанням рідкої склоподібної фази в процесі нагріву. У цьому істотна відмінність випалу стеатиту від випалу порцеляни, у якої наростання склоподібної фази відбувається поступово у міру розплавлення польового шпату. Інтервал спікання порцеляни становить 50–80 °С. Властивості кліноенстатитової кераміки наведені в таблиці 1.9.

Таблиця 1.9 – Властивості кліноенстатитової (стеатитової) кераміки

Властивість	Стеатит				
	Пластичне формування		Напівсухе пресування СПК-2	Лиття під тиском	
	ТК-21	СПК-2		СК-1	СНЦ
Температура випалу, °С	1 290	1 280	1 300	1 190	1 200
Інтервал випалу, °С	10	40	40	15	40
Щільність удавана, г/см ³	2,61	2,66	2,66	3	3
Пористість відкрита, %	0	0	0	0	0
Межа міцності при вигині σ , МПа	190	180	120	170	170
Діелектрична проникність, ϵ	5,5	6,1	6,1	6	7
Питомий об'ємний опір ρ , Ом·см, при температурі, °С:					
100	$1 \cdot 10^{13}$	10^{13}	$8 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{14}$
400	$3 \cdot 10^8$	–	–	$3 \cdot 10^{11}$	10^{10}
Діелектричні втрати $\text{tg}\delta$, при $f = 1$ МГц та температурі, °С:					
20	15	20–25	25	6	3
80	25	30–35	35	7	3
Пробивна міцність E , кВ/мм	40	40	40	40	–
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$, в інтервалі температур, °С:					
20÷100	6,4	5,9	5,9	6,5	5,5
20÷700	8,4	7,9	7,7	–	–

Присутність в масі лужних оксидів знижує температуру спікання стеатитових мас до 1 280–1 300 °С. Температура спікання непластичних стеатитових мас, збагачених ВаО, становить 1 190–1 200 °С. Одночасно з утворенням рідкої фази при підвищенні температури різко зменшується в'язкість скла, в результаті чого при наявності 40–45 % рідкої фази вироби деформуються. Випал виробів повинен бути закінчений до настання їх деформації, але після утворення 35–40 % рідкої фази, яка не встигла ще стати настільки текучою, щоб виріб деформувався. В цьому і полягає складність випалу. Стеатит випалюють в тунельних печах. Великі ізолятори

високовольтного стеатиту випалюють в тунельних печах на газовому паливі, а малогабаритні високочастотні – в печах з карборундовими нагрівачами. Такі печі мають найбільш рівномірне температурне поле. Промисловість випускає вироби з стеатитових мас різного складу.

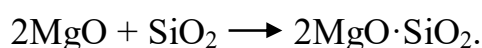
Області застосування. Стеатитова кераміка – якісний електроізоляційний матеріал. Відмінною особливістю стеатиту є малі діелектричні втрати і підвищена при порівнянні з порцеляною механічна міцність, внаслідок чого його застосовують як високочастотний діелектрик, а завдяки високій пробивній міцності і у високовольтній техніці. Крім того, завдяки високій пробивній міцності стеатитова кераміка використовується як відмінний діелектрик для високовольтної техніки. Висока щільність і майже повна водо- і газонепроникність дозволяють використовувати стеатити в радіотехнічній та інших приладах, що працює в умовах високої вологості в тропічному кліматі. Пластичний високочастотний високовольтний стеатитовий матеріал СПК-2 застосовується для виготовлення великогабаритних ізоляторів, а непластичні СНЦ, СК-1, Б-17, С-55 і С-4 – для виготовлення електроізоляційних деталей і високочастотних конденсаторів. Головні сфери застосування матеріалів – це машинобудування, хімічна промисловість та електротермія, санітарна і медична техніка. Відповідно до ГОСТ 20419-83 «Матеріали керамічні електротехнічні. Класифікація та технічні вимоги», група 200, підгрупа 210, 220, 220.1. Властивості стеатитової кераміки наведені в таблиці 1.10.

Таблиця 1.10 – Властивості стеатитової кераміки

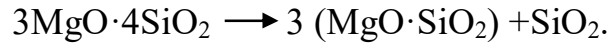
Властивості	С 210	С 220	С 220.1
Відкрита пористість, %	–	–	–
Щільність, г/см ³	2,8	–	2,8
Міцність на вигин (неглазурований матеріал), МПа	90	120	120
Модуль пружності, МПа	60	80	80
Теплопровідність при T = 20÷100 °С, Вт/м · К	1–2,5	2–3	2–3
Питомий об'ємний опір при постійному струмі, Ом·см, при T = 20–200–600 °С	10 ¹⁰ –10 ⁴	10 ¹³ –10 ¹⁰ –10 ⁵	10 ¹³ –10 ¹⁰ –10 ⁵

Форстеритова кераміка внаслідок відсутності поліморфних перетворень не схильна до старіння, що є її великою перевагою. Вироби з форстериту отримують методом гарячого лиття або пресуванням, а також протягуванням пластифікованих мас. В технології лиття під тиском спочатку синтезують форстерит і готують порошок. Потім слідує пластифікація, лиття і спікання. Маса для пресування зазвичай містять невелику кількість сполучних глинистих матеріалів. У маси, які призначені для лиття під тиском, глинисті матеріали не вводять. Температура спікання форстеритової кераміки становить 1 220–1 380 °С. Щільна спечена форстеритова кераміка має високі електрофізичними характеристиками. Завдяки високому термічному коефіцієнту лінійного розширення форстеритова кераміка знаходить застосування в електровакuumній техніці як ізолятор на контакті з металами, головним чином, з титаном.

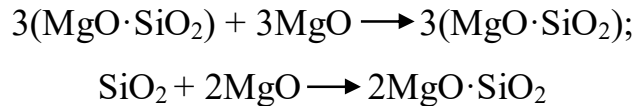
У форстеритовій кераміці основною кристалічною фазою є ортосилікат магнію $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ – форстерит (MgO – 57,2 %, SiO_2 – 42,8 %). Форстерит на відміну від кліноенстатиту не має модифікаційних перетворень, кристалізується в ромбічній системі. Температура плавлення форстериту 1 890 °С. Синтез форстериту та виробництво форстеритової кераміки засновані на використанні в основному природних видів сировини. Форстерит може бути синтезований безпосередньо з оксидів за реакцією:



Однак при використанні оксидів навіть технічної чистоти потрібна температура приблизно 1 800 °С. Технічну кераміку подібним шляхом не виготовляються. Найбільш поширеним є синтез форстериту з тальку і оксиду магнію або магнезиту. У цьому випадку реакція йде при більш низьких температурах. Реакція утворення форстериту протікає в кілька стадій. При випалі тальку утворюються метасилікат магнію і SiO_2 :



Метасилікат магнію при подальшому нагріванні утворює ортосилікат, тобто форстерит, а SiO_2 , який вивільнився при розкладанні тальку, зв'язується з введеним MgO і утворює також форстерит:



Сумарна реакція:



Найбільш інтенсивно протікає реакція при використанні тальку, випаленого при 1 100–1 300 °С, в якому метасилікат знаходиться в найбільш активному стані та легко вступає в реакцію з MgO . Наявність в тальку невеликої кількості плавнів, а також навмисно введених плавнів з глиною або бентонітом BaCO_3 приводить до утворення при випалюванні 10–15 % скловидної фази, що забезпечує спікання до щільного стану, який позбавлено відкритої пористості. Така кераміка має вакуумну щільність.

Форстеритові вироби виготовляють методом гарячого лиття або пресуванням, а також протягуванням пластифікованих мас. Технологія виробництва методом лиття під тиском двостадійна: перша – синтез форстериту і підготовка форстеритового порошку; друга – пластифікація, лиття і випал, тобто власне виготовлення виробів. Маси для пресування звичайно містять ту кількість глинистих матеріалів, яка необхідна для додання масам зв'язаності. У маси, які призначені для лиття під тиском, глинисті матеріали не вводять. Температура випалу форстеритової кераміки зазвичай становить 1 320–1 380

°С. Властивості найбільш поширених видів форстеритової кераміки, яка виготовлена методом гарячого лиття під тиском, представлені в таблиці 1.11.

Таблиця 1.11 – Властивості форстеритової кераміки (середні значення)

Властивість	Марка кераміки	
	ФС-5А	Ф-58
Щільність удавана, г/см ³	3,0	3,04
Межа міцності: при вигині, МПа	170	160–200
Діелектрична проникність при $f=1$ МГц	7,0	6,8–7,0
Питомий об'ємний опір, Ом·см, при температурі, °С:		
100	$2,1 \cdot 10^{14}$	10^{16}
400	10^9	10^{10}
Діелектричні втрати $\text{tg } \delta$, при $f=1$ МГц і температурі, °С:		
20	3	1–2
80	3	2–3
Пробивна міцність, кВ/мм	40	35–45
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$, в інтервалі температур, °С:	7,8	8–40

У електровакуумної техніці для вакуумно-щільних узгоджених спаїв з міддю і її сплавами застосовують спеціальні види так званої форстеритопериклазової кераміки, яка має ще більш високим ТКЛР. Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) міді – $17,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, а форстеритопериклазової кераміки – $(12,6\text{--}13,0) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ внаслідок одночасної кристалізації і присутності двох фаз – периклазу і форстериту. ТКЛР периклазу дорівнює $13,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Кераміку цього типу виготовляють на основі тальку і MgO за двостадійною технологією спікання. Для зниження температури спікання до 1 350–1 380 °С вводять CaCO₃ і ашарит MgO·V₂O₃·H₂O.

Відмінними рисами форстеритової кераміки з щільно спеченою структурою є високі значення електрофізичних властивостей і підвищеним, в порівнянні з кліноенстатитовою керамікою. ТКЛР. Завдяки високому його значенню форстеритову кераміку застосовують в електротровакуумній техніці як ізолятор на контакті з металами, що характеризуються відповідним ТКЛР,

головним чином, з титаном (ТКЛР форстериту близько $(8-9) \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, титану – $(9 \div 9,5) \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). У результаті відсутності поліморфних перетворень дана кераміка не схильна до старіння.

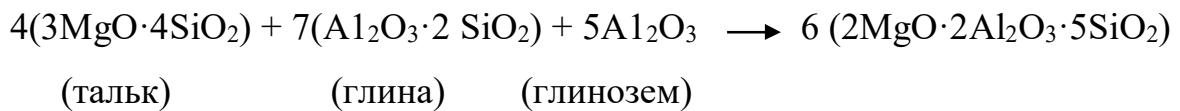
Кордієритова кераміка. В системі $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ є одна потрійна сполука, що має формулу $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, – кордієрит. Кераміка на основі цього сполуки називається кордієритовою. Теоретичний склад кордієриту %: $\text{MgO} - 13,7$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 34,9$; $\text{SiO}_2 - 51,4$, щільність його – $2,8 \text{ г/см}^3$.

До складу кордієритової кераміки входять кристали: кордієриту, який є магнезіальних алюмосилікатом стехіометричного складу $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$; муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) і корунд (Al_2O_3). Характерна особливість цих кристалів – низький ТКЛР. Кількість їх в кордієритовій кераміці досягає $70-80 \%$. У зв'язку з цим кордієритова кераміка має низький коефіцієнт лінійного розширення і стійка до різких змін температури. Склади найбільш термостійких кордієритових мас в потрійній системі $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ знаходяться в полях кліноенстатиту і кордієриту і характеризуються дуже короткими інтервалами спікання.

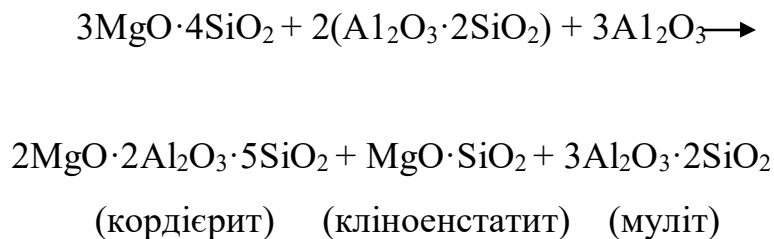
Синтез кордієриту можливий безпосередньо з оксидів. Однак для промислового виготовлення кордієритової кераміки використовують природні матеріали – тальк, високоякісні вогнетривкі глини та синтетичний технічний глинозем або електроплавлений корунд. Оскільки в кордієритову масу входять глину, яка надає їй пластичність, виготовляють вироби всіма методами технології – пластичним формуванням, литтям з водного шлікеру, пресуванням. Вироби складної форми виготовляють методом гарячого лиття під тиском з попередньо випалених мас (спека). Кордієритові кераміку отримують щільну і пористу (загальна пористість $30-50 \%$).

Температура спікання кордієриту знаходиться в межах $1\ 300-1\ 410 \text{ }^\circ\text{C}$. Вироби з високим вмістом кордієриту і відповідно низьким коефіцієнтом розширення отримують при температурі випалу $1\ 360-1\ 410 \text{ }^\circ\text{C}$. Тому, кордієритова кераміка подібно кліноенстатитовій (стеатитовій) має дуже короткий інтервал випалу ($15-20 \text{ }^\circ\text{C}$), що сильно ускладнює її виробництво. Для

розширення інтервалу випалу до 40–50 °С рекомендується вводити 2–4 % оксидів лужних металів через польовий шпат. В цьому напрямку сприятливо діє введення до 30 % ZrO₂. Для отримання кордієритових виробів з високою термостійкістю використовують маси, що дають в процесі випалу як спечений, так і пористий черепок з високим вмістом кристалів кордієриту. Термостійка кордієритова кераміка не здатна функціонувати тривалий час при температурах вище 1 350 °С, так як кордієрит плавиться при температурі 1 435 °С, розкладаючись на муліт і скло. Утворення кордієриту протікає за наступною сумарною реакцією (в розрахунку, що тальк і глина зневоднені):



Однак практично реакція не йде в повній відповідності до цієї схеми, і в кордієритовій кераміці завжди присутні кліноенстатит і муліт. Ці кристалічні фази утворюються за реакцією:



Зазвичай в кордієритові кераміці міститься близько 80 % кордієриту і близько 20 % кліноенстатиту, муліту і скла. У випадках, коли вироби поряд з підвищеною термостійкістю повинні також бути і електрично міцні, доцільно застосовувати повністю спечену кордієритову кераміку. Електрична міцність такої кераміки становить 15–20 кв, мм. а коефіцієнт лінійного розширення 1,0–1,5·10⁻⁶ К⁻¹. Спечена кордієритова кераміка має дуже низький коефіцієнт термічного розширення і, як наслідок, високу термостійкість. Завдяки цій властивості кордієритова кераміка є стійкою до різкої зміни температур і є

термостійким матеріалом. Це властивість кераміки дозволяє застосовувати її для виготовлення дугогасильних камер у високовольтних вимикачах, в яких можливий тепловий удар іскрового розряду, і аналогічних пристроях в високовольтній та низьковольтній електроніці. Кордієритова кераміка використовується у якості підставок для дротяних опорів, а також для виготовлення термостійкого посуду та інших виробів з високою термостійкістю. Властивості спеченого кордієритової кераміки вказані в таблиці 1.12.

Таблиця 1.12 – Властивості кордієритової кераміки

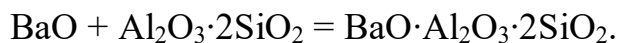
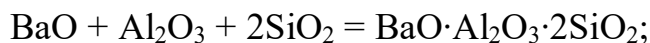
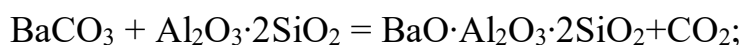
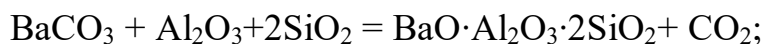
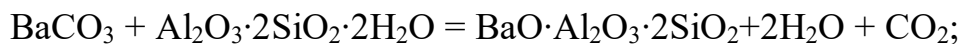
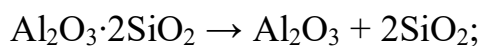
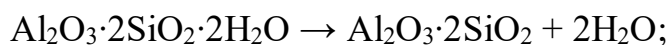
Властивості	Кордієритові матеріали		
	Л-24	К-2	К-4
Відкрита пористість, %	25	15,8	20
Об'ємна вага, г/см ²	2,12	2,26	2,08
Питома вага, г/см ²	2,79	2,83	–
Межа міцності при статичному вигині, МПа	690	880	700
Межа міцності при стисненні, МПа	2 000	2 200	2 100
Термостійкість (повітря–вода), °С	650	700	640
ТКЛР в інтервалі температур $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹			
20–100	1,97	2,32	2,2
20–700	–	3,35	3,05
Питомий об'ємний електроопір при 100 °С, Ом·см	$2 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$
Температур випалу, °С	1 320 ± 15	1 360 ± 15	1 410 ± 15
Метод формування виробів	Шлікерне лиття, гаряче лиття під тиском	Пластичне формування, напівсухе пресування	Пластичне формування, мокре пресування

З кордієриту марки К-2 груп II, III виготовляються ізолятори для дугогасильних камер, магнітних вимикачів, контакторів, контролерів, реостатів, електроречей та інших електронагрівальних приладів, що працюють при постійному і змінному струмі частоти до 50 і 60 Гц. Номінальна робоча напруга ізоляторів низької напруги не більше 500 В, високої напруги – не більше 10 кВ.

Використовують при температурі навколишнього середовища від мінус 50 до плюс 800 °С, відносній вологості навколишнього повітря не більше 80 % при температурі плюс 20 + 5 °С; температура навколишнього повітря плюс 1 100 °С.

1.2.3 Цельзіановая кераміка

Кераміку на основі алюмосилікати барію, що має формулу $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – цельзіан, називають цельзіановою. В природі цельзіан зустрічається у вигляді мінералу тієї ж назви. Цельзіан відноситься до групи польових шпатів, але на відміну від широко використовуваних в технології тонкої кераміки калієвих та натрієвих польових шпатів (ортоклазу і альбіту) має значно вищу температуру плавлення 1 740 °С. Цельзіан кристалізується в моноклінній сингонії. При температурі вище 1 100 °С він переходить в гексагональну модифікацію. Рівняння реакції отримання цельзіану:



Технологія цельзіанової кераміки двостадійна. На першій стадії виробництва здійснюють синтез цельзіану з каоліну глини та BaCO_3 в напівфабрикаті (брикеті) при температурі 1 250–1 300 °С. Брикет після випалу розмелюють і тонко подрібнюють. Для полегшення синтезу та його температури в масу вводять незначні кількості CaCO_3 , ашариту $\text{MgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ці добавки сприяють кристалізації моноклінної модифікації цельзіану. Синтез цельзіану супроводжується значним ущільненням маси внаслідок дисоціації

ВаСО₃ та дегідратації глини та каоліну (40 %). У підготовлену масу вводять пластифікатор і формують вироби різними способами пластичної технології. У деяких випадках, наприклад, в маси для пресування вводять глинисті матеріали або необпалену вихідну суміш. Вироби спікають при температурі 1 380–1 400 °С в слабоокисному і нейтральному середовищах. Властивості цельзіанової кераміки наведені в таблиці 1.13. Характеристика властивостей кераміки електротехнічного призначення наведена в таблиці 1.14.

Таблиця 1.13 – Властивості цельзіанової кераміки

Властивість	Показники
Щільність удавана, г/см ³	3,0–3,1
Діелектрична проникність	6,5–7,0
Межа міцності при статичному вигині, МПа	90–110
Питомий об'ємний опір, Ом·см, при температурі 20 °С теж при $f = 1$ МГц	10^{15} – 10^{16} (1–2)· 10^4
Пробивна напруга, кВ/мм	35–45
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$, в інтервалі температур 20–100, °С:	2,1–2,2
Температура випалу, °С	1 320

Таблиця 1.14 – Властивості кераміки електротехнічного призначення

Властивості	Електро- порцеляна	Ультрапорцеляна УФ-46, УФ-43	Стеатит СК-4, ТК-21	Кордієрит
Щільність, г/см ³	2 200	3 200	3 000	2 800
Міцність при розтягненні, МПа	30–55	50–60	60–70	–
Питома ударна в'язкість, кДж/м ³	1,8–2,2	2,5÷2,8	3,0–3,5	2,0–3,0
ТКЛР, $\alpha_{20-100} 10^{-6}$, К ⁻¹	3,6–5,0	5,0÷5,5	6,0–7,4	2,0–2,3
Питомий опір, ρ Ом·м	10^{11} – 10^{12}	10^{12} – 10^{13}	10^{13} – 10^{14}	10^9 – 10^{10}
Діелектрична проникність, ϵ	5–8	8,0–8,8	6,5–7,0	5,0–6,0
Тангенс кута діелектричних втрат, $\text{tg}\delta$	0,022–0,025	0,000 5–0,001	0,001–0,003	–
Електричний пробій, мВ/м	30–32	30–36	40–42	4,5–6,0
Електрична міцність при 20 °С ,50 Гц, мВ/м	15–20	15–20	20–30	–

1.2.4 Конденсаторна кераміка

Керамічні конденсатори – найбільш масовий вид електричних конденсаторів, що застосовуються в різноманітній електротехнічній та радіоелектронній апаратурі. Частка їх випуску в загальній кількості конденсаторів, що виготовляються в промислово розвинених країнах, перевищує 60 %, їх виробництво складає понад 400 млрд шт. в рік, а темпи зростання обсягів випуску значні. Конденсаторну кераміку використовують для виробництва низькочастотних і високочастотних конденсаторів низької і високої напруги. Високочастотна кераміка, як правило, має діелектричну проникність в межах 10–240 з малим тангенсом кута діелектричних втрат не більше $6 \cdot 10^{-4}$. Ці величини вимірюють на частоті 1 МГц. Низькочастотна кераміка зазвичай має діелектричну проникність більше 900 і тангенс кута діелектричних втрат 0,002–0,025, які виміряні на частоті 1 кГц. Керамічні конденсатори поділяють залежно від сфери застосування на низьковольтні і високочастотні (для радіотехніки) або високовольтні – для електротехніки сильних струмів. Низьковольтні конденсатори випускають у вигляді дискових, трубчастих, шаруватих і монолітних виробів. Найбільшою питомою ємністю характеризуються монолітні конденсатори. Високочастотні конденсатори випускають трьох видів – трубчасті, горшкові і барильні.

Основою для високочастотних конденсаторів є титанати (рутил TiO_2 , перовскіт CaTiO_2 , LaAlO_3 , CaZrO_3 , CaSnO_3 , BaZrO_3) цирконати, алюмінатами, станати ряду лужноземельних і рідкоземельних металів. Основу для виробництва низькочастотної конденсаторної кераміки становить титанат барію і його тверді розчини: $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--CaTiO}_3$, $\text{BaTiO}_3\text{--BaZrO}_3$, $\text{BaTiO}_3\text{--BaSnO}_3$ та ін. У виробництві радіотехніки і електротехніки вимагають керамічні конденсатори з широким номіналом ємності, тому для їх виготовлення використовують різноманітні матеріали, що відрізняються діелектричної проникністю і її температурним коефіцієнтом. Найбільш цінними є конденсатори, матеріали яких мають мінімальні значення ТКЄ.

Зазначені сполуки синтезують з відповідних оксидів високого ступеня чистоти, що у виробництві конденсаторної кераміки відіграє виключно важливу роль, так як коливання вмісту основного речовини і домішок навіть в частки відсотка змінюють значення властивостей більш ніж на 10–15 %. Радіотехніці і електротехніці потрібні керамічні конденсатори з широким номіналом ємності. Тому для їх виготовлення використовують різноманітні матеріали, що відрізняються діелектричної проникністю ϵ і температурним коефіцієнтом діелектричної проникності $TK\epsilon$ та тангенсом кута діелектричних втрат $tg\delta$.

У таблиці 1.15 приведені характеристики кристалічних фаз, що входять до складу керамічних матеріалів.

Таблиця 1.15 – Електрофізичні властивості кристалічних фаз конденсаторної кераміки

Формула хімічної сполуки	Тип структури	ϵ при 20 °С	$TK\epsilon \cdot 10^6, K^{-1}$ при 20–80 °С	$tg\delta \cdot 10^{-4}$ при 10^6 Гц, 20 °С	Температура спікання, °С
$SrTiO_3$	Перовскіт (ідеальна кубічна решітка)	250	-2 500	3	1 600
$CaTiO_3$	Перовскіт (з моноклінним зміщенням осей)	150	-1 500	3	1 500
TiO_2	Рутил	90	-800	10	1 450
$BaZrO_3$	Перовскіт (ідеальна кубічна решітка)	38	-350	–	1 800
$ZrTiO_4$	Ромбічна решітка	40	-100	5	1 750
$MgTiO_4$	Шпінель	14	+60	3	1 450
$MgTiO_3$	Ільменіт	14	+70	3	1 450
$SrZrO_3$	Перовскіт (ідеальна кубічна решітка)	30	+100	5	1 600
$CaSnO_3$	Перовскіт (з моноклінним зміщенням осей)	14	+110	5	1 600
$SrSnO_3$	Перовскіт (ідеальна кубічна решітка)	18	+180	5	1 700

Керамічні діелектрики знаходять застосування, головним чином, в якості конденсаторів в радіо- і електронних приладах, а також в якості електроізоляторів. Як видно, матеріали мають як позитивне, так і негативне значення ТКє. Комбінуючи різні кристалічні фази, можна отримати кераміку, властивості якої при кімнатній температурі змінюються в широких межах: діелектрична проникність – від десятків одиниць до 20 000, величина ТКє – від значень 3300 ± 300 до 100 ± 30 , $\text{tg}\delta$ – від 0,000 6 до 0,035, питомий об'ємний опір при цьому має становити не менше 10^9 Ом·м, електрична міцність – не менше 6–8 мВ/м, ТКЛР – не більше $12 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹. Найбільш цінними є конденсатори, які мають мінімальні значення ТКє. Завдяки високому значенню властивостей деяких матеріалів з'явилася можливість різко знизити габарити і масу конденсаторів. Такі, наприклад, шаруваті конденсатори для мікросхем з товщиною шару діелектрика – 20 мкм.

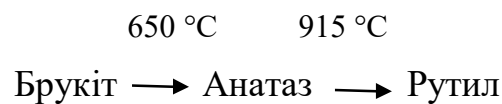
Виробництво конденсаторів, як правило, двостадійне. На першій стадії здійснюють синтез необхідної фази. Для цього вихідні оксиди у вигляді тонкодисперсних порошоків ретельно змішують і випалюють у вигляді порошку і брикетів. Як правило, синтез йде в твердій фазі і повністю закінчується при температурах 1 100–1 300 °C. Останнім часом для отримання вихідних матеріалів стали застосовувати хімічні методи, перевага яких полягає в отриманні порошоків високої чистоти з заданим розміром зерен. Останнє особливо важливо для виготовлення тонкоплівкових конденсаторів для мікросхем. На другій стадії з синтезованих порошоків за прийнятним для даного виробу методом проводять формування. Випал проводять при температурі від 1 200 до 1 350 °C в слабоокисному середовищі. Відновне середовище призводить до відновлення сполук титану, що веде до втрати електроізоляційних властивостей. Конденсатори металізують сріблом, платиною, паладієм, їх сплавами і іншими металами.

Діоксид титану.

Головний оксид, що входить до перелічених вище склади, – це TiO₂, який, характеризується підвищеним значенням діелектричної проникності, є

основною сировиною для виготовлення конденсаторної кераміки. Діоксид титану є синтетичним матеріалом, який отримують хімічною переробкою руд, що містять титан: ільменіту (FeTiO_3), сфену (CaTiSiO_5), перовскіту (CaTiO_3). Для виробництва конденсаторної кераміки використовують спеціальну марку діоксиду титану під назвою конденсаторний, що представляє собою порошок з розміром частинок 1–6 мкм, що містить не менше 99 % TiO_2 .

Діоксид титану існує в трьох модифікаціях: анатаз, брукіт і рутил. Стійкої високотемпературної формою є рутил, в який необоротно переходять анатаз і брукіт за схемою:



Кераміку випалюють тільки в окисному середовищі, інакше швидко утворюється напівпровідниковий оксид Ti_2O_3 . Як уже зазначалося, при відновленні $\text{Ti}^{4+} + e \text{Ti}^{3+}$ підвищується електропровідність TiO_2 .

При випалюванні титанвмісних матеріалів в середовищі благородних газів (аргону, гелію), азоту, вакууму вже є відновною. Причини появи Ti_2O_3 при випалюванні: наявність відновників в середовищі печі (CO , H_2); висока температура, яка сприяє видаленню аніонів кисню з кристалічної решітки TiO_2 ; наявність домішок, що сприяють появі катіонів Ti^{3+} внаслідок виходу кисню з кристалічною решітки. Навпаки, Fe_2O_3 або Al_2O_3 в малих кількостях можуть ізоморфно заміщувати іони титану і перешкоджати зниженню його валентності.

Діоксид титану є непрямим напівпровідником *n*-типу. Ширина забороненої зони для анатазу і рутилу становить 3,2 еВ і 3,0 еВ відповідно. Діоксид титану має порівняно невисоку діелектричну проникність (для полікристалічного рутилу середнє значення $\epsilon = 114$, в залежності від кристалографічної орієнтації від 90 до 170). На його основі були створені перші керамічні конденсатори. TiO_2 має електронно-релаксаційну поляризацію. У кристалі TiO_2 існує іонно-ковалентний зв'язок. Діелектрична проникність

рутилу зменшується при збільшенні частоти. Аналогічним чином змінюється величина діелектричних втрат. З підвищенням температури діелектрична проникність зменшується за лінійним законом, а діелектричні втрати збільшуються. TiO_2 характеризується високим негативним температурним коефіцієнтом діелектричної проникності ($\text{TK}\epsilon = \text{мінус } 750 \cdot 10^{-6}$). Однак для ряду випадків синтезують керамічний матеріал із значенням $\text{TK}\epsilon$, близьким до нуля, що дозволяє створити термостабільний конденсатор в області певного інтервалу температур. У маси для виготовлення таких виробів поряд з TiO_2 , які мають негативне значення $\text{TK}\epsilon$, вводять компоненти, що утворюють сполуки з позитивним значенням $\text{TK}\epsilon$, а саме: MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 та інші. В процесі випалу утворюються нові кристалічні фази у вигляді титанатів, цирконатів лужноземельних металів, які і надають конденсаторам необхідні властивості.

TiO_2 характеризується схильністю до старіння. При роботі в електричному полі при постійному струмі при підвищеній температурі електропровідність рутилової кераміки різко зростає і з часом відбувається пробій. Зістарену кераміку можна відновити шляхом прогріву матеріалу в окислювальному середовищі або на повітрі.

Діоксид титану – основа для отримання високочастотних конденсаторних матеріалів, які працюють при частоті більше 1 МГц. Тонкоплівкові конденсатори з оксиду титану розглядаються в якості альтернативного матеріалу замість SrTiO_3 в модулях пам'яті DRAM, які широко використовуються в сучасних комп'ютерах в якості оперативних запам'ятовувачих пристроїв і як пристрої постійного зберігання інформації. TiO_2 є основою фотокаталізаторів гідролізу води для отримання водню, застосовується в якості каталізатора в процесах окиснення галогенорганічних сполук і відновлення оксидів азоту. Діоксид титану застосовується для створення газових сенсорів, в якості біосумісних та антибактеріальних покриттів, використовується в якості носія каталізаторів.

Завдяки відкритому в 1997 році явищу фотоіндукованої гідрофільності, на основі діоксиду титану були створені наноструктуровані прозорі покриття

для стекол і дзеркал, антитуманні і самоочисні під дією УФ-випромінювання. Крім того, основним застосуванням діоксиду титану в інших галузях виробництва є його використання в якості білого пігменту при виробництві фарб, пластиків і паперу і в харчовій промисловості як E171. Застосовується TiO_2 у виробництві сонцезахисних кремів для поглинання випромінювання УФ-діапазону.

Діоксид цирконію.

У природі діоксид цирконію зустрічається у вигляді складних мінеральних сполук або у вигляді мінералів, склад яких відповідає формулі ZrO_2 . Найбільш поширеними з них є бадделеїт, який кристалізується в моноклінній системі, і цирконофас, який представляє собою ZrO_2 кристалічної будови. У природі також зустрічається циркон ZrSiO_4 .

Існує кілька способів отримання діоксиду цирконію з цирконієвих концентратів:

1. Метод плазмового плавлення циркону. При температурі 1 676 °С циркон починає дисоціювати на оксиди: $\text{ZrSiO}_4 \leftrightarrow \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$. Структура і фазовий склад готового продукту залежить від технологічного режиму. Це суміш моноклінного і тетрагонального ZrO_2 в матриці кремнезему або сферичні зерна діоксиду цирконію, вкриті оболонкою аморфного SiO_2 . Діоксид цирконію очищають обробкою NaOH або HF або за допомогою повітряної сепарації.

2. Плавлення циркону в дугових печах. Здійснюється в присутності відновника – коксу. При плавленні циркон дисоціює, а оксид кремнію відновлюється до летючого монооксиду кремнію SiO . Цей метод дозволяє синтезувати стабілізований діоксид цирконію при введенні в шихту перед плавленням необхідних добавок.

3. Спінання циркону з добавками лужноземельних оксидів. Утворені силікати відокремлюють від ZrO_2 хімічними і фізичними методами. При спінанні циркону з оксидом магнію утворюється цирконо-форстеритовий вогнетрив, а при спінанні циркону з AlF_3 фторид кремнію випаровується і утворюється суміш ZrO_2 і Al_2O_3 в співвідношенні, близькому до складу

бадделеїто-корундових вогнетривів, що застосовуються для футерування скловарених печей.

При кімнатній температурі діоксид цирконію характеризується моноклінною симетрією, як і природний мінерал бадделеїт. Практичне значення має ZrO_2 , стабілізований додаванням різних оксидів з утворенням твердих розчинів. Теплопровідність кераміки з стабілізованого діоксиду цирконію істотно нижче, ніж у більшості вогнетривких матеріалів, і зростає при підвищенні температури. Температурний коефіцієнт лінійного розширення в діапазоні температур 20–850 °С дорівнює $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Кубічна фаза ZrO_2 характеризується високою електропровідністю по аніонам кисню, число перенесення яких близько до одиниці. Кубічна модифікація ZrO_2 існує або при високій температурі, або при наявності добавок інших оксидів, природа і кількість яких істотно впливають на величину провідності.

При тривалій витримці твердих розчинів в інтервалі температурі 700–1 000 °С спостерігається зниження електропровідності, це називається старінням кераміки. Швидкість старіння зростає зі збільшенням розміру зерен і максимальне для монокристалів. При температурі вище 1 600 °С спостерігається інший вид старіння, який пов'язано з випаровуванням оксидів-добавок і зміною складу матеріалу, і, як наслідок, з неминучою зміною його властивостей. ZrO_2 має високу хімічну стійкість, особливо водо- і лугостійкість. Діелектрична проникність ZrO_2 при кімнатній температурі становить $15 \div 20$ (при частоті 100 кГц) і декілька збільшується з додаванням рідкоземельних елементів, наприклад для церій-допованого складу досягає 26. Нанорозмірні плівки діоксиду цирконію, нанесені при 275 °С, демонструють підвищену діелектричну проникність (~ 43), низькі струми $< 10^{-8} \text{ A/cm}^2$. Діоксид цирконію характеризується нестехіометрією щодо кисню і проявляє напівпровідникові властивості.

Технологія отримання виробів з діоксиду цирконію.

Основні етапи технологічної переробки діоксиду цирконію схожі з такими для оксиду алюмінію. Формування виробів здійснюють кількома методами: литтям водних шлікерів при оптимальних значеннях $pH = 1,5-2,5$ або $7,5-8,5$ (для поліпшення змочування твердої фази в суспензію вводять ПАР); сухим пресуванням і литтям термопластичних шлікерів. Залежно від методу синтезу твердих розчинів спікання виробів проводять при температурах $1700-1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ (метод твердофазного синтезу) або $1\ 550-1\ 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (метод хімічного співосадження). Після термопластичного формування заготовки спікають в кілька стадій: поетапно до $1\ 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ для випалювання парафінової зв'язки, остаточний випал проводять при $1\ 600-1\ 750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Області застосування діоксиду цирконію. З ZrO_2 виробляють термостійкі волокна з високими експлуатаційними характеристиками. Максимальна температура експлуатації волокон оксиду цирконію перевершує показники інших термостійких волокон, які використовуються для виробництва теплоізоляції. ZrO_2 застосовується як термозахисне покриття. Завдяки високій хімічній стійкості кераміка з тетрагональної модифікації діоксиду цирконію успішно застосовується в медицині для зубного протезування. Однак постійний контакт з рідиною і механічне навантаження призводять до деградації матеріалу, що полягає в фазовому переході ZrO_2 з тетрагональної в моноклінну модифікацію з утворенням тріщин. ZrO_2 є діелектричним матеріалом для виробництва виробів резистивної пам'яті з довільним доступом (RRAM), незалежної динамічної пам'яті з довільним доступом (DRAM) і незалежної флеш-пам'яті. За останні роки ZrO_2 досліджується в якості діелектрика затвора для пристроїв CMOS (компліментарні метал-оксид-напівпровідники). Двома важливими характеристиками CMOS-пристроїв є висока стійкість і низьке статичне енергоживлення. Завдяки наявності кисень-іонній провідності при високих температурах діоксид цирконію є матеріалом потенціометричних кисневих датчиків, а також датчиків CO , водню, вуглеводнів, оксидів азоту та

аміаку. Стабілізований ітрієм ZrO_2 , що позначається YSZ, є твердим електролітом твердооксидного паливного елементу.

Система TiO_2-ZrO_2 .

Керамічні матеріали для конденсаторів на основі системи TiO_2-ZrO_2 позначаються літерою T з індексом, що показує середні значення діелектричної проникності цих матеріалів (T-20, T-80 тощо) та називаються тікондовою керамікою (табл. 1.16). Для виготовлення конденсаторної кераміки має значення не тільки ортотитанати цирконію, але і склади, що лежать в області твердих розчинів системи $ZrTiO_4-TiO_2$. Змінюючи співвідношення фаз, можна отримати ряд матеріалів з монотонно мінливими значеннями ϵ і $TK\epsilon$.

Одним з перших, що набули широкого застосування для виробництва термостабільних конденсаторів, був керамічний матеріал T-20 з відносною діелектричною проникністю 20–24, $TK\epsilon \approx -50 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ і $tg\delta \approx 6 \cdot 10^{-4}$. Приклад шихтового складу маси T-20 наступний, мас. %: TiO_2 – 32,3, ZrO_2 – 46,1, вогнетривка глина – 9,8, бентоніт – 4,9 і $BaCO_3$ – 6,9.

У масі T-20 основна кристалічна фаза – $ZrTiO_4$. Діелектрична проникність $ZrTiO_4$ дорівнює 40. Введення глини, яка характеризується діелектричною проникністю 7, знижує діелектричну проникність маси T-20 до 18–24. До складу мас T-20 і T-80 вводять невелику кількість $BaCO_3$ для утворення скла барійалюмосилікатного складу, що характеризується позитивним значенням $TK\epsilon$. Приклад шихтового складу маси T-80 наступний, мас. %: TiO_2 – 87, ZrO_2 – 5, плавиковий шпат – 1, вогнетривка глина – 3, бентоніт – 2, $BaCO_3$ – 2. Понад 100 % додають WO_3 – 1 мас. %. Плавиковий шпат, вогнетривка глина, бентоніт і карбонат барію відіграють роль плавнів і пластифікаторів. Введення плавикового шпату ефективно знижує температуру спікання і розширює її інтервал. Титанат цирконію має негативний температурний коефіцієнт діелектричної проникності, який в тікондах знижується зі збільшенням вмісту оксиду титану. Негативний температурний коефіцієнт діелектричної проникності тіконду використовують для температурної компенсації в системах з великим

позитивним температурним коефіцієнтом ємності, наприклад для компенсації догляду частоти коливального контуру при зміні температури.

Таблиця 1.16 – Основні властивості конденсаторних керамічних матеріалів різних марок з лінійною поляризацією

Показник	T-300	T-150	T-130	T-80	T-70	T-40	T-90
$\varepsilon f = 0,5 \div 5$ МГц, 20 °С	270–330	140–160	130–135	80–90	70–75	35–40	57–59
ТК $\varepsilon \cdot 10^6$, К $^{-1}$, 20÷80 °С	-(3300 ± 1000)	-(1300 ± 100)	-(1250 ± 1350)	-(700 ± 100)		-(800 ± 30)	-(470 ± 90)
tg $\delta \cdot 10^4$ $f = 10^6$ Гц, 20 °С 80 °С	4–6 –	2–5 2–5	2–4 2–4	3–5 4–5	3–4 3–4	3–4 3–5	4–6 4–8
$E_{пр}$, МВ/м	6–8	10–12	25–35	10–12	15–20	8–10	8–10
ρ , 100 ± 5°С, Ом·м	10^9 – 10^{10}	10^{10} – 10^{12}	10^{10} – 10^{11}	10^9 – 10^{11}	10^9 – 10^{11}	10^{10} – 10^{11}	10^9 – 10^{10}
$\sigma_{вигин}$, МПа	–	120–180	140–200	120–150	120–150	90–120	90–120
ρ , кг/м 3	–	3 800–3 900	3 800÷3 900	3 800	3 800	–	–
$\alpha \cdot 10^{-6}$, К $^{-1}$ 20–80 °С	8–8					5,5–6,0	7–9

На основі $ZrTiO_4$ розробляються пристрої флеш-пам'яті з кращими характеристиками, ніж у таких діелектриків, як: HfO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 і Y_2O_3 , – зі значним вікном пам'яті при меншій робочій напрузі.

Титанат кальцію $CaTiO_3$.

Титанат кальцію $CaTiO_3$ при кімнатній температурі має викривлену структуру перовскіту, має ромбічну симетрію, при підвищенні температури спотворення кристалічної решітки зменшується. Перовскіт відносять до класу складних оксидів із загальною хімічною формулою ABX_3 . Катіони типу А мають кубооктаедричну координацію, а катіони типу В – октаедричну. Аніони Х оточені двома катіонами В і чотирма катіонами типу А. Катіони A^{2+} і аніони X^{2-}

утворюють щільну октаедричну упаковку. Щільність CaTiO_3 становить $4,12 \text{ г/см}^3$, діелектрична проникність при кімнатній температурі близько 180, твердість за шкалою Мооса 5,5. Титанат кальцію – стійка сполука, її температура плавлення становить $1970 \text{ }^\circ\text{C}$, плавлення конгруентне.

Титанат барію BaTiO_3

Титанат барію піддається більшій кількості поліморфних перетворень при зміні температури, які характеризуються зміною довжин зв'язків Ti—O . BaTiO_3 плавиться конгруентно при $1612 \text{ }^\circ\text{C}$. Щільність BaTiO_3 становить $6,02 \text{ г / см}^3$, твердість по Моосу $6,0 \div 6,5$. BaTiO_3 є ізолятором з величиною $\rho_v \approx 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при кімнатній температурі, проте застосування методу контрольованої валентності або відновлення BaTiO_3 може перетворити його в напівпровідник з позитивним температурним коефіцієнтом опору (позистор). BaTiO_3 проявляє нелінійну залежність діелектричної проникності від температури і напруженості електричного поля. Температурну залежність діелектричної проникності BaTiO_3 вирівнюють, використовуючи добавки-депресори: CaTiO_3 , MgTiO_3 , CaSnO_3 , CaZrO_3 . Діелектрична проникність BaTiO_3 при звичайній температурі становить ≈ 1500 , а в області фазового переходу (температури точки Кюрі) досягає $6000 \div 10000$. У зв'язку з цим BaTiO_3 використовують як результатний матеріал для виготовлення керамічних конденсаторів з високою діелектричної проникністю. Для переміщення температури Кюрі ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) в область кімнатної температури необхідно в складі речовини BaTiO_3 замінити Ba^{2+} на Sr^{2+} або замінити Ti^{4+} на Zr^{4+} (або Sn^{4+}). Як добавки застосовують SrTiO_3 , BaSnO_3 і BaZrO_3 . Діелектрична проникність BaTiO_3 значно залежить від мікроструктури матеріалу, яка варіюється при зміні методу синтезу, температури і часу термообробки. Найбільша діелектрична проникність досягається при менших розмірах зерна методами: співсадженням оксалатів ($\epsilon = 2200$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ і 8000 при $120 \text{ }^\circ\text{C}$); Печчині ($\epsilon > 5000$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ і 10000 при $120 \text{ }^\circ\text{C}$); гідротермального синтезу ($\epsilon > 6900$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ і 11000 при $120 \text{ }^\circ\text{C}$).

На першій стадії технології кераміки з титанату барію відбувається його синтез з BaO і TiO_2 в співвідношенні 1:1 шляхом випалу подрібнених і

спресованих в брикети компонентів при температурі 1 300 °С в слабоокисному середовищі. Синтезований ВаТіО₃ піддають помелу. Вироби з ВаТіО₃ формують пресуванням і гарячим литтям. Температура спікання титанату барію становить 1 320–1 360 °С. Після спікання на вироби наносять тонкошарове срібне покриття – електроди. Потім вироби подають на поляризацію. Поляризацію проводять в трансформаторній олії при нагріванні до 110–115 °С і напруженості поля 6 кВ / см. Ступінь поляризації п'єзоелементу залежить від величини прикладеної напруги, тривалості впливу електричного поля і температури, при якій відбувається поляризація. Встановлено, що в перші дні після поляризації спостерігається погіршення п'єзоелектричних властивостей, в першу чергу п'єзомодуля, однак після приблизно 10 діб їх значення стабілізується.

1.3 Радіотехнічна кераміка

План

1.3.1 Радіопрозора кераміка.

1.3.2 Радіопоглинаюча кераміка.

На сьогодні пріоритетним напрямком розвитку промислового комплексу є створення надійних високоефективних матеріалів, які здатні задовольнити зростаючі потреби у військовій, електротехнічній, хімічній, машинобудівній та авіакосмічній галузях. Так, нагальною проблемою є створення прогресивних матеріалів з підвищеною механічною та термічною міцністю в умовах агресивного середовища; розроблення матеріалів для створення нових засобів ураження, а саме, створення складових частин ракет-носіїв, зниження їх помітності радіотехнічними засобами, впровадження високотехнологічних матеріалів для забезпечення надійності енергопостачання та підвищення ефективності роботи електричних мереж.

За останній час виріс інтерес до використання керамічних матеріалів при створенні радіо прозорих та радіо поглинаючих виробів. Використання радіопоглинаючих матеріалів і покриттів для зниження радіолокаційної

помітності військової техніки істотно розширює можливості технологій Stealth за допомогою яких створюють об'єкти з низьким рівнем радіолокаційного захисту.

1.3.1 Радіопрозора кераміка

Важливим аспектом забезпечення захисту наземних радіолокаційних засобів від пошкоджень, викликаних засобами ураження у вигляді осколкових і кульових бронебійних тіл, зокрема, до конструкційних матеріалів для обтічників або захисних кожухів антен є забезпечення їх радіопрозорості (діелектрична проникність $\epsilon \approx 3,5-7,0$ та тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta = 0,0005-0,05$, при частоті $f = 10^{10}$ Гц). На сьогодні для створення радіопрозорих матеріалів широко використовуються керамічні матеріали на основі кварцової, високоглиноземистої, мулітової кераміки нітридів кремнію та бору. Аналіз радіопрозорих матеріалів, на основі кордієритової склокераміки (Пірокерам 9606, Corning Inc.) плавленого кварцу (Ceradyne Thermo Materials) та нітриду кремнію (IRBAS, Lockheed Martin; Ceralloy147-31N, Ceralloy147-01 EXP, Ceradyne Inc.) дозволив зробити висновок про перспективність створення радіопрозорих матеріалів нового покоління у тому числі для антенних обтічників на основі цельзіанової кераміки та стронційанортитової кераміки. У таблиці 1.17. наведені переваги та недоліки радіопрозорих керамічних матеріалів.

1.3.2 Радіопоглинаюча кераміка

Важливість розробки радіопоглинаючих матеріалів пов'язана з необхідністю забезпечення захисту інформації, яка втрачається через канали побічних електромагнітних випромінювань та зменшення радіолокаційної помітності різних об'єктів озброєння та військової техніки. На сьогодні розроблено та впроваджено низку стелс-технологій – комплексу ефективних технічних рішень спрямований на зменшення рівня сигналів, які поступають від військового об'єкту на приймальні системи, які здатні його виявити і

знищити. Більшість відомих радіопоглинаючих матеріалів (РПМ) є композиційними. Вони складаються з органічних або неорганічних (оксиди і нітриди) речовин, в які у якості активної компоненти, що поглинає, вводять порошки графіту, металів і їх карбідів, феритів або їх суміші. Матриця виготовляється із діелектрика з необхідними електричними і механічними параметрами. З фізичної точки зору РПМ характеризуються, головним чином, товщиною, коефіцієнтами проходження (Т) та поглинання (R) електромагнітного випромінювання та робочим діапазоном довжин хвиль.

Таблиця 1.17 – Переваги та недоліки радіо прозорих керамічних матеріалів

Назва матеріалу	Переваги	Недоліки
Кварцева кераміка	Висока термостійкість, стабільність діелектричних характеристик в широкому інтервалі	Висока температура плавлення, низька механічна міцність, верхня межа робочих температур 1 000 °С.
Високоглиноземиста кераміка	Високі міцносні властивості, стійкість до дії агресивних середовищ	Висока температура спікання, низька стійкість до термоудару – не вище 200 °С.
Кераміка на основі нітриду кремнію	Високі міцносні властивості при високих температурах 1 500 °С, висока стійкість до окиснення та термічної взаємодії	Висока температура спікання, складний технологічний процес одержання
Кераміка на основі карбиду бору	Найкращі діелектричні характеристики в області температур до 2 000 °С	

Відомі градієнтні радіопоглинаючі матеріали характеризуються багат шаровою структурою, що забезпечує задану зміну діелектричної проникності (ϵ) в товщі матеріалу. Зовнішній шар виготовляють з твердого діелектрику з ϵ , близькою до 1, наступні – з діелектриків з більш високою ϵ (напр., епоксидної смоли з $\epsilon = 5$ або тієї ж смоли з наповнювачем з $\epsilon = 25$) і порошку поглинача (напр., графітового пилу). Інтерференційні

радіопоглинаючі матеріали зазвичай складаються з підкладки діелектричних (оксиди Fe), і провідних шарів (металеві пластини або неметалічні матеріали з $\epsilon = 100$ і тангенсом кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$), близьким до 1), що чергуються. Одним з елементів сучасної технології РПМ є реалізація принципів прогнозованої мікроструктури. Так, розроблено матеріали на основі оксидних систем $\text{MgO-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-TiO}_2\text{-MgO-ZnO}$, $\text{BaO-TiO}_2\text{-MnO}_2$ з наявністю двох і більше кристалічних фаз. Кристалічні фази з низькими діелектричними втратами, складають основу матеріалу, – матрицю (MgTiO_3), а сполуки з високими діелектричними втратами входять у вигляді кристалітів SrTiO_3 . В якості модифікаторів використовувалися оксиди рідкоземельних елементів церію і лантану. При створенні елементів, що поглинають радіохвилі високочастотного і надвисокочастотного (НВЧ) діапазонів, високі значення дійсної частини ϵ і $\text{tg}\delta$ можуть бути досягнуте тим, що в РПМ на основі SrTiO_3 при заміщенні в твердому розчині стронцію на вісмут, а титану на хром, марганець або залізо досягається більше значення як ϵ , так і $\text{tg}\delta$ як при кімнатній так і при підвищеній температурі.

Для радіопоглинаючих виробів можуть бути використані різноманітні склади на основі силікатів, алюмосилікатів, алюмоборосилікатів з вмістом лужних і лужноземельних оксидів, які характеризуються зниженими температурами синтезу і є більш технологічними. Визначальним фактором їх ефективного використання є їх здатність поглинати електромагнітне випромінювання та високі термомеханічні властивості. На сьогодні в серійному виробництві успішно використовуються фазовані антенні решітки в радіолокаційних станціях на основі керамічного матеріалу марки МТС-25 та склокерамічних матеріалів марок СТ-38-1 і СТ-32-1 (табл. 1.18), які експлуатуються в НВЧ-діапазоні.

Керамічні вироби зі склокерамічним покриттям, які екранують електромагнітне опромінення, перешкоджають проникненню в приміщення геомагнітних полів, поглинають іонізуюче опромінення радіоактивних джерел. Використання електропровідної (карбід кремнію) та магнітної (ферит кобальту)

домішок дозволяє одержати електропровідні керамічні композиційні матеріали, які за значенням питомого об'ємного опору ($\rho_v = 8,84 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{м}$) відносяться до класу напівпровідників та магнітні керамічні композиційні покриття, які за значенням магнітної проникності ($\mu = 5,1\text{--}5,18$) відносяться до класу магнітних матеріалів із збереженням фізико-механічних та експлуатаційних властивостей (термостійкість – $225\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$, мікротвердість – $4\ 030\text{--}5\ 340 \text{ МПа}$, ТКЛР – $(4\text{--}5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Для композиційних матеріалів зниження дії електромагнітного випромінювання у діапазоні частот $50\text{--}1\ 200 \text{ МГц}$ становить у середньому 20 дБ порівняно з $2,2 \text{ дБ}$ для керамічного матеріалу без домішки карбїду кремнію.

Таблиця 3.18 – Властивості керамічних та склокерамічних матеріалів

Властивості	НВЧ-кераміка	НВЧ-ситали	
	МТС-25	СТ-38-1	СТ-32-1
$\rho, \text{ кг/м}^3$	4 700	2 900	3 100
$\alpha \cdot 10^7, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	–	38	32
$\sigma_{\text{вигин}}, \text{ МПа}$	142	100	100
$\Sigma_{\text{стиск}}, \text{ МПа}$	–	–	–
$\lambda, \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$	–	1,63	1,67
$\epsilon, f = 10^{10} \text{ Гц}$	25	7,25–7,40	9,7–10,0
$\text{tg}\delta, f = 10^{10} \text{ Гц}$	0,000 5	0,000 2	0,000 3

Керамічні вироби зі склокерамічним покриттям, які екранують електромагнітне опромінення, перешкоджають проникненню в приміщення геомагнітних полів, поглинають іонізуюче опромінення радіоактивних джерел. Склопокриття добре поєднуються з електропровідною керамікою оптимального складу і характеризуються відсутністю дефектів і задовільним розливом на поверхні підкладки. Відоме склокристалічне покриття – 77-2 такого складу (мас. %): SiO_2 – 57,89; Al_2O_3 – 19,69; B_2O_3 – 5,41; K_2O – 3,85; Na_2O – 1,12; CaO – 5,5; MgO – 4,46; TiO_2 – 0,15; Fe_2O_3 – 1,93. Дане покриття характеризується температурою випалу $1\ 040 \text{ }^\circ\text{C}$, часом випалу 30 хв , ТКЛР $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; межею міцності на згин 25 МПа ; термостійкістю $300 \text{ }^\circ\text{C}$; твердістю 7 за Моосом.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Визначте важливість застосування керамічних матеріалів з електричними функціями.
2. Як розрізняють види кераміки залежно від співвідношення Al_2O_3 і SiO_2 ?
3. Визначте особливості складу та структури електропорцеляни.
4. Охарактеризуйте властивості електропорцеляни та області її використання.
5. Охарактеризуйте особливості складів мулітової і муліто-корундової кераміки.
6. Наведіть ряд факторів, які визначають властивості високоглиноземистої спеченої кераміки мулітового і муліто-корундового складу
7. Наведіть порівняльну оцінку властивостей електро- та радіопорцеляни.
8. Охарактеризуйте властивості ультрапорцеляни та особливості її застосування.
9. Охарактеризуйте особливості виробництва спеченої муліто-кремнеземистої та муліто-корундової кераміки.
10. Проаналізуйте механічні та електричні властивості щільноспеченої високоглиноземистої кераміки.
11. Наведіть основні види корундової кераміки електротехнічного призначення та особливості їх складів.
12. Проаналізуйте властивості алюмооксидної кераміки з різним вмістом Al_2O_3 .
13. Визначте вплив добавок при виробництві корундової кераміки на її властивості.
14. Охарактеризуйте особливості виробництва корундової кераміки.
15. Наведіть способи спікання корундовою кераміки.

16. Наведіть основні марки та області застосування корундовою кераміки.
17. Наведіть порівняльну оцінку властивостей оксидної кераміки електротехнічного призначення.
18. Наведіть основні види високочастотної кераміки та області застосування.
19. Охарактеризуйте властивості високочастотної кераміки.
20. Визначте особливості складу та властивостей стеатитової кераміки.
21. Наведіть властивості модифікацій метасилікату магнію.
22. Проаналізуйте професи фазоутворення в кліноенстатитовій кераміці.
23. Охарактеризуйте процес старіння стеатиту.
24. Охарактеризуйте технологічні стадії промислового отримання кліноенстатитової кераміки.
25. Наведіть склади пластичних, малопластичних і непластичних стеатитових мас
26. Наведіть порівняльну характеристику властивостей різних марок стеатитової кераміки.
27. Визначте особливості складів форстеритової кераміки та області її застосування.
28. Проаналізуйте особливості виробництва форстеритової кераміки.
29. Наведіть властивості форстеритової кераміки
30. Охарактеризуйте склад кордієритової кераміки та її вплив на властивості.
31. Наведіть особливості технології кордієритової кераміки.
32. Охарактеризуйте процеси фазоутворення при синтезі кордієриту
33. Наведіть основні марки кордієритової кераміки, їх властивості та області застосування.
34. Наведіть види кераміки, які використовуються для виготовлення інтегральних схем. Поясніть переваги їх застосування.

35. Наведіть рівняння реакцій, які протікають при синтезі цельзіану.
36. Наведіть технологію цельзіанової кераміки.
37. Проаналізуйте властивості цельзіанової кераміки.
38. Наведіть основні види та області застосування конденсаторної кераміки.
39. Охарактеризуйте електрофізичні властивості кристалічних фаз конденсаторної кераміки.
40. Охарактеризуйте особливості виробництва конденсаторів на основі кераміки.
41. Визначте особливості складів та одержання конденсаторної кераміки на основі оксиду титану.
42. Охарактеризуйте фізичні властивості діоксиду титану
43. Охарактеризуйте фазові перетворення, які протікають при випалюванні титанвмісних матеріалів.
44. Наведіть області застосування оксиду титану.
45. Наведіть способи отримання діоксиду цирконію.
46. Проаналізуйте властивості діоксиду цирконію.
47. Проаналізуйте старіння кераміки на основі діоксиду цирконію.
48. Охарактеризуйте технологію отримання виробів з діоксиду цирконію
49. Наведіть області застосування виробів з діоксиду цирконію.
50. Охарактеризуйте склади титанової кераміки.
51. Наведіть основні властивості конденсаторних керамічних матеріалів різних марок з лінійною поляризацією.
52. Опишіть структуру та властивості титанату кальцію.
53. Опишіть структуру та властивості титанату барію.
54. Проаналізуйте можливість корегування температурної залежності діелектричної проникності для титанату барію.
55. Опишіть технологію виготовлення виробів з кераміки на основі титанату барію.

2 КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ З ХІМІЧНИМИ ТА ТЕРМІЧНИМИ ФУНКЦІЯМИ

План

- 2.1 Кварцова кераміка.
- 2.2 Літієва кераміка.
- 2.3 Воластонітова кераміка.
- 2.4 Периклазова кераміка.

2.1 Кварцова кераміка

2.2

Кварцова кераміка – це умовно поширена назва виробів, які отримані методами керамічної технології з кремнезему з деяких його модифікацій. В якості вихідного матеріалу при отриманні кварцової кераміки застосовують прозоре кварцове скло, яке отримують з гірського кришталю ($\text{SiO}_2 \geq 99,9\%$), непрозоре кварцове скло – плавлений кварц, який отримують з кварцових пісків ($\text{SiO}_2 \geq 99,5\%$), синтетичні різновиди аморфного кремнезему ($\text{SiO}_2 \geq 99,999\%$), що розплавляється в електропечах. У першому випадку вихідний плавлений матеріал є непрозорим і вміст SiO_2 в ньому становить не менше 99,2%. У другому випадку кварцове скло є прозорим, воно містить не менше 99,75% SiO_2 , а допустимий вміст кожної з основних домішок (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , R_2O) не перевищує декількох сотих відсотку. Часто застосовують відходи або брак виробництва кварцового скла, що раціонально вирішує проблему їх утилізації.

Кварцова кераміка – це єдиний керамічний матеріал, основу якого становить не кристалічна, а склоподібна фаза. В цьому і полягає умовність її приналежності до керамічних матеріалів. Однак та обставина, що багато властивостей виробів з SiO_2 близькі до властивостей деяких видів кераміки, а також те, що технологія її виготовлення здійснюється за схемою керамічного виробництва, робить цей матеріал близьким до технічної кераміки.

Виготовлення виробів з кварцового скла за керамічною технологією, тобто шляхом спікання відформованого виробу з порошку кварцового скла, сприяли технологічні труднощі при формуванні виробів методом скляної технології зважаючи на високу в'язкість розплаву кремнезему навіть при 2 000 °С. Способами керамічної технології можна виготовляти вироби різної форми, в тому числі великогабаритні з розміром більше 1 000 мм.

Кварцова кераміка має низку цінних властивостей: виключно високу термостійкість завдяки низькому ТКЛР, високу хімічну стійкість, стабільні електрофізичні властивості. Для виготовлення виробів з кварцової кераміки практично придатні всі методи керамічної технології, включаючи гаряче пресування. Однак найбільшого поширення набули методи пресування і особливо водного лиття шлікерів в гіпсові форми.

На практиці застосовуються переважно одностадійний метод отримання суспензії кварцового скла і спосіб додаткової їх стабілізації за допомогою механічного гравітаційного перемішування (в барабанах кульових млинів без млинних тіл), що дозволяє отримувати системи з аномально низькою в'язкістю. При литті на основі таких суспензій можна отримати виліток з пористістю 10–15 %, низьким зсіданням при сушінні (до 0,2–0,4 %) і високу механічну міцність ($\sigma_{\text{стиснення}}$ до 50–80 МПа).

Важливе значення в сучасній техніці має пориста кварцова кераміка. За пінним методом може бути отримана кераміка з пористістю 8÷85 %. В технології кварцової кераміки, як щільної, так і пористої, особливо важливе значення має випадок. При температурі близько 1 200 °С починається процес кристалізації кварцового скла. Утворюється високотемпературна α -форма кристобаліту. При охолодженні α -форма переходить в низькотемпературну β -форму (180–270 °С). Цей перехід супроводжується зменшенням об'єму на 5,2 % і відповідно підвищенням істинної щільності з 2,21 до 2,33 кг / (м³·10⁻³). Об'ємна зміна зразку викликає підвищення внутрішньоструктурної напруги, яка призводить до часткового або навіть повного руйнування виробу. При частковій кристобалітизації, яка, як правило, починається з поверхні виробу та

поверхневих повітропроникних пор, відбувається зниження міцності і термічної стійкості.

Отже, основним чинником, що обмежує область застосування кераміки з кварцового скла, так само як і плавнелитих кварцових виробів, є кристалізація кристобаліту, що виникає при температурі близько 1 778 °С. Кристобаліт різко знижує термостійкість виробів. При нагріванні і охолодженні кварцова кераміка не зазнає фазових перетворень, що супроводжуються зміною об'єму, аж до температури 1 678 °С, може експлуатуватися до цієї температури при будь-яких досяжних темпах нагріву і витягування в кілька годин, а короткочасно (до декількох сек.) температура поверхні може досягає 2 778 °С.

Складність випалу кварцової кераміки полягає в тому, що процес спікання і кристобалітизації збігаються за температурою. Тому режим випалу, тобто температура, швидкість підйому температури, час витримки, повинен бути обраний з урахуванням щільності сирого виробу, ступеня дисперсності порошку. Як правило, більш щільні та тонкодисперсні заготовки дозволяють вести випал при кілька підвищених температурах (до 1 350 °С). Зсідання при випалюванні кварцової кераміки становить 3,5–5,0 % в залежності від щільності сирцю. Грубозернисті маси мають мінімальне зсідання (0,2–0,5 %).

Температурний коефіцієнт лінійного розширення кварцової кераміки (близько $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ в інтервалі 20–900 °С) низький, тобто більш ніж на порядок нижче, ніж цей показник у інших оксидних матеріалів. Саме цим зумовлена висока термостійкість кварцової кераміки. Крім того, якщо механічна міцність інших типів оксидної кераміки з ростом температури знижується, то кварцової – підвищується, що обумовлюється зростаючою роллю в'язкої течії матеріалу.

Кварцова кераміка є високотемпературним матеріалом, який застосовується в атомній, ракетній і багатьох інших галузях сучасної техніки. Вона може відносно довго експлуатуватися при температурах до 1 200–1 300 °С і допускає короткочасне перебування в області температур до 2 500 °С. Основні характеристики кварцової кераміки приведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристики кварцової кераміки

Найменування	ВІО-12, -12М, 18М, -15, 18, -21, 27(СРСР) Corning 7941 (США)	НИАСИТ 8ПП (СРСР)	ТСМ107, ТСМ-108 (СРСР)	Полікерами (СРСР)	ТСМ 983 (СРСР)
Характеристики	Значення				
Температура плавлення (розм'якшення, К)	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000
Щільність, кг/м ³	1 700–2 000	1 960–2 050	2 200	1 960–2 100	1 880–2 100
Міцність на вигин (МПа) при температурі 290–1 300 К	30–50 30–35	30–85 90–110	15–63 31–78	50–80 80–100	30–80 90–110
ТКЛР $\alpha \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹	0,6	0,5–0,6	0,9	0,5–0,7	0,9
Модуль пружності, ГПа	20–77	27–55	15–62	30–35	24–45
Ударна в'язкість, кДж/м ²	1,0–3,0	0,8–1,5	0,8–1,1	1,0–1,2	0,8–1,5
Теплопровідність, Вт/(м·К)	0,7–1,3	0,7–0,8	0,75	0,7–1,0	0,7–0,8
Питоматеплоємність, кДж/(кг·К)	0,7–0,75	0,7	0,68–0,75	0,45	0,7–0,75
Коефіцієнт Пуассона	0,17	0,17	0,17	–	0,17
Теплоємність, КДж/кг·К	1 000	1 274	1 273	1 273	1 273
Коефіцієнт чорноти спектральний при температурі 1 100–1 300 К	–	0,75	0,5–0,8	0,5–0,8	0,5–0,8
Діелектрична проникність	2,7–2,9	3,2–3,53	3,38–3,7	3,4–3,5	3,3–3,55
Тангенс кута діелектричних втрат	0,010	0,001 0	0,001 0	0,00 10	0,001 0

Формування виробів методом шлікерного лиття.

Аналіз методів отримання кварцової кераміки показав, що для формування великогабаритних виробів найбільш простим і надійним є метод водного шлікерного лиття в гіпсових формах. При цьому з кінетики формування матеріалу і заготовки в рамках цього методу можна виділити три варіанти, які принципово відрізняються один від одного як технологічністю, так і за властивостями сирови і випаленої заготовки.

За першим варіантом набір маси матеріалу і заготовки здійснюється в основному за рахунок гравітаційного осадження частинок шлікеру в порожнині форми. Це дозволяє формувати товстостінні вироби складного профілю. Суть методу полягає в тому, що лиття виробів ведеться з низько щільних седиментаційно нестійких шлікерів з вологістю суспензії 15–23 %, для яких швидкість набору заготовки на гіпсі за рахунок капілярних властивостей гіпсу нижче швидкості утворення твердого осаду. Таким чином, формування виробу здійснюється в основному шляхом гравітаційного осадження частинок шлікеру. Доливання свіжого шлікеру прискорюється процес і в якійсь мірі вирівнюються властивості шлікеру за висотою. Матеріал у виробі характеризується великою різнощільністю за висотою (до 4 % абсолютної). Для виготовлення тонкостінних оболонок складного профілю, така технологія є неприйнятною.

За іншим способом в шлікер кварцового скла з щільністю 1 740–1 800 кг/м³ вводиться зернистий наповнювач у вигляді порошку кварцового скла до отримання щільності не нижче 1 940 кг/м³. Висока щільність і в'язкість суспензії перешкоджають її розшаруванню при формуванні великогабаритних виробів і створюють умови для отримання однорідної заготовки. Формування матеріалу і заготовки здійснюється в основному за рахунок в'язких властивостей кварцової суспензії і твердіння формувальної маси в формі при частковому відборі води гіпсом. При цьому наповнювач можна вводити в два-три етапи з подальшим домелом формувальної маси до залишку на ситі 0,063 мм у кількості 25–30 %. Перевагою способу є можливість отримання великогабаритних виробів з

великою різнотовщинністю і можливістю формування пазів, отворів в тілі заготовки з незначним зсіданням при підв'ялюванні (до 0,05 %). Такі матеріали в літературі отримали назву «кварцові керамобетони».

Найбільшу перспективу для формування тонкостінних заготовок має спосіб водного шлікерного лиття з набором заготовки на поверхні гіпсової форми за рахунок капілярних властивостей гіпсу. Отриманий при цьому матеріал має високу упаковку частинок шлікеру і найвищу міцність на вигин. Формування матеріалу і виробів здійснюють з середньо щільних шлікерів з щільністю $\rho = 1\ 860\text{--}1\ 920\ \text{кг/м}^3$. Необхідно при цьому зазначити, що цей спосіб прийнятний тільки для формування рівнотовщинних тонкостінних оболонок і не придатний для отримання товстостінних і різнотовщинних виробів. Крім того, щільність шару, що набирається на поверхні гіпсової форми, істотно ускладнює відсмоктування води і тим самим уповільнює швидкість набору заготовки. Подовження процесу набору супроводжується збільшенням гравітаційного осадження частинок, що може погіршити однорідність і міцність виробу.

При литті виробів з шлікеру кварцове скло піддають мокрому подрібненню впродовж 25–40 годин до отримання порошку з питомою поверхнею 7 000–10 000 см² / г. Для ефективної технології дуже важливо мати висококонцентрований шлікер, і тому помел необхідно здійснювати при мінімальному вмісті води 16–18 мас. %. Кварцові зерна при помелі частково гідратуються і рН шлікеру знижується з 6–7 до 4–5. На продуктивність мокрого подрібнення в кульових млинах впливають такі чинники: швидкість обертання барабана; кількість млинних тіл; розмір, форма і щільність млинних тіл; кількість, крупність і властивості матеріалу, що подрібнюється; кількість води; ступінь заповнення об'єму млина; тонина помелу та інші.

Виготовлення зразків методом пресування.

Вироби простої конфігурації можуть бути отримані гарячим пресуванням подрібненого кварцового скла в графітових формах або напівсухим пресуванням під тиском 100–120 МПа при вологості порошку 8–10 %. В якості сполучного можна використовувати етилсилікат, мочевіноформальдегідну

смолу тощо. Формування кварцової кераміки методом пресування застосовується досить широко. Для пресування використовують порошки непрозорого кварцового скла, отримані вібропомелом і характеризуються питомою поверхнею від 3 000 до 10 000 $\text{см}^2/\text{г}$. З метою отримання великогабаритних виробів застосовують пресування на основі мас зернистої будови. Відомо, що такі маси відрізняються задовільною здатністю до пресування (не чутливі до перепресовки), зниженим зсіданням і високою термостійкістю. Максимальне значення щільності пресовок досягається при найменшому вмісті тонкодисперсної частини і при найбільшому розмірі зерен великих фракцій. Значення пористості і об'ємної ваги різних мас виявляють закономірний зв'язок із зсіданням при випалюванні. Найбільші показники щільності (до 1 860 $\text{кг}/\text{м}^3$) мають зразки, що містять 50 % тонкодисперсного порошку. Механічна міцність випалених зразків закономірно збільшується при підвищенні вмісту тонкодисперсного порошку і зменшенні граничної величини зерна великих фракцій від 3 до 1 мм. Пресуванням отримують зразки кварцової кераміки з пористістю після випалу 20–23 % і міцності на стиснення 60–80 МПа. З метою підвищення міцності пресовок застосовують добавки до маси розчину етилсилікату наступного складу: етилсилікат – 60 %; 1 % HCl – 10 %; метиловий спирт – 20 %; дистильована вода – 10 %.

Термопластичне формування зразків. Для формування виробів з подрібненого кварцового скла починають застосовувати також спосіб виливки термопластичних суспензій в парафіні з олеїною кислотою. Однак цей метод знаходиться ще в стадії досліджень і промислового відпрацювання. Для формування кварцової кераміки можуть бути застосовані методи гарячого лиття з термопластичних суспензій і термопластичного пресування з використанням в якості зв'язки кремнійорганічних смол. Для аналізу можливостей цього методу були вивчені умови гарячого лиття кварцової кераміки на порошках кварцового скла з питомою поверхнею 8 000–10 000 $\text{см}^2/\text{г}$, які отримані сухим помелом. Відомо, що наявність навіть невеликої вологості порошоків істотно збільшує кількість зв'язки, необхідної

для отримання суспензій. Порошок кварцового скла впродовж двох годин змішують з олеїною кислотою, кількість якої варіювалася в межах 0,2–1,0 %, після чого готують термопластичні суспензії із застосуванням зв'язки на основі парафіну і воску. Мінімальний вміст зв'язки в залежності від кількості кислоти становить 12–16 %. Було встановлено, що термопластичні суспензії мають певну межу плинності. При цьому суспензії з вмістом 0,7–1,0 % олеїнової кислоти характеризуються найбільшою плинністю при однаковому вмісті зв'язки. Випалювання зв'язки здійснювалося за загально прийнятими режимами. Пористість напівфабрикату після випалювання зв'язки, яка визначається її вмістом, є значно більшою, ніж при шлікерному литті, і перебуває в межах 27–36 %. Спикання відбувалося при температурах 1 250–1 300 °С. На відміну від високощільних шлікерних виливків, які спікалися при цих температурах до пористості 2–7 %, пористість кераміки, яку отримано термопластичним литтям, склала 10–15 %.

Перевагою цього методу формування є можливість зменшення зсідання при випалюванні і висока міцність відформованого напівфабрикату, що дозволяє здійснювати механічну обробку до випалу. Відповідно до даного методу, керамічний порошок змішується з розчищеною смолою (з добавкою каталізатору), потім отримана суміш піддається випаровуванню до напівтвердого стану і пресуванню в прес-формах з електричним підігрівом. Оптимальними при термопластичному пресуванні є параметри: тиск 21–35 МПа, температура 160–190 °С. При температурі близько 500 °С кремнійорганічна смола перетворюється в аморфний кремнезем. При отриманні кварцової кераміки методом термопластичного пресування використовуються термореактивні кремнійорганічні смоли на основі метилбутилового ефіру, як каталізатор застосовується триетиламін. Смоли в процесі розкладання дають вихід аморфного кремнезему в межах 78–80 %. Зміст зв'язки варіюють в межах 10–24 %. Відзначено виключно високу міцність напівфабрикату до випалу ($\sigma \approx 20$ МПа). Температура випалу сягає 1 200–1 400 °С. Пористість зразків після випалу при 600 °С (після розкладання смоли) становить 17–22 %.

2.2 Літієва кераміка

Кераміка на основі алюмосилікатів літію називається літієвою керамікою.

В потрійній системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ існує три кристалічних алюмосилікатних сполуки. Ці сполуки мають унікальну для керамічних матеріалів властивість: вони характеризуються в області невисоких температур (до $400\div 500$ С) від'ємним ТКЛР (табл. 2.2.)

Таблиця 2.2 – ТКЛР деяких сполук алюмосилікатів літію

Сполуки	Формула	$\alpha \cdot 10^7$ 1 / °С	Температура, °С
β -евкрипит (ев)	$\text{Li}[(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4]$	-90	1 200
β -сподумен (сп)	$\text{Li}[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$	+9	1 200
петаліт	$\text{Li}[(\text{AlSi}_4\text{O}_{10})]$	+3	1200

Вироби з літієвої кераміки виготовляють з літієвих мінералів, серед яких переважне значення має сподумен, а також шляхом синтезу з глини, кварцу і вуглекислого літію. Вироби можна отримувати практично всіма способами керамічної технології. Температура синтезу літієвої кераміки і спікання виробів становить $1\,200\text{--}1\,250$ °С, так як літієві мінерали є плавнями подібно польовому шпату. Оскільки дана кераміка має вузький інтервал спікання її випал утруднений.

Кераміка на основі синтезованих алюмосилікатів літію має ТКЛР, який обумовлює її високу термостійкість (табл. 2.3). Літієва кераміка витримує без руйнування нагрівання до $500\text{--}1\,000$ °С і охолодження в проточній воді. Високі термостійкість і електроізоляційні властивості літієвої кераміки дають можливість використовувати її в умовах при яких вироби зазнають різкі зміни температур (футеровки, індукційних печей, захисні трубки для термопар) та виробів для радіотехніки, що працюють в умовах підвищених або змінних температур (радіотехнічні ізолятори постійних розмірів, головки антенних обтічників).

Таблиця 2.3 – Властивості сподуменової кераміки

Властивості	Сподуменова кераміка	
	пориста ЛС-9	щільна С-1000
Пористість удавана, %	37–38	0,2
Щільність істинна, г /см ³	–	2,47
Щільність удавана, г /см ³	1,45–1,48	2,34
Межа міцності при статичному вигині , МПа	40–50	60– 80
Межа міцності при стисненні, МПа	120–150	450
Термостійкість (повітря вода), °С	920	–
ТКЛР в інтервалі температур $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹		
20–100	- 0,56	1,7
20–700	0,46	1,85
Питомий об'ємний електроопір при 100 °С, Ом·см	(1–5)·10 ⁶	–
Діелектричні втрати, при f =1 МГц та 20 °С	–	70–80
Температур випалу, °С	1 220± 20	1 220÷ 1 250
Метод формування виробів	Пластичне формування, напівсухе пресування	Пластичне формування, напівсухе пресування

2.3 Воластонітова кераміка

Воластонітова кераміка характеризується виключно високою хімічною стійкістю, термостійкістю, стійкістю до алюмінієвих розплавів до температури 1 000 °С та зниженою теплопровідністю та може бути використана для футеровки литтєвого оснащення агрегатів алюмінієвої промисловості.

Воластонітову кераміку отримують з природного мінералу воластоніту, який відповідає формулі $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CaO – 48,2 %, SiO_2 – 51,8 %) і являє собою метасилікат кальцію. Воластоніт існує в двох модифікаціях: α $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – воластоніт і β $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – псевдоволастоніт. Воластоніт кристалізується в триклинній сингонії, а псевдоволастоніт – в псевдогексогональній. При

температурі 1 125 °С воластоніт незворотно переходить псевдоволастоніт з незначною зміною об'єму.

В технології воластонітової кераміки використовують природний воластоніт, що містить мінімальну кількість домішок. Вироби з воластоніту формують найчастіше пресуванням. Для пластифікації мас вводять невелику кількість глинистих і флюсуєчих добавок, що не погіршують властивості виробів. Воластоніт спікається в вузькому інтервалі, подібно стеатиту. Швидке наростання рідкої фази може привести до розм'якшення і деформації виробів в інтервалі 15–20 °С. Добавки глини, BaCO_3 , Al_2O_3 та ін. в загальній кількості 20–30 % розширюють інтервал до 20–30 °С. Температура спікання воластоніту знаходиться в межах 1 200–1 300 °С. Зсідання даної кераміки невелике, що дає можливість виготовляти вироби з точними розмірами. Воластонітова кераміка з чистих різновидів природного воластоніту має високий рівень електрофізичних характеристик і високу термостійкість (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Властивості воластонітової кераміки

Властивості	Показники
Щільність удавана, г/см^3	2,7–2,85
Межа міцності при статичному вигин, МПа	150–160
ТКЛР в інтервалі температур $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	5,6–7,0
Питомий об'ємний електроопір при 100 °С, Ом·см	10^{13}
Діелектричні втрати, при $f = 1 \text{ МГц}, 20 \text{ °С}$	$(3–54) \cdot 10^{-4}$
Електрична міцність, °С	30–50

Воластонітову кераміку одержують шляхом отримання водяного шлікеру при одночасному помелі воластоніту, каоліну, глини з додаванням води, рідкого скла та кальцінованої соди при наступному співвідношенні компонентів шлікеру мас. % : воластоніт – 75–80; каолін – 12–15; глина – 8–10, рідке скло – 0,3, кальцінована сода – 0,2; при вологості шлікеру 29–30 %. Формування виробів методом шлікерного лиття в пористі форми, сушка (100–150 °С, впродовж

5 годин) та випал (950 °С, впродовж 2 год). В шлікер додатково вводять вермікуліт спучений з зерновим складом 0,6–2,5 мм в кількості 2,0–3,0 % від маси шлікеру. Вермікуліт виконує роль поглинача води, що забезпечує рівномірне бездефектне зсідання заготовки та скорочення часу її набору в 1,4–1,5 рази. Це дає можливість формувати товстостінні заготовки з товщиною стінки 35–70 мм.

2.4 Периклазова кераміка

Вироби з MgO витримують дію органічних кислот та кислотоутворюючих газів SO₂ NO₂ H₂S не взаємодіють з лужними середовищами та водою, не руйнуються неорганічними кислотами, характеризуються стійкістю до лужних шлаків та нейтральних солей при високих температурах.

Однак внаслідок здатності периклазової кераміки взаємодіяти з водяним паром та підвищеною летючістю у вакуумі внаслідок високого ТКЛР і порівняно невисокою теплопровідністю використання кераміки обмежено температурою експлуатації на повітрі 2 000–2 200 °С, а у відновлювальній атмосфері та в вакуумі – 1700 °С . Межа міцності щільноспеченого оксиду магнію складає 1 200–1 500 МПа.

Технологія виробництва периклазової кераміки передбачає або випал при 1 250–1 350 °С при якій периклаз, який легко диспергує, не втрачає здатності до активної рекристалізації, або випал при 1 700 °С (або електроплавка) з наступним тривалим подрібненням у неметалевому млині.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Проаналізуйте перспективність створення керамічних виробів радіотехнічного призначення.
2. Наведіть основні види радіопрозорих керамічних матеріалів та вимоги до їх властивостей.

3. Проаналізуйте Переваги та недоліки радіо прозорих керамічних матеріалів.
4. Охарактеризуйте основні типи радіопоглинаючих керамічних матеріалів.
5. Наведіть перспективні напрямки синтезу радіопоглинаючих керамічних матеріалів.
6. Проведіть порівняльну оцінку властивостей радіопоглинаючих керамічних та склокерамічних матеріалів.
7. Охарактеризуйте основні види кварцової кераміки та особливості їх складу.
8. Наведіть основні марки кварцової кераміки та їх області застосування.
9. Проаналізуйте особливості структури кварцової кераміки.
10. Проаналізуйте, які фазові перетворення відбуваються при випалі кварцової кераміки.
11. Наведіть основні характеристики кварцової кераміки.
12. Проаналізуйте основні переваги та недоліки властивостей кварцової кераміки.
13. Наведіть особливості формування виробів з кварцової кераміки методом шлікерного лиття.
14. Наведіть особливості виготовлення зразків з кварцової кераміки методом пресування.
15. Наведіть особливості виготовлення зразків з кварцової кераміки методом термопластичного формування.
16. Обґрунтуйте вибір методу формування зразків з кварцової кераміки для отримання великогабаритних виробів з великою різнотовщинністю.
17. Доведіть перспективність використання способу водного шлікерного лиття для формування тонкостінних заготовок з кварцової кераміки.

18. Наведіть переваги застосування методу термопластичного формування при виготовленні зразків з кварцової кераміки.
19. Обґрунтуйте вибір методу формування зразків з кварцової кераміки простої конфігурації.
20. Наведіть області застосування сподуменової кераміки. Які її основні переваги та недоліки.
21. Проаналізуйте особливості структури та складу сподуменової кераміки
22. Наведіть основні властивості сподуменової кераміки.
23. Проаналізуйте особливості технології сподуменової кераміки.
24. Наведіть перспективні області застосування воластонітової кераміки.
25. Проаналізуйте особливості структури та складу воластонітової кераміки.
26. Наведіть основні властивості воластонітової кераміки.
27. Проаналізуйте особливості технології воластонітової кераміки.
28. Наведіть перспективні способи отримання товстостінних виробів на основі воластонітової кераміки.
29. Наведіть області застосування периклазової кераміка.
30. Наведіть основні властивості периклазової кераміка та особливості її технології.

3 КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ З МЕДИЧНИМИ ФУНКЦІЯМИ

План

- 3.1 Основні види стоматологічної кераміки.
- 3.2 Стоматологічна порцеляна.
- 3.3 Склокомпозиційні матеріали для стоматології.
- 3.4 Полікристалічна оксидна кераміка.

3.1 Основні види стоматологічної кераміки

3.1.1 Основні вимоги до стоматологічної кераміки

3.1.2

Одним з найбільш перспективних напрямів вживання кераміки, що інтенсивно розвиваються в даний час, є медицина. Одним з інноваційних напрямків розробки матеріалів і технологій у сучасному суспільстві є створення та забезпечення комфортних умов існування та життєдіяльності людини. Невід’ємним аспектом цього напрямку є збереження та відновлення цілісності здорового організму людини.

Використання керамічних матеріалів істотно розширює можливості лікування більшості захворювань, зокрема ортопедичних і щелепно-лицевих. Одна з глобальних проблем сучасного медичного матеріалознавства – створення штучної кістки. Останнє відкриває принципово нові можливості використання кераміки для замісної і відновної хірургії, нейрохірургії, стоматології.

Незалежно від виду кераміки при розробці матеріалів для медичних цілей необхідно враховувати ряд вимог, що зводяться до наступного:

- здатність експлуатуватися в біологічно несприятливих умовах протягом багатьох років;
- гарантована механічна стабільність і міцність кераміки, постійність цих характеристик протягом довгого часу;

- високе зчеплення з м'якими і твердими тканинами організму, що забезпечує надійне закріплення керамічного імплантату;
- досить висока хімічна чистота.

Кераміка в медицині може виконувати різні функції: при протезуванні з неї виготовляють елементи кісткових протезів; при розробці металевих імплантатів кераміку застосовують як покриття; у стоматології кераміку використовують для металокерамічних зубних протезів, пломбувальних мас.

Інший напрям використання кераміки пов'язаний із створенням медичного інструменту: керамічних скальпелів одноразового і багаторазового використання, що забезпечують високе приживлення, зменшення втрат крові, високий антисептичний захист; керамічних фільтрів і мембран для розділення і очищення біологічних рідин; пористих матеріалів для введення ліків через шкіру.

Протягом тривалого часу практично єдиним керамічним матеріалом, що використовувався в медицині, була порцеляна, яка має високі косметологічні характеристики. Проте опір зносу та фізико-механічні показники таких протезів у ряді випадків не задовольняють вимогам стандартів, внаслідок чого для імплантатів, які відчувають високі механічні навантаження, порцеляна використовуватися не може. В цьому випадку з успіхом застосовуються кераміка на основі оксиду алюмінію або монокристали корунду.

Використання останніх теоретичних і технологічних рішень дозволяє помітно підвищити механічну міцність, хімічну стійкість і інші характеристики кераміки медичного призначення.

До вимог, що висувуються до стоматологічних матеріалів, відносять:

- токсикологічні – відсутність подразнюючої, бластомогенної (сприяє утворенню пухлини), токсико-алергічної дії;
- гігієнічні – матеріали не повинні погіршувати гігієну порожнини рота;
- фізико-механічні – висока міцність, зносостійкість, лінійно-об'ємна сталість;

- хімічні – постійність хімічного складу, антикорозійні властивості;
- естетичні – можливість повної імітації тканин порожнини рота та обличчя, ефект природності;
- технологічні – простота і легкість обробки, синтезу, надання потрібної форми та об'єму.

3.1.3 Характеристика матеріалів для стоматологічного протезування

На сьогоднішній день широке використання зубопротезування в стоматологічній практиці пов'язане з загальним зростанням рівня життя та соціальних норм, спрямованих на збереження здорової нації. Створення нових видів керамічних імплантатів, зокрема, таких що характеризуються не токсичністю, відповідністю механічних та біологічних властивостей до відповідних властивостей природних зубів, дозволить значно підвищити конкурентоспроможність вітчизняних імплантатів та ефективність зубопротезування.

Незнімні протези найчастіше всього виготовляють з наступних матеріалів:

- Кобальтохромовий сплав;
- Золото-паладієвий сплав;
- Кераміка (діоксид цирконію, порцеляна);
- Металокераміка – каркас, виготовлений из того або іншого сплаву металів, з керамічним покриттям.

Накопичено суттєвий науковий і практичний досвід створення матеріалів для стоматології з високими експлуатаційними властивостями (рис. 3.1).

У якості металевої основи металокерамічних коронок широкого використання набули сплави на основі Co-Cr та титанові сплави. Однак сплави Co-Cr можуть проявляти негативний вплив на навколишні тканини, викликаючи запальну та імунну реакції і призводячи до некрозу тканин. Даний ефект може бути дещо зменшений додаванням до сплаву молібдену.

Використання титану як металевої основи забезпечує відсутність іонного обміну з оточуючими тканинами та не змінює природного середовища ротової порожнини.

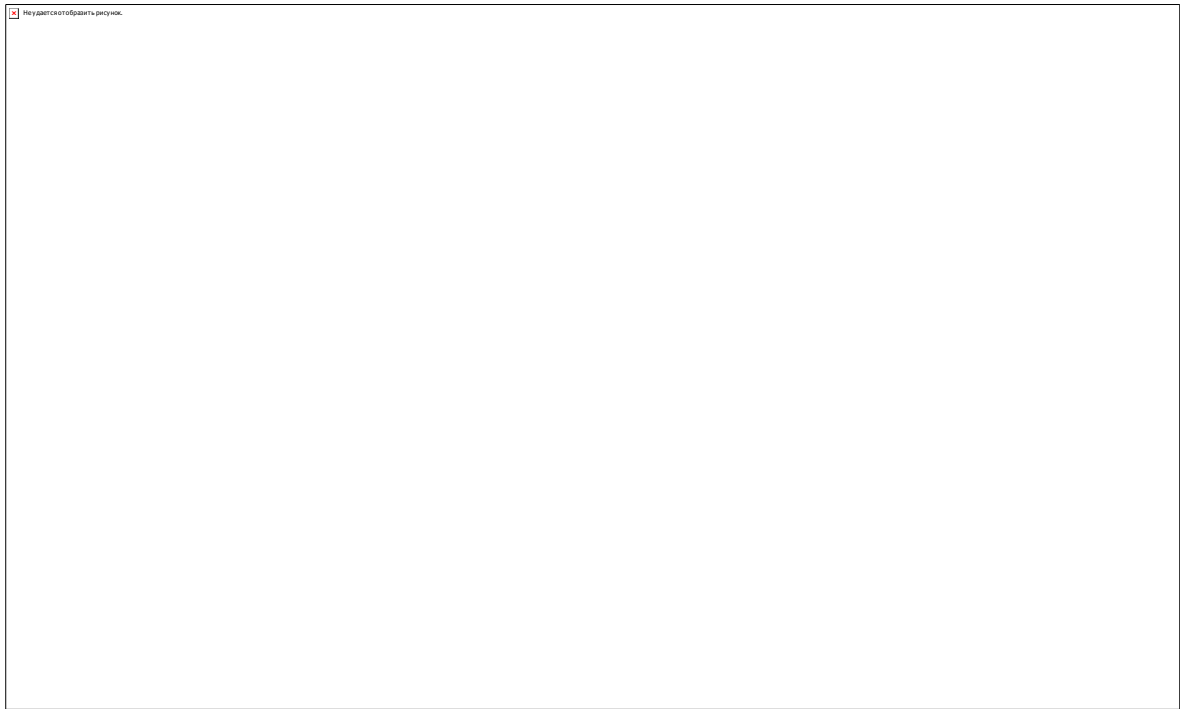


Рисунок 3.1 – Класифікація матеріалів для зубопротезування

На сьогодні на ринку стоматологічних матеріалів представлено значна кількість керамічних мас і сплавів для виготовлення керамічних протезів різних фірм-виробників. Особливу увагу заслуговують матеріали фірми Ivoclar Vivadent: IPS Empress; EstheticIPS; EmpressIPS e.max Ceram; Harmony 2; d.SIGN 30; Callisto Implant 78; Callisto Implant 33; Callisto 75 Pd; Brite Gold XH; d.SIGN 98.

Таблиця 3.1 – Характеристики матеріалів для стоматологічного протезування та природних зубів

Властивості	Металеві сплави		Кераміка		Склокераміка			Дентин
	Co-Cr-Mo	TiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Дисилікат літію (Li ₂ Si ₂ O ₅)	Лейцитове скло + ГАП	Силікат літію + ZrO ₂	
Представники	BBUGO-DENT	BT1-00	–	Biolox	Ivoclar Vivadent	Vita Zahnfabrik	Dentsply	–
Щільність ρ, г/м ³	7 800–8 200	4,54	6,0–6,05	3,8–3,9	2,35–2,50	2,44	2,5	2,9–3,0
ТКЛР, α·10 ⁻⁶ ·К ⁻¹	15,6–17,0	8,9	10,0–11,0	6,0–9,0	10,0–10,5	9,4–10,0	11,8–13,2	–
Міцність на згин σ _{згин} , МПа	–	–	750–1 050	300–350	250–450	100–154	370–500	120–180
Міцність на стиснення σ _{стиск} , МПа	480–600	–	–	3 000–5 000	–	250–400	–	250–400
Твердість за Віккерсом, ГПа	0,36*	0,103*	–	12–18	–	–	–	3,4–3,7
Модуль Юнга E, ГПа	230	110,25	200–210	380–410	90–100	40–45	70	40–84

*-твердість матеріалу за Бріннелем, ГПа.

3.2 Стоматологічна порцеляна

Сучасна стоматологічна порцеляна є результатом удосконалення побутової декоративної порцеляни. За хімічним складом порцеляна знаходиться між складами звичайної порцеляни та скла.

За своїм призначенням порцелянові маси є вихідним матеріалом для:

- створення стандартних штучних зубів;
- одержання стандартних порцелянових коронок та заготовок для порцелянових вкладок;
- індивідуального створення порцелянових коронок та вкладок в умовах зубопротезної лабораторії;
- облицювання суцільнолитих каркасів металевих незнімних зубних протезів (коронки, мостів).

3.2.1 Характеристика компонентів порцелянових мас

Стоматологічну порцеляну синтезують на основі польового шпату в системі $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ (рис. 3.2). В системі існують декілька потрібних сполук, найголовніші з яких є калієвий польовий шпат та лейцит.

Найбільш низькотемпературні евтектики близькі до поля кристалізації калієвого польового шпату $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ з температурами плавлення 695 та 710 °С. Крім полів кристалізації потрібних сполук, в системі чітко визначені поля кристалізації таких подвійних сполук, як $K_2O \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot 2SiO_2$ та SiO_2 , а також умовно позначені поля муліту $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ та корунду Al_2O_3 . Утворення твердих розчинів на відміну від алюмосилікатних систем з літієм і натрієм в системі $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ не відзначається.

Шляхи кристалізації розплавів в системі ускладнюються інконгруентним характером плавлення калієвого польового шпату. Прикордонна крива між полями кристалізації $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ і лейциту $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ є інконгруентною. Якщо шлях кристалізації потрапить на цю криву, то вздовж неї буде відбуватися розчинення кристалів лейциту з утворенням калієвого польового шпату.

Лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ – плавиться конгруентно при 1 693 °С. Має дві модифікації: полісинтетичний здвійнений β-лейцит, стійкий при низьких температурах, зворотно перетворюється в ізотропну α-модифікацію, яка представляє собою високотемпературну форму. Кристали низькотемпературного β-лейциту відносяться до тетрагональної сингонії. При

620 °С α -лейцит переходить в β -лейцит кубічної сингонії. Обидві форми зустрічаються в природі. Щільність лейциту знаходиться в межах $(2,45-2,50) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Так як природний лейцит містить домішки, то температура плавлення його нижче – 1 300–1 430 °С.

Польовий шпат – це безводний алюмосилікат калію, натрію або кальцію. Температура плавлення 1 180–1 200 °С. За високої температури польовий шпат забезпечує появу скловидної фази, в якій розчиняються інші компоненти (кварц, каолін). Польовий шпат створює блискучу глазуровану поверхню зубів після випалу. Чим більше в суміші польового шпату, тим прозоріше порцелянова маса після випалу. Вміст польового шпату в порцеляновій суміші близько 60–70 мас. %. Калієвий польовий шпат – мікроклін або ортоклаз в залежності від структури. Ортоклаз ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) – основний матеріал для отримання порцелянної маси. Калієвий польовий шпат $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – плавиться інконгруентно при 1 150 °С виділяючи лейцит і розплав. Остаточне плавлення відбувається при 1 500 °С. Може існувати в різних структурних станах у вигляді мікрокліну, ортоклазу і санідину. Натрієвий польовий шпат називають альбіт, кальцієвий – анортит.

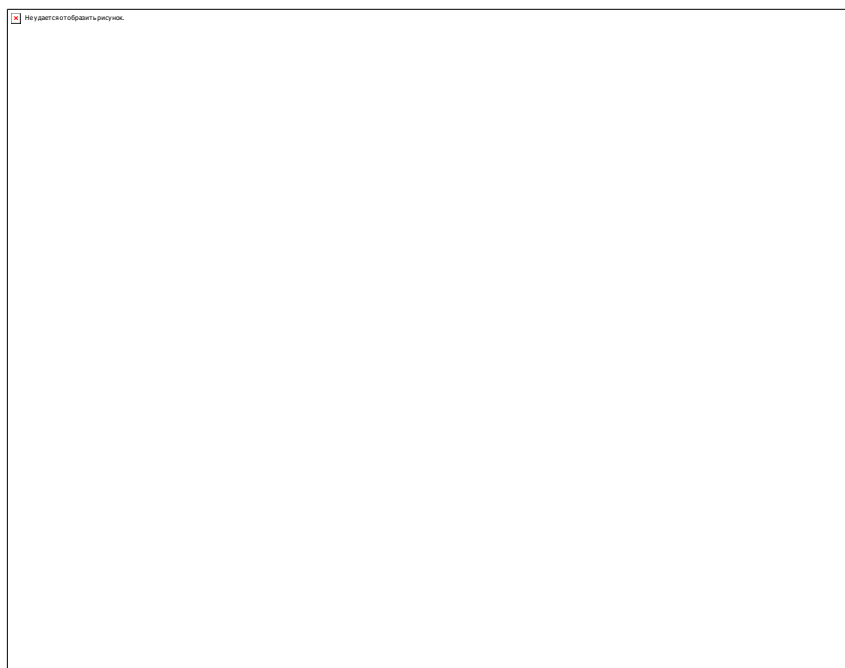


Рисунок 3.2 – Фрагмент діаграми стану $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Каолін – біла або світлозабарвлена глина, яка міститься в порцеляновій масі від 3 до 65 мас. %. При цьому чим більше в суміші каоліну, тим менша прозорість і більша температура порцелянової маси. Основна частина каоліну (99 %) – це каолініт ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Кварц – тугоплавкий мінерал з температурою плавлення 1710 °С. Він зміцнює керамічні вироби, надає їм твердість і хімічну стійкість. В процесі випалу кварц (кремнезем) збільшує в'язкість розплавленого польового шпату. При температурах 870–1470 °С кварц збільшується в об'ємі на 15,7 % у результаті чого збільшується зсідання порцелянової маси. В склад порцелянової маси кварц вводять в кількості 25–32 %.

Забарвлюючі компоненти – забарвлюють порцелянові маси в різні кольори відповідно до кольору зубів.

У таблиці 3.2 для порівняння наведені компонентні склади побутової та стоматологічної порцеляни.

Таблиця 3.2 – Вміст вихідних компонентів в побутових і стоматологічних масах

Вихідний компонент	Побутова порцеляна (тверда), %	Стоматологічні маси, %
Польвий шпат	10–25	50–81
Кварц	14–35	15–30
Каолін	35–70	0–4
Пігменти	1	менше 1

3.2.2 Властивості порцеляни

За фізичними властивостями порцеляна близька до стекл, структура їх анізотропна. Вони являють собою переохолоджені рідини і внаслідок високої в'язкості можуть зберігати склоподібний стан при охолодженні без помітної кристалізації. Порцеляна утворюється в результаті складних фізико-хімічних

процесів взаємодії компонентів порцелянової маси при високій температурі. Так при температурі 1 100–1 300 °С калієвий шпат перетворюється в калієве польовошпатове скло. В розплаві каолін і кварц, які мають більш високу температуру плавлення, також взаємодіють зі склом. При цьому каолін утворює голковидні кристали муліту, які пронизують всю масу порцеляни.

Мікроскопічними дослідженнями встановлені с структурні елементи порцеляни:

- скловидна ізотропна маса, яка складається з польовошпатового скла з різним ступенем насичення (Al_2O_3 та SiO_2);
- нерозчинні в склі оплавлені частки кварцу;
- кристали муліту $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, які розподілені в розплав кремнезем польовошпатового скла;
- пори.

Скловидна ізотропна маса в сучасних стоматологічних порцелянових матеріалах складає основну частину їх структури і визначає якість і властивості. Співвідношення скло фази і кристалічної фази в порцеляні обумовлює її фізико-хімічні властивості. В міру утворення скловидної фази пористість знижується. Висока в'язкість польовошпатового скла утруднює видалення газових пухирців із порцелянового матеріалу, чим і обумовлює утворення закритих пор.

Сучасний стоматологічна порцеляна за температурою випалу класифікується на:

1. Тугоплавку стоматологічну порцеляну (1 300–1 370 °С), яка використовується для виготовлення зубів або знімних протезів.
2. Середньоплавку стоматологічну порцеляну (1 090–1 260 °С), яка використовується для виготовлення коронок вкладок і мостовидних протезів.
3. Низькоплавку стоматологічну порцеляну (870–1 065 °С), яка використовується для виготовлення коронок вкладок і мостовидних протезів.

Оптичні властивості порцеляни є однією з головних переваг штучних зубів. Оптичний ефект порцеляни є близьким до натуральних зубів у тому разі,

коли вдається знайти необхідне співвідношення скла фази та глушників. Зазвичай цьому заважає вміст кристалічної фази та пор. Зменшення кристалічної фази може призвести до деформації виробів під час випалу зі зниження міцності порцеляни. Тому такий шлях підвищення прозорості має визначену межу.

Другий шлях збільшення прозорості стоматологічної порцеляни полягає в зменшенні кількості та розміру пор. Для зменшення газових пор запропоновано 4 способи.

1. Випал порцеляни вакуумі – при цьому повітря видаляється раніше, аніж воно встигає затриматися в розплавленій масі.

2. Випал порцеляни у дифузному газі (водень, гелій), коли звичайну атмосферу печі заповнюють здатним до дифузії газом. Однак цей метод не знайшов практичного застосування.

3. Випал порцеляни під тиском 10 атм. Якщо розплавлену порцеляну охолоджувати під тиском то повітряні пухирці можуть зменшуватися в об'ємі та їх світлозаломлююча дія знижується. Тиск підтримують до повного охолодження виробів. Недоліком методу є неможливість повторного розігріву і глазурування під атмосферним тиском, так як пухирці газу відновлюються до первинних розмірів.

4. При атмосферному випалі для підвищення прозорості порцеляни використовують крупнозернистий матеріал. При випалі такого матеріалу утворюються більш крупні пори, однак їх кількість значно менше, аніж у дрібнозернистих матеріалів.

З наведених способів практичне застосування отримав вакуумний випал, який використовується на заводах з виробництва стоматологічних зубів і в зуботехнічних лабораторіях. Порцеляна, яку отримують випалом у вакуумі має в 60 разів менше пор, аніж при атмосферному випалі.

При випалі порцелянових мас зсідання складає 20–40 %. Причини такого зсідання є:

- недостатнє ущільнення (конденсація) часток керамічної маси;

- втрата рідини, яка необхідна для виготовлення порцелянової маси;
- вигорання органічних добавок (декстрин, цукор, крохмаль, анілінові забарвлювачі).

Більш практичне значення має спрямоване зсідання. Зсідання може бути:

- в напрямку найбільшого тепла;
- в напрямку сили тяжіння;
- в напрямку більшої маси.

В першому і другому випадках зсідання незначне, так як в сучасних печах гарантовано рівномірне розподілення тепла, а сила тяжіння незначна. Зсідання в напрямку значних мас значно вище. Маса в розплав внаслідок поверхневого натягу та зв'язку між частками прагне прийняти форму краплі. При цьому вона підтягується від периферичних ділянок до центральної частинки зубу, що може призвести до появи щілини між штучним порцеляновим зубом та виступом моделі препарованого зуба.

Міцність порцеляни залежить від рецептури порцелянової маси та технології виробництва та визначається за ISO 9693 «Стоматологічна металокераміка для зубного протезування». Міцність на вигин у порцеляни не повинна бути менше 50 МПа; у порцеляни *EX-3 Noritaki* (фірма «Норітакі, Японія») вона складає 100–110 МПа.

Значний вплив на міцність порцеляни має метод конденсації часток порцеляни. Найкраще ущільнення досягається при використанні рифленого інструменту з наступним видаленням рідини фільтрувальним папером.

Серед технологічних умов, які суттєво впливають на міцнісні показники, необхідно відзначити наступні:

- ущільнення порцеляни (конденсація часок порцеляни);
- оптимальна кількість випалів (3–4) та вибір оптимальної температури і часу випалу;
- використання вакууму при випалі;
- глазурування поверхні протезу.

Залежність міцності порцеляни від зміни технології випалу:

- початок випалу повинен співпадати з початком розрядження атмосфери робочої камери печі;
- при досягненні оптимальної температури випалу повинен бути досягнутий повний вакуум;
- збільшення кількості випалів знижує міцність порцеляни внаслідок її осклування;
- випал при температурі, яка перевищує оптимальну, зменшує міцність внаслідок недостатньої кількості скло фази;
- випал при температурі нижче оптимальної зменшується міцність внаслідок значної кількості скло фази;
- час випалу в вакуумі не повинен перевищувати 2 хв.

Підвищення міцності порцеляни може бути реалізовано за рахунок:

- розробки нових технологій випалу;
- розробки нових рецептур порцелянової маси.

Наприклад, введення до складу порцеляни кристалічних часток високої міцності і еластичності, які мають близький ТКЛР до даного показнику для порцеляни, приводить до значного підвищення міцності. Так введення оксиду алюмінію до складу порцеляни дозволяє підвищити його міцність вдвічі. Кристали є потенційними перепонами для поширення тріщини.

Одним з ефективних шляхів підвищення міцності польовошпатової кераміки є її направлена кристалізація, яка дозволяє армувати структуру кераміки тонко дисперсними кристалічними фазами. Польовошпатово склокераміка, яка зміцнена кристалічними фазами шляхом орієнтованої кристалізації, та характеризується тонко дисперсною ситалізованою структурою, є одним з ефективних високоміцних матеріалів для одержання металокераміки для стоматології. Розглянемо більш детально склокомпозиційні матеріали.

3.3 Склякомпозиційні матеріали для стоматології

На сьогоднішній день переважна більшість незнімних естетичних протезів твердих тканин зубів і зубних рядів, які виготовляються у світі, є комбінованими та поєднують у собі металевий каркас і керамічне облицювання. Одночасне забезпечення високого модуля пружності металевих сплавів та міцності покриттів при розробці металокерамічних мостовидних протезів дозволяє зняти обмеження за довжиною протезу та забезпечити їх відповідні експлуатаційні властивості під дією функціональних навантажень.

3.3.1 Польовошпатована склокераміка, яка зміцнена лейцитом

Лейцитвмісна стоматологічна склокераміка є одним з найбільш перспективних матеріалів при виготовленні металокерамічних коронок при протезуванні передніх та жувальних зубів. Завдяки високим механічним властивостям (міцність на згин 50–210 МПа) даний матеріал може бути використаний при пошаровому спіканні як ґрунтовий та опаківий шари, та, у разі забезпечення прозорості, як емалевий шар. Головна відмінність склокераміки від полевошпатного і лантанового скла, які тривалий час застосовуються для облицювання металокерамічних протезів, полягає у тому, що формування ситалізованої структури склокераміки з наявністю кристалів лейциту розміром до 1 мкм рівномірно розподілених в об'ємі, дозволяє забезпечити високі міцносні характеристики матеріалів, що є запорукою тривалого використання протезів.

Головна відмінність нових матеріалів від кераміки для металокерамічних протезів, полягає в тому, що склади і мікроструктура перших були змінені для отримання оптимального розподілу кристалів лейциту в скло фазі, що забезпечує підвищення міцності. У той же час, термічна узгодженість цих матеріалів з металевими сплавами для металокераміки не розглядалася. Оптимальний розподіл кристалів лейциту досягається шляхом ретельного

підбору складу матеріалу і точного регулювання параметрів процесу ситалізації. У той час, як міцність при вигині польовошпатової кераміки для облицювання металокерамічних протезів становить від 30 до 40 МПа, міцність подібного матеріалу, зміцненого лейцитом, наближається до 120 МПа. Склад склокристалічного матеріалу для використання в стоматології вміщує (мас. %): SiO_2 – 57– 66; Al_2O_3 – 7– 15; K_2O – 7– 15; Na_2O – 0 –12; Li_2O – 0,5– 3,0. Матеріал являє скломатрицю з включеннями кристалів лейциту розміром менше 10 мкм. Термообробку матеріалу здійснюють при температурах 750–1 050 °С.

Калійполевошпатові стекла було синтезовано на основі системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ в визначених концентраційних межах, в мас. %: $\text{SiO}_2=51,0-51,2$; $\text{Al}_2\text{O}_3=14,8-14,9$; $\text{K}_2\text{O}=11,8-14,1$; $\text{B}_2\text{O}_3=4$; $\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}=12,8-13$; $\text{RO}=3,2-5,2$, $\text{RO}_2=2,5-5,0$. Склади стекел відрізняються зниженням, порівняно з традиційно застосовуваними стоматологічними масами, вмістом оксиду силіцію для зменшення кількості кристобаліту. Використання лужноземельних оксидів BaO та SrO дозволить попередити перехід кварцу у кристобаліт, що є причиною появи прихованих мікротріщин, знизити ТКЛР з $200 \cdot 10^{-7}$ до $146 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, підвищити міцність при вигині. Введення до складу ZnO , TiO_2 , ZrO_2 як каталізаторів кристалізації сприяє формуванню зміцненої ситалізованої структури та разом з наявністю Al_2O_3 та B_2O_3 знизити температурний коефіцієнт лінійного розширення до даного показнику для титанових сплавів для стоматології та підвищити хімічну стійкість.

Дані скануючої електронної мікроскопії (рис. 3.3), рентгенофазового та петрографічного методів аналізу підтверджують наявність значної кількості зародків кристалізації дозволяє сформувати структуру з наявністю дрібних кристалів лейциту розміром близько 0,1–1,0 мкм у кількості 30–40 об. % в умовах низькотемпературної термічної обробки при температурі 800 °С.

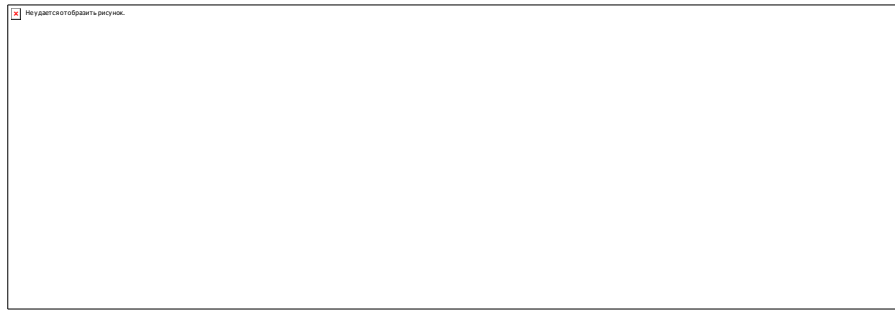


Рисунок 3.3 – Структура лейцитвмісних скломатеріалів після термічної обробки при температурі 700 °С

Суцільнокерамічні реставрації з польвошпатової кераміки, зміцненої лейцитом можна виготовляти або спіканням, або методом гарячого пресування.

IPS Empress Esthetic – цей матеріал обирають у разі виготовлення пресованих високо естетичних одиночних реставрацій. На додаток до відмінної міцності лейцитові склокерамічні матеріали відрізняються високими естетичними властивостями. Гомогенний матеріал природно заломлює світло і забезпечує збалансований ефект хамелеону.

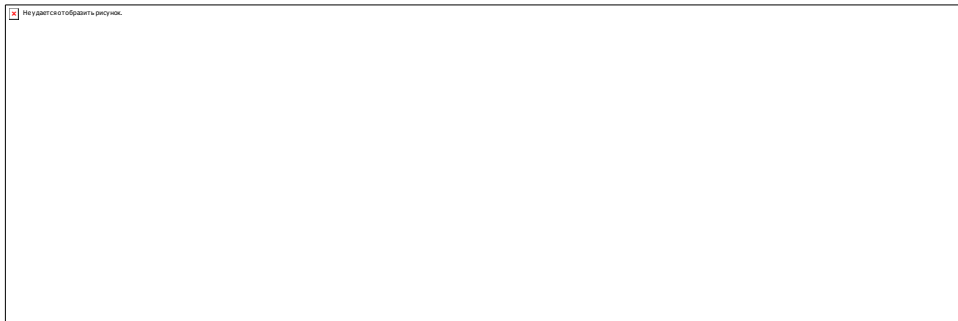


Рисунок 3.4 – *IPS Empress Esthetic* лейцитні склокерамічні блоки для технології пресування

IPS Empress Esthetic випускає 7 ступенів прозорості, розподіленої серед 12 заготовок.

Переваги *IPS Empress Esthetic*:

- високоестетичні пресовані реставрації;
- 12 заготовок 7 ступенів прозорості;
- відмінні результати пресування і точність крайового прилягання;

– міцність на вигин – 160 МПа.

Показання *IPS Empress Esthetic*: одиночні реставрації (вініри, вкладки, передні и бокові коронки).

Також ефективного застосування набули композиційні склокристалічні покриття, які успішно використовуються у зубопротезуванні, зокрема ситалове покриття «Сімет», що має лейцит-альбітовий склад, призначене для облицювання каркасів суцільнолитих зубних протезів, виготовлених зі стоматологічних сплавів металів з температурним коефіцієнтом лінійного розширення $(13-15) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Покриття відрізняється високою адгезією до металевих каркасів зубних протезів, низькою температурою спікання при достатньому рівні міцності, та, нажаль, має мікротвердість у три рази більшу, ніж природні зуби, що може стати передумовою руйнування зубів.

Технологія лейцит-гідроксиапатит-флюоритових покриттів для стоматології і медичних виробів включає наступні етапи: при охолодженні отриманих при 1 150–1 253 °С розплавів сумішей лейцитового скла з гідроксиапатитом (<15 об. %) відбувається його повне розчинення з подальшою рекристалізацією до кристалів розмірами менше 0,1 мкм. Це забезпечує маскувальний ефект готового покриття при відсутності традиційно вживаних домішок оксидів олова, титану й цирконію. Домішка гідроксиапатиту до лейцитового скла призводить до зниження мікротвердості готових покриттів до значень, близьких до мікротвердості натуральної зубної емалі (3 240–3 430 МПа).

3.3.2 Склокераміка на основі дисилікату літію

На сьогодні склокераміка на основі дисилікату літію вже тривалий час успішно застосовується у стоматології через її високу міцність, природний зовнішній вигляд та можливість пресування дуже тонких конструкцій (табл. 3.3). Міцність на вигин такої конкурентоспроможної високоякісної стоматологічної склокераміки складає 450 МПа. Це матеріали та покриття

відомих іноземних виробників із Німеччини (фірми Degu Dent, Ivoklar Vivadent AG, Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG) та Японії (фірми SHOFU Inc., Noritake).

Інноваційна склокераміка на основі дисилікату літію (LS_2) IPS e.max Press характеризується точністю, функціональністю та естетикою при одночасно високій міцності в 400 МПа завдяки формуванню взаємопроникної структури голковидних кристалів LS_2 та їх формування у дендрити (рис. 3.5).

Таблиця 3.3 – Технологічні параметри отримання та властивості стоматологічного матеріалу на основі дисилікату літію

Призначення	Стоматологічний матеріал на основі дисилікату літію
Температура варки, К	
	1 773
Температури термічної обробки, К, тривалість	
Відпал	833
I стадія	873–1023, 10–120 хв
II стадія	1 073–1 223, 3–15 хв
Властивості	
ρ , г/см ³	–
$\sigma_{згин}$, МПа	300–450

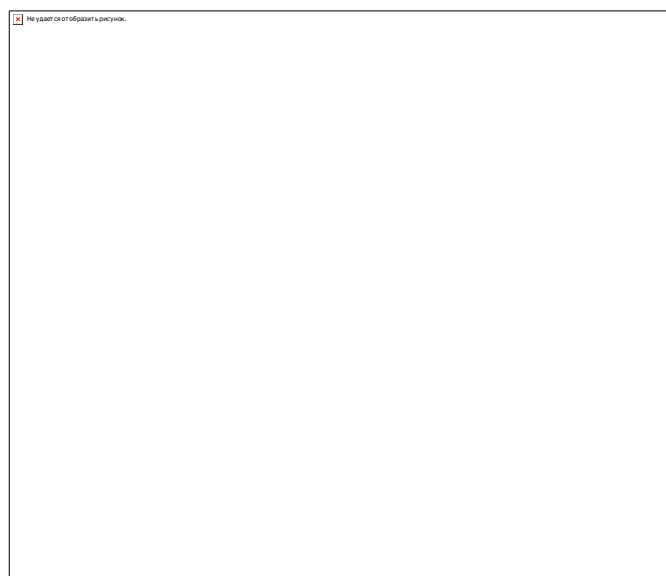


Рисунок 3.5 – Структура склокераміки на основі дисилікату літію

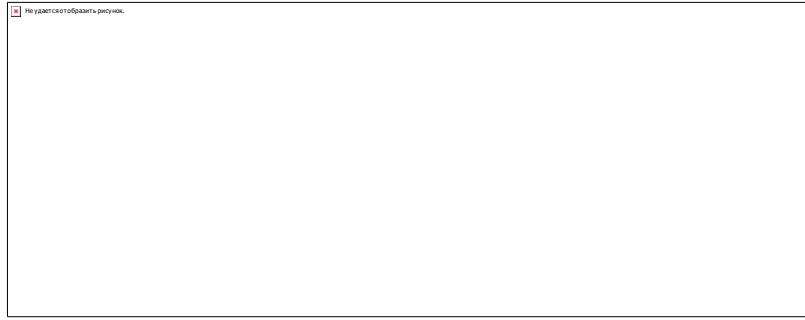


Рисунок 3.6 – IPS e.max Press склокерамічні блоки на основі дисилікату літію

Переваги IPS e.max Press:

- висока міцність (400 МПа) і чудова естетика;
- мінімально інвазивні і точні реставрації;
- чотири рівня прозорості та додаткові заготовки Impulse для максимальної гнучкості в протезуванні;
- жива естетика незалежно від кольору препарованої культи;
- в залежності от показань: адгезивна, самоадгезивна або традиційна фіксація.

Показання (тонкі) вініри; мінімально інвазивні вкладки Inlay/Onlay (1 мм); часткові та одиночні коронки; мостовидні протези на передні зуби і область премолярів супраструктурі імплантів.

Для того, щоб розширити межі застосування суцільнокерамічних реставрацій, що фіксуються полімерними адгезивами, і мати можливість використовувати склокераміку для виготовлення мостовидних протезів, був розроблений новий матеріал в системі $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ (Empress, Ivoclar-Vivadent, Shaan, Ліхтенштейн). Кристалічна фаза, що утворилася являє собою дисилікат літію і займає до 70 % об'єму матеріалу. Дисилікат літію відрізняється незвичною мікроструктурою, що складається з безлічі довільно орієнтованих зчеплених один з одним дрібних голчастих кристалів плоскої форми. Така форма є ідеальною з точки зору міцності, оскільки присутність в структурі матеріалу дрібних дендритних кристалів призводить до відхилення напрямку, розгалуження або припинення росту мікротріщин, що виникають. Таким чином, кристали дисилікату літію блокують розвиток мікротріщин в структурі

склокераміки, що призводить до суттєвого підвищення міцності матеріалу при вигині. Розроблена склокераміка значно перевершує за механічною міцністю звичайну склокераміку на основі лейциту. Міцність при згині склокераміки на основі дисилікату літію знаходиться в діапазоні від 350 до 450 МПа, а її пружність майже в три рази перевищує аналогічний показник лейцитової склокераміки.

При одержанні склокераміки для стоматології на основі дисилікату літію скло варять при температурі 1 200–1 600 °С і фритують або відливають в сталеві форми. Потім здійснюють одно- або двоступінчасту кристалізацію при температурі 400–1 100 °С. Отриману склокераміку подрібнюють у порошок і пресують з нього пігулки або вироби заданої форми, розмірів і структури, необхідних для зубного протезування. Склокераміка містить (мол. %): SiO₂ – 62–85; Al₂O₃ – 1,5– 10; Li₂O – 8– 19; K₂O – 2,5–7,0; P₂O₅ – 0,5–12; CaO < 7; ZnO < 5; SrO < 1; Na₂O < 5; BaO < 7 при співвідношенні $\Sigma(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) / \Sigma(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}) = 5 / 1,3$.

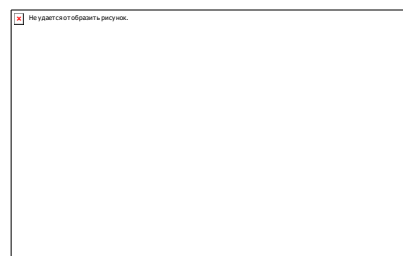
Склокераміка на основі дисилікату літію може використовуватися як біоактивний матеріал. Стекла складу дисилікату літію з домішками P₂O₅, CaO і CaF₂ у кількості, відповідній вмісту 10 об. % фторапатиту. Для одержання склокераміки стекла термообробляють при температурі 550 і 750 °С. Встановлено, що з підвищенням температури термообробки механічні властивості покращуються, а біоактивність знижується. В порівнянні із склокерамікою вихідні стекла мали вищу біоактивність, але механічні властивості їх були нижчими. Введення вказаних домішок сприяє мінералізації нового апатитоподібного шару на поверхні імплантатів, але навіть при їх відсутності літієво-дисилікатне скло виявляє біоактивність після тривалої витримки в модельній рідині організму, що призводить до утворення шару апатиту по всій поверхні.

3.3.3 Склокераміка на основі слюди з добавкою фторидів

Склокерамічні матеріали на основі слюди з добавкою фторидів є продуктами складу SiO_2 , K_2O , MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 з добавкою фторидів деяких металів для надання зубним протезам флюорисцентних властивостей, аналогічних натуральним зубам. Для матеріалів цього складу процес ситалізації призводить до утворення центрів кристалізації і росту тетрасилікатних кристалів слюди всередині скломатриці. Як і в склокераміці на основі дисилікату літію, кристали слюди мають голчасту форму і блокують розвиток тріщин всередині матеріалу. Міцність при вигині цього матеріалу складає від 120 до 150 МПа, що в поєднанні з адгезією до твердих тканин зуба, є цілком достатньою для виготовлення коронок жувальних зубів, але недостатньою для виготовлення суцільнокерамічних мостовидних протезів.

Відомий кобальт-хромовий сплав для металокераміки d.SIGN 30 з високим вмістом золота без паладія, срібла і міді. d.SIGN 98. Його фізико-механічні властивості скоординовані з фторапатитовою склокерамікою IPS d.SIGN.

Рисунок 3.7 – Кобальт-хромовий сплав для металокераміки **d.SIGN 30** з фторапатитовою склокерамікою IPS d.SIGN



3.4 Полікристалічна оксидна кераміка

План

3.4.1 Стоматологічна кераміка на основі оксиду алюмінію.

3.4.2 Стоматологічна кераміка на основі діоксиду цирконію.

3.4.1 Стоматологічна кераміка на основі оксиду алюмінію

Високощільна, високочиста кераміка на основі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ була першим керамічним матеріалом, який широко використовується в медицині. Він був уведений в клінічну ортопедію наприкінці 1960-х років (*Boutin, France, Griss, Germany*) і використовувався як протез головки шийки стегна і зубних імплантатів завдяки його винятковій корозійній стійкості, біосумісності, низького тертя, високого супротиву зносу і високої міцності. Висока твердість і тугоплавкість оксиду алюмінію ускладнюють технологічний процес виробництва індивідуальних конструкцій в стоматології. При нагріванні вище 1 120 °C починається спікання кристалів і формування пористої мікроструктури.

Для досягнення однорідної полікристалічної мікроструктури матеріалу необхідно проводити термообробку при 1 530 °C впродовж 8–10 годин. При цьому відбувається щільне спікання кристалів оксиду алюмінію, що супроводжується об'ємним зсіданням виробу до 20 %.

Методом фрезерування під управлінням комп'ютера виготовляється збільшена до необхідного об'єму прес-форма. З суспензії оксиду алюмінію пресується ковпачок, також збільшений в об'ємі. Після остаточного щільного спікання ковпачок приймає необхідні розміри і на 100 % складається з оксиду алюмінію.

Властивості покриття залежать від багатьох факторів. Головні з них – хімічний склад компонентів, їх дисперсність, температура і тривалість випалу. Покриття відноситься до групи матеріалів, які містять глинисті речовини. У цій суміші каолін як глинистий матеріал відіграє головну роль сполучної речовини, скріплює частки наповнювача – кварцу. Обидві ці речовини утворюють тверду основу покриття, а його окремі зерна цементуються під час випалу третім елементом – плавиковим шпатом. Однак руйнування головок з Al_2O_3 -кераміки, обумовлене її недостатньою міцністю на згин, привело до розвитку робіт зі створення протезів для стоматології на основі діоксиду цирконію (ZrO_2).

3.4.2 Стоматологічні кераміка на основі діоксиду цирконію

Діоксид цирконію – справжня перлина стоматології. За міцністю та оптичними та механічними властивостями ZrO_2 переважає інші керамічні стоматологічні матеріали. Так, ZrO_2 характеризується унікальним комплексом властивостей: хімічною стабільністю, високою тріщиностійкістю і твердістю, високою світлопроникністю. Тому діоксид цирконію – є відмінником стоматологічного протезування.

Діоксид цирконію розрахований на застосування в умовах високого навантаження та відрізняється високим опором втомленій напрузі зазвичай представляє тетрагональний полікристалічний оксид цирконію стабілізований оксидом ітрію і відноситься до трансформаційно-зміцнених матеріалів.

Високі міцносні характеристики утруднюють виготовлення суцільнокерамічних керамічних протезів, так як матеріал важко підлягає обробці навіть алмазними фрезами. Тільки з появою цифрових комп'ютерних технологій, а саме CAD/CAM (*Computer Aided Desing / Computer Aided Manufacture*), який включає вибір вихідних даних з використанням цифрового об'ємного сканування і обробку з наступним виготовленням на станку-автоматі моделі майбутнього протезу на апаратах CEREC. Випал проводять за визначним режимом термічної обробки.

Коронки на основі діоксиду цирконію ICE Zircon з керамічним облицюванням мають високу світло проникаючу здатність та посилену міцність використовуються в місцях з підвищеним жувальни навантаженням

Коронки на основі діоксиду цирконію Prettau Zircon за технологією Prettau з частковим облицюванням керамікою використовуються за призначенням лікаря-ортопеда.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Проаналізуйте перспективність використання керамічних матеріалів для медичних цілей.
2. Наведіть ряд вимог, які необхідно враховувати при розробці матеріалів для медичних цілей.
3. Наведіть вимоги, що висуваються до стоматологічних матеріалів.
4. Охарактеризуйте області застосування керамічних матеріалів у стоматологічному протезуванні.
5. Наведіть класифікацію матеріалів для зубопротезування.
6. Проведіть порівняльну оцінку властивостей керамічних матеріалів для стоматологічного протезування та природних зубів.
7. Охарактеризуйте порцелянові маси за призначенням в стоматологічному протезуванні.
8. Наведіть характеристика компонентів порцелянових мас для стоматологічного протезування.
9. Наведіть вміст вихідних компонентів в побутових і стоматологічних масах.
10. Охарактеризуйте властивості порцеляни стоматологічного призначення.
11. Наведіть структурні елементи порцеляни.
12. Як за температурою випалу класифікується сучасна стоматологічна порцеляна?
13. Наведіть способи, які запропоновано для зменшення газових пор для збільшення прозорості стоматологічної порцеляни.
14. Наведіть причини недостатнього зсідання при випалі порцелянових мас.
15. Наведіть способи спрямованого зсідання при випалі порцелянових мас.
16. Наведіть технологічні умови, які суттєво впливають на міцносні показники порцелянової кераміки.
17. Наведіть основні види склокомпозиційних матеріалів для стоматології.
18. Наведіть особливості структури польовошпатової склокераміки, яка зміцнена лейцитом.

19. Наведіть технологічні параметри одержання лейцитової склокераміки для стоматології.
20. Наведіть властивості лейцитової склокераміки для стоматології.
21. Наведіть марки польвошпатової склокераміки для стоматології та її переваги і області застосування.
22. Наведіть особливості технології та складів лейцит-альбітових та лейцит-гідроксиапатит-флюоритових покриттів для стоматології і медичних виробів.
23. Обґрунтуйте перспективи застосування склокераміки на основі дисилікату літію як стоматологічного матеріалу.
24. Наведіть особливості структури склокераміки на основі дисилікату літію.
25. Наведіть технологічні параметри одержання склокераміки на основі дисилікату літію для стоматології.
26. Наведіть властивості склокераміки для стоматології на основі дисилікату літію.
27. Наведіть марки склокераміки на основі дисилікату літію для стоматології та її переваги і області застосування.
28. Проаналізуйте перспективність застосування склокераміки на основі слюди з добавкою фторидів для стоматології.
29. Проаналізуйте особливості застосування стоматологічної кераміки на основі оксиду алюмінію.
30. Наведіть переваги застосування кераміки на основі діоксиду цирконію для протезування зубів.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Технология керамики для материалов электронной промышленности : учеб. пособие. в 2 ч. Ч. 1 / А. С. Толкачева, И. А. Павлова. – Екатеринбург : Изд-во Урал. Ун-та, 2019. – Ч. 1. – 124 с.
2. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1: Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3 / А. М. Абызов, Д. А. Провоторов // Новые огнеупоры, 2019. – № 1. – С 16–23.
3. Матренин С. В. Техническая керамика: учебное пособие / С. В. Матренин, А. И. Слосман. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.
4. Радиопрозрачные, высокотермостойкие материалы XXI века // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 3. – С. 42–50.
5. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники / Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров // Вісник НТУ «ХП», 2014. – № 28 (1071). – С. 72–79.
6. Стеклокристаллические покрытия по керамике : монография [Г. В. Лисачук, М. И. Рыщенко, Л. А. Белостоцкая. и др.]; под. ред. Лисачука Г. В. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2008. – 480 с.
7. Керамические и стеклокерамические материалы для медицины / [В. И. Верещагин, Т. А. Хабас, Е. А. Кулинич, В. П. Игнатов]. – Томск : Изд-во «Томский политехнический университет», 2008. – 151 с.
8. Pat. 2015246843, USA, IPC³ C03C 10/009, C03B 32/02, A61C 5/10, A61C 13/01. Lithium disilicate glass-ceramic, method for production thereof and use thereof / Durschang B., Probst J., Thiel N., Bibus J., Vollmann M., Schusser U., Fraunhofer-gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e. V.; VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH&Co. KG ; DeguDent GmbH. – № 14/586229 ; appl. 30.12.2014 ; publ. 03.09.2015.
9. Fabrication of a high-strength lithium disilicate glass-ceramic in a complex glass system / [S. Huang, P. Cao, C. Wang et al.] // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2013. – Vol. 1 (1). – P. 46–52.

10. Potential applications of glass and glass-ceramics based on lithium disilicate as biomaterials / Martin Palou, Dušan Bakoš, Eva Kuzielová [et al.] // 20 International Symposium on Ceramics in Medicine «Bioceramics» and Annual Meeting of the International Society for Ceramics in Medicine, Nantes, 24-26 Oct., 2007. – Pt. 1. – Eng. Mater. – 2008. – № 8. – P. 361–363.

11. Pat. 6517623 USA, МПК⁷ С 03 В 27/012. Lithium disilicate glass ceramics : Jeneric / Pentron, Inc., Brodtkin Dmitri, Panzera Carlino, Panzera Paul. – № 09/640041, заявл. 17.08.2000 ; опубл. 11.02.2003. – 13 p.

12. Лысенко Ю. Г. Методические рекомендации для самостоятельной работы студентов при подготовке к практическому занятию по дисциплине «Пропедевтика ортопедической стоматологии» / Ю. Г. Лысенко // Винница. – ВНМУ им. Н. И. Пирогова, 2010. – 127 с.

13. Кулинич Е. А. Составы и технология лейцит гидроксипатит-флюоритовых покрытий для стоматологии и медицинских изделий: автореф. дис. канд. техн. наук : спец. 14.00.21 – Стоматология / Е. А. Кулинич // Томск. – 2005. – 23 с.

14. Pat. 5944884 USA, МПК⁶ С 03 С 10/10 Dental porcelain composition / Panzera C. Jeneric / Pentron Inc. – № 09/085873; заявл. 25.08.1998; опубл. 31.08.1999. – 6 p.

15. Эстетическое протезирование с применением диоксида циркония / О. Г. Зиновенко, В. М. Шинкевич, И. В. Садовская // Современная стоматология, 2014. – № 2. – С. 58–60.

16. Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония для реставрационной стоматологии / Н. А. Михайлина, Л. И. Подзорова, Н. М. Румянцева // Перспективные материалы, 2010 – № 3. – С. 44–48.

Навчальне видання

САВВОВА Оксана Вікторівна,
ВОРОНОВ Геннадій Костянтинович

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ АРХІТЕКТУРНО-БУДІВЕЛЬНОЇ ТА ТЕХНІЧНОЇ КЕРАМІКИ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів I курсу денної форми навчання
другого (магістерського) рівня вищої освіти
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *О. В. Саввова*

План 2020, поз. 51 Л.

Підп. до друку 11.03.2020. Формат 60 × 84/16.
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 5,9.
Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач :
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса : rectorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи :
ДК № 5328 від 11.04.2017.