

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

О. В. Саввова

НОВІ КЕРАМІЧНІ ТА СКЛОМАТЕРІАЛИ
СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів 1 курсу денної форми навчання другого
(магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія)*

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2020

УДК 666.3-12:666.3.017(072)

Саввова О. В. Нові керамічні та скломатеріали спеціального призначення : конспект лекцій для студентів 1 курсу денної форми навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / О. В. Саввова ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 106 с.

Автор

д-р техн. наук, проф. О. В. Саввова

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 «Структура та властивості керамічних матеріалів» при підготовці до занять, заліків та іспитів за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

© О. В. Саввова, 2020

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020

ЗМІСТ

Вступ.....	5
1. Функціональна кераміка.....	6
1.1 Основні види функціональної кераміки.....	6
1.2 Керамічні матеріали з електричними функціями. Особливості складів та технології п'єзосегнетокераміки.....	13
1.3 Керамічні матеріали з магнітними функціями. Особливості складів та технології феритів.....	27
1.4 Керамічні матеріали для ядерної енергетики. Особливості складів та технології карбіду бору та оксиду берилію.....	33
1.5 Керамічні матеріали для захисту від динамічного навантаження. Способи одержання та властивості оксиду алюмінію.....	37
1.6 Керамічні матеріали для захисту від термічного навантаження. Способи одержання та властивості оксиду магнію.....	47
2 Конструкційні керамічні матеріали.....	49
2.1 Основні види, структура та властивості конструкційних керамічних матеріалів.....	49
2.2 Методи зміцнення конструкційних керамічних матеріалів.....	51
2.3 Керамічні матеріали для виготовлення деталей газотурбінних двигунів та двигунів внутрішнього згорання.....	53
2.4 Способи одержання та властивості наноструктурного оксиду цирконію та карбіду кремнію.....	57
3 Оптично прозорі кераміки.....	78
3.1 Основні види оптично прозорих керамічних матеріалів. Особливості їх структури та області застосування.....	78
3.2 Технологія одержання прозорих керамічних матеріалів.....	83
3.3 Прозора кераміка на основі оксиду алюмінію.....	85
3.4 Прозора кераміка на основі шпінелі та оксинітриду алюмінію.....	92
3.5 Прозора кераміка на основі оксиду ітрію.....	96
Контрольні запитання.....	100
Список рекомендованої літератури.....	104

ВСТУП

Кераміка є одним з найбільш широко використовуваних промисловістю матеріалом. Вона є найбільш конкурентоспроможним при порівнянні з металами класом матеріалів для використання при високих температурах. Великі перспективи відкриває використання транспортних двигунів з деталями з кераміки, керамічних матеріалів для обробки різанням і оптичної кераміки для передачі інформації. Це дозволить знизити витрату вартісних і дефіцитних металів: титану і танталу в конденсаторах, вольфраму і кобальту в ріжучих інструментах, кобальту, хрому і нікелю в теплових двигунах. Основними розробниками і виробниками керамічних матеріалів є США і Японія.

Перспективність кераміки обумовлена багатьма факторами, серед яких найважливіші такі:

1. Кераміка відрізняється винятковим різноманіттям властивостей (багатофункціональністю) при порівнянні з іншими типами матеріалів (металами і полімерами).

2. Важливою перевагою кераміки є висока доступність сировини, в тому числі, для отримання безкисневої кераміки типу карбідів і нітридів кремнію, цирконію або алюмінію.

3. Технологія отримання конструкційної кераміки, зазвичай, менш енергоємна, ніж виробництво альтернативних металевих матеріалів.

4. Виробництво кераміки, як правило, не забруднює навколишнє середовище в такій мірі, як металургія, а самі керамічні матеріали дозволяють приймати екологічно виправдані технологічні і технічні рішення.

5. Отримання кераміки зазвичай більш безпечне, аніж виробництво альтернативних металевих матеріалів (завдяки відсутності процесів електролізу, пірометалургії, впливу агресивних середовищ), а кераміка зі спеціальними електричними властивостями дозволяє створити високоефективні протипожежні системи і системи попередження вибухів (електрохімічні детектори, або сенсори).

6. Керамічні матеріали при порівнянні з металами мають більш високу корозійну стійкість і стійкість до радіаційного впливу, що обумовлює довговічність керамічних конструкцій в агресивних середовищах. Наприклад, спроба заміни магнітної кераміки в якості елементів пам'яті ЕВМ на напівпровідникові інтегральні елементи не вдалася в космічних апаратах, так як виявилось, що напівпровідникові елементи під дією радіації втрачають функціональність.

7. Керамічні матеріали мають більшу біологічну сумісність, ніж метали і полімери, і це дозволяє використовувати їх в медицині як для імплантації штучних органів, так і в якості конструкційних матеріалів в біотехнології і генній інженерії.

8. Використання кераміки відкриває можливість для створення різноманітних за властивостями матеріалів в межах однієї і тієї ж самої хімічної композиції. Звідси виникає перспектива подальшої мікромініатюризації приладів з використанням керамічних елементів. Створення нових керамічних та скломатеріалів спеціального призначення дозволить забезпечити сучасними надійними функціональними та конструкційними матеріалами провідні галузі промисловості, суттєво розширити області їх застосування та підвищити конкурентоздатність на світовому ринку.

Вивчення даної дисципліни дозволить обґрунтовано обирати сучасні тугоплавкі неметалеві і силікатні матеріали для галузей науки та техніки; проектувати склади керамічних та скло матеріалів; визначати економічну доцільність використання сучасних матеріалів в технологіях тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів; оптимізувати технологічні процеси з урахуванням складу та структури керамічних та скло матеріалів. Цей конспект лекцій призначений є невід'ємною частиною курсу «Нові керамічні та скломатеріали спеціального призначення».

З метою полегшення сприйняття матеріалу конспект лекцій розділений на 3 розділи, які відповідають модулям дисципліни за освітньо – професійною програмою «Хімічні технології та інженерія», другий (магістерський) рівень

1 ФУНКЦІОНАЛЬНА КЕРАМІКА

Питання:

1.1 Основні види функціональної кераміки.

1.2 Керамічні матеріали з електричними функціями. Особливості складів та технології п'єзосегнетокераміки.

1.3 Керамічні матеріали з магнітними функціями. Особливості складів та технології феритів.

1.4 Керамічні матеріали для ядерної енергетики. Особливості складів та технології карбиду бору.

1.5 Керамічні матеріали для захисту від динамічного навантаження. Способи одержання та властивості оксиду алюмінію.

1.6 Керамічні матеріали для захисту від термічного навантаження. Способи одержання та властивості діоксидів берилію та магнію.

1.1 Основні види функціональної кераміки

Кераміка відноситься до основних матеріалів, які мають визначальний вплив на рівень і конкурентоспроможність промислової продукції. Кераміка зробила справжню революцію в матеріалознавстві – за короткий час стала третім промисловим матеріалом після металів і полімерів.

Вона була першим конкурентоспроможним у порівнянні з металами класом матеріалів для використання при високих температурах. За призначенням розрізняють електро-, магніто-, опто-, хемо-, ядерну, напівпровідну, термо- та механокераміку. У таблиці 1.1 наведено основні види кераміки.

Таблиця 1.1 – Типи функціональних керамічних матеріалів, їх властивості та області застосування

Функціональний тип кераміки	Матеріал кераміки	Властивості	Використання
Електрокераміка	BeO, MgO, Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC, B ₄ C, TiC, CdS, Si ₃ N ₄	Електропровідність, електроізоляційні, діелектричні, п'єзоелектричні властивості	Інтегральні схеми, конденсатори, вібратори, нагрівачі, транзистори, фільтри, сонячні батареї, тверді електроліти
Магнетокераміка	Магнітом м'які і магнітотверді ферити	Магнітні властивості	Магнітні носії, магніти, головки магнітного запису
Оптокераміка	Al ₂ O ₃ , MgO, Y ₂ O ₃ , TiO ₂ , CdS, ZnS, SiO ₂ , ThO ₂ , титанати	Прозорість, поляризація, флуоресценція	Лампи високого тиску, ІЧ-прозорі вікна, лазерні матеріали, елементи оптичної пам'яті, екрани дисплеїв, модулятори
Хемокераміка	ZnO, Fe ₂ O ₃ , SnO, MgO, BaS, CeS, TiB ₂ , ZrB ₂ , Al ₂ O ₃ , SiC.	Абсорбція, адсорбція, каталітична активність, корозійна стійкість	Елементи хімічних реакторів, сорбенти, каталізатори, датчики вологості газів
Біокераміка	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiC, Li ₂ Si ₂ O ₅ , KAlSi ₂ O ₆ , Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH, Ca ₃ (PO ₄) ₂	Біологічна сумісність, нетоксичність	Ендопротези та протези кісткової тканини
Термокераміка	SiC, TiC, B ₄ C, TiB ₂ , ZrB ₂ , BeS, CeS, Si ₃ N ₄ , MgO, BeO, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , композити	Жаростійкість, жароміцність, вогнетривкість, теплопровідність, теплоємність	Вогнетриви, теплові трубки, футеровки високотемпературних реакторів, електроди для металургії, теплообмінники, теплозахист
Механокераміка	Si ₃ N ₄ , ZrO ₂ , SiC, TiC, B ₄ C, SiB ₂ , ZnB ₂ , TiN, WC, BeS, B ₄ C, Al ₂ O ₃ композити	Твердість, міцність, модуль пружності, в'язкість руйнування, зносостійкість, термостійкість	Антифрикційна і фрикційна кераміка, ріжучий інструмент, прес-інструмент, кераміка для теплових двигунів
Ядерна кераміка	UO ₂ , UO ₂ -PuO ₂ , UC, ThS, SiC, B ₄ C, Al ₂ O ₃ , BeO.	Радіаційна стійкість, жароміцність, жаростійкість, вогнетривкість, радіоактивність.	Ядерне паливо, футерування, екрануючі матеріали, поглиначі випромінювання та нейтронів
Надпровідна кераміка	Оксидні системи La-Ba-Cu-O, La-Sr-Cu-O, Y-Ba-Cu-O	Електропровідність	Лінії електропередач, накопичувачі енергії, інтегральні схем, залізничний транспорт

Найміцніші безкисневі хімічні сполуки утворюють легкі елементи III, IV, V груп періодичної системи Д. І. Менделєєва. Атоми бору, вуглецю, азоту, кремнію і алюмінію в безкисневих хімічних сполуках пов'язані міцної ковалентного зв'язком, що надає їм високі показники твердості, модуля пружності і теплопровідності при низькому температурному коефіцієнті теплового розширення (ТКЛР). Ці властивості забезпечують стабільно високі значення фізико-механічних властивостей безкисневою кераміки в широкому інтервалі температур.

Найбільш характерною особливістю високотемпературної поведінки оксидної кераміки є високою стійкістю в окисних середовищах. Це обумовлена максимальне насичення оксидної кераміки киснем, який є найсильнішим окислювач в високотемпературній області, в межах стехіометричного співвідношення відповідного оксиду. Висока окислювальна стійкість оксидної кераміки ефективно реалізується при її використанні в якості вогнетривів.

Оксидну кераміку на основі чистих оксидів алюмінію, цирконію, берилію, магнію, кальцію, церію, кремнію одержують у процесі високотемпературного випалу (1 200–2 500 °С). Властивості такої кераміки наведено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Властивості оксидної кераміки

Оксидна кераміка	Щільність, г/см ³	Температура плавлення, °С	Межа міцності на стиснення, МПа		Модуль пружності, ГПа	
			T, °С	$\sigma_{ст}$, МПа	T, °С	E, ГПа
Al ₂ O ₃	3,99	2 050	20	3 000	20	390
			1 500	50	1 200	350
ZrO ₂	5,6	2 700	20	2 100	20	172
			1 500	20	1 350	96
BeO	3,0	2 570	20	800	20	310
			1 500	50	1 200	70
MgO	3,58	2 680	20	1 400	25	300
			1 500	1 150	1 300	220

Характерною класифікаційною особливістю як функціональної так і конструкційної кераміки є висока температура плавлення. Тугоплавкі сполуки поділяють на кисневі і безкисневі. До кисеньвмісних тугоплавких сполук відносяться однофазні оксиди: прості і складні, а також їх суміші. До безкисневих тугоплавких сполук відносять карбіди, нітриди (Me_xN_y) і інтерметаліди $(Me_x)Me_y$, де Me – B, Si, Al, Be, а самі інтерметаліди називаються відповідно: бориди, силіциди, алюмініди, беріліди і тощо (рис. 1.1).

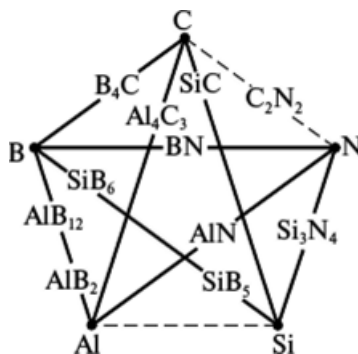


Рисунок 1.1 – Система компонентів безкисневої кераміки

До тугоплавких безкисневих сполук відносяться хімічні сполуки металів з вуглецем – карбіди (MeC), з бором – бориди (MeB), з азотом – нітриди (MeN), з кремнієм – силіциди ($MeSi$), з сіркою – сульфіди (MeS). Ці сполуки відрізняються високою вогнестійкістю (2 500–3 500 °C), твердістю (іноді як у алмазу) і зносостійкістю по відношенню до агресивних середовищ. Однак матеріали з безкисневої кераміки мають високу крихкість. Опір окисненню при високих температурах (окалиностійкість) карбідів і боридів становить 900–1000°C, у нітридів трохи нижчий. Силіциди можуть витримувати температуру 1300–1700 °C (на поверхні утворюється плівка кремнезему).

Широке застосування одержав карбід кремнію – карборунд (SiC). Він має високу жароміцність (1 500–1 600 °C), високу твердість, стійкість до кислот і нестійкість до лугів. Застосовується у якості нагрівальних стрижнів, захисних покриттів графіту і як абразив.

Бориди мають металеві властивості, їх електропровідність дуже висока. Вони зносостійкі, міцні, стійкі до окиснення. У техніці набули поширення

бориди тугоплавких металів (TiB_2 , ZrB_2 та ін.) Їх легують силіцієм або силіцидами, що робить їх стійкими до температури їх плавлення. Борид цирконію стійкий у розплавах алюмінію, міді, чавуну, сталі та ін. Його використовують для виготовлення термопар, що працюють при температурі понад $2000\text{ }^\circ\text{C}$ в агресивних середовищах, труб, ємностей, тиглів. Покриттям з боридів підвищують твердість, хімічну стійкість і зносостійкість виробів. Неметалічні нітриди є високотермостійкими матеріалами, мають низькі теплопровідність і електропровідність. При звичайній температурі це ізолятори, а при високих температурах – напівпровідники.

З підвищенням температури ТКЛР і теплоємність збільшуються. Твердість і міцність нітридів менше, ніж твердість і міцність карбідів і боридів. У вакуумі при високих температурах вони розкладаються. Вони стійки до окислення, дії металевих розплавів.

Нітрид бору α -BN – «білий графіт» має гексагональну, графітоподібну структуру. Його порошок, стійкий до нейтральної і відновної атмосфери, використовується як вогнестійке мастило, вироби з нього термостійкі. Спечений нітрид бору діелектрик при $1\ 800\text{ }^\circ\text{C}$ в безкисневому середовищі. Найбільш чистий нітрид бору застосовується як матеріал обтічників антен і електронного обладнання літальних апаратів. Інша модифікація – алмазоподібний нітрид бору з кубічної структурою β -BN, називається *ельбором*. Його отримують при високому тиску і температурі $1\ 360\text{ }^\circ\text{C}$ в присутності каталізатора. Щільність ельбора $3\ 450\text{ кг/м}^3$, температура плавлення $3\ 000\text{ }^\circ\text{C}$. Він є заміником алмазу, стійкий до дії окисників за температури до $2000\text{ }^\circ\text{C}$ (алмаз починає окислюватися при температурі $800\text{ }^\circ\text{C}$).

Нітрид кремнію (Si_3N_4) – найбільш стійкий на повітрі і в окислювальній атмосфері до $1600\text{ }^\circ\text{C}$. За питомою міцністю при високих температурах перевершує всі конструкційні матеріали, а за вартістю він дешевше жароміцних сплавів у кілька разів. Нітрид кремнію міцний, зносостійкий, жароміцний матеріал. Він застосовується в двигунах внутрішнього згоряння (головки блоку

циліндрів, поршні тощо), стійкий до корозії і ерозії, не боїться перегріву теплонавантажених деталей.

Силіциди відрізняються від карбідів і боридів напівпровідниковими властивостями, окалиностійкістю, вони стійкі до дії кислот і лугів. Їх можна застосовувати при температурах 1 300–1 700 °С, а при 1 000 °С вони не реагують з розплавленим пльомбумом, станумом і натрієм. Дисиліцид молібдену (MoSi_2) широко використовується в якості стабільного електронагрівача в печах при температурі 1 700 °С протягом декількох тисяч годин. Із спеченого MoSi_2 виготовляють лопатки газових турбін, його використовують як тверде мастило для підшипників, для захисних покриттів тугоплавких металів від високотемпературного окиснення.

Із *сульфідів* знайшов практичне застосування тільки дисульфід молібдену (MoS_2), що має високі антифрикційні властивості. Його застосовують як сухий вакуумстійкий мастильний матеріал. Робочі температури на повітрі від мінус 150 до 435 °С, у вакуумі до 1 100 °С, в інертному середовищі до 1 540 °С. Дисульфід молібдену має електропровідність, стійкий до радіації, води, інертних мастил і кислот, крім концентрованих HCl , HNO_3 і «царської водки». При температурі вище 400 °С починається процес окиснення з утворенням оксидної плівки, а при 592 °С утворюється MoO_3 , що є абразивом.

Властивості основних безкисневих керамічних матеріалів наведено в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3. – Властивості основних безкисневих керамічних матеріалів

Кераміка	Щільність, кг/дм ³	Температура плавлення, °С	Межа міцності на стиснення, МПа		Модуль пружності, ГПа	
			T, °С	$\sigma_{ст}$, МПа	T, °С	E, ГПа
SiC	3,2	2 600	20	2 250	20	394
BN	2,34	2 350	20	500÷600	25	1,16
Si ₃ N ₄	3,19	1 820	–	–	20	317
MoSi ₂	6,24	2 030	50	1 100	20	430

При виробництві високоякісної кераміки з високою однорідністю структури використовують порошки вихідних матеріалів з розміром часток до 1 мкм. Процес одержання настільки високого ступеня дисперсності вимагає великих енерговитрат і є одним з основних етапів керамічної технології. Подрібнення здійснюється механічним шляхом за допомогою млинних тіл, а також шляхом розпилення подрібнюваного матеріалу у рідкому стані, осадженням на холодних поверхнях з парогазової фази, віброкавітаційною дією на частки, що перебувають у рідині, за допомогою високотемпературного синтезу, що самопоширюється, та іншими методами. Для надтонкого розмолу (частки менше 1 мкм) найбільш перспективними є вібраційні млини або атритори.

Консолідація керамічних матеріалів складається з процесів формування і спікання. Розрізняють три основні групи методів формування:

1. Пресування під дією стискаючого зусилля, під час якого відбувається ущільнення порошку за рахунок зменшення пористості.
2. Пластичне формування витисненням прутків і труб через мундштук (екструзія) формувальних мас з пластифікаторами, які збільшують їх текучість.
3. Шлікерне лиття для виготовлення тонкостінних виробів будь-якої складної форми, у якому для формування використовують рідкі суспензії порошків.

При переході від пресування до пластичного формування та шлікерного лиття збільшуються можливості виготовлення виробів складної форми, однак ускладнюється процес сушіння виробів і видалення пластифікаторів з керамічного матеріалу. Тому для виготовлення виробів порівняно простої форми перевага віддається пресуванню, а більше складної – екструзії та шлікерному литтю. При спіканні окремі частки порошків перетворюються в моноліт і формуються остаточні властивості кераміки. Процес спікання супроводжується зменшенням пористості й усадкою. Застосовують печі для спікання при атмосферному тиску, установки гарячого ізостатичного пресування, преси

гарячого пресування із зусиллям пресування до 1500 кН. Температура спікання в залежності від складу становить 2000÷2200 °С.

Часто застосовують складні методи консолідації, які поєднують формування зі спіканням, а в деяких випадках – синтез сполуки, що утворюється, з одночасним формуванням і спіканням. Обробка кераміки і контроль є основними складниками в балансі вартості керамічних виробів. Вартість вихідних матеріалів і консолідації становить усього лише 11 % (для металів 43 %), у той час як на обробку припадає 38 % (для металів 43 %), а на контроль 51 % (для металів 14 %). Термообробка кераміки проводиться з метою кристалізації міжзернової склофази. При цьому на 20–30 % підвищуються твердість і в'язкість руйнування матеріалу.

1.2 Керамічні матеріали з електричними функціями.

Особливості складів та технології п'єзосегнетокераміки

Найважливішим для електронної техніки керамічним діелектриком, безсумнівно, є оксид алюмінію $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, який домінує на світовому ринку. Основна область застосування алюмооксидної кераміки – підкладки інтегральних схем. Вони представляють собою тонкі пластини, на яких збираються мікросхеми. На відміну від пластмас і порцеляни, які використовувалися для тих же цілей, алюмооксидна кераміка характеризується унікальним поєднанням високого електроопору і теплопровідності. Інша важлива область застосування алюмооксидної кераміки – виготовлення підкладок для корпусів чипів (великих інтегральних схем).

Кераміка порівняно рідко використовується як провідникової матеріал, хоча відомі різновиди кераміки, які за рівнем електронної провідності наближаються до типових металів. Найбільш перспективним різновидом кераміки з діелектричними властивостями є керамічні електроліти, тобто керамічні матеріали з високою іонною рухливістю і відповідно іонною провідністю. На відміну від класичних рідких електролітів провідність багатьох

керамічних електrolітів уніполярна і обумовлена найчастіше розупорядкуванням однієї з підґраток кристалів. Кераміка широко використовується і як напівпровідниковий матеріал спеціального призначення. Як приклад розглянемо терморезистори і варистори, що змінюють електроопір під дією відповідно температури і прикладеної напруги. Основна область застосування терморезисторів – термочутливі датчики, які здатні змінювати електроопір на кілька порядків при підвищенні температури на 100 °С. Великого поширення набула п'єзокераміка, тобто кераміка, здатна поляризуватися при пружній деформації і, навпаки, деформуватися під дією зовнішнього електричного поля. Розглянемо детально полризацію діелектриків.

Поляризація діелектриків. Будь-діелектрик, який поміщено в електричне поле, поляризується в ньому під дією поля відбуваються процеси зсуву або переміщення електричних зарядів. Оскільки заряди різних знаків зміщуються в поля в протилежних напрямках, то відбувається просторове розділення зарядів, яке приводить до виникнення електричних диполів.

Найпростіший диполь являє собою два рівних за величиною, але протилежних за знаком точкових заряди q , розташованих на відстані r один від одного. Електричний момент диполя d називається *дипольним моментом*. У діелектрику знаходяться різні електричні заряди, які в електричному полі створюють різні типи диполів. Якщо підсумувати всі дипольні моменти, то отримана величина буде характеризувати ступінь *поляризованості діелектрика*. В якості такої величини використовують параметр P , який називають *поляризацією*. Щоб величина P не залежала від розмірів зразка, беруть питому величину – сумарний дипольний момент одиниці об'єму V матеріалу. Поляризація P вимірюється в Кл/м³. Для визначення P необхідно знайти повну суму всіх окремих дипольних моментів. Це надзвичайно важке завдання. Набагато зручніше поляризований зразок діелектрика розглядати як один великий еквівалентний диполь з зарядами різного знаку на протилежних гранях зразку. Відповідно до типу створюваного дипольного моменту поляризацію P

можна представити у вигляді суми чотирьох складових, кожної у тому числі притаманний свій механізм виникнення (рис. 1.2).

Електронна поляризація $P_{ел}$ виникає в атомах у результаті зсуву електронної хмари щодо позитивно заряджених ядер. *Іонна поляризація* $P_{іон}$ виникає у зв'язку зі зсувами протилежно заряджених іонів зі своїх положень при впливі електричного поля. Якщо діелектрик містить постійні диполі, які в нормальному стані безладно орієнтовані, а під впливом поля здобувають переважну орієнтацію, то виникає *орієнтаційна поляризація* $P_{ор}$. Четверта складова – *міграційна поляризація* $P_{міг}$ – є результатом накопичення електричного заряду в результаті неоднорідності діелектрика в місцях з низьким питомим опором. Поляризація діелектрика тим вище, чим більше напруженість електричного поля E .

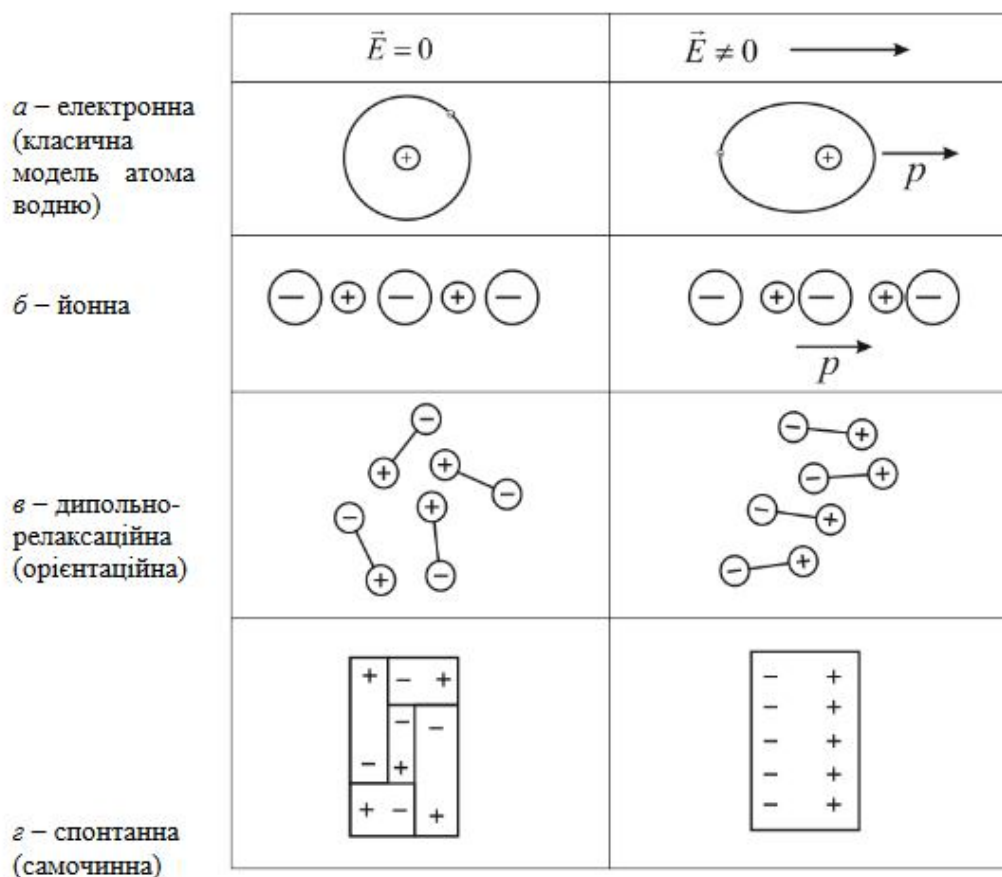


Рисунок 1.2 – Основні види поляризації діелектриків

Для багатьох діелектриків питома електропровідність χ є величиною постійною, що не залежить від напруженість поля E . У цьому випадку

спостерігається однозначна лінійна залежність P від E , а після зняття зовнішнього електричного поля поляризація діелектрика стає рівною нулю. Такі діелектрики називаються *лінійними*, а поляризація – індукованою поляризацією. Лінійні діелектрики можна розділити на декілька груп в залежності від механізму поляризації: неполярні діелектрики з переважно електронною поляризацією (водень, бензол, парафін, сірка); полярні (дипольні) діелектрики з дипольно-релаксаційною і електронною поляризацією (епоксидні смоли, целюлоза); йонні сполуки – це тверді неорганічні діелектрики з йонною, електронною, і йонно- та електронно-релаксаційною поляризацією: діелектрики з йонною та електронною поляризацією (кварц, слюда, сапфір, рутил) та діелектрики з йонною електронною та релаксаційними поляризаціями (неорганічні стекла, фарфор, кристалічні діелектрики з нещільним упакуванням у ґратці).

На відміну від лінійних діелектриків діелектрики, в яких діелектрична проникність залежить від величини E , а значить залежність між P і E не є лінійною, називаються *нелінійними діелектриками*.

П'єзокерамічні матеріали, як правило, представляють собою неорганічні діелектрики з високою діелектричною проникністю, що залежить від напруженості електричного поля. Серед них найбільш добре відома кераміка на основі системи $PbZrO_3-PbTiO_3$ в області складів, які близькі до так званих морфотропних кордонів, що розділяють області існування твердих розчинів з ромбоєдричною і тетрагональною структурою. Крім високої технологічності цієї кераміки її відрізняють високі значення температури Кюрі (300–400 °C) і коефіцієнтів електромеханічного зв'язку, а також висока здатність до поляризації (до 50 мкКл /см²). П'єзоелектричні властивості цирконату-титанату свинцю можна змінювати в широких межах завдяки модифікуванням добавкам ABO_3 , де А – вісмут або лантан, В – залізо, алюміній або хром. П'єзоматеріали знайшли широке застосування в якості електромеханічних і електроакустичних перетворювачів. Гідроакустичні застосування п'єзокераміки останнім часом вдалося істотно розширити, перейшовши від монолітної кераміки до композитам, в яких п'єзокераміка служить наповнювачем полімерної матриці.

Такий перехід дозволив підвищити чутливість в десятки разів і створити ефективні системи стеження за рухомими у воді об'єктами.

Відкриття сегнетоелектричних властивостей в ряді сполук, що мають структуру перовскіту (CaTiO_3), привело до виділення цієї групи в самостійну. *Сегнетокерамічні матеріали* стали принципово новими п'єзоелектричними матеріалами, оскільки характеризуються досить великим п'єзо ефектом, хоча і не є монокристалом. Вони отримали назву *сегнетоелектричної п'єзокераміки* або просто п'єзокераміки. У цих термінах приставка п'єзо (від грец. «пієзо» – тиснути) вказує на те, що для цього виду кераміки притаманне особлива властивість – п'єзоелектричний ефект, тобто здатність матеріалу набувати електричну поляризацію під дією зовнішнього механічного напруження (прямий п'єзо ефект) або, навпаки, деформуватися під дією зовнішнього електричного поля (зворотний п'єзо ефект).

Термін «сегнетоелектрики» походить від назви кристала «сегнетова сіль», що має формулу $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, для якої в 1921 році чеський учений Дж. Валашек вперше виявив нелінійні електричні властивості. У 1880 році брати П'єр і Жак Кюрі відкрили ще один цікавий ефект, властивий багатьом кристалом. Виявилось, що, наприклад, кристали кварцу і сегнетової солі можна електрично поляризувати за допомогою механічного тиску.

Потужний поштовх розвитку основних уявлень про природу сегнетоелектриків дало відкриття в 1945 році радянськими вченими Б. М. Вулом і І. М. Гольманом представника нового класу сегнетоелектриків – титанату барію BaTiO_3 . Завдяки роботам багатьох колективів вчених в різних країнах було виявлено велику кількість нових сегнетоелектриків з різними структурами і різним хімічним складом. У 1947–1949 рр. А. В. Ржанов в СРСР, а також Р. Адлер і В. Мезон в США виявили, що керамічний сегнетоелектрик титанат барію BaTiO_3 під дією електричного поля набуває залишкову поляризацію і п'єзоелектричну активність, що значно перевершує п'єзоактивність добре відомого в той час і широко використовуваного в електронній техніці

п'єзоелектрика – монокристала кварцу. Надалі були відкриті і інші керамічні матеріали, здатні тривалий час зберігати поляризований стан.

Досить чіткий поділ сегнетоелектриків може бути зроблено за механізмом виникнення в них спонтанної поляризації. Виникнення спонтанної поляризації в сегнетоелектричному стані тісно пов'язане зі структурними змінами кристалічної решітки при переході через точку Кюрі. Розрізняють два типи спонтанно поляризованих діелектриків: *піроелектрики* і *сегнетоелектрики*.

Піроелектрики – це кристалічні діелектрики, що характеризуються спонтанною електричною поляризацією у всій температурній області існування кристала аж до температури плавлення. Електричні диполі всіх елементарних осередків кристала орієнтовані в одному напрямку. Змінити цей напрямок зовнішнім полем неможливо без руйнування кристалічної структури, оскільки асиметричне розташування іонів в елементарній комірці, яке відповідає за спонтанну поляризацію, виникає в момент утворення кристала при його вирощуванні. З цієї причини в піроелектриках поляризація P лінійно залежить від величини напруженості поля E , тобто піроелектрики є лінійними діелектриками.

На відміну від *піроелектриків*, в *сегнетоелектриках* спонтанно поляризований стан існує в обмеженій області температур, який зникає при деякій критичній температурі, так званій точці Кюрі. До характерних особливостей сегнетоелектрика відноситься його фундаментальна властивість, яка полягає в тому, що напрямок спонтанної поляризації в полярній фазі може бути змінено зовнішнім електричним полем. Оскільки χ сегнетоелектриків залежить від величини поля E , то залежність між P і E нелінійна і, отже, сегнетоелектрики – це нелінійні діелектрики.

З викладеного вище випливає, що поняття «піроелектрик» є більш загальним, ніж «сегнетоелектрик». Можна сказати, що сегнетоелектрики є піроелектрики з реорієнтованим зовнішнім полем поляризацією. Таким чином, сегнетоелектрики формально можна розглядати як підклас полярних кристалів -

піроелектриків; ті з піроелектриків, що розбиваються на домени, називаються сегнетоелектриками.

За типом фазового переходу сегнетоелектричні кристали можна поділити на дві групи. До *першої групи* належать кристали, які зазнають перехід типу «зміщення». При такому фазовому переході спонтанна поляризація виникає за рахунок зміщення іонів одної підґратки щодо іншої. Типовий представник цієї групи – *титанат барію*. Механізм виникнення полярного стану в титанаті барію – типовому кристалі «зміщення» – можна пояснити характером взаємодії іонів решітки з локальним електричним полем (рис. 1.1). Локальне електричне поле представляє собою силу, з якою всі атоми ґратки діють на окремий атом (іон) і описує, таким чином, колективну взаємодію атомів ґратки. Локальне поле викликає зміщення іонів з положення рівноваги і призводить до поляризації речовини. До *другої групи* належать сегнетоелектрики з фазовим переходом типу «порядок–безлад». Перехід в таких кристалах часто пов'язаний з упорядкуванням протонів водневих зв'язків. В інших випадках має місце впорядкування радикалів. Процес поляризації в «упорядкованих» сегнетоелектриках можна розглядати як той, що складається з двох частин: виникнення диполів за рахунок деформацій атомних груп і вирівнювання дипольних моментів за рахунок упорядкування елементів структури.

В даний час виділяють сім основних складів п'єзокераміки, які використовуються в різних областях :

1. Титанат барію BaTiO_3 (ТБ). Один з перших п'єзокерамічних матеріалів.
2. Цирконат-титанат свинцю (ЦТС). В залежності від складу модифікаторів властивості матеріалу змінюються в широких межах, тому ЦТС розглядається як матеріал загального застосування.
3. Метаніобат свинцю. Характеризується середніми значеннями поздовжнього п'єзомодуля, низькою механічною добротністю і практично пригніченою поперечною п'єзоактивністю, але значним об'ємним п'єзоэффектом, тому застосовується в ультразвукових приладах неруйнівного контролю та медичної діагностики, датчиках тиску, що акселерометрах, ВЧ-фільтрах.

4. Титанат свинцю. Те ж, що по відношенню до метаніобата свинцю, крім того, використовується в фільтрах на поверхневих акустичних хвилях. Ця група матеріалів успішно витісняє метаніобат свинцю завдяки дешевизні і можливості більш широкої зміни властивостей при модифікуванні.

5. Вісмутвмісні шаруваті перовскітоподібні сполуки. Характеризується високими робочими температурами (до 850 °С і низькою п'єзоактивністю). Використовуються в високотемпературних датчиках тиску.

7. Метаніобати лужних металів. Мають низьку щільність, високу швидкість поширення звуку, підвищену механічну добротність. За п'єзоактивністю вони поступаються ЦТС, а деякі – навіть титанату свинцю. Застосовуються в фільтрах радіочастоти; кераміка на основі метаніобату літію використовується в датчиках вібрації з робочою температурою до 900 °С.

Властивості сегнетоелектриків :

1) наявність спонтанної поляризації P_s у певному діапазоні температур, яка може бути переорієнтована зовнішнім електричним полем;

2) нелінійна гістерезисна залежність поляризації P від поля E ;

3) діелектрична проникність ϵ в полярній фазі поблизу фазового переходу досягає великих значень;

4) величина діелектричної проникності значно залежить від напруженості електричного поля E ;

5) наявність доменної структури при температурах нижче температури фазового переходу;

6) високі значення піроелектричних коефіцієнтів та п'єзоелектричних модулів.

Особливості складів та технології п'єзосегнетокераміки

Для вивчення фундаментальних властивостей речовин бажано мати однорідні монокристали. Однак для практичних застосувань, де визначальними факторами є геометричні розміри і форма п'єзоелементів, відтворюваність робочих характеристик, простота технології і невисока вартість виготовлення, набагато частіше використовують керамічні матеріали. Це неважко зрозуміти,

так як п'єзоелектрична кераміка є більш технологічною, ніж монокристал відповідного складу, в той час як у багатьох випадках кераміка має сегнетоелектричні властивості, дуже близькі до властивостей монокристалів.

Зразки кераміки являють собою сукупність кристалітів, які, в свою чергу, складаються з великої кількості доменів. Властивості кераміки є результатом усереднення властивостей кристалітів, що їх утворюють. Властивостями кераміки можна управляти шляхом введення певних добавок і за допомогою зміни складу твердих розчинів. Так, наприклад, заміщення титану свинцем в титанаті барію збільшує температуру фазового переходу такого твердого розчину від 120 °С до 490 °С, а заміщення титану залізом знижує температуру переходу до 15 °С. Інша можливість керування властивостями сегнетоелектричних керамік – це «згладжування» піків діелектричної проникності. Для цього використовується ефект залежності температури переходу від напруги в кристалі.

Кераміка, виготовлена з сегнетоелектричного матеріалу, ще не має п'єзоелектричні властивості, так як складові її кристалітів (зерна) розділені на домени, тобто області, в кожній з яких електричні дипольні моменти спрямовані однаково, але окремі домени мають різні напрямки поляризації. Тому полідоменні кристаліти не поляризовані, і в цілому поляризація керамічного зразку дорівнює нулю. Більш того, якщо навіть кожен окремий кристаліт не був би розбитий на домени, а отже, мав би відмінну від нуля спонтанну поляризацію і володів значним п'єзоефектом, то все одно кераміка і в цьому випадку не була б п'єзоелектричною, так як поляризація в кристалітах спрямована за різними напрямками випадковим чином. Щоб зробити кераміку п'єзоелектричною, необхідно прикласти до неї сильне електричне поле (30–60 кВ / см), яке монодоменізує кожен кристаліт і переорієнтує полярні осі кристалітів за напрямками, які дозволені симетрією і разом з тим найбільш близькі до напрямку електричного поля.

Під дією поля домени в кожному кристалі орієнтуються переважно в одному напрямку, а після зняття поля зберігається залишкова поляризація. У

результаті проведення процесу поляризації кераміка поводитья як п'єзоелектричний матеріал, так як тепер має відмінну від нуля поляризацію P і проявляє лінійну реакцію на прикладене електричне поле E або механічну напругу s . Рівняння прямої п'єзоелектричного ефекту має дуже простий вигляд:

$$P = d \cdot s, \quad (1.1)$$

де d – п'єзоелектричний модуль, який чисельно дорівнює заряду, що виникає на одиниці поверхні зразка при додатку до нього одиниці тиску.

При зворотному п'єзоєфекті відбувається зміна розмірів діелектрика (деформація) в залежності від напруженості електричного поля E за лінійним законом:

$$u = dE, \quad (1.2)$$

де d – п'єзоелектричний модуль,

u – деформація зразка.

Якість п'єзокераміки характеризується наступними основними параметрами: ϵ – відносна діелектрична проникність; $\text{tg}\delta$ – тангенс кута діелектричних втрат при частотах f ; T_c (Тк) – температура точки Кюрі; d_p – п'єзоелектричні модулі; ρ – щільність; Q_m – механічна добротність; ρ_v – об'ємний питомий електроопір, σ – міцність. Деякі види п'єзокераміки та їх властивості наведені в таблиці 1.4.

Початковою сировиною для отримання п'єзокераміки є штучно синтезовані хімічні сполуки, які є сегнетоелектриками. Найбільш поширені в даний час типи сегнетоелектричної кераміки – однофазні керамічні матеріали на основі окремих сполук (титанат барію), подвійних або потрійних твердих розчинів (цирконат-титанат свинцю). Схильність до утворення твердих розчинів з необмеженою розчинністю, використовують для коригування параметрів сегнетокерамічних матеріалів. При введенні малої кількості модифікуючих добавок структура кераміки на основі твердих розчинів змінюється незначно, тоді як електрофізичні характеристики змінюються істотно (в деяких випадках на порядок). Цим пояснюється безліч розроблених складів для різних практичних застосувань.

Таблиця 1.4 – Види п'єзокераміки та їх властивості

Матеріал	Кристалічна основа	ρ , г/см ³	σ , МПа	ρ_v , Ом см	ϵ	$\text{tg}\delta$ ($f=5\text{МГц}$ $T=20-80$ $^{\circ}\text{C}$)	$\text{tg}\delta$ ($f=5\text{МГц}$ $T=20-80$ $^{\circ}\text{C}$)	E кВ/мм
Термоконд С-15	Станат кальцію CaSnO_3	4,8	900– 1 000	$10^{12}-10^{13}$	14– 16	$30 \cdot 10^{-6}$	$(3-4) \cdot 10^{-4}$	10–12
Термоконд Т-20	Титанат цирконію ZrTiO_3	4,3	800– 1 000	$10^{11}-10^{12}$	20– 25	$-50 \cdot 20^{-6}$	$(4-6) \cdot 10^{-4}$	8–10
Тиконди Т-80, М-70	Рутил TiO_2	3,9	1 200– 1 500	$10^{11}-10^{12}$	70– 80	$-700 \cdot 10^{-6}$	$(4-5) \cdot 10^{-4}$	10–12
Тиконд Т-150	Титанат кальцію CaTiO_3	3,8	1 200– 1 800	$10^{12}-10^{13}$	130– 150	$-1350 \cdot 10^{-6}$	$(4-6) \cdot 10^{-4}$	10–12
Сегнето- кераміка Т-1700	Титанат барію BaTiO_3	5,5	550– 600	$10^{10}-10^{11}$	1500– 1 700	–	$(1-3) \cdot 10^{-2}$	2,5– 3,0
Сегнето кераміка Т-7500	Твердий розчин $\text{SrTiO}_3, \text{BaTiO}_3$	5,0	600– 600	$10^{10}-10^{11}$	3000– 4 000	–	$(1\div 2) \cdot 10^{-3}$	2,5– 3,5

У керамічному матеріалі внаслідок особливостей технології його виготовлення завжди існують внутрішні і зовнішні дефекти у вигляді пор, включень, мікротріщин. Залежність діелектричної проникності від морфології пор і розміру зерна, для кераміки на основі титанату барію достатньо повно досліджена. Встановлено, що з ростом відносної пористості від 0 до 0,05 % величина діелектричної проникності зменшується лінійно з незначним нахилом. При збільшенні відносної пористості від 0,1 до 0,2 % нахил кривої зменшення діелектричної проникності збільшується. Наявність наскрізних пор також призводить до зменшення діелектричної проникності. Визначальну роль в отриманні кераміки з високими показниками діелектричної проникності відіграє мінімізація її залишкової пористості. Високі значення діелектричної проникності спостерігаються навіть для крупнозернистої кераміки (розмірами зерен від 1,2 мкм

до 60 мкм), за умови досягнення 99 % щільності від теоретичної. У той же час при зниженні щільності кераміки до ~ 82 % діелектрична проникність зразків із середнім розміром зерен менше 1 мкм знижується значно.

Дрібнозерниста кераміка має ряд особливостей, що яскраво виявляються в області фазового переходу. Наприклад, зі зменшенням розміру кристалітів (областей когерентного розсіювання) зростають мікрореформації, які можуть бути причиною зниження сегнетоелектричних властивостей. Тобто діелектрична проникність і величина зерна неоднозначно зв'язані: діелектричні властивості гальмуються при малому розмірі зерна. Підтвердженням цього є дослідження, в якому експериментально показано, що діелектрична проникність титанат-барієвої кераміки зменшується при зниженні об'єму її зерен. При температурі 70 °С на частоті 10 кГц, для керамічного ВаТіО₃ діелектрична проникність зменшується від $\epsilon = 2\,520$ до $\epsilon = 780$ для зразків із середньою величиною зерна відповідного діаметру $d = 1\,200$ нм і $d = 50$ нм.

Також значний вплив на електрофізичні параметри має однорідність мікроструктури. При формування петлі гістерезису в кераміці на основі цирконату-титанату свинцю (ЦТС) показано, що, чим менше дисперсія розподілу зерен за розмірами, тим більша ймовірність того, що процеси переполяризації пройдуть з меншими механічними напруженнями. *Щільність кераміки ρ , відносна діелектрична проникність ϵ , тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$, механічна добротність Q_m , розмір і дисперсія розподілу зерен за розмірами, розмір і дисперсія розподілу пор по розмірами є критичними характеристиками при отриманні п'єзокераміки.* Незважаючи на значні досягнення попередніх численних розробок, прогрес в удосконаленні зазначених матеріалів в останні роки знизився. Це пояснюється тим, що можливості поліпшення електрофізичних властивостей п'єзокераміки шляхом зміни хімічного складу практично вичерпані.

Внаслідок цього на перший план виступає задача пошуку нових прийомів вдосконалення структури та морфології вже існуючих матеріалів, яка може

вирішуватися, зокрема, за рахунок застосування різних фізичних впливів, як при приготуванні вихідних порошків, так і в процесі виготовлення кераміки.

Більшість п'езокерамічних порошків також відрізняються низькою здатністю до формування, високою жорсткістю і низькою міцністю пресовок, що змушує використовувати для виробництва виробів з них енергоємні і специфічні способи формування або традиційні методи формування порошків з великим вмістом пластифікаторів, що мають негативний вплив на їх експлуатаційні властивості. Промислові склади п'езокераміки діляться на 4 класи:

I – випромінювачі і приймачі малої і середньої потужності; висока чутливість (ТБ-1, ЦТСНВ-1, ЦТС-19 (табл. 1.5)) – сегнетом'яка кераміка;

II – випромінювачі і приймачі високої (ЦТСС- 1, ЦТС- 23) і середньої (ЦТБС - 3, ТБК - 3, НБС- 1 (табл. 1.5)) потужності.

Таблиця 1.5 – Промислові склади п'езокераміки та їх властивості

Матеріали	Клас	T _c , °C	ε	tgδ	П'езомодулі		К	Q _м
					-d ₃₁	d ₃₁		
ТБ-1	I	120	1 400	0,01	45–78	100–190	0,2–0,36	100–300
ТБК-3	II	105	1 200	0,02	43	77	0,25	≥300
ТБКС	III	160	450	0,002	27	77	0,25	≥350
ЦТС-19	I	290	1 400	0,03	119	282	0,47	70
ЦТС-21	IV	410	550	0,02	27	67	0,20	100
ЦТС-22	III	330	800	0,02	50	100	0,20	≥400
ЦТС-23	II	280	1 050	0,007	100	200	0,43	≥200
ЦТС-24	II	280	1 050	0,007	100	200	0,45	≥200
ЦТС-300	III	330	1 100	0,003	95	280	0,43	500
НБС-1	II	265	1 600	≤0,02	67	167	0,28	150
НБС-3	III	270	1 800	0,025	40	100	0,20	≥300
(K _{0,5} Na _{0,5})NbO ₃	IV	420	420	0,013	49	160	0,45	240

Переважно випромінювачі, які використовуються для роботи в умовах значних механічних полів і електричних напруг – сегнетожорсткі;

III – випромінювачі і приймачі з підвищеною стабільністю частотних характеристик в заданому інтервалі температур і часу (ЦТС-22, НБС-3);

I – високотемпературна кераміка з підвищеною стабільністю частотних характеристик – до плюс 250 ° С (ЦТС-21).

Відповідно до хімічного складу п'єзокерамічним матеріалами присвоюються марки, літери яких означають хімічну формулу, а цифри привласнюються заводом-виробником: Б – барій; В – вісмут; Ц – цирконій; К – кальцій; С – свинець; Ст – олово; Н – ніобій

Технологічний процес виготовлення п'єзокерамічних виробів можна розбити на 7 етапів:

I. Синтез матеріалу – сутність зводиться до отримання однорідного дрібнодисперсного продукту з високим вмістом необхідної речовини. Вихідна сировина – оксиди і солі.

II. Виготовлення заготовок – здійснюється пресуванням або литтям під тиском. Сухий порошок пластифікують, пресування здійснюється в спеціальних прес-формах при питомих тисках $(5-8) \cdot 10^7$ Па.

III. Випал – здійснюється в печах із спеціальним градієнтом температури ($t = 900-1500$ ° С).

IV. Механічна обробка. Виготовлення заготовки здійснюється тими ж способами, що і обробка металів. Доведення елементів до заданих розмірів здійснюється шліфуванням, для доведення до чистоти використовують полірування.

IV. Нанесення електродів – здійснюється вакуумним напиленням, осадженням з розчину (хімічний спосіб). Матеріали для електродів – срібло (зазвичай), нікель, паладій, індій, мідь. Найбільш поширений спосіб – випалювання срібної пасти: на знежирену поверхню наносять пензлем або пульверизатором шар срібної пасти, сушать при 200 ° С і випалюють при температурах від 750 до 800 ° С.

V. Полярізація – процес орієнтації довільно спрямованих доменів речовини в певному напрямку. Способи: масляна і повітряна, високо- і

низькотемпературна поляризація, в постійному або імпульсному полі динамічним методом.

VI. Вихідний контроль п'єзоелементів –візуальний огляд та перевірка і технічним умовам, контроль поляризації, діелектричних констант, коефіцієнту зв'язку.

1.3 Керамічні матеріали з магнітними функціями. Особливості складів та технології феритів

Магнітна кераміка складається з феритів, які характеризуються незначною електронною провідністю, внаслідок чого вони можуть бути віднесені до електронних напівпровідників. Значна величина питомого опору, що перевищує ρ заліза в 10^6 – 10^{11} разів, а отже, і відносно невеликі втрати енергії в діапазоні підвищених і високих частот і досить високі магнітні властивості забезпечують феритам широке застосування у високочастотних пристроях. Завдяки унікальному поєднанню високих магнітних властивостей і низької електропровідності ферити не мають конкурентів серед інших магнітних матеріалів в техніці високих частот (понад 100 кГц). Ферити використовують в якості магнітних матеріалів в радіотехніці, електроніці, автоматичній, обчислювальній техніці (феритові поглиначі електромагнітних хвиль, антени, серцевини, елементи пам'яті, постійні магніти тощо.), як високочастотні перетворювачі електромагнітної енергії в інші види енергії (наприклад, механічну), як датчик тиску, як сердечники котушок індуктивності, магнітодротів.

Ферити є типовими сполуками змінного складу, які в загальному випадку можна виразити формулою $A_xB_yFe_nO_m$, де А, В – будь-які феритоутворюючі елементи. Ферити являють собою складні системи оксидів заліза і двовалентного (рідше одновалентного) металу, що мають загальну формулу $MeO \cdot Fe_2O_3$. Як метал застосовують Ni, Mn, Co, Fe, Zn, Cd, Li та ін., які і надають назву фериту. Наприклад, $NiO \cdot Fe_2O_3$ – нікелевий ферит, $ZnO \cdot Fe_2O_3$ – цинковий ферит.

Ферити, що застосовуються в техніці, називають також оксіферами. Більшість сполук зазначеного типу, як і природний магнітний залізняк (магнетит) $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, мають магнітні властивості. Останнім часом широкого застосування набули ферити із загальною формулою $3\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (де Me – дво- або тривалентний метал).

До складу феритів входять аніони кисню O^{2-} , що утворюють остов їх кристалічної ґратки; в проміжках між іонами кисню розташовуються катіони Fe^{3+} , які мають менший радіус, ніж аніони O^{2-} , і катіони Me^{k+} металів, які можуть мати радіуси різної величини та різні валентності k. Існуюча між катіонами й аніонами кулонівська (електростатична) взаємодія призводить до формування певної кристалічної ґратки та до певного розташування в ній катіонів. В результаті впорядкованого розташування катіонів Fe^{3+} і Me^{k+} ферити проявляють феримагнетизм і для них характерні досить високі значення намагніченості та точок Кюрі.

Ферити мають гранецентровану щільно упаковану кристалічну ґратку, в якій іони кисню утворюють тетраедри і октаедри. У центрі тетраедра розташовується іон металу. Якщо цим іоном є Fe^{2+} , матеріал характеризується магнітними властивостями. Прикладом таких матеріалів можуть служити нікелевий ($\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) і марганцевий ($\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) ферити. Якщо цим іоном є Zn^{2+} або Cd^{2+} , утворюється немагнітний цинковий ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) або кадмієвий ($\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) ферити. Зазначені явища пояснюються тим, що в феритах між магнітними моментами сусідніх атомів здійснюється непряма обмінна взаємодія, яка приводить до їх антипаралельної орієнтації. У зв'язку з цим, в магнітному відношенні кристалічну ґратку феритів можна уявити як таку, що складається з двох підрешіток, які мають протилежні напрямки магнітних моментів іонів (атомів). У магнітному фериті намагніченість підрешіток неоднакова, у результаті чого виникає сумарна спонтанна намагніченість, а в немагнітному фериті сумарна намагніченість дорівнює нулю.

Розрізняють ферити-шпінелі, ферити-гранати, ортоферити і гексаферити.

Ферити-шпінелі мають структуру мінералу шпінелі з загальною формулою $MeFe_2O_4$, де Me – Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} . Елементарна комірка ферит-шпінелі являє собою куб, що утворюється 8 молекулами $MeO \cdot Fe_2O_3$ і складається з 32 аніонів O^{2-} , між якими є 64 тетраедричних (А) і 32 октаедричних (В) проміжків, частково заселених катіонами Fe^{3+} і Me^{2+} . Залежно від того, які іони і в якому порядку займають проміжки А і В, розрізняють прямі шпінелі (немагнітні) і обернені шпінелі (феримагнітні). У обернених шпінелях половина іонів Fe^{3+} знаходиться в тетраедричних проміжках, а в октаедричних проміжках – друга половина іонів Fe^{3+} і іони Me^{2+} . При цьому намагніченість октаедричної підрешітки більша тетраедричної, що призводить до виникнення феримагнетизма.

Ферити-гранати рідкоземельних елементів R^{3+} (Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+}) та ітрію Y^{3+} мають кубічну структуру граната із загальною формулою $R_3Fe_5O_{12}$. Елементарна комірка ферит-гранатів містить 8 молекул $R_3Fe_5O_{12}$; до неї входить 96 іонів O^{2-} , 24 іона R^{3+} і 40 іонів Fe^{3+} . У ферит-гранатах є три типи проміжків, в яких розташовуються катіони: велика частина іонів Fe^{3+} займає тетраедричні (d), менша частина іонів Fe^{3+} – октаедричні (a) і іони R^{3+} – додекаедричні місця (c).

Ортоферитами називають групу феритів з орторомбічною кристалічною структурою. Їх утворюють рідкоземельні елементи або ітрії за загальною формулою $RFeO_3$. Ортоферити ізоморфні мінералу перовскиту. У порівнянні з ферит-гранатами вони мають невелику намагніченість, тому що мають неколінеарний антиферромагнетизм (слабкий феромагнетизм) і тільки при дуже низьких температурах (близько декількох К і нижче) – феримагнетизм.

Ферити гексагональної структури (гексаферити) мають загальну формулу $MeO_6(Fe_2O_3)$, де Me – іони Ba , Sr або Pb . Елементарна комірка кристалічної решітки гексаферитів складається з 38 аніонів O^{2-} , 24 катіонів Fe^{3+} і 2 катіонів Me^{2+} (Ba^{2+} , Sr^{2+} або Pb^{2+}). Комірка побудована з двох шпінельних блоків, розділених між собою іонами Pb^{2+} (Ba^{2+} або Sr^{2+}), O^{2-} і Fe^{3+} . Якщо оксиди заліза і

барію спікати спільно з відповідними кількостями наступних металів: Mn, Cr, Co, Ni, Zn, то можна отримати ряд нових оксидних феримагнетиків.

При введенні домішок і створенні нестехеометричності складу (змінності складу як за катіонами, так і за киснем) електричний опір феритів змінюється в широких межах.

Більшість феритів зі структурою шпінелі, ферит-гранат ітрію і деякі гексаферити також використовуються як магнітомя'ккі матеріали. До *магнітомя'ких* феритів в першу чергу відносяться дві групи феритів: нікель-цинкові і марганець-цинкові, що представляють собою трикомпонентні системи $NiO - ZnO - Fe_2O_3$ і $MnO - ZnO - Fe_2O_3$.

В основу маркування магнітомя'ких феритів покладена величина магнітної проникності (M_n). Перше число в позначенні марки фериту вказує номінальне значення. Наступна за ним буква *H* або *B* позначає низькочастотний або високочастотний матеріал. Далі слідує літера, яка вказує на склад фериту: *H* – нікель-цинковий, *M* – марганець-цинковий. Наприклад, марка 2000HM означає низькочастотний марганець-цинковий ферит з $M_n = 2000$.

У ряді випадків в кінці маркування додають букву, яка вказує на область переважного використання даної марки фериту: *C* – в сильних полях, *П* – в контурах, перебудовуються під магнічуванням, *T* – для магнітних головок, *РП* – для радіопоглинаючих пристроїв. Спеціальні індекси в маркуванні цих феритів – цифри 1, 2 і 3, які ставляться в кінці позначення, означають відмінності у властивостях.

Феромагнітна кераміка (ферити) поєднує в собі високі магнітні властивості і високий питомий електричний опір і, отже, низькі втрати на вихрові струми. Це дозволяє застосовувати їх в області високих і НВЧ, тобто там, де металеві магнітомя'ккі матеріали застосовувати вже не можна.

Магнітотверді ферити (оксидні магніти) – це феримагнетики з великою кристалографічною анізотропією. Технологія їх отримання аналогічна технології приготування кераміки. При цьому важливим критерієм є ступінь і

однорідність подрібнення шихти. Розмір частинок шихти повинен бути близький до критичного розміру однодоменного фериту (1 мкм).

Практичне застосування отримали ферити барію, стронцію і кобальту. Ферити барію і стронцію мають гексагональну структуру із загальною хімічною формулою $MeO \cdot n Fe_2O_3$, де Me – барій або стронцій, n – коефіцієнт, що змінюється в залежності від марки фериту від 4,7 до 6,0. Для забезпечення певного поєднання магнітних властивостей в матеріал вводять оксиди Al, Si, В і Ві в кількості 0,1–3,0 % і рідкоземельні елементи – 0,1–1,0 %. Ферити барію і стронцію в порівнянні з литими магнітами характеризуються значно меншими значеннями температурний коефіцієнт Br . Однак значна кристалографічна анізотропія істотно збільшує їх H_c , що дозволяє отримувати задовільну W_m і надає їм підвищену стабільність при впливі зовнішніх магнітних полів, ударів і поштовхів. Їх щільність приблизно в 1,5 рази нижче, ніж у литих магнітів, а питомий опір в мільйон разів вище, що дозволяє застосовувати їх в ланцюгах, що піддаються дії високочастотних полів. Завдяки своїм перевагам магнітотверді ферити поступово витісняють магнітотверді матеріали інших груп. Недоліком цих матеріалів є значна величина температурного коефіцієнту Br , ніж у литих магнітів.

Магніти на основі фериту барію випускають ізотропним (БІ) та анізотропними (БА), а ферити стронцію – анізотропними (СА). Виробництво магнітів марок (БА) і (СА) включає в себе пресування в постійному магнітному полі ($H > 240\text{--}400$ кА/м) для поліпшення властивостей в напрямку дії поля. Ферити кобальту мають кубічну структуру із загальною хімічною формулою $CoO \cdot Fe_2O_3$. Їх отримують за тією ж технологією, що і ферити барію і стронцію. Основна відмінність полягає в термомагнітній обробці спечених магнітів для надання їм поліпшених властивостей. Магнітні властивості фериту кобальту анізотропного (КА) помітно гірше, ніж анізотропних феритів барію і стронцію. Однак в діапазоні температур від мінус 70 °С до плюс 80 °С КА має температурний коефіцієнт Br в 3–4 рази менше, ніж у феритів барію і стронцію. Основні недоліки феритів – складність отримання точних розмірів виробів через

велике ущільнення при випалюванні (до 20 %), недостатньо висока відтворюваність магнітних властивостей, невисокі значення індукції насичення і температури Кюрі, невисока стабільність магнітних властивостей в часі.

Властивості феритів і відповідно виробів з них значно залежать від їх складу і технології одержання. *Полікристалічні ферити* виробляють за керамічною технологією. У промисловості використовують найбільш просту технологію, яка полягає в спіканні оксидів при підвищеній температурі: в підготовлений феритовий порошок, що складається з випалених оксидів відповідних металів, тонко подрібнених і ретельно перемішаних, додають пластифікатор (зазвичай розчин полівінілового спирту), з отриманої маси під великим тиском пресують вироби необхідної форми і випалюють їх при температурі 900–1 500 °С. У процесі випалу і формується ферит, що представляє собою твердий розчин оксидів. При цьому відбувається ущільнення, яке може становити 10–20 %. Дуже важливо, щоб випал відбувався в окислювальній атмосфері (зазвичай на повітрі). Присутність навіть невеликої кількості водню може викликати часткове відновлення оксидів, що призведе до збільшення магнітних втрат. В якості вихідних матеріалів застосовують суміші оксидів або карбонатів, спільно випарених розчинів солей (нітратів, сульфатів) або спільно осаджених гідроксидів, оксалатів, карбонатів.

Монокристали феритів вирощують методами Вернейля, Чохральського, зонної плавки зазвичай під тиском O_2 кілька МПа або декілька десятків МПа. Найчастіше використовують гідротермальне вирощування в розчинах NaOH, Na_2CO_3 , NH_4Cl або суміші хлоридів під тиском від 20 до 120 МПа або вирощування з розчинів в розплаві (суміші $PbO + PbF_2$, $PbO + V_2O_5$, $BaO + V_2O_5$ або більш складні) при застосуванні в якості вихідних речовин суміші оксидів.

Плівки феритів зі структурою шпінелі вирощують зазвичай методом хімічних транспортних реакцій з галогеноводнем (HCl) в якості носія. Плівки ферит-гранатів і гексаферитів вирощують методом рідинної епітаксії з розчинів в розплаві, а також шляхом розкладання парів, наприклад, дикетонатів металів.

До складу індивідуальних феритів можуть входити оксиди багатьох металів. Ширше спектр феритоутворюючих елементів, сполуки яких утворюють з феритами тверді розчини або вводяться в якості нерозчинних мікрокомпонентів, що регулюють процеси феритоутворення, спікання і рекристалізації.

1.4 Керамічні матеріали для ядерної енергетики.

Особливості складів та технології карбїду бору та оксиду берилію

Особливий попит на матеріали для ядерної енергетики має місце в атомних технологіях при вирішенні проблем поводження з високоактивними відходами та трансмутації мінор-актинїдів (МА). В оновлених в 2015 році керівництвах-рекомендаціях для країн-учасників Міжнародного агенства з ядерної енергетики (МАГАТЕ) пропонуються для цих цілей, в основному, керамічні матеріали на базі мінералоподібних фаз з різними структурами (28 структурних модифікацій). Такий підхід, на думку експертів МАГАТЕ, сприяє підвищенню екологічної безпеки при зберіганні і похованні радіоактивних відходів (РАВ), і, отже, в цілому безпеки атомної енергетики. В даний час для іммобілізації РАВ в промисловому масштабі використовуються відомі й апробовані технології варки скла. Однак оскловані РАВ характеризуються низькою гідротермальною стійкістю (стійкість до підземних вод), особливо після їх неминучою розкристалізації при тривалому зберіганні під дією внутрішнього радіоактивного випромінювання і радіогенного тепла. Це, в разі виникнення надзвичайних ситуацій (НС), може призводити до потрапляння в ґрунтові води найбільш небезпечних компонентів РАВ і до радіоактивного зараження навколишнього середовища.

У зв'язку з цим пропонується принципово новий підхід до вирішення завдання іммобілізації РАВ – ізоляція небезпечних компонент відходів шляхом їх «включення» на атомному рівні до складу кристалічної решітки нових неорганічних мінералоподібних матеріалів (керамік), що характеризуються

високою структурною і фазової стабільністю в умовах наддовго впливу екстремальних факторів різного характеру (радіаційне опромінення, гідротермальні впливи, температурні впливи).

Розвиток атомної енергетики привернув першочергову увагу до матеріалів, що забезпечують нормальне функціонування і захист ядерних реакторів різного типу, починаючи від традиційних, що працюють на повільних нейтронах, і закінчуючи термоядерними. Серед цих матеріалів значне місце займає спеціальна кераміка. В ядерних енергетичних установках кераміка використовується в якості теплоізоляції (Al_2O_3 , SiO_2), ядерного палива (UO_2 , PuO_2), матеріалів регулюючих вузлів (B_4C , Sm_2O_3), уповільнюючих і відображуючих матеріалів (BeO , ZrO_2 , Be_2C), матеріалів нейтронної захисту (B_4C , HfO_3 , Sm_2O_3), електроізоляції в активній зоні (Al_2O_3 , MgO), оболонок тепловиділяючих елементів (SiC , Si_3N_4) і т.д. У термоядерної енергетиці кераміка широко використовується для теплової та електричної ізоляції першої стінки плазмової камери (SiC , Si_3N_4), обмеження плазми (SiC , Al_2O_3 , B_4C), для нейтронного захисту (бланкети з LiAlO_2 , Li_2SiO_3 , Li_2O), в якості матеріалу для вікон різночастотного нагріву плазми (Al_2O_3 , BeO) тощо.

В ядерній енергетиці широке використання карбиду бору як нейтронопоглинаючого матеріалу пояснюється унікальним суміщенням тугоплавкості, жаростійкості, стійкості до корозії, твердості, незначній молекулярній масі та високому перерізу захвату бором теплових нейтронів. Одним із стримуючих факторів розвитку ядерної енергетики є складність захоронення радіоактивних відходів. Для виготовлення контейнерів застосовують кераміку на основі оксиду B_2O_3 і карбиду бору B_4C в суміші з оксидом свинцю PbO або сполуками типу $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Після спікання такі суміші утворюють щільну кераміку з малою пористістю. Вона характеризується значною поглинаючою здатністю по відношенню до ядерних частинок – нейтронів і γ -квантів.

Особливості застосування, складів та технології карбиду бору (тетрабор). B_4C (вірніше B_{12}C_3) – єдина сполука бору з вуглецем. Чорні

блискучі кристали, щільність $2,52 \text{ г/см}^3$, температура плавлення $2\ 360 \text{ }^\circ\text{C}$. На повітрі карбід бору стійкий до $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$, не реагує з кислотами, але розкладається лугами. За твердістю B_4C ($H_m = 49 \text{ ГПа}$) поступається лише алмазу і боразону. Кераміка з B_4C має наступний рівень механічних характеристик: міцність на згин ($\sigma_{зг}$) до 340 ГПа , коефіцієнт тріщиностійкості (K_{1C}) до $4,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Міцність кераміки з B_4C на повітрі при температурах вище $800 \text{ }^\circ\text{C}$ поступово знижується, а при $1\ 200 \text{ }^\circ\text{C}$ B_4C практично повністю знеміцнюється. В інертному середовищі $\sigma_{зг}$ і K_{1C} гарячепресованих B_4C змінюється незначно до $1\ 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Порошок B_4C отримують прямим синтезом елементів або відновленням оксиду бору B_2O_3 вуглецем в електропечі при температурі понад $2\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$. Вироби з B_4C виготовляють методом гарячого пресування в графітових прес-формах при температурі $2\ 200 \text{ }^\circ\text{C}$, при цьому пресування виробів з прес-форм проводять при температурі $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Гарячим пресуванням з B_4C виготовляють волокни для волочіння дроту, ріжучі кромки різців тощо. B_4C не утворює гострих ріжучих ребер при зносі і, отже, не може використовуватися як абразив, крім як у вигляді порошку для полірування. Абразивоструминні форсунки з B_4C широко використовуються в суднобудуванні для очищення поверхонь перед фарбуванням, в машинобудівній промисловості для обробки виливків.

Особливості застосування, складів та технології оксиду берилію. Основна галузь застосування кераміки з BeO – це ядерна енергетика. Це обумовлено тим, що BeO характеризується високим коефіцієнтом уповільнення теплових нейтронів. Оксид берилію – єдина киснева сполука берилію. За своєю хімічною природою BeO є слабоосновним оксидом, стійким до впливу лугів і лужних розплавів. По відношенню до кислих середовищ і розплавів BeO нестійкий. Оксид берилію кристалізується в гексагональній системі і має структуру типу вюрциту. Температура плавлення чистого оксиду берилію $2\ 570 \text{ }^\circ\text{C}$. За своїми хімічними властивостями кераміка з BeO є слабкоосновним вогнетривом і займає проміжне місце між Al_2O_3 і MgO . Вона досить чутлива до впливу різних шлаків і розплавів, особливо кислих розчинів і стекол. Zr , Mg і Ca , що мають велику спорідненість до кисню, відновлюють BeO до металу. З фтором і

фторидами BeO дуже легко реагує. При температурах вище 1 800 °C BeO відновлюється вуглецем з утворенням карбіду берилію BeC. Оксид берилію є надзвичайно токсичною речовиною, що значно обмежує можливість застосування цього матеріалу і ускладнює технологію виробництва виробів.

Оксид берилію отримують переважно з мінералу берилу, хімічний склад якого відповідає формулі $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Оксид берилію отримують лужним або кислотним способом. За способом лужної переробки берил з вапном піддають спіканню, в процесі якого утворюються силікати, алюмінати кальцію і BeO. Продукт спікання розкладають сірчаною кислотою. Розчин сульфату берилію обробляють аміаком, при цьому випадає $\text{Be}(\text{OH})_2$, який потім прожарюють до BeO. При кислотному способі отримання тонкоподрібнений берил змішують з NaF при співвідношенні 1:2 з подальшим прожарюванням при температурі 600–800 °C. Розчинний BeF_2 , що утворився при цьому, витравлюють гарячою водою і в кислий розчин додають їдкій натр до нейтралізації. NaF, що утворився при цьому, повертають назад в процес, а $\text{Be}(\text{OH})_2$ прожарюють до BeO.

Вироби з BeO можуть бути отримані литтям з шлікера, екструзією, пресуванням і ін. BeO попередньо випалюють при температурі 1 300–1 400 °C, а потім подрібнюють в кульовому млині. Шлікер для водної відливки виробів повинен мати $pH = 4,0\text{--}5,0$ (кисле середовище). Після сушки вироби спікають при температурі 1800 °C. При формуванні виробів з високодисперсного порошку BeO шляхом пресування його гранулюють з додаванням в'язуючого, наприклад, водорозчинної синтетичної смоли з етиленгліколя. Вироби пресують при тиску до 150–200 МПа. Високощільні вироби з BeO можуть бути виготовлені також литтям з термопластичних шлікерів або пресуванням BeO, попередньо випаленого при 1 700–1 800 °C з подальшим подрібненням до розміру часток не більше 25 мкм. При використанні такого порошку BeO необхідна температура спікання підвищується до 2000 °C, одночасно лінійне ущільнення виробів значно знижується і становить 8–9 %. Для отримання високощільних виробів з BeO з дрібнозернистою будовою застосовують гаряче пресування в графітових формах при температурі від 1 400 до 1 800 °C і тиску до 15 МПа.

Межа міцності при вигині спеченої кераміки з BeO не перевищує 300 МПа при кімнатній температурі. Теплопровідність BeO при низьких температурах перевищує теплопровідність інших керамічних матеріалів в 7–10 разів. При нормальній температурі теплопровідність BeO перевищує також теплопровідність ряду металів (сталі, нікелю та ін.). Велика теплопровідність оксиду берилію є одним з відмінних властивостей цього матеріалу.

1.5 Керамічні матеріали для захисту від динамічного навантаження.

Способи одержання та властивості оксиду алюмінію

За своєю природою керамічні матеріали є крихкими. Однак при високій швидкості навантаження, наприклад, в разі вибухового удару, коли ця швидкість перевищує швидкість руху дислокацій в металі, пластичні властивості металів не відіграють ролі і метал буде таким же крихким, як і кераміка. У цьому конкретному випадку кераміка істотно міцніше металу.

Важливими властивостями керамічних матеріалів, що зумовили їх застосування в матеріалів стійких до високо динамічного навантаження (кулі, уламки), є високі твердість, модуль пружності, температура плавлення (розкладання) при порівняно з металами в 2÷3 рази меншій щільності.

На захисні властивості (протикульову стійкість) комбінованої броні позитивний вплив надають такі характеристики керамічного матеріалу:

- низькі значення масової щільності кераміки (ρ , кг/м³) – визначають масові характеристики бронезахисту;

- твердість (HV, МПа) – визначає ефективність руйнування бронебійного сердечника при взаємодії з керамікою. В цілому бажано, щоб твердість керамічного матеріалу була вищою за твердість бронебійного сердечника, а імпеданс (або акустичний опір) був максимальним;

- міцність на стиск – впливає на живучість броні при обстрілі;

- модуль пружності (E, ГПа) – визначає хвильову картину, швидкість поширення хвиль (v , км/с) напружень в перешкоді;

– в'язкість руйнування – визначає живучість броні при обстрілі та її експлуатаційну живучість;

– характер руйнування кераміки (інтеркристалітний або транскристалітний) – визначає можливості енергопоглинання.

Як критерій придатності матеріалу для броньового захисту M може бути використане таке співвідношення:

$$M = E \cdot H_k \cdot \sigma \cdot T_{пл} / \gamma, \quad (1.3)$$

де E – модуль пружності, ГПа;

H_k – твердість по Кнупа, ГПа;

σ – межа міцності, МПа;

$T_{пл}$ – температура плавлення, К;

γ – щільність, г/см³.

З точки зору захисних властивостей і співвідношення маси до одиниці площі композитна броня, тобто зовнішній керамічний матеріал на міцній, але гнучкій підкладці, перевершує сталь та інші метали. Підвищення якості керамічної броні вкрай важливо для використання в захисних засобах особового складу, авіаційної і ракетної техніки та транспортних засобів. Захист особового складу або персоналу служб безпеки, а також їх транспортних засобів і устаткування від ушкодження кулями, шрапнеллю або іншими видами снарядів – складне технічне завдання. Крім балістичних властивостей, тобто здатності зупиняти кулі і шрапнель, комбінована броня повинна бути максимально легкою та мати певну гнучкість. Крім того, важлива якомога нижча собівартість.

Бронеелементи на основі кераміки, завдяки ряду переваг у порівнянні з металевими системами, широко використовуються в захисних структурах, таких як сидіння та підлогові плити гвинтокрилів, інженерні машини, бойові броньовані машини, бронежилети та інші. На відміну від сталі, кераміка має в 2–3 рази меншу щільність і, в середньому, в два рази більший модуль пружності, що приводить до високих значень швидкості поширення поздовжніх пружних хвиль в межах 10–12 км/с. Привертає до себе увагу надзвичайно висока твердість кераміки у поєднанні з низькою ударною в'язкістю. Саме висока

твердість керамік визначає захисну здатність керамічної броні.

Щоб забезпечити високі і стабільні балістичні характеристики, процес синтезу бронестійких матеріалів повинен бути контрольованим.

Процеси отримання кераміки можна розділити на менш вартісні (металокераміка) і більш вартісні (кераміка гарячого пресування). Використання вартісної кераміки обґрунтовано, коли головним критерієм вибору матеріалу є можливість зниження ваги в розрахунку на одиницю поверхні (B_4C , SiC). Найкращим чином в якості бронезахисту служать міцні керамічні матеріали на основі карбиду бору B_4C , що істотно знижують масу броньового захисту, а також на основі дибориду титану TiB_2 , що мають найбільшу твердість і модуль пружності (табл. 1.6). Масове застосування B_4C , стримується високою вартістю методу пресування. Тому плитки з карбиду бору використовують при необхідності істотного зниження маси броньового захисту, наприклад, для захисту крісел і автоматичних систем управління гвинтокрилів, екіпажу і десанту. Кераміку з дибориду титану застосовують для захисту від важких бронебійних танкових снарядів.

До теперішнього часу кераміка з оксиду алюмінію залишається найбільш широко використовуваним керамічним матеріалом, що пояснюється оптимальним співвідношенням його відносно високих експлуатаційних властивостей і низької собівартості. Оксид алюмінію можна використовувати, коли лімітуючим фактором виявляється вартість матеріалу, а не його вага.

Оксид алюмінію використовують, як для захисту від куль малого калібру (5,56 мм), так і від снарядів великих калібрів (35–105 мм). Для поліпшення механічних властивостей кераміки даного типу до її складу вводять певні добавки (наприклад, оксид цирконію). Оксид алюмінію є найменш крихким і найдешевшим сучасним керамічним матеріалом, що важливо для більшості видів броні. Однак вказана броня має серйозний недолік, що полягає в порівняно значній вазі. Її випускають у вигляді виробів різноманітної форми, а отримують її в основному методом пресування у формі та спікання.

Таблиця 1.6 – Властивості бронематеріалів

Матеріал		E, ГПа	ρ , г/см ³	ν км/с	HV, МПа	T пл., К	M, (ГПа·м) ³ ·К/кг	Відносна вартість
Al ₂ O ₃	85 %	250	3,45	8,510	970	2 310	1,5·10 ³	–
	99 %	375	3,92	9,580	1 720			0,5–1,5
Нітрид алюмінію		330	3,30	10,000	1 100			–
Карбід кремнію	SSS	400	3,20	~ 11,010	2 800	3 300	1,8·10 ³	4,0–5,0
	HS	370	3,20	~ 10,000	2 700			5,0– 6,0
Диборид титану		570	4,48	11,330	3 350	3 400	5,0·10 ³	> 12,0
Карбід бору		450	2,50	13,420	4 800	3 300	5,3·10 ³	5,0–7,0
Склокераміка (силікат літію)		90	2,50	~ 6,000	580			> 1,5

Найбільш ефективним є застосування композиційної броні, що складається з декількох різнородних шарів. Зовнішній керамічний шар сприймає основне ударне і теплове навантаження, руйнується на дрібні частинки (мікро- та мікрочастки і наночастки у разі використання нанокераміки або склокераміки) і розсіює кінетичну енергію снаряда. Залишкова кінетична енергія снаряда поглинається пружною деформацією підкладки, в якості якої може використовуватися сталь, дюралюміній або кевларова тканина в декілька шарів. Ефективне покриття кераміки легкоплавким інертним матеріалом, який відіграє роль своєрідного мастила і дещо змінює напрямок та забезпечує рикошет снаряда.

Оксид алюмінію(глинозем) – є тугоплавкою хімічною сполукою з іонно-ковалентним типом зв'язку кристалічної решітки. Він має кілька кристалічних модифікацій. Встановлено α -, β - і γ -модифікації глинозему, причому α - і γ -Al₂O₃ представляють собою чистий оксид алюмінію, а β -модифікація – поєднання оксиду алюмінію з лужними і лужно-земельними оксидами.

У природних умовах зустрічається тільки α -Al₂O₃ у вигляді мінералів корунду, рубіна, сапфіра, який кристалізується в тригональній сингонії. Кубічний γ - і гексагональний β -Al₂O₃ є нестабільними модифікаціями, які при нагріванні понад 1500 °С переходять в α -Al₂O₃. Корундовою технічною керамікою називається

кераміка, що містить більше 95 % α - Al_2O_3 . У літературі зустрічаються назви корундової кераміки: алюмінооксид, корундіз, сіноксоль, міналунд, М-7, 22ХС, мікроліт, сапфірит, полікор та інші.

Всі ці види технічної корундової кераміки відрізняються складом і вмістом добавок, що вводяться. Прагнення реалізувати в корундовій кераміці максимально можливі значення тих чи інших експлуатаційних характеристик і викликало появу численних видів корундової кераміки. Технологія різних видів корундової кераміки може істотно відрізнятись. Використовуються як досить традиційні керамічні технології із застосуванням природної сировини, так і передові технологічні методи, особливо для виробництва високоміцних керамік.

Вихідними матеріалами в технології корундової кераміки є порошки оксиду алюмінію, що одержують різними способами. Технічний глинозем (технічний оксид алюмінію) традиційно є одним з основних видів сировини для виробництва корундової кераміки. Його отримують шляхом розкладання мінералу бокситу, що представляє собою суміш гідроксидів алюмінію, розчином їдкого луку з утворенням алюмінату натрію, який переходить в розчин. Розчин алюмінату очищають від домішок, після чого виділяють чистий гідроксид алюмінію, який прожарюють при температурі 1 150–1 200 °С. В результаті утворюється порошок технічного глинозему. Отримані порошки являють собою шароподібні (сферолітні) агломерати кристалів γ - Al_2O_3 розміром менше 0,1 мкм. Середній розмір сферолітів становить 40–70 мкм. В технології кераміки на основі Al_2O_3 широко застосовують білий електроплавлений корунд. Білий електрокорунд (корракс, алунд) отримують шляхом плавки в електричних дугових печах технічного глинозему. Вміст α - Al_2O_3 в білому електрокорунді становить 98 % і більше.

Порошки оксиду алюмінію отримують також термічним розкладанням деяких солей алюмінію, наприклад азотнокислого алюмінію. Середній розмір одержуваних часток становить 0,1 мкм, внаслідок чого має велику хімічну активність. Для отримання ультрадисперсних порошоків Al_2O_3 , які використовуються в технології конструкційної та інструментальної кераміки,

широке поширення одержав спосіб спільного осадження гідроксидів (СОГ) і плазмохімічного синтезу (ПХС). Суть методу СОГ полягає в розчиненні солей алюмінію, наприклад $AlCl_3$ в розчині аміаку і наступному випаданні в осад гідратів, що утворюються. Процес ведуть при низьких температурах і великих термінах витримки. Отримані гідроксиди сушать і прожарюють, у результаті даного процесу утворюється порошок Al_2O_3 з розміром частинок $10\div 100$ нм. В технології ПХС водний розчин $Al(NO_3)_3$ подається в сопло плазмотрона. У краплях розчину виникають надзвичайно високі температурні градієнти, відбувається дуже швидкий процес синтезу і кристалізації Al_2O_3 . Частинки порошку мають сферичну форму і розмір $0,1\div 1,0$ мкм. Порошки Al_2O_3 , незалежно від технології їх отримання, перед формуванням піддають прожарюванню при температурі $1\ 500$ °С з метою зневоднення і переводу в стійку і більш щільну α -модифікацію. Для отримання щільної спеченої корундової кераміки технічний глинозем і електрокорунд повинні бути подрібнені до часток розміром $1\text{--}2$ мкм, а в деяких випадках і дрібніше. Для цього застосовують кульові, вібраційні і струменеві млини. Формування корундових виробів проводять шляхом лиття з водних суспензій, лиття під тиском, одновісного статичного пресування, гідростатичного пресування, гарячого пресування. В технології шлікерного лиття першою операцією є підготовка водної суспензії – шлікеру з необхідними властивостями, які визначаються його pH . Глиноземисті шлікери розріджуються як в кислому, так і в лужному середовищі, причому є певні інтервали значень показнику pH , яким відповідає найбільше розрідження. Перед литтям підготовлений шлікер вакуумують при залишковому тиску $15\text{--}20$ мм рт. ст. Вироби відливають в гіпсових формах як зливним, так і наливним способом. Ущільнення відлитих виробів в формі в міру їх висихання становить $1,0\text{--}1,5$ %. Відлиті вироби сушать при кімнатній температурі. Лиття використовується для формування тонкостінних корундових виробів складної форми, що не зазнають в процесі експлуатації значних механічних впливів.

Для виробництва виробів з Al_2O_3 досить простої форми, наприклад, втулок, ріжучих вставок, форсунок, фільтр використовується одновісне статичне

пресування в металевих прес-формах. В цьому випадку в порошок додається пластифікатор, найчастіше каучук, у кількості 1–2 мас. %

Метод гідростатичного пресування дозволяє отримувати крупногабаритні керамічні заготовки складної форми. У гідростаті рівномірні ущільнюючі зусилля і, відповідно, рівнощільність всіх ділянок виробу, що пресується, забезпечується передачею тиску від рідини, яка нагнітається, до виробу через еластичну оболонку. Рівномірний розподіл щільності в пресуванні сприятливо позначається на рівномірності ущільнення при спіканні. Найміцніші вироби з Al_2O_3 отримують методом гарячого пресування (ГП) в графітових прес-формах з покриттям з BN і гарячого ізостатичного пресування (ГІП) в газостатах. При цьому одночасно відбувається ущільнення порошку в виріб і спікання. Тиск пресування становить 20–40 МПа, температура спікання 1 200–1 300 °С. Методи ГП і ГІП є технологічно складними і енергоємними і застосовуються для отримання відповідальних керамічних деталей конструкційного призначення, які працюють в умовах високих температур і агресивних середовищ.

Спікання корундової кераміки в більшості випадків є твердофазним. Температура спікання залежить від дисперсності і активності вихідних порошків, умов спікання, виду та кількості добавок. Дисперсність порошків корунду має вирішальний вплив не тільки на температуру спікання, а й взагалі на можливість спікання корунду. Максимальний розмір часток порошку Al_2O_3 не повинен перевищувати 3–5 мкм. Для порошків Al_2O_3 з дисперсністю 1–2 мкм без введення добавок температура спікання знаходиться в межах 1 700–1 750 °С. При цьому досягається щільність 3,7–3,85 г/см³, або відносна щільність 0,94–0,96. Для подібного ущільнення при дисперсності 2 мкм потрібна вже температура 1 750–1 800 °С, а при дисперсності близько 5 мкм навіть при 1 850 °С щільність становить всього 0,82–0,84 від теоретичної. Ультра- і нанодисперсні порошки Al_2O_3 внаслідок високої поверхневої енергії і дефектності кристалічної будови є вельми активними. Корундові пресовки з таких порошків можуть спікатися до високої щільності (0,95) при температурі 1 600 °С без істотного збільшення розміру зерна.

У багатьох випадках в корундову шихту вводяться різні добавки у вигляді оксидів або солей для зниження температури спікання і зміни характеру кристалізації при спіканні. Добавка TiO_2 знижує температуру спікання корунду до 1 500–1 550 °С. При цьому утворюється твердий розчин TiO_2 в Al_2O_3 , що викликає дефектність кристалічної решітки корунду і, як наслідок, більш активне спікання і рекристалізацію. Добавка TiO_2 викликає інтенсивний ріст зерна корундової кераміки до 200–350 мкм. Ряд добавок затримує ріст кристалів корунду. Найбільш сильно цей ефект проявляється при введенні MgO . При введенні в шихту 0,5–1,0 % MgO розмір кристалів спеченої кераміки не перевищує 2–10 мкм. Це пояснюється утворенням на поверхні корунду мікронних прошарків магнезійної шпінелі, що затримує ріст кристалів. Дрібнозерниста структура корунду з добавкою MgO покращує механічні властивості корунду. Зниження температури спікання корунду при введенні MgO не спостерігається.

Крім добавок оксидів, часто застосовують добавки, дія яких заснована на утворенні склоподібної речовини. Такі добавки знижують температуру випалу і одночасно викликають скорочення росту кристалів, зменшення пористості. Склоутворюючі добавки в більшості випадків являють собою лужноземельне алюмосилікатне скло самого різного складу. Слід зазначити, що характеристики міцності корундової кераміки у вирішальній мірі визначаються властивостями вихідного порошку (чистота, дисперсність, активність) і технологією отримання матеріалу і варіюються в широких межах. Так, межа міцності при вигині корундової кераміки, отриманої з технічного глинозему шляхом пресування і спікання, не перевищує 450 МПа. Водночас час міцність гарячепресованої кераміки з ультрадисперсних порошоків Al_2O_3 досягає 650 МПа. Трещиностійкість корундової кераміки в меншій мірі залежить від технології виготовлення і не перевищує 3 МПа $\cdot m^{1/2}$. Корунд відрізняється виключно високою хімічною стійкістю по відношенню до кислот і лугів. При нормальній температурі на нього практично не діє плавикова кислота. Корунд стійкий до дії більшості розплавів лужних металів.

Корундова кераміка широко застосовується в самих різних галузях. Традиційні сфери її застосування: вогнетривка, хімічна промисловість, електро- і радіотехніка. З появою нових технологій отримання вихідних порошків, формування і спікання виробу галузь застосування корундової кераміки істотно розширилася. В даний час високоміцні кераміки на основі Al_2O_3 використовуються для виготовлення виробів конструкційного призначення, що застосовуються в машинобудуванні, авіаційній, космічній і військовій техніці.

У табл.1.7 представлені основні фізико-механічні характеристики спеченої корундової кераміки.

Таблиця 1.7 – Властивості корундової кераміки

Щільність, г/см ³	3,96
Температура плавлення, °С	2050
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·град	30,14 (100 °С); 12,4 (400 °С); 6,4 (1 000 °С)
Питомий електроопір, Ом·м	$3 \cdot 10^{12}$ (100 °С); $9 \cdot 10^{-2}$ (1 300 °С)
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹	8 (20÷1 400 °С)
Модуль пружності, ГПа	374 (20 °С); 315 (1 000 °С); 147 (1500 °С)
Межа міцності при вигині, МПа	до 650 (20 °С); 50 (1 500 °С)
Мікротвердість, ГПа	до 26 (20 °С)

Корунд є основним матеріалом в технології мінералокераміки. Мінералокерамічні інструментальні матеріали мають високу твердість, тепло- і зносостійкість. Вони використовуються для кінцевої обробки чавунів і деяких сталей. Основою мінералокераміки є Al_2O_3 або його суміш з карбідами, нітридами тощо. Основні характеристики різних марок мінералокераміки наведені в табл. 1.8. Крім традиційних марок оксидної кераміки і керметів широко застосовується оксидно-нітридна кераміка, наприклад, кераміка марки «кортиніт» (суміш корунду з нітридом титану). Регулюючи склад і технологічні параметри процесів помелу, формування та спікання була досягнута можливість регулювання мікроструктури і властивостей корундових матеріалів для завдань

бронезахисту, що дозволило диференціювати їх за властивостями (табл. 1.9), технологічністю і оптимізувати їх застосування в складі композитів з різними підкладками. Показана можливість використання отриманих корундових матеріалів в складі радіопрозорої броні для захисту антенних конструкцій.

Таблиця 1.8 – Фізико-механічні властивості інструментальної кераміки на основі Al_2O_3

Марка кераміки	Межа міцності при вигині, МПа	Теплостійкість, °С
ЦМ-332 (мікроліт)	475	1 400
В-3	650	1 100
ВОК-60	675	1 100
ОНТ-20 (кортиніт)	700	1 200

Аналізуючи фізико-механічні властивості вітчизняних та закордонних зразків, можна відзначити їх близькість, що також підтверджує і досвід проведення порівняльних балістичних випробувань зразків як у нас в країні, так і за кордоном. При визначенні балістичних властивостей матеріалу враховують число хвильових пробігів до руйнування, характерного для конкретного матеріалу при впливі кулі Б-32 зі штатними швидкостями (табл. 1.10).

Таблиця 1.9 – Корундові матеріали ТОВ«Алокс»

Показники та властивості		Одиниці виміру	Маркування матеріалу			
			АЛ 1	АЛ 2	АЛ 3	АЛ 1 М
Вміст Al_2O_3		%	97,0	95,0	94,0	95,0
Щільність		г/см ³	3,85	3,85	3,70	3,91
Пористість відкрита		%	0	0	0	0
Модуль пружності		ГПа	340	350	310	375
Швидкість поширення звукової хвилі		км/с	9,60	9,65	9,30	9,80
Твердість	<i>HV</i>	ГПа	15,0	15,5	14,2	18,0
	<i>HRA</i>	–	89	89	88	90
Міцність на:	вигин	МПа	250	280	300	400
	стиск		1 500	1 680	1 800	2 100
В'язкість руйнування		МПа•м ^{1/2}	3,8	4,0	4,2	5,6

Таблиця 1.10 – Балістичні властивості керамічних матеріалів на основі корунду

Компанія виробник	Країна,	Рік випуску	Кількість хвильових пробігів до руйнування
«Gumi»	Індія	2008	22,0
АЛІМ «АЛОКС»	РФ	2011	21,0
«Barat»	Германія	2008	15,1
«ОНПП «Технологія»»	РФ	2006	15,2

1.6 Керамічні матеріали для захисту від термічного навантаження.

Способи одержання та властивості оксиду магнію

Матеріали для теплового захисту повинні мати високу теплостійкість і міцність у поєднанні з мінімальними значеннями коефіцієнта термічного розширення, теплопровідності і щільності. Оксид магнію існує тільки в одній модифікації, що має назву периклаз, з кристалічною решіткою типу кам'яної солі. MgO отримують шляхом переробки магнійвміщуючих мінералів, головним чином, магнезиту. Одним з джерел отримання чистого оксиду магнію є морська вода. Чистий MgO може бути безпосередньо отриманий термічним розкладанням гідрокарбонату магнію і гідроксиду магнію при температурах 600–800 °С, а також окисненням металевого магнію в пароподібному стані в струмені кисню при температурі до 1 200 °С. Найбільш активні і дрібнодисперсні (не більше 0,5 мкм) порошки оксиду магнію отримують при розкладанні Mg(OH)₂. MgO є основним оксидом, при взаємодії з водою і з водяними парами утворює гідроксид Mg(OH)₂. MgO стійкий до впливу лугів і руйнується під дією кислот. Розчинність MgO в воді і в самих слабких кислотах виключає застосування деяких методів керамічної технології. Так, гідратація MgO обмежує можливість тонкого помелу порошоків у воді.

При виготовленні виробів з MgO переважне поширення має метод пресування. Використовують також методи лиття під тиском гарячих шлікерів, гідростатичного пресування, лиття з лужних водних суспензій. Перед формуванням оксид магнію попередньо відпалюють при температурах від 1 000 до 1 300 °С і

тонко подрібнюють у вібротліні сухим способом. Інтервал температури спікання виробів з MgO становить 1 700–1 750 °С. Для досягнення більш високої щільності при спіканні часто використовують добавки оксидів, які утворюють з MgO тверді розчини. Серед цих добавок найбільш ефективну дію надає TiO₂ і ZrO₂. Наприклад, при введенні в чистий MgO 0,2 % діоксиду цирконію теоретична щільність досягається вже при 1 320 °С і витримці 1,5 год.

Спечена кераміка на основі MgO має високу температуру плавлення – 2 800 °С, яка здавалося б дозволяла застосовувати цей широко поширений в природі матеріал при самих високих температурах. Гідратація і підвищена летючість MgO обмежують температуру його застосування. Практично температура застосування MgO в атмосферних умовах знаходиться в межах 2 000–2 200 °С, а в відновлювальному середовищі і вакуумі – близько 1 700 °С. Оксид магнію має низьку термостійкість через високий ТКЛР і порівняно невелику теплопровідність. При однакових умовах різкого охолодження однакові за формою і розмірами вироби з MgO витримують в 5–10 разів менше теплових стресів, ніж вироби з Al₂O₃, і в 50÷100 разів менше, ніж з BeO. При 2000 °С випаровується до 40 % ваги MgO.

Оксид магнію є ізолятором. Кристали мають іонну провідність. Однак, спечена кераміка на основі MgO має низькі міцнісні характеристики: $\sigma_{\text{виг}}$ не більше 100 МПа при 20 °С, K_{IC} не вище 5 МПа·м^{1/2}. Кераміка з MgO застосовується у виробництві вогнетривких виробів, що експлуатуються в лужних середовищах і розплавах. У тиглях з MgO плавлять залізо, цинк, алюміній, олово, мідь, а також важкі рідкоземельні метали. Вироби з MgO використовують для футерування високотемпературних печей і апаратів, що експлуатуються при температурі до 2000 °С на повітрі або в парах лужних металів.

2 КОНСТРУКЦІЙНІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ

Питання:

2.1 Основні види, структура та властивості конструкційних керамічних матеріалів.

2.2 Методи зміцнення конструкційних керамічних матеріалів.

2.3 Керамічні матеріали для виготовлення деталей газотурбінних двигунів та двигунів внутрішнього згорання.

2.4 Способи одержання та властивості наноструктурного карбїду кремнію та оксиду цирконію.

2.1 Основні види, структура та властивості конструкційних керамічних матеріалів

Конструкційними називають матеріали, що забезпечують цілісність і несучу здатність конструкцій тих чи інших виробів. Для таких матеріалів важливими, як правило, є фізико-механічні властивості: модулі зсуву і пружності, межі міцності, відносні подовження та інші. Використання сучасних конструкційних матеріалів зазвичай обмежується тим, що збільшення міцності призводить до зниження пластичності.

Керамічні матеріали, технологічні та експлуатаційні властивості яких можуть забезпечити їх працездатність в якості деталей машин, називають конструкційними. Конструкційна кераміка допускає застосування більш високих температур у порівнянні з металом і, тому, є перспективним матеріалом для двигунів внутрішнього згорання і газотурбінних двигунів. Конструкційне застосування, особливо для виготовлення високотемпературних деталей теплових машин, мають переважно безкисневі керамічні матеріали, які отримують шляхом спікання порошків тугоплавких хімічних сполук.

Конструкційне застосування отримала оксидна кераміка на основі головним чином оксидів алюмінію і цирконію. На відміну від оксидної кераміки,

сировиною для виробництва якої є оксиди, що входять до складу природних мінералів, порошкоподібний компонент безкисневої кераміки отримують штучно. З безкисневих тугоплавких сполук в якості основи для виробництва конструкційної кераміки найбільший практичний інтерес представляють карбід бору, нітрид кремнію і карборунд.

Основою конструкційних порошкових матеріалів є порошки тугоплавких сполук (карбіди, бориди, нітриди і оксиди), наприклад: ZrO_2 , Al_2O_3 , C, NiB, TiB_2 , TiC, SiC. Для тугоплавких сполук, що складають основу керамічних конструкційних матеріалів, характерна низька технологічність, тобто з них важко формувати заготовки деталей, спікати до високих значень щільності, обробляти до заданих розмірів. Технологічні труднощі нарастають від оксидів до нітридів і карбідів.

Конструкційна кераміка використовується для виготовлення деталей газотурбінних двигунів та двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ), що дозволяє на 30–40 % збільшити КПД внаслідок підвищення робочих температур, виключення системи охолодження, зниження втрат на тертя та зношення. Так, наприклад, в газотурбінних двигунах камери згорання, робочі лопатки, сопловий апарат виготовляють із SiC, статорні лопатки, теплообмінники виготовляють із Si_3N_4 . Для виготовлення деталей ДВЗ використовують: Si_3N_4 (гільзи циліндрів, сідла клапанів, ротори турбонаддуву); ZrO_2 (поршні); Al_2O_3 , ZrO_2 (кулачки, насадки та штовхачі). Обшивання топків енергетичних установок здійснюють карбідом кремнію SiC, у верстатах вальниці ковзання та кочення виготовляють із Si_3N_4 та ZrO_2 .

Основними характеристиками конструкційних матеріалів є: модуль Юнга, межа плинності, межа міцності, межа втоми, зносостійкість, в'язкість руйнування (критичний коефіцієнт інтенсивності напружень). На відміну від модуля Юнга, який мало залежить від структури матеріалу, всі інші характеристики структурночутливі, тобто можуть керуватися за допомогою цілеспрямованої зміни структури, зокрема, зміною номенклатури і концентрації

структурних дефектів, розмірів зерен, осередків та інших субструктурних одиниць.

Методи зміцнення конструкційних керамічних матеріалів

Міцність хімічних міжатомних зв'язків, завдяки якій керамічні матеріали мають високу твердість, хімічну і термічну стійкість, одночасно обумовлює їх низьку здатність до пластичного деформування і схильність до крихкого руйнування. Можливі два підходи до підвищення в'язкості руйнування керамічних матеріалів. Один з них – найбільш ефективний, пов'язаний з удосконалюванням способів подрібнювання до нанорозміру порошоків, їх ущільнення і спікання. Другий підхід полягає в гальмуванні росту тріщин під навантаженням. Існує кілька способів рішення цієї проблеми. Один з них заснований на тому, що в деяких керамічних матеріалах, наприклад, у діоксиді цирконію ZrO_2 , під тиском відбувається перебудова кристалічної структури. Вихідна тетрагональна структура ZrO_2 переходить у моноклінну, що має на 3-5 % збільшувати об'єм. Розширюючись, зерна ZrO_2 стискають тріщину, і вона втрачає здатність до поширення (рис. 2.1, а). При цьому опір крихкому руйнуванню зростає до $15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Таке перетворення ініціюється зовнішніми механічними навантаженнями і призводить до незворотних витрат роботи при деформації і руйнуванні матеріалу. У системах з дисперсними частками діоксиду цирконію отримані унікальні матеріали, що мають міцність при вигині вище 1500 МПа і тріщиностійкість K_{Ic} більш $30 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Вони мають також підвищену стійкість до повільного росту тріщини і високу термостійкість.

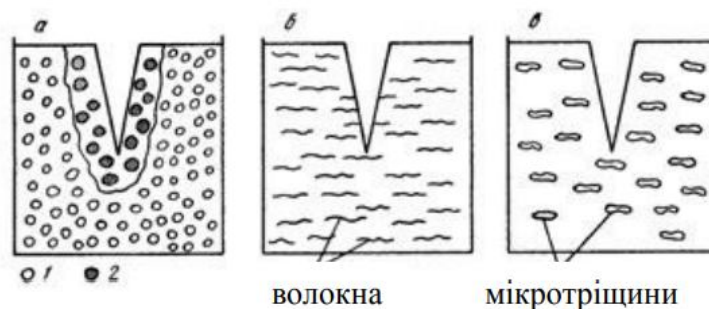


Рисунок 2.1 – Схема зміцнення конструкційної кераміки включеннями ZrO_2

(а), волокнами (б) і дрібними тріщинами (в):

1 – тетрагональний ZrO_2 ; 2 – моноклінний ZrO_2

Другий спосіб (рис. 2.1, б) полягає у створенні композиційного матеріалу за рахунок уведення в кераміку волокон з більш міцного керамічного матеріалу, наприклад, карбїду кремнію SiC. Цей спосіб полягає у розсіювання енергії поблизу вершини тріщини, так званий «ефект екранування напруг». Процеси, що перешкоджають поширенню тріщини, включають її взаємодію з межами розділу і порами. Межі можуть сприяти обмеженню росту тріщини до критичного розміру, а також переорієнтувати і гальмувати її поширення. В цьому відношенні перспективно введення добавок, які працюють за принципом другої фази або утворюють в прикордонній області субструктури, що перешкоджають її подальшому поширенню. У багатофазних матеріалах мікротріщинувата структура, яка обумовлена дрібним розміром зерна, перешкоджає росту зерен основної фази іншою фазою, що може сприяти підвищенню критичного коефіцієнту інтенсивності напруг. Так, формування твердих розчинів SiC-AlN, які утворюються на кордонах зерен карбїду кремнію і нітриду алюмінію, підвищують щільність і тріщиностійкість кераміки на основі SiC. Відомо, що пластинчасті кристали SiC не є ефективною перешкодою поширення тріщини при транскристалітному механізмі руйнування. Тріщина, що розвивається, на своєму шляху зустрічає волокно і далі не поширюється. Опір руйнуванню склокераміки з волокнами SiC зростає до $18\text{--}20 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, істотно наближаючись до відповідних значень для металів.

Третій спосіб полягає в тому, що за допомогою спеціальних технологій весь керамічний матеріал пронизують мікротріщини (рис. 2.1, в). При зустрічі основної тріщини з мікротріщиною кут у вістрі тріщини зростає, відбувається затуплення тріщини, і вона далі не поширюється.

Найбільшого поширення набув другий спосіб завдяки технологічності та можливості використання різних волокон в керамічній матриці. По суті це є технологія створення волокнистих композиційних матеріалів.

Певний інтерес також становить фізико-хімічний спосіб підвищення надійності кераміки. Він реалізований для одного з найперспективніших керамічних матеріалів на основі нітриду кремнію Si₃N₄. Спосіб ґрунтується на

утворенні певного стехіометричного складу твердих розчинів оксидів металів у нітриді кремнію, які одержали назву сіалонів. Прикладом високоміцної кераміки, що утворюється в цій системі, є сіалони складу $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_x$, де x змінюється від 0 до 2,1. Одержують сіалони спіканням при 2020 К і вище в нейтральній атмосфері або гарячим пресуванням сумішей нітридів алюмінію і кремнію, оксиду алюмінію і діоксиду кремнію, а також магнійалюмінівої шпінелі. Важливими властивостями сіалонОВОЇ кераміки є надзвичайно високі механічні властивості та стійкість до окиснювання при високих температурах, значно вища, ніж у нітриду кремнію.

2.3 Керамічні матеріали для виготовлення деталей газотурбінних двигунів та двигунів внутрішнього згорання

Підвищення тактико-технічних характеристик газотурбінних та авіаційних двигунів неможливо без застосування керамічних матеріалів. В даний час в двигунобудуванні, в першу чергу при створенні газотурбінних двигунів (ГТД), застосовуються виготовлені з металевих матеріалів деталі, що вимагають вже при робочих температурах понад 1 000–1 100 ° С безперервного охолодження за рахунок циклового повітря, що стримує зростання економічності перспективних ГТД. Проблема може бути вирішена за рахунок створення і впровадження більш жароміцних і технологічних неохолоджуваних металокерамічних матеріалів. При цьому слід орієнтуватися на сучасні аддитивні технології виробництва (технології пошарового нарощування та синтезу об'єктів), які дозволяють створювати вироби не тільки з покращеними властивостями, але істотно меншою маси.

Конструкційна кераміка допускає застосування більш високих температур у порівнянні з металом і тому є перспективним матеріалом для двигунів внутрішнього згорання і газотурбінних двигунів. Крім вищого ККД двигунів за рахунок підвищення робочої температури перевагою кераміки є низька

щільність і теплопровідність, підвищена термо- і зносостійкість. Крім того, при її використанні знижуються витрати на систему охолодження.

Керамічні матеріали мають високу жароміцність, високу корозійну стійкість і незначну теплопровідність, що дозволяє з успіхом їх використовувати як елементи теплового захисту та деталі, що працюють при високих температурах в двигунах літаків та автомобілів. Дослідження, проведене Національним бюро стандартів США, показало, що використання керамічних матеріалів дозволило до 2000 р. здійснити економію ресурсів країни в розмірі більше 3 млрд. доларів. Економія була досягнута, насамперед, за рахунок використання транспортних двигунів з деталями з кераміки, керамічних матеріалів для оброблення різанням і оптокераміки для передачі інформації. Крім прямої економії застосування кераміки дозволило знизити витрату вартісних і дефіцитних металів: титану і танталу в конденсаторах, вольфраму і кобальту в різальних інструментах, кобальту, хрому і нікелю в теплових двигунах. Кераміка з успіхом використовується для виготовлення підшипників. Високі робочі температури та зносостійкість керамічних матеріалів дозволяють підвищити швидкість обертання роторів, знизити вимоги до змащення й охолодження. Важливими чинниками є також немагнітність, корозійна стійкість і електроізоляційні властивості керамічних матеріалів. Використовуються, в основному, нітридкремнієві матеріали з $K_{1C} > 8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, твердістю за Вікерсом 12 000 МПа, модулем пружності $> 210 \text{ ГПа}$, робочою температурою $\leq 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Гібридні підшипники з тілами кочення з такої кераміки мають у порівнянні зі сталевими в 3–10 разів вищу довговічність, в 10 разів вищу зносостійкість, та робочу температуру до $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Такий підшипник, наприклад, був випробуваний на двигуні «Harpoon» (VSTT) і відпрацював 50 хв при частоті обертання 39 000 об/хв і відсутності змащення. Гібридний підшипник коштує дещо дорожче, ніж сталевий, однак за рахунок виключення системи змащування може бути досягнута істотна економія. Низка фірм, зокрема «ESK» (ФРН), серійно випускає суцільнокерамічні підшипники. В рамках Європейської програми *Joint Strike Fighter* (Єдиний Ударний Випишувач) є включення до

конструкції головних підшипників гібридного підходу, за яким роликові елементи виготовляють керамічними. Необхідність застосування таких підшипників у перспективних конструкціях авіадвигунів обумовлена вирішенням проблем опору високим температурам і навантаженням, які діють всередині газогенераторів. У порівнянні з металевими матеріалами тонкі технічні кераміки мають значні переваги у жароміцності, опору зношуванню та ерозії, теплоізоляційній здатності, корозійній стійкості та багатьох інших властивостях.

Використання наноструктурних карбідних, нітридних і боридних плівок (TiC, TiN, TiB₂, Ti(C, N), (Ti, Al)N та ін.) у якості зносостійких покриттів підвищує робочий ресурс інструменту в декілька разів. Наприклад, одношарове покриття із карбонітриду титану та багатошарове нітридне покриття інструменту (Ti, Al, Y)N/VN дозволяють отримати наступні характеристики (при обробленні легованої сталі твердістю 38HRC зі швидкістю різання 385 м/хв і подачі 0,2 мм/обертів): робочий ресурс різця без покриття – 7 хв; різця з покриттям Ti(C, N) – 53 хв; різця з покриттям (Ti, Al, Y)N/VN – 141 хв.

Процеси виготовлення металокерамічного порошку на основі складів системи Al-SiC-BN, що включають низку послідовних операцій (підготовка вихідних реактивів, змішування, подвійна механічна активація, ущільнення, вакуумна високотемпературна обробка), вимагають безперервного високоточного контролю як якості компонентів, так і значень параметрів виконуваних технологічних процесів. При виготовленні тестових зразків використовувалася фракція порошоків менше 40 мкм при середньому значенні приблизно 14 мкм.

Наноструктурний стан кераміки дозволяє здолати багато її основних недоліків. Для наноструктурної кераміки можливо використовувати ефект надпластичності, що дозволяє проводити її пластичну деформацію (прокатування, штампування та інші). Явище надпластичності забезпечується при наявності структурних складових кераміки розміром 10 нм. Така поведінка матеріалу може бути пояснена за допомогою моделей ковзання по межах зерен. Це пов'язано з тим, що дрібні кристалічні зерна, що утворюються

наночастинками до процесу консолідації, при накладанні навантаження мають змогу зсуву відносно самих себе без руйнування зв'язків крізь межзеренні межі, оскільки дифузійне (атомне) перенесення дозволяє швидко відновлювати мікропошкодження, що виникли на цих межах. Така дифузійна акомодация (приспосовування) у прикордонних областях, дозволяє виготовляти гарячим штампуванням із нанофазних матеріалів виробу готової форми. Окрім розмірів структурних складових дуже важливим фактором є стабільність структури керамічного матеріалу в процесі деформації. Ріст зерен, який ініціюється деформацією, повинен бути мінімальним. Керамічні матеріали, у яких спостерігається інтенсивний ріст зерен (наприклад, у чистому Al_2O_3), не виявляють надпластичності або ефект значно обмежений. Однак додавання малої кількості домішок, що гальмують ріст зерен (наприклад, суміші порошків Al_2O_3 з Al), суттєво підвищує показники надпластичності.

Триботехнічні властивості кераміки, зокрема, зниження коефіцієнту тертя, можуть бути значно покращені шляхом її модифікування нанорозмірними компонентами типу фулеренів. Найкращими протизношувальними властивостями характеризується кераміка, що містить 0,1÷0,6 мас. % фулеренів (фулеренова суміш C60/C70/вищі фулерени, фулерени C60, C70 – різної чистоти). В цьому випадку інтенсивність зношування оксидокераміки, у порівнянні з немодифікованим станом, уповільнюється приблизно у 15 разів. В автомобілебудуванні найбільш ефективним застосування кераміки може бути для виготовлення дизельних адіабатних поршневих двигунів з керамічною ізоляцією, і високотемпературних газотурбінних двигунів.

Компанія «*Cammin Engine*» (США) освоїла альтернативний варіант двигуна вантажівки з плазмовими покриттями з ZrO_2 , нанесеними на днище поршня, внутрішню поверхню циліндра, впускні і випускні канали. Економія палива на 100 км шляху склала більше 30 %. Конструкційні матеріали адіабатних двигунів повинні бути стійкі в області робочих температур 1 300–1 500 К, мати міцність при згині $\sigma_{зг}$ не менше 800 МПа і коефіцієнт інтенсивності напруг не менше 8 МПа · м^{1/2}. Цим вимогам найбільшою мірою задовільняють кераміки на основі

діоксиду цирконію і нітриду кремнію. Компанія *Nissan* (Японія) однією з перших повідомила про серійне застосування турбокомпресорів з роторами з Si_3N_4 , що виготовляються фірмою *NGK Insulators*. Переваги керамічних роторів перед металевими в турбокомпресорах дизельних двигунів полягають у наступному: менша інерційність і краща приймальність при низьких швидкостях; менша товщина стінки корпусу турбокомпресора у зв'язку зі зниженням маси обертового ротора; скорочення витрат дефіцитних металів (хрому, нікелю); вища температура застосування; потенційне скорочення вартості при масовому виробництві.

Конструкційній кераміці для газотурбінних двигунів, на відміну від кераміки для адіабатних двигунів, не потрібна низька теплопровідність. Враховуючи, що керамічні деталі газотурбінних двигунів працюють при вищих температурах, вони повинні зберігати міцність на рівні 600 МПа при температурах до 1 470–1 670 К (у перспективі до 1 770–1 920 К) при пластичній деформації не більше 1 % за 500 годин роботи. Як матеріал для таких відповідальних деталей газотурбінних двигунів: камера згоряння, деталі клапанів, ротор турбокомпресора, статор – використовують нітриди і карбіди кремнію, що мають високу теплостійкість.

Основними напрямками досліджень у світовій науці в області аддитивних технологій (АТ) для виготовлення керамічних деталей є вирішення проблем: розробки вихідних металокерамічних (з ущільненням 0,0–0,3 %) порошків що не містять спеціальних сполучних компонентів; зменшення пористості виготовлених деталей.

2.4.Способи одержання та властивості наноструктурованого оксиду цирконію та карбіду кремнію

Типи наноструктурованих керамік

«Наноструктурована кераміка» – керамічні матеріали з характерним розміром структурних елементів ≤ 100 нм. При такому підході до розуміння наноструктурованих керамік можна стверджувати, що багато традиційних кераміки

на основі глин структуровані на нанорівні. Як приклад можна привести електротехнічну порцеляну, в якій між великими (мкм) зернами кварцу розташовуються нанорозмірні голчасті кристали муліту, оточені аморфними ділянками. Подібна структура розвинулася завдяки особливостям будови частинок вихідної сировини, ніяких спеціальних заходів, спрямованих на створення і збереження наноструктури електротехнічної порцеляни не приймалося. Іншим прикладом кераміки з наноструктурою може бути склокераміка, яка формується на основі нанорозмірних зерен (зародків кристалізації) у вихідній аморфній матриці. Ці центри можуть мати гомогенний і гетерогенний характер. Перші являють собою області локальної зміни хімічного складу і формування фаз в багатокомпонентних системах, другі пов'язані з осадженням малих частинок речовини, які мають обмежену розчинність в матеріалі матриці.

Зазвичай виділяють *три основних типи наноструктурованих керамік*. Класифікація заснована на співвідношенні розмірів їх структурних елементів. Розрізняють «нано» – (одна нанорозмірна фаза), «нано / нано» – (дві нанорозмірні фази) і «мікро/нано» – (нанофаза розподілена в мікрофази) матеріали, схематичне зображення їх структури представлено на рисунку 2.2.

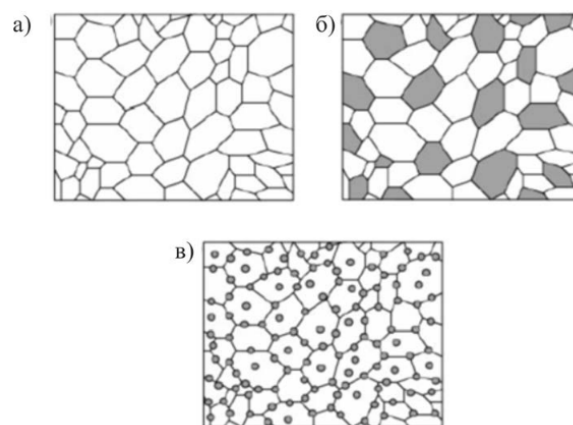


Рисунок 2.2 – Базові типи нанокераміка:

(а) – «нано», одна фаза; (в) – «нано / нано», дві фази; (с) – «мікро/нано», частки нанофаз розподілені всередині мікрозерен і вздовж їх кордонів.

Всередині трьох базових типів можуть бути виділені і підтипи засновані, наприклад, на просторовому відношенні часток різних фаз. Так, в разі «мікро /

нано» типу частки нанофаз можуть бути розподілені уздовж кордонів зерен мікрофази, всередині зерен, в точках потрійних меж або у всіх вищеописаних положеннях. Макроскопічні фізичні властивості цих підтипів можуть істотно відрізнятися. Одержання таких керамік пов'язане з низкою технічних і економічних труднощів, основні з яких наведені нижче:

1. *Висока вартість нанопорошків.* У керамічній промисловості вартість кінцевого продукту сильно залежить від вартості вихідних матеріалів. Наноструктуровані порошки вартісні, тому і вироблені з них кераміки мають більш високу собівартість.

2. *Висока реакційна здатність нанопорошків.* Висока площа поверхні порошків з нанорозмірними частинками є причиною підвищеної схильності частинок порошку вступати в хімічні реакції. Природний підхід до вирішення цієї проблеми полягає в роботі з наночастинками в інертних середовищах, що додатково збільшує вартість кінцевого керамічного продукту.

3. *Проблема агломерації / деагломерації.* Наночастки, що характеризуються розвиненою поверхнею, мають схильність до утворення агломератів з сусідніми частинками. Запобігання агломерації є однією з найбільш важливих в області створення нанокераміка.

4. *Низька щільність неспечених керамік.* Внаслідок агломерації частинок і високої пористості неспечена кераміка може характеризуватися низькою щільністю. Остання призводить до значних змін розмірів керамічної деталі при спіканні і труднощів точного контролю геометрії.

5. *Складність спікання.* При створенні багатокомпонентних нанокерамічених систем необхідно враховувати відмінності в поведінці різних компонентів при спіканні. Присутність менш схильних до спікання частинок може призвести до залишкової пористості і, як наслідок, до низької щільності спечених керамік.

6. *Проблема рекристалізації.* Нанокристалічні кристаліти схильні до швидкої рекристалізації і, відповідно, і росту розміру зерна при спіканні, що

обмежує допустимий діапазон температурної обробки та забезпечує консолідацію матеріалу, але дозволяє зберегти нанорозмірність кристалітів.

Таким чином, процес виготовлення наноструктурованих керамік набагато складніше, ніж створення традиційних керамік. Один з можливих підходів до подолання складнощів виготовлення наноструктурованих керамік полягає у виборі оптимальних методів виготовлення вихідних порошків. Так, використання методики вологого (колоїдного) помелу для отримання наноструктурованих порошків дозволяє мінімізувати агломераційні явища і, тим самим, збільшити щільність керамічних компактів і спечених матеріалів.

Способи одержання та властивості наноструктурованого оксиду цирконію

В значній мірі властивості цирконієвих керамік визначаються їх фазовим складом і мікроструктурою. Існує кілька способів управління фазовим складом керамік на основі ZrO_2 , головний з яких полягає в легуванні ZrO_2 оксидами гетеровалентних металів. Чистий діоксид цирконію при атмосферному тиску може існувати у вигляді трьох кристалічних структур: моноклінної (m), яка є стабільною при температурах нижче $1170\text{ }^\circ\text{C}$, тетрагональної (t), стійкої в діапазоні температур $1170\text{--}2370\text{ }^\circ\text{C}$, і кубічної (c), стабільної при температурах вище $2370\text{ }^\circ\text{C}$. Перехід $t\text{-}m$ супроводжується великими зсувними деформаціями і збільшенням об'єму на 5% , що призводить до виникнення значних внутрішніх напружень при охолодженні. Ці напруги досить великі, щоб викликати розтріскування і повністю зруйнувати зразки з чистого діоксиду цирконію, спечених при температурах вище $1170\text{ }^\circ\text{C}$. Один із способів збереження структурної цілісності цирконієвих керамік при кімнатній температурі полягає в спіканні при температурах менших температури $t\text{-}m$ переходу. Спікання при низьких температурах призводить до слабкої консолідації частинок кераміки і, як наслідок, до низької міцності і в'язкості руйнування. Інший спосіб полягає в стабілізації тетрагональної або кубічної фаз при кімнатній температурі. Це дозволяє уникнути фазового переходу $t\text{-}m$ і розтріскування матеріалу при охолодженні. Фундаментальний підхід до стабілізації тетрагональної і кубічної фаз при кімнатній температурі полягає в додаванні інших оксидів до діоксиду

цирконію, що дозволяє стабілізувати тетрагональну або кубічну фазу при кімнатній температурі.

Легування великими тривалентними катіонами (наприклад, Y^{3+}) – найбільш ефективний спосіб стабілізації $t\text{-ZrO}_2$ і $c\text{-ZrO}_2$ при кімнатній температурі, так як зменшення концентрації іонів O^{2-} , що сприяє стабілізації високотемпературних фаз, відбувається за рахунок створення V_O розтягування кристалічної решітки великими іонами. В основі цих міркувань лежить ідея про те, що причиною низькотемпературної нестабільності тетрагональної і кубічної фаз діоксиду цирконію є висока концентрація іонів O^{2-} близько Zr^{4+} , і що $t\text{-ZrO}_2$ і $c\text{-ZrO}_2$ можуть бути стабілізовані шляхом створення V_O навколо іонів цирконію. Цей підхід в сукупності з результатами дозволяє пояснити, чому для стабілізації тетрагональної фази ZrO_2 є достатнім додавання 1,5 моль. % Y_2O_3 , тоді як для досягнення такої ж міри стабілізації потрібно 10 мол. % SeO_2 . Трансформаційне зміцнення забезпечує високу тріщиностійкість і міцність керамік на основі діоксиду цирконію. Перехід $t\text{-}m$, що лежить в основі зміцнення, є також причиною схильності цирконієвих керамік до низькотемпературної деградації – процесу поступового погіршення механічних властивостей у вологому середовищі при температурах до 400 °С. Падіння тріщиностійкості може досягати 10 % від початкового значення. Низькотемпературна деградація супроводжується поступовим перетворенням $t\text{-ZrO}_2$ в $m\text{-ZrO}_2$ і розтріскуванням матеріалу.

На підставі стабілізації діоксиду цирконію за допомогою оксидів кальцію, магнію, ітрію і церію були розроблені ряд спеціалізованих мікроструктур. Загалом, ці структури можуть бути розділені на три великі групи: повністю стабілізований діоксид цирконію (FSZ – fully stabilized zirconia), частково стабілізований діоксид цирконію (PSZ – partially stabilized zirconia) і полікристалічний тетрагональний діоксид цирконію (TZP – tetragonal zirconia polycrystals). Також окремо можна виділити керамічні композити, що містять діоксид цирконію в якості дисперсійної фази і використовують ефект трансформаційного зміцнення, наприклад, оксид алюмінію, зміцнений діоксидом цирконію (ZTA – zirconia toughened alumina).

Частково стабілізований діоксид цирконію. Ефект трансформаційного зміцнення був відкритий на ZrO_2 -матеріалах, частково стабілізованих CaO. Однак найбільше значення для практичного використання мають PSZ-матеріали, що містять MgO. Кераміку отримують спіканням при температурах, які відповідають однофазній області існування в кубічній модифікації твердого розчину на основі ZrO_2 . Швидкість охолодження повинна бути такою, щоб відбувалося рівномірне виділення часток $t-ZrO_2$ в межах великих (30–60 мкм) зерен кубічної фази $c-ZrO_2$. Якщо швидкість охолодження недостатньо значна і відбувається укрупнення частинок $t-ZrO_2$, то це призводить до їх перетворення в моноклінну модифікацію ($m-ZrO_2$), оскільки існує критичний розмір кристалів $t-ZrO_2$, які можуть зберігатися в кубічному твердому розчині та зазнають фазового перетворення в моноклінну модифікацію. На механічні властивості PSZ-кераміки можна впливати за допомогою термічної обробки «старіння», яка призводить до зміни розміру кристалів $t-ZrO_2$. Змінюючи, таким чином, розмір часток $t-ZrO_2$, можна впливати на ефективність зміцнення. Кінетика росту часток $t-ZrO_2$ залежить від концентрації стабілізуючої добавки. Іншою, найбільш детально вивченою системою для отримання високоміцної PSZ-кераміки є система $ZrO_2-Y_2O_3$. Вміст стабілізуючої добавки складає 3÷6 мол.%. Термообробка для гомогенізації і випал зазвичай проводяться при температурах 1700 °C і вище. В результаті спечених Y-PSZ має структуру з розміром зерна 50–70 мкм, в якій присутні дві тетрагональні фази: $t-ZrO_2$ і $t'-ZrO_2$.

Полікристалічний діоксид цирконію тетрагональної модифікації. Матеріали, які практично повністю складаються з $t-ZrO_2$, мають унікальні високі характеристики міцності, в яких температура $t-m$ -перетворення знижена до рівня кімнатної температури за рахунок формування ультрадисперсної структури. Як стабілізатори в цих матеріалах використовують добавки Y_2O_3 або SeO_2 . Однією з основних проблем при їх виготовленні є інгібування росту зерна при спіканні, щоб запобігти $t-m$ -переходу при охолодженні. Для цієї мети в кераміку вводять добавки, що розподіляються по межах зерен і уповільнюють їх ріст. Міцність Y- ZrO_2 кераміки залежить від вмісту стабілізуючої добавки і технологічних умов

виготовлення. Істотний недолік – тимчасова нестабільність механічних властивостей, особливо при впливі вологи в умовах підвищених температур (до ~ 300 °C). Стабілізація тетрагональної модифікації ZrO_2 діоксидом церію досягається в інтервалі концентрацій 12–20 мол. % SeO_2 . Особливістю цього матеріалу є висока тріщиностійкість більше $30 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Однак за міцністю $Se-ZrO_2$ поступається кераміці, стабілізованій оксидом ітрію. Підвищення міцності в цій системі можна досягти введенням легуючих добавок: оксидів ітрію, марганцю, магнію, міді та ін.

Важливим є вибір вихідної сировини для отримання наноструктурованих керамік. Діоксид цирконію в більшості випадків отримують хімічним способом з мінералу циркону ($ZrSiO_4$). Цей складний і багатостадійний процес використовує вартісні хімічні речовини. Альтернативною сировиною для отримання наноструктурованих цирконієвих керамік може служити природний діоксид цирконію – баделейт. Його інертність обмежує застосування хімічних методів його обробки. Найбільш перспективним і вигідним в цій ситуації стає використання механічного підходу до одержання нанопорошків ZrO_2 . В цілому існує кілька способів отримання ZrO_2 :

1. Механічна обробка отримання вихідної сировини (баделейту), що складається з великих (> 5 мм) частинок.
2. Термічна обробка при $1\ 600$ – $1\ 800$ °C механічних сумішей оксидів, що містять ZrO_2 .
3. Термічна обробка при $1\ 000$ – $1\ 200$ °C механічних сумішей відповідних гідроксидів $Zr(OH)_4$.
4. Плавлення механічних сумішей оксидів з наступним повільним охолодженням або високошвидкісною кристалізацією розплаву.
5. Плазмохімічним метод розкладання водних розчинів солей цирконію і ітрію в плазмі високочастотного розряду. Отриманий порошок знаходиться в тетрагональній модифікації і складається з порожнистих сфер розміром $0,5$ – $2,0$ мкм і їх уламків. При цьому частинки являють собою полікристали з розміром зерен не більше 20 нм.

6. Кріохімічна технологія. Розмір частинок порошку становить 0,01–0,50 мкм.

7. Золь-гель технологія. Дозволяє отримувати високочисті монодисперсні порошки зі сферичною формою частинок, розмір часток тетрагональної модифікації складає 7,5 нм.

8. Гідроліз алкоголятів використовують для виробництва високочистих ультрадисперсних порошоків з контрольованим розміром, формою і складом часток. Середній розмір частинок порошку 0,2 мкм.

9. Спільне осадження. Використовують суміші розчинів хлоридів, оксихлоридів цирконію і ітрію, сульфату алюмінію з їдким натром, розчином аміаку і сечовиною.

10. Метод гідролізу: низькотемпературний і високотемпературний. В основі низькотемпературного гідролізу розчинів солей цирконію лежить реакція розкладання при кімнатній температурі і атмосферному тиску. В основі високотемпературного гідролізу лежить реакція розкладання при температурі 120–250 °С і тиску кілька атмосфер. У результаті утворюються кристалічні частки діоксиду цирконію моноклінної модифікації діаметром менше 0,1 мкм.

11. Гідротермальна обробка, яка включає гідротермічне розкладання циркону $ZrSiO_4$ в присутності гідроксидів кальцію і натрію. У результаті отримують гідрати силікату кальцію і оксид цирконію. Порошок кристалічний і не вимагає подальшого відпалу. Середній розмір частинок складає 0,2–0,4 мкм.

12. Розкладання розчинів випарюванням. Наприклад, за реакцією взаємодії водних розчинів карбонатів амонію і солей алюмінію, магнію, цирконію з подальшим тепловим випарюванням та термічним розкладанням в окислювальному середовищі в системі $Al_2O_3-ZrO_2-MgO$. Діаметр частинок становить від 0,05 до 0,5 мкм

13. Різні види сушіння розчинів (спиртом, ацетоном, гасом, розпиленням, виморожуванням, розпилювальним відпалом). Порошок складаються зі сферичних частинок розміром 0,1–0,5 мкм.

На практиці найширшого застосування набули механічний спосіб, спільне осадження та гідротермальна обробка та ін.

Механічний спосіб отримання нанопорошків діоксиду цирконію використовується при обробці вихідної сировини, що складається з великих (>5 мм) частинок. Механічні методи застосовуються в тих випадках, коли допустимо наявність домішок в кінцевому продукті і важлива низька ціна одержуваного матеріалу. Послідовність процесів механічної обробки включає в себе поетапне подрібнення частинок вихідного матеріалу, починаючи від частинок розміром 5 мм, в щеккових і конічних дробарках, закінчуючи дрібнодисперсними порошками з розміром частинок близько 0,02–0,20 мкм.

Для отримання порошків з нанорозмірними частинками застосовуються подрібнюючі тіла малих розмірів (0,1–1,0 мм), які виконані з матеріалу високої щільності з високим опором зносу (для зменшення можливого забруднення продукту помелу). У вібраційних млинах млинні кулі і речовина, яка мелеться, розташовуються в камері, що одночасно з обертанням піддається вібраційній обробці. Навантаження, які виникають при цьому призводять до характеру утоми руйнування матеріалу, що забезпечує ефективність подрібнення в вібраційних млинах. Часто помел здійснюють в колоїдних умовах, тобто подрібнюється не сухий порошок, а суспензія, стабілізована додаванням ПАР. Використання колоїдного подрібнення дозволяє отримати частинки розміром до 20 нм, перешкоджає агломерації наночастинок і полегшує подальшу обробку подрібненого продукту. Помел в кульових і вібраційних млинах має низьку переваг: технологічна простота процесу, низька вартість кінцевого продукту. До числа недоліків можна віднести слабкий контроль агломерації продукту помелу, його забруднення за рахунок зносу обладнання і низьку енергетичну ефективність.

Хімічний спосіб отримання кераміки на основі діоксиду цирконію може бути використаний в реставраційній стоматології. З вихідних реагентів у вигляді водних розчинів оксінітрату цирконію ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$), нітратів ітрію ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), алюмінію ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) і водного розчину аміаку забезпечують спільне осадження гідроксидів цирконію, ітрію і алюмінію, гелевидні осадки яких

фільтрують і заморожують при температурі від мінус 20 до плюс 25 °С з утворенням ксерогелей, які піддають процесу кристалізації при температурі від 400÷500 °С. Здійснюють формування отриманих нанопорошків-прекурсорів методом двостороннього статичного пресування при тиску 150 МПа без додавання сполучного компонента і випалюють в інтервалі температур 1 100–1 300 °С з ізотермічною витримкою протягом 2 год, після чого керамічні зразки видаляють з печі і піддають швидкому охолодженню. Спосіб забезпечує отримання нанокристалічних порошоків з необхідною розмірною однорідністю та хімічною чистотою складу. При цьому знижується температура синтезу і спікання продукту, зменшується тривалість процесу фазоутворення. Спосіб може бути здійснений на типовому обладнанні і не вимагає вартісних реагентів. Зміна фазового складу (ФС) та розміру кристалітів (РК) фази $t\text{-ZrO}_2$ після термічної обробки в інтервалі температур 400–1 300 °С наведені в табл 2.1.

Таблиця 2.1 – Зміна фазового складу та розміру кристалітів фази $t\text{-ZrO}_2$

Температура, °С	Фазовий склад кристаліту та його розмір			
	$(\text{ZrO}_2)_{0,97} (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$		$(\text{ZrO}_2)_{0,97} (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03} + 7 \text{ мол. \% Al}_2\text{O}_3$	
	ФС	РК, нм	ФС	РК, нм
400	$f\text{-ZrO}_2$	8	$f\text{-ZrO}_2$	8
550	$f\text{-ZrO}_2$	9	$f\text{-ZrO}_2$	10
700	$t\text{-ZrO}_2$, сліди $m\text{-ZrO}_2$	18	$t\text{-ZrO}_2$	18
800	$t\text{-ZrO}_2$, сліди $m\text{-ZrO}_2$	27	$t\text{-ZrO}_2$, сліди $m\text{-ZrO}_2$	25
900	$t\text{-ZrO}_2$, сліди $m\text{-ZrO}_2$	37	$t\text{-ZrO}_2$, сліди $m\text{-ZrO}_2$	32
1 000	$t\text{-ZrO}_2$, сліди $m\text{-ZrO}_2$	49	$t\text{-ZrO}_2$, сліди $m\text{-ZrO}_2$	41
1 100	$t\text{-ZrO}_2$	63	$t\text{-ZrO}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	50
1 200	$t\text{-ZrO}_2$	80	$t\text{-ZrO}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	60

Керамічні матеріали на основі оксиду цирконію застосовують для виготовлення насадок для безперервного розливання сталі, тиглів для плавки металів, вставок для екструдювання труб з хромонікелевих сталей і калібрування прецизійних деталей, матриць для волочіння, металорізальних інструментів,

вкладок прес-форм. Завдяки низькій теплопровідності оксид цирконію використовують для виготовлення деталей дизельних адіабатических двигунів (гільзи циліндрів, головки поршнів, клапани тощо).

Способи одержання та властивості наноструктурованого SiC

Одним з найбільш широко використовуваних безкисневих матеріалів є карбід кремнію. Кераміка на основі карбіду кремнію має значну механічну міцність при високих температурах і зносостійкість, характеризується низьким термічним коефіцієнтом лінійного розширення, опором окисненню при температурах до 1 500 °С, хімічної інертністю, біосумісністю, корозійною стійкістю, стійкістю до радіаційного впливу, високими показниками твердості і теплопровідністю.

Переважно ковалентний тип хімічного зв'язку в SiC не дозволяє отримувати з нього звичайним спіканням вироби високої щільності без введення добавок, що активують процес спікання. За відсутності активуючих добавок спікання порошків карбіду кремнію можна реалізувати при температурі вище 2100–2200 °С, що не дозволяє отримувати безпористі вироби як через низькі коефіцієнти дифузії, так і внаслідок високої летючості SiC при цих температурах. При цьому утворюється полікристалічний матеріал з високою пористістю 22–40 %, так званий рекристалізований карбід кремнію.

Параметри спікання і властивості спеченого SiC в значній мірі залежать від виду і кількості активують добавок, які можна розділити на кисень і безкисневі. До першої групи належать Al_2O_3 , Y_2O_3 , CaO , BeO , їх комбінації: $Al_2O_3-Y_2O_3$, Al_2O_3-MgO . До другої групи належать B , C , B_4C , BN , BP , AlN та ін. Використання оксидних активаторів дозволяє отримувати щільні матеріали з SiC при температурах до 2 000 °С, борвуглецевих – до 2 200 °С. Найкращим для спікання є середовище аргону. Введені добавки при спіканні ініціюють фазовий перехід $\beta-SiC \rightarrow \alpha-SiC$, що сприяє процесу спікання карбіду кремнію. Кераміку на основі карбіду кремнію в ЄС отримують методами *реакційного спікання (SiSiC)*, *рідиннофазного спікання (LPSSiC)*.

При *гарячому пресуванні* (ГП) порошоків карбиду кремнію без добавок отримують вироби з високою пористістю. Технологія ГП карбиду кремнію в порівнянні зі звичайним спіканням дозволяє знизити кількість добавок, зберегти вихідну дрібнодисперсну структуру, використовувати більш грубодисперсні порошки, досягти практично безпористого стану. Аналіз мікроструктури гарячепресованих SiC-матеріалу показав наявність областей, які витягнуті перпендикулярно напрямку пресування, що свідчить про *рідиннофазний механізм спікання* SiC в умовах ГП. Найбільше ущільнення при ГП (2 000 °С) порошоків SiC досягається з використанням добавок бору і вуглецю.

Для отримання виробів складної форми застосовують метод ізостатичного гарячого пресування (ГПП). При цьому можуть здійснюватися два варіанти застосування технології ГПП:

1) доущільнення без капсулювання попередньо спеченого напівфабрикату до відносної щільності 93–95 %;

2) обробка порошкоподібних напівфабрикатів, капсульованих в газонепроникну оболонку з молібдену, вольфраму або танталу. Температура процесу становить 1 950 °С при тиску 200 МПа, а витримка 2–3 години.

ГП SiC-матеріали мають більш високий рівень механічних властивостей при порівнянні з рекристалізованим карбідом кремнію. Однак реалізація методу ГП в промислових масштабах пов'язана з надзвичайно великими труднощами через низьку стійкість графіту, який використовується для прес-форм і здатний працювати при температурах вище 2 000 °С, а застосування методу ГПП пов'язано зі значними ускладненнями технології.

Наведених вище недоліків позбавлена технологія отримання полікристалічного SiC-матеріалу *методом реакційного спікання*, при якому заготовка, яка спресована з суміші порошоків первинного карбиду кремнію і вуглецевого матеріалу, просочується розплавом або парами кремнію. При використанні цього методу існує широкий вибір способів формування заготовок виробів (напівсухе, гідростатичне пресування, шлікерне лиття, екструзія, інжекція), а одержані при цьому після реакційного спікання матеріали мають

властивості, близькими до властивостей матеріалів, одержуваних гарячим пресуванням. Силіціюючий випал заготовок, які спресовані з порошків SiC і шихти складу SiC-C, супроводжується такими фізико-хімічними процесами:

1) безпосередньо хімічним взаємодією кремнію з вуглецем і утворенням карбїду кремнію ($\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$);

2) розчиненням вуглецю в розплаві кремнію і виділенням з нього SiC;

3) розчиненням карбїду кремнію в рідкому кремнії – перекристалізацією.

Всі ці процеси можуть протікати спільно, але інтенсивність їх протікання істотно залежить від температури. У результаті формується структура реакційно-спеченого SiC матеріалу, що представляє собою зерна карбїду кремнію, які поєдналися в єдиний карбїдний каркас, в якому дисперговані у вигляді полігональних ділянок включення незв'язаного кремнію. Структуру реакційно-спеченого SiC-матеріалу, який одержують при одному й тому ж самому режимі силіціювання, можна регулювати зміною змісту вуглецю в шихті, щільності пресованих заготовок, а також розміром часток складових шихти компонентів. Незважаючи на існування широкої гами керамічних матеріалів різного призначення, розроблених на основі карбїду кремнію, висока енерго- та ресурс еміність їх виготовлення, а також зростаючі вимоги науково-технічного прогресу змушують здійснювати пошук шляхів створення нових видів матеріалів, що характеризуються високим рівнем фізико-механічних характеристик, але більш низькою температурою спікання. Порівняльний аналіз властивостей різних видів карбїд кремнієвої кераміки наведений в таблиці 2.2.

Одним з основних шляхів вирішення поставлених завдань є використання в якості модифікаторів добавок евтектичних складів, що характеризуються температурою спікання на рівні 1 850–1 900 °С. Крім того, в евтектичних системах при отриманні кераміки формуються специфічні міжфазні кордони, які ефективно регулюють властивості кераміки.

Таблиця 2.2 – Порівняльний аналіз властивостей різних видів SiC

Властивості	Вид кераміки			
	SiSiC	Спечений	ГП	ГПП
Щільність, г / см ³	2,9–3,1	2,7–3,15	3,05–3,2	3,15–3,2
ТКЛР $\alpha \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹	4,3–4,5	4,4–4,8	3,9–5,4	4,0–5,2
Теплопровідність λ при 300 К, Вт / (м·К)	45–81	40–85	80–110	90–150
Модуль Юнга, ГПа	350–380	207–420	410–450	420–450
K _{1c} , МПа · м ^{1/2}	4,0	2,5–6,5	3–4	5,5–7,0
Міцність при вигині, МПа	175–500	340–580	550–800	600–800
Максимальна температура застосування, °С	1 200–1 400	1 500–1 600	1 400–1 600	1 600

Принциповою особливістю методу отримання таких керамічних матеріалів на основі SiC є використання нанопорошків оксидних евтектичних складів, підготовлених спеціальними хімічними методами (наприклад, хімічне осадження), які піддають тривалому змішанню і механоактивації спільно з безкисневими сполуками для отримання однорідної високоактивної до спікання суміші порошків. Спільне використання оксидних евтектичних добавок і нанодисперсного порошку карбїду дає можливість створити матеріали з поліпшеними фізико – технічними характеристиками в умовах інтенсивних зовнішніх впливів різної природи. Ультрадисперсні фази евтектики, що закристалізовувалися, забезпечують зниження температури спікання, тоді як нанодисперсний порошок карбїду кремнію дозволяє досягти максимально щільної упаковки частинок при формуванні зразків, що надає спеченому матеріалу найбільшу міцність, твердість і тріщиностійкість

В інституті Надтверхих матеріалів НАНу України розроблено альтернативний традиційним технологіям спосіб виготовлення керамічних пластин для ударотривких перешкод на основі реакційноспеченого карбїду кремнію, заготовки яких формують методом шлікерного лиття термопластичних мас під тиском. Встановлено, що щільність виробів з самозв'язаного карбїду кремнію може досягати величин 3,12–3,15 г / см³ при відмінності розмірів зерен фракцій порошків карбїду кремнію більш ніж в 20 разів і парціальних часток

крупно- і дрібнодисперсних фракцій при співвідношенні 5: 3. Оптимальний поліфракційний склад шихти і склади тимчасових в'язуючих на основі парафіну з високими реологічними властивостями дозволяють отримувати однорідні вироби з високою щільністю, модулем пружності від 400 до 418 ГПа і твердістю від 20 до 22 ГПа (SiC – 55–64 % з розміром зерен 50 мкм і 25–35 % – 3 мкм) і парафіну з коксом (10–11% мас. %; питома вага заготовки після коксування – 2,34–2,42 г/см³; щільність виробу після силіціювання – 3,12–3,15 г/см³).

Керамічні деталі з щільного SiC використовують для виготовлення роторів газових турбін, накладок на поршні, підшипників, фільтер, високотемпературних теплообмінників, форсунок, пальників і т.д. Керамічні прес-форми з SiC витримують до 500 тис. циклів. Широке застосування спечення кераміка з SiC знайшла у виробництві броні одягу та комбінованого захисту військової і банківської техніки.

Способи одержання та властивості нітриду кремнію

Керамічні матеріали на основі нітриду кремнію сьогодні розглядаються як лідери конструкційної кераміки. Вони характеризуються найбільш високими характеристиками міцності і в'язкості руйнування при різних температурах, а також характеризуються підвищеними термостійкістю, твердістю і опором зносу, стійкістю до окиснення і корозії. В даний час розрізняють кілька видів нітридкремнієвої кераміки, що відрізняються технологією:

- *реакційно-зв'язаний нітрид кремнію (РСНК)*, який одержують спіканням в середовищі азоту або аміаку порошкоподібних формовок з кремнію;
- *спечений нітрид кремнію*, що отримують спіканням в азотній атмосфері порошкоподібних заготовок з нітриду кремнію з добавками, які активують процес, без тиску (РНК) і під тиском газу (GPSN);
- *гарячепресований нітрид кремнію (ГПНК)*, який отримують гарячим пресуванням порошків нітриду кремнію з добавками, які активують процес ущільнення;

– нітрид кремнію, який утворюється в умовах гарячого ізостатичного пресування (СРСНК) з порошків Si_3N_4 з активуючими добавками.

Основні проблеми отримання щільного нітриду кремнію виникають в процесі спікання, яке ускладнене через сильні ковалентних зв'язки в кристалічній решітці та дисоціацією сполук при нагріванні до високих температур. Ущільнення нітриду кремнію може бути ефективним тільки при *рідиннофазному механізмі спікання*. Рідка фаза при нагріванні утворюється за рахунок взаємодії добавок, що вводяться з плівками кремнезему і оксинітриду, які розташовані на поверхні частинок Si_3N_4 . Механізм спікання складається з наступних процесів: ущільнення частинок за механізмом твердофазного спікання; утворення легкоплавких силікатів і стеклол; перерозподіл часток Si_3N_4 в присутності рідкої силікатної фази; розчинення α - і β - Si_3N_4 в силікатному розплаві на міжфазній межі і перекристалізація їх у вигляді β - Si_3N_4 (рис. 2.3).

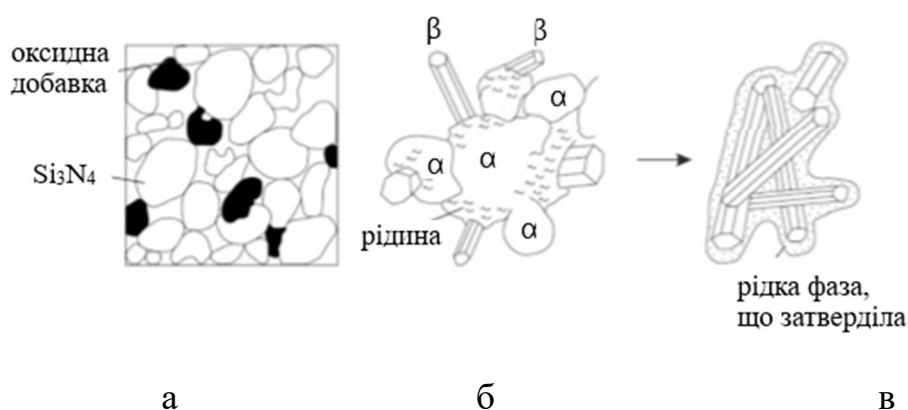


Рисунок 2.3 – Загальна схема формування мікроструктури при рідиннофазному спіканні нітридкремнієвих матеріалів:

а – вихідний порошок; б – перетворення $\alpha \rightarrow \beta$; в – мікроструктура щільної кераміки

Регулювання кількості рідкої фази і температури її утворення при спіканні нітриду кремнію досягається введенням спеціальних добавок, як правило оксидних, які беруть участь в фазоутворенні і формуванні мікроструктури нітридкремнієвої кераміки, що надає, таким чином, істотний вплив на експлуатаційні властивості спеченого матеріалу. До числа найбільш енергетично активних оксидів можна віднести Li_2O , BeO , MgO , Y_2O_3 , CaO , Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , а також подвійні оксидні суміші, що вводяться до складу як у вигляді

вихідних компонентів, так і у вигляді бінарних евтектичних сполук. Завдяки наявності на частинках Si_3N_4 поверхневої плівки SiO_2 рідиннофазне спікання нітридкремнієвої кераміки (РЧНК) можна здійснювати, з використанням нітридних добавок (AlN , BeSiN_4 , YN і ін.). Для збереження високої механічної міцності нітриду кремнію при високих температурах експлуатації необхідно мінімізувати кількість добавок, так як вони при спіканні утворюють міжкристалітну склофазу. Наявні у вихідному порошку Si_3N_4 інші домішки ускладнюють склад склофазу, знижують її температуру плавлення. Тому чим менше оксидів і відповідно склофазу в спеченій кераміці, тим більшою мірою її властивості (високотемпературна міцність, хімічна стійкість, стійкість до окислення при температурах вище 1200°C та ін.) наближаються до властивостей чистого Si_3N_4 . Однак при зменшенні вмісту оксидів в кераміці з Si_3N_4 виникають труднощі, які пов'язані з погіршенням її спікання (рис. 2.4).

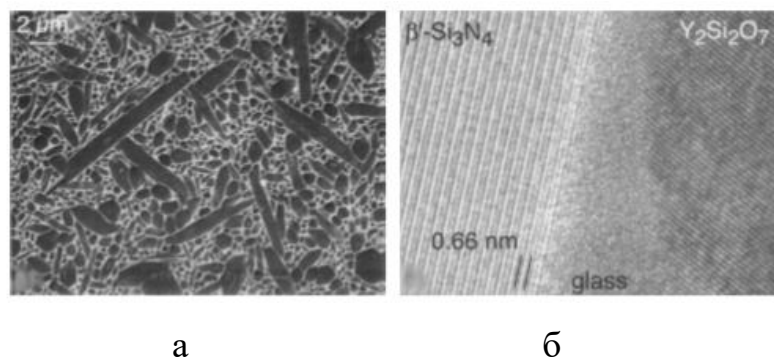


Рисунок 2.4 – Мікроструктура керамічного матеріалу на основі Si_3N_4 з додаванням Y_2O_3 і Al_2O_3 (а) і вторинна кристалічна фаза, яка відокремлена від зерна $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ з алишкової склофазу (б)

При реакційному спіканні Si_3N_4 після формування порошку Si його азотують в середовищі NH_3 або N_2 . Під впливом реакції $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$, відбувається зміцнення виробу, що формується. У результаті реакційного спікання матеріал Si_3N_4 утворюються з закритті порожнин, що залишаються від частинок Si , тому зміни розмірів до і після реакції вкрай незначні. Пористість спечених виробів

виходить не нижче 20 %. Цим обумовлена їх низька міцність ~ 250 МПа, але вона залишається такою ж і при температурі $\sim 1\,400$ °С.

Для повного переходу формовок з кремнію в нітридкремнієві необхідно використовувати дрібнодисперсні вихідні порошки, а для фільтрації в атмосфері азоту в об'єм заготовки – мати високу пористість напівфабрикатів (30–50 %). При отриманні РСНК особливо важливо враховувати екзотермічний ефект реакції взаємодії кремнію та азоту, який може призвести до розплавлення кремнію, для чого необхідно контролювати швидкість реакції, обмежуючи температуру початкового етапу до $1\,100$ – $1\,200$ °С. Істотний вплив на кінетику азотування кремнію надають або присутні в ньому домішки, або спеціально введені добавки, або склад атмосфери азоту. РСНК складається з кремнію, який не прореагував, і суміші α - і β - Si_3N_4 . При температурах реакційного спікання нижче температури плавлення кремнію співвідношення α/β фаз приблизно становить 3/1, а при високих температурах утворюється переважно β - Si_3N_4 . Порошок кремнію високої чистоти з мінімальним вмістом кисню обумовлює більшою мірою утворення α - Si_3N_4 . Вироби з РСНК не вдається отримати з пористістю менше 15 %, що значно знижує їх механічну міцність і експлуатаційні характеристики, зокрема жаростійкість. Підвищити щільність РСНК вдається його наступним спіканням в атмосфері азоту або гарячим пресуванням. Іншим прийомом зниження пористості РСНК (приблизно до 5 %) є просочення заготовок тетрахлоридом кремнію під тиском з наступним осадженням аміаком кремнію в пористій структурі диіміда. Останній в середовищі азоту при 1770 К перетворюється в Si_3N_4 . У середовищі азоту без надлишкового тиску (0,1 МПа) при $1\,700$ – $1\,800$ °С спікають матеріали на основі нітриду кремнію з використанням різних спікаючих добавок.

Необхідною вимогою при цьому є застосування активних високочистих вихідних порошків Si_3N_4 субмікронних розмірів. Найкращі результати отримані з використанням комплексної добавки Y_2O_3 – Al_2O_3 . Спечений нітрид кремнію складається переважно з β - Si_3N_4 (незалежно від того, чи застосовувався порошок з високим вмістом α - β - Si_3N_4). Ступінь ущільнення нітриду кремнію при спіканні зростає при збільшенні вмісту α -фази. Значний вплив на щільність спеченого

нітриду кремнію має тиск азоту. Використання підвищеного тиску азоту дозволяє проводити спікання нітриду кремнію при більш високих температурах без розкладання матеріалу і, отже, активізувати ущільнення. При цьому існують широкі можливості впливу на властивості матеріалу при зміні параметрів процесу.

Гарячим пресуванням були отримані перші матеріали на основі нітриду кремнію з високою міцністю. Відповідальні деталі простої геометрії отримують гарячим пресування при температурах 1 920–2 020 К в графітових прес-формах, робочі поверхні яких футерованих нітридом бору. Характерною особливістю для гарячепресованих матеріалів на основі Si_3N_4 є формування мікроструктури, яка складається із зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ подовженої форми, які формуються з рівновісних зерен $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в процесі $\alpha\text{-}\beta$ -фазового переходу – ефект самоармування, що призводить до значного росту критичного коефіцієнта інтенсивності руйнування кераміки. Однак застосування гарячого пресування обмежується серйозними недоліками, найбільш істотними з яких є можливість отримання тільки простих форм, необхідність вартісної кінцевої обробки, низька продуктивність. Використання *гарячого ізостатичного пресування* (ГП) на відміну від спікання і гарячого пресування дозволяє отримувати високощільну нітридкремнієву кераміку з мінімальною кількістю активують добавок (приблизно до 3 %), що істотно підвищує жароміцність нітридкремнієвої кераміки. Можна виділити три варіанти ущільнення нітриду кремнію методом ГП: ГП сформованих заготовок; ГП реакційно-зв'язаного нітриду кремнію (з використанням добавок); ГП виробів зі спеченого нітриду кремнію. Всі ці методи дозволяють отримувати матеріали, які поєднують відмінні механічні та термомеханічні властивості. Основним недоліком цього методу є його висока вартість.

В останнє десятиріччя в багатьох країнах почали проводитися дослідження з спікання конструкційних керамічних матеріалів і виробів з використанням *мікрохвильового електромагнітного випромінювання*. Для отримання кераміки з щільністю, близькою до теоретичної (до 97 %), досить температури 1 560–1 610 °С і витримки 1–20 хв. Такі режими спікання в 7–9 разів коротше і на 100–150 °С нижче за температуру спікання звичайних. При НВЧ-спіканні в кераміці

формується більш висококристалічна структура, ніж у матеріалів, які одержують звичайним спіканням. Короткочасне спікання при низьких температурах дозволяє зберегти в матеріалі значну кількість α - Si_3N_4 . Таким чином, при короткочасних режимах НВЧ-спікання процеси кристалізації, що починаються вже при підйомі температури, визначають фазовий склад спеченої кераміки. В табл. 2.3 представлені властивості кераміки на основі нітриду кремнію, яка отримана різними методами. Міцність промислових зразків Si_3N_4 кераміки знаходиться в діапазоні від 800 до 1 400 МПа, в залежності від таких дефектів, як пори, тріщини, включень, таких як силіцид заліза або агломерати добавок спікання. Найвище значення міцності при триточкову вигині для ізотропного $\text{Si}_3\text{N}_4 = 2\,000$ МПа.

Для запобігання зниженню міцності при високій температурі необхідно поліпшити властивості меж зерен. При добавках MgO на кордонах зерен утворюється склоподібна фаза з силікатів магнію і при температурі більше $800\text{ }^\circ\text{C}$ починається зниження міцності, а при добавках Y_2O_3 або сполук системи $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ на кордонах зерен утворюються сполуки типу $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ і високотемпературні характеристики матеріалу поліпшуються. При термообробці фаза на кордоні зерен, повністю кристалізується, і таким чином, отримують спечені вироби з величиною межі міцності при вигині $> 1\,000$ МПа при $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблиця 2.3 – Фізико-механічні властивості кераміки на основі Si_3N_4

Характеристика	Метод виготовлення			
	РСНК	ГПНК	СРСНК	СНК
Щільність, г/см ²	2,3	3,2	3,1	3,24
Межа міцності при вигині, МПа	200	700	700	850
Модуль Юнга, ГПа	175	300	300	300
Твердість по Віккерсу, ГПа	800	1 650	1 450	1 450
Тріщиностійкість, МПа м ^{1/2}	2,5	4,5	6,0	7,5
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м ¹ ·К ⁻¹	10	26	25	22
Термічний коефіцієнт лінійного розширення 10^{-6} , К ⁻¹	3, 2	3,2	3,1	3,24

На тріщиностійкість мають значний вплив форма зерна, розмір фази і фазовий склад кордонів зерен. Особливості мікроструктури, яка реалізована в нітридкремнієвій кераміці, визначають її здатність чинити опір поширенню тріщин. У результаті фазового переходу $\alpha \rightarrow \beta$ реалізується ефект самоармування завдяки формуванню зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ подовженої форми в матриці з рівновісних зерен $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, що призводить до значного росту критичного коефіцієнта інтенсивності руйнування кераміки. Найбільш ефективні для підвищення тріщиностійкості спеченої кераміки з $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ зерна розміром більше 1 мкм. Високу в'язкість руйнування кераміки на основі Si_3N_4 можна пояснити на основі аналогічних механізмів зміцнення, як і в композитних матеріалах з ниткоподібними кристалами. Для підвищення тріщиностійкості Si_3N_4 можуть бути використані різні добавки. Наприклад, введення в кераміку на основі Si_3N_4 деяких металоподібних тугоплавких сполук, що мають більш високий, ніж основна фаза, ТКЛР, який створює в матеріалі поле структурних напруг та призводять до утворення системи мікротріщин, що перешкоджають розвитку магістральної тріщини. Висока тріщиностійкість забезпечується введенням в Si_3N_4 частково стабілізованого діоксиду цирконію, оптимальний вміст якого в кераміці для отримання найбільшого ефекту становить 20 об. %. Міцність такого матеріалу сягає 800–1250 МПа, а тріщиностійкість більше $7,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Тріщиностійкість Si_3N_4 при високих температурах, так само як і міцність, залежить від складу і структури зернограничних фаз.

Нітрид кремнію широко застосовується в промисловості завдяки унікальному поєднанню фізико-механічних властивостей, таких як високі твердість і механічна міцність, низька теплопровідність і високі ерозійні властивості, що дозволяє застосовувати вироби з нітриду кремнію в якості зносостійких, термостійких і кислотостійких матеріалів, які працюють в екстремальних умовах високих температур і агресивних середовищ. Найбільш широке застосування з нітриду кремнію мають ротори турбонаддуву вихлопних газів, штовхачі і клапани, які регулюють подачу палива і повітря в камеру згоряння. Ефективність застосування обумовлена в основному меншою вагою,

більшою зносостійкістю і меншою теплопровідністю керамічних деталей в порівнянні з металевими. Нітрид кремнію має стійкість до кислот, парів води, багатьох розплавлених металів, досить стійкий до окислення при помірних температурах. Це дозволяє застосовувати його в якості основної фази при виготовленні різців для обробки нержавіючих сталей, кольорових металів та їх сплавів. Кулькові підшипники з нітриду кремнію успішно використовують при температурі до 800 °С, в той час як металеві – не вище 120 °С. Високі електроізолюючі властивості дозволяють використовувати нітрид кремнію для виготовлення свічок запалювання. Низька щільність Si_3N_4 є додатковою перевагою при використанні кераміки в двигунах і, особливо, в авіаційній і ракетно-комічної техніці. Також кераміка з нітриду кремнію застосовується в атомній, хімічній промисловості та металургії.

3 ОПТИЧНО ПРОЗОРИ КЕРАМІКИ

Питання:

- 3.1 Основні види оптично прозорих керамічних матеріалів. Особливості їх структури та області застосування.
- 3.2 Технологія одержання прозорих керамічних матеріалів.
- 3.3 Прозора кераміка на основі оксидів алюмінію та магнію.
- 3.4 Прозора кераміка на основі шпінелі та оксинітриду алюмінію.
- 3.5 Прозора кераміка на основі ітрій-алюмінієвого гранату.

3.1 Основні види оптично прозорих керамічних матеріалів.

Особливості їх структури та області застосування

Оптично прозора кераміка відноситься до класу функціональної кераміки. Прозорі керамічні матеріали мають практично безпористу структуру. Завдяки цьому матеріали виявилися здатними пропускати світло, зберігаючи при цьому інші властивості, характерні для керамічних матеріалів аналогічного типу, а в ряді випадків і перевершуючи їх. Так, в результаті високої щільності і відсутності

в більшості прозорих керамічних матеріалів склоподібної фази ці матеріали не тільки більш стійкі при порівнянні зі звичайними керамічними матеріалами до дії агресивних середовищ, а й мають вищий клас чистоти поверхні при їх механічній обробці.

Поєднання світлопрозорості, високої щільності та можливості отримання виробів з високим класом чистоти поверхні сприяло тому, що області застосування прозорих керамічних матеріалів значно розширилися при порівнянні з використанням традиційних матеріалів аналогічного складу. Поява прозорих керамічних матеріалів обумовлена потребами нових областей техніки, а також пов'язана зі створенням спеціальних приладів, які працюють в умовах нічного бачення, агресивних середовищ, високих температур тощо.

При цьому під терміном «прозора кераміка» мається на увазі здатність матеріалів пропускати електромагнітне випромінювання. Але оскільки здатність до пропускання хвиль різної довжини може бути різною, цей термін досить умовний. Кераміка стає прозорою, якщо вона не має поглинаючих і розсіюючих центрів, до яких в першу чергу можна віднести пористість і кордони кристалів. Одночасно прозора кераміка повинна бути однофазною, складатися з ізотропних кристалів і мати високу чистоту обробки поверхні. При виконанні цих умов кераміка буде мати високі оптичні властивості. Зазвичай оксидні керамічні матеріали навіть з високою щільністю, отримані твердофазним спіканням, найчастіше є непрозорими, що обумовлено присутністю в них закритої пористості, яка утворюється на кінцевій стадії спікання через інтенсивний ріст кристалів. Як правило, пори розташовані в основному усередині кристалів; їх поверхня є кордоном розділу твердої і газової фаз, що призводить до поглинання і розсіювання світла при переході від твердої фази до газової. Оксидна кераміка із загальною пористістю більше 1 % стає практично непрозорою.

Отже, основними факторами, що суттєво впливають на прозорість кераміки, є кристалічність (гетерогенність), характер структури, взаємне розташування кристалів, їх розмір, наявність склоподібної і газової фаз. Найбільш сприятливою кристалічною структурою є та, у якій відмінність

коефіцієнтів заломлення за оптичними осями дорівнює нулю, тобто відсутня анізотропія. Ця кристалічна структура – кубічна сингонія, в якій коефіцієнти заломлення кристалів за осями рівні між собою. Орієнтація кристалів (у разі некубічної сингонії) підвищує світлопропускання кераміки, безладне, хаотичне розташування їх призводить до зниження прозорості, оскільки відбувається розсіювання світла, а не спрямоване його проходження. Істотний вплив на розсіювання світла має розмір кристалів. Максимальне розсіювання має місце у разі, коли довжина хвилі падаючого світла відповідає розміру кристала.

Присутність склоподібної фази в керамічному матеріалі з коефіцієнтом заломлення, як правило, таким, що відрізняється від коефіцієнта заломлення кристалічної фази, знижує прозорість. Особливо негативний вплив на світлопропускання надає газова фаза (пори). Обумовлено це тим, що показник заломлення газової фази різко відрізняється від показника заломлення кристалічних фаз.

На прозорість кераміки суттєво впливає будова кордонів кристалів, які є джерелом поглинання світла. Будова кордонів кристалів у прозорих і непрозорих матеріалів неоднаково, що обумовлено різним ступенем дефектності кордонів кристалів, який залежить від умов формування мікроструктури і росту кристалів. Керамічні матеріали з оптично ізотропними кристалами можуть досягати високого прямого світлопропускання, близького до пропускання скла. Однак максимальне світлопропускання залежить від величини показника заломлення, так як останній істотно впливає на відображення світла від абсолютно гладкої поверхні прозорого матеріалу. Найбільш сприятливою кристалічною структурою є та, у якій відмінність коефіцієнтів заломлення за оптичними осями дорівнює нулю, тобто відсутня анізотропія. Використання матеріалів кубічної сингонії визначається тим, що в кубічних кристалах переважає механізм однорідного розширення енергетичних ліній. Виконання двох інших вимог необхідно для забезпечення прозорості кераміки. Раніше було вказано про значну роль міжкристалічних кордонів в забезпеченні процесів енергетичного розсіювання і дифузії. Подальше підвищення оптичних і лазерних характеристик

нанокристалічних керамік будуть утруднені без фундаментальних знань про властивості та структуру кордонів між зернами, товщині, склад цих кордонів, оскільки міжзеренний кордон і пори матеріалу кераміки визначають втрати лазерного випромінювання в матеріалі кераміки.

Висунуто припущення про механізм утворення високопрозорих керамік на підставі аналізу тонкої морфології зерен і кристалографічних особливостей міжзеренних кордонів і їх потрійних стиків: в основі механізму утворення високопрозорих керамік лежать процеси двійникування, і унікальні властивості прозорих нанокристалічних керамік, що пояснюється особливим станом кордонів розділу, (прозорість межзеренних кордонів пов'язується з утворенням двійникових швів в міжзеренних межах). А саме – якщо межа являє собою площину двійникування, то до дзеркальної площини симетрії з сусідніх зерен притягуються дефекти протилежного знаку, які можуть аннігілювати на кордоні, це дозволяє двійникові кордонів більш ефективно, ніж дислокаціям «замітати» дефекти кристалічної структури при своєму русі. Тому структура окремих зерен і кордонів у таких нанокристалічних матеріалах досконаліша. Кордон є в даному випадку дзеркальною площиною симетрії, яка об'єднує атоми в сусідніх зернах, тобто є природним кристалографічним кордоном.

З цих позицій добре пояснюється висока прозорість керамік кубічних оксидів Y_2O_3 і $Y_3Al_5O_{12}$. Справа в тому, що порушення кристалічної структури поблизу площини двійникування зазвичай не перевищує половини параметра решітки і не може заважати проходженню світла.

У кераміці, що має багатофазну будову, розсіювання світла відбувається на кордонах розділу фаз, так як проходить світло через хаотичне розташування кристалів падає не перпендикулярно до поверхні розділу фаз, а під довільним кутом. Чим більше неоднорідний матеріал за фазовим складом, тим менше ймовірність його отримання в прозорому вигляді. Прозорі керамічні матеріали при утворенні в них іншої твердої фази, навіть в невеликих кількостях, стають непрозорими. Так, поява в кераміці з Al_2O_3 , що містить більше 0,5 % MgO , другої

фази – шпінелі $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ призводить до різкого зниження прямого світлопропускання.

До прозорих керамічних матеріалів, які знайшли досить широке застосування, слід віднести кераміку на основі *оксиду алюмінію*. Менш широке застосування, обумовлене високою вартістю вихідної сировини, складністю технологічного процесу, що вимагає спеціального устаткування, знаходять матеріали на основі MgO , Y_2O_3 , BeO , Sc_2O_3 , Cd_2O_3 , CaO , ThO_2 , і ін, а також сполук оксидів: алюмомагнезійальної шпінелі $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ та іттрійалюмінієвого гранату $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Області застосування прозорих керамічних матеріалів визначаються не тільки здатністю їх пропускати світло, але і всім комплексом інших робочих властивостей, властивих цим матеріалами: вогнетривкістю, стійкістю до дії агресивних середовищ, термомеханічними і електричними властивостями, наявністю або відсутністю пористості тощо. Однак в більшості своїй визначальною властивістю застосування кераміки є її прозорість з урахуванням найважливіших для кожного конкретного випадку інших зазначених властивостей.

Поєднання механічних властивостей з оптичними робить керамічні матеріали унікально придатними для цілого ряду застосувань в оборонних та аерокосмічних системах. У багатьох захисних і космічних програмах потрібні матеріали, прозорі в ультрафіолетовому, видимому та середньому діапазоні інфрачервоних діапазонів довжин хвиль. Висока прозорість означає низькі втрати при розсіювання, низький коефіцієнт відбиття та низьке поглинання. Прозора кераміка використовується в світлотехніці (виготовлення натрієвих ламп), в інструментальній оптиці (лінзи, детектори, фільтри, лазерах). Для цих цілей використовується кераміка «Лукалокс», берилієва кераміка, «Іттралокс».

3.2 Технологія одержання прозорих керамічних матеріалів

Основними вимогами для синтезу оптичних керамік високої якості:

- використання матеріалів кубічної сингонії;
- забезпечення міжкристалічних кордонів на рівні приблизно 1 нм,
- вміст пор і включень в кераміці повинно бути $< 1-10 \text{ ppm}^{-1}$.

Основою для створення високопрозрачної кераміки є нанопорошки, які одержують різними методами. Ці нанопорошки повинні бути слабо агломеровані. Іншою важливою умовою для отримання прозорої кераміки є необхідність повного видалення пор в процесі спікання порошкової заготовки.

Вихідні матеріали повинні мати високу чистоту, тобто не містити домішок, які при випалі можуть утворювати фази, що не розчиняються в основній фазі. Введені добавки, які застосовуються при отриманні прозорих матеріалів, повинні повністю розчинятися в основній фазі і не порушувати монофазної системи. Найбільш розповсюдженими при виготовленні прозорих керамік є відносно низькотемпературні способи підготовки вихідних компонентів.

Кріохімічний метод. В основі цього методу чорити операції: приготування розчину солей, заморожування, сублімація, сушка і термічна обробка порошкоподібних продуктів. До основних недоліків методу слід віднести необхідність спеціального оладнання та трудоемкість процесу.

Геторофазний метод. Метод полягає в отриманні малогідратованої малорозчинної сполуки шляхом взаємодії твердої розчинної солі основного компоненту з розчином лугу або кислоти. Аморфні гідроксиди або оксолати, які отримують у результаті цієї реакції, характеризуються високою здатністю до поглинання іонів із розчину в системі «тверда фаза – розчин».

Золь-гель процес. Принцип золь-гель процесу полягає в переході рідких розчинів алкоксидів ефірів або галогенів в гель при гідролізі а поліконденсації, який потім в процесі нагрівання перетворюється в порошок. Основною проблемою даної технології є схильність часток до агломерації. З таких часток складно отримати безпористий компакт.

Методи хімічного співосадження базуються на спільному осажденні синтезованого речовини з розчинів у вигляді нерозчинних опадів (солей або гідроксидів). Метод хімічного осадження це один з поширених методів отримання прекурсорів для керамічних матеріалів. Співосадження елементів, що входять до складу кераміки, досягається у вигляді малорозчинних гідроксидів, карбонатів або оксалатів. Вихідні реагенти і розчинник обирають такі, щоб можна було легко і повністю виключити сторонні речовини із основного продукту в результаті промивки та наступної термообробки без забруднення.

Одним із шляхів видалення пор є застосування методів пресування порошків – це метод гарячого пресування і сухе пресування з накладенням ультразвукового впливу. Застосування ультразвуку при ущільненні нанопорошків дозволило підвищити прозорість кераміки і знизити коефіцієнт ослаблення випромінювання в ній на певній довжині хвилі.

Технологія виготовлення оптичних керамік включає наступні основні етапи: синтез нанопорошків, їх компактування і спікання компактів. В дослідженнях, спрямованих на синтез оптичних керамік, основна увага приділяється отриманню нанопорошків, їх складу, форми і розміру частинок. В той же час компактування нанопорошків в значній мірі визначає пористість, механічні властивості.

В даний час при виготовленні оптичних керамік, як вже згадувалося раніше, використовується метод гарячого пресування і методи шлікерного лиття, ізостатичного, магніто-імпульсного пресування. Знайшов широке застосування метод шлікерного лиття, який дозволяє з великою продуктивністю виготовляти зразки великого розміру при менших залишкових напругах. Однак, даний метод має недоліки, що пов'язано з присутністю в шлікері дефлокулянтів, які не завжди і не в повній мірі видаляються з компактів при їх відпалі і в якості включень погіршують якість кераміки.

У зв'язку з цим, перспективним представляється компактування порошків методом статичного пресування з ультразвуковим впливом на нанопорошок. Вплив ультразвуку в процесі компактування привів до більш рівномірного

розподілу в зразку порошків, та, як наслідок, до підвищення прозорості кераміки. Однак, ці значення прозорості ще не досягають значень, близьких до теоретичних (більше 81 % на довжині хвилі 1,06 мкм). Коефіцієнт ослаблення на довжині хвилі складає 1,06 мкм, $\alpha = 2,53 \text{ см}^{-1}$. Рівень технологічних досягнень в отриманні лазерної кераміки задають роботи японської фірми *Konoshima Chemical Co. Ltd.* Величина світлопропускання прозорої кераміки залежить від чистоти обробки поверхні. Необроблена поверхня кераміки після випалу має значну шорсткість. Світлові промені, які падають на таку поверхню, розсіюються, і відображення стає дифузним. Лише після шліфування та полірування поверхні кераміки до 11–13-го класу чистоти вдається підвищити прозорість до максимально можливої.

3.3 Прозора кераміка на основі оксиду алюмінію та оксиду магнію

Полікристалічний оксид алюмінію

Першим матеріалом, з якого була отримана прозора полікристалічна кераміка, є оксид алюмінію Al_2O_3 . Саме в 1959 р американська фірма *General Electric* вперше розробила прозору кераміку на основі оксиду алюмінію. Ця кераміка отримала практичне застосування під фірмовою назвою *Lucalox*. Кераміка *Lucalox* характеризується високою міцністю, безпористою структурою (відносна щільність 0,945–0,998) і має майже таку саму здатність пропускати світло, як скло. Світлопропускання пластини з *Lucalox* товщиною 0,75 мм в області видимого спектру досягає 90 %; матеріал зберігає міцність до 1980 °С. Основною сировиною для отримання такої кераміки є високодисперсний Al_2O_3 високої чистоти. Вироби виготовляють методом пресування і випалюють при температурах вищих, ніж звичайну кераміку. Дану кераміку застосовують в якості матеріалу для виготовлення випромінювальних трубок-оболонок натрієвих ламп високого тиску. Останні характеризуються підвищеною світловою віддачею при порівнянні з галогенними, ртутними лампами і лампами розжарювання і тому більш економічні.

Прозорий матеріал на основі Al_2O_3 вдалося отримати завдяки введенню до складу кераміки невеликих кількостей 0,1–0,2 % MgO і випалу матеріалу в середовищі водню або в вакуумі при 1 700–1 950 °С. При цьому пори повністю видаляються, змінюється характер кристалізації: форма кристалів стає близькою до ізометричної, при цьому лінійне світлопропускання в ІЧ-області спектра досягає 78–80 %. Рядом фірм США і Японії запатентовані прозорі матеріали на основі Al_2O_3 , в який вводять, окрім MgO , інші добавки, що дозволяють регулювати мікроструктуру матеріалу, його прозорість і міцність. Для створення прозорих матеріалів з Al_2O_3 з орієнтованою структурою використовують метод ГП. Кераміка характеризується підвищеною прозорістю у видимому та ІЧ-областях спектра. В інтервалі довжин хвиль λ від 0,4 до 0,68 мкм пластинка товщиною 0,5 мм прозора на 75 %, а при товщині 3,8 мм світлопропускання становить 50 %. В РФ розроблена прозора кераміка на основі Al_2O_3 , яка названа Полікор (ВК 100-1) і Кадор. Для виготовлення цих матеріалів застосовують Al_2O_3 , що містить не менше 99,5 % Al_2O_3 (для Кадора – чистіші види глинозему) з добавкою 0,1–0,2 % MgO . Для повного видалення пор випал кераміки проводять у вакуумі при температурі 1900 °С протягом 10÷20 год при невисокій швидкості нагрівання, що виключає захоплення пор всередині кристалів. Світлопропускання такої кераміки в тонкій пластинці ($\approx 1,0$ мм) досягає 85–90 % у видимій частині спектра. Величина світлопропускання пластини Полікор не змінюється при нагріванні зразків у вакуумі при температурах до 1 700 °С, межа міцності при вигині не нижче 280 МПа.

Світлопроникний оксид алюмінію має високе світлопропускання як видимого, так і інфрачервоного світла, має велику жаростійкість і корозійну стійкість. Світлопропускання для кераміки з полікристалічної оксиду алюмінію залежить від пористості, товщини зразку, виду і кількості добавок і домішок в кераміці, діаметру кристалів, довжини хвилі падаючого світла. Крім зазначеного, одним з важливих факторів, що впливає на прозорість монофазної кераміки, є її показник заломлення. Чим вище показник заломлення керамічного матеріалу, тим більшою мірою при зменшенні довжини хвилі падаючого світла

відбувається його відображення від абсолютно гладкої поверхні прозорого матеріалу. Це дає можливість розраховувати на його застосування в натрієвих лампах світіння, для вікон пристроїв інфрачервоного контролю або ж для підкладок інтегральних схем, трубок активної зони реактора і т.п.

Монокристалічний оксид алюмінію – лейкосапфір.

Лейкосапфір характеризується високим показником твердості за шкалою твердості мінералів Мооса (9); оптично прозорий; має високу температуру плавлення (203 градуси Цельсія); стійкий к фізично пошкодженням; характеризується високим питомим опором; має високу теплопровідність. Ефективність застосування керамічних матеріалів для одержання прозорої броні для вікон бронетехніки та бойових гвинтокрилів, а також для виготовлення інших видів портативного захисного спорядження, підтверджена балістичними випробуваннями. На даний час існують три основні кандидати для виготовлення високоефективної прозорої броні: монокристалічний оксид алюмінію Al_2O_3 (сапфір), полікристалічний оксинітрид алюмінію $Al_23O_{27}N_5$ (ALON), магнійалюмінієва шпінель $MgAl_2O_4$, які у порівнянні з кремнеземвмісними матеріалами (табл. 3.1), неорганічними стеклами та полімерами, мають вищі фізико-хімічні властивості

Одним з перспективних прозорих матеріалів для броні є штучний монокристалічний сапфір. Нижче наведена прозора броня компанії *Saint-Gobain* на основі монокристалічного сапфіру, який вирощено за технологією EFG™ (*Edgedefined Film-fed Growth*) (рис. 3.1, а). Керамічне рішення відомі під брендом *SAFirE*, які забезпечують зниження поверхневої щільності на 65 % при порівнянні зі стандартним склом при зменшенні товщини більше ніж на 30 %

Німецька компанія *CeramTec-ETEC* є основним постачальником для більшості німецьких і європейських виробників, які розробляють прозорий керамічний матеріал *Perlucor*, в якому поєднуються властивості сапфіра – цілісного кристалу, який має чітко орієнтовану багат шарову структуру зі значними атомними і іонними зв'язками, – з якостями скла, яке відрізняється

невпорядкованою структурою і слабшими енергетичними зв'язками між елементами (рис. 3.1, б).



а



б

Рисунок 3.1 – Прозора бронекераміка на основі сапфіра

а – прозора кераміка *SAFirE* французької компанії *Saint-Gobain*;

б – керамічний матеріал *Perlucor* німецької компанії *CeramTec-ETEC*

Perlucor зберігає хімічні зв'язки сапфіра, але оптично і механічно ізотропний, як і скло. Остання характеристика спрощує процес виробництва і дозволяє знизити вартість у порівнянні з сапфіром; за даними *CeramTec-ETEC*, зниження собівартості становить понад 60 %.

Новим етапом розвитку біоінертних алюмооксидних імплантатів для кісткового ендопротезування є створення монокристалу оксиду алюмінію – сапфіру. Унікальна інертність, у тому числі електролітична пасивність, біосумісність, корозійна стійкість і твердість сапфіру визначили основні сфери його застосування в медицині. Імплантати з сапфіру не вступають в реакцію з органічними кислотами і тканинами і за інертністю перевершують усі відомі конструкційні матеріали. Кристали корунду є діелектриками, тому у вологому середовищі організму між ними не виникає електрохімічного потенціалу, вони не утворюють з іншими матеріалами гальванічні пари. Стійкість сапфіру до будь-яких кислот і лугів порівняно вища, ніж у металів і навіть ніж у полікристалічного оксиду алюмінію. На відміну від металів електрично

нейтральний сапфір не переноситься внаслідок електрохімічних реакцій у лімфатичні вузли та інші ділянки тіла.

Таблиця 3.1 – Основні властивості прозорих неорганічних матеріалів для броньового захисту

Властивість	Плавлений кварц	Сапфір	ALON	Шпінель	Полікристалічний Al_2O_3 *
Щільність, $кг/м^3$	2 210	3 970	3 690	3 590	3 986
Поверхнева щільність, $кг/м^2$	55,85	100,97	93,89	90,86	101,24
Модуль пружності, ГПа	70	344–386	315–334	260–277	390
Усереднене значення міцності при вигині, МПа	48	350–42	228÷380	184-241	600
Коефіцієнт інтенсивності напруг, $МПа \cdot м^{1/2}$	0,78	3-3,5	2,4	1,7	3,5
Твердість за Кнупом, ГПа	4,5	16–19	14–18	12–15	20–23
Показник заломлення	1,458 5	1,768 1	1,798 3	1,716 2	1,768 2
Коефіцієнт пропускання УФ-випромінювання, %	1–90	1–75	1–82	50–87	60–85
Коефіцієнт пропускання видимого світла, %	80÷90	75÷82	82÷85	76÷82	40÷70
Коефіцієнт пропускання ближнього ІЧ-спектру, %	40÷90	82÷85	85÷87	84	–
Температура плавлення, °С	1 710	2 040	2 150	2 135	2 072

* субмікронного розміру

Медико-біологічні дослідження показали, що сапфір не токсичний для організму, не викликає трансформаційні зміни функцій центральної нервової системи, печінки, нирок, білкового та жирового обміну, загальної реактивності, не характеризується канцерогенним, мутагенним, ембріотропним ефектами, що не призводить до демінералізації прилеглої кісткової тканини. Колагеноволокниста капсула, що наростає на імплантаті, переходить у кісткову і м'язову тканину, структура яких зберігає характерну для норми будову. Гістологічні

дослідження, проведені після закінчення різних термінів адаптації сапфірового імплантату в організмі, дозволяють припустити, що тривалість служби правильно встановленого імплантату не обмежена.

Результати досліджень сапфірових монокристалів, які розроблено Інститутом монокристалів НТК «Інститут монокристалів» НАН України, дозволили розробити широку номенклатуру сапфірових медичних виробів і забезпечити нашій країні світовий пріоритет у цій галузі.

Особливий інтерес становить використання сапфіру у вузлах тертя (рис. 3.2). Коефіцієнт тертя, а отже, і термін служби шарнірного сполучення значно залежать від якості полірування сферичних поверхонь. Металеві та керамічні поверхні можна відполірувати до високого класу чистоти через наявність різноорієнтованих зерен і міжзеренних меж, що мають більш низьку твердість, ніж саме зерно. Різна швидкість зносу мікроділянок призводить до підвищення коефіцієнту тертя пари і підвищеного зносу відповідної деталі. Крім того, шорстка поверхня, необхідна для звичайних внутрішньокісткових імплантатів, не підходить для пар тертя, оскільки підвищується ймовірність прикріплення органічних молекул на таку поверхню, що погіршує роботу пари тертя.



Рисунок 3.2 – Головки протезу стегневого суглоба на основі сапфіру (а)
Пара тертя вкладка кульшової чаші із сапфіру, стегнова головка із ZrO_2 (б)

Сапфір, який не містить меж зерен, допускає полірування найвищих класів чистоти. Це один з найбільш зносостійких матеріалів, чим обумовлено його широке застосування у вузлах тертя приладів. Коефіцієнт тертя полірованих сапфірових

пар знижується при експлуатації, а індекс зносу наближається до відповідних значень натуральних суглобів. Знос поліетилену в парі з алюмооксидною керамікою навіть низької якості менший, ніж у парі з діоксидом цирконію, а у парі з сапфіром, природно, ще менше. Тому нерідко виправдане застосування повністю сапфірових ендопротезів суглобів, а також комбінованих метало-сапфірових конструкцій для стегновго суглоба. Для сапфіру твердість, зносостійкість і міцність вище, ніж у металів, а міцність на вигин нижче. Тому у ендопротезів суглобів з сапфіровими головками змінюються геометричні параметри сполучення головки з ніжкою. Низькі параметри тріщиностійкості сапфіру суттєво обмежують використання такої пари.

Прозора кераміка на основі MgO

Дану кераміку розглядають як перспективний матеріал завдяки забезпечення в його структурі високого прямого світлопропускання, незначної величини теоретичної щільності, підвищеної теплопровідності і високої хімічної стійкості до парів лужних металів. Одночасно у цього матеріалу є ряд недоліків, які в певній мірі знижують його переваги. Це здатність до гідратації, що призводить до помутніння полірованих поверхонь, порівняно невисока міцність, летючість при високих температурах. Прозору кераміку з MgO отримують в основному методом ГП; розроблена також технологія методом спікання. В якості вихідних матеріалів у виробництві прозорої кераміки з MgO застосовують високодисперсний MgO високої чистоти, який зазвичай одержуваний шляхом прожарювання солей магнію при температурах близьких до температур їх розкладання. Для зниження температури ГП і спікання вводять добавки, що містять фтор. Найкраща кераміка отримана з добавкою LiF, що вводиться в кількості 0,1–5,0 %. Така кераміка має теоретичну щільність 3,58 г/см³, розмір кристалів 10–20 мкм; пряме пропускання пластин товщиною 2 мм при $\lambda = 1\text{--}7$ мкм становило 70–80 %. Вироби з прозорого оксиду магнію використовуються в якості вікон електровакуумних приладів і оптичних елементів для роботи в інфрачервоній області спектру (детекторів, ілюмінаторів і фільтрів).

3.4 Прозора кераміка на основі шпінелі та оксинітриду алюмінію

Алюмомагнієва шпінель (АМШ) – це прозора кераміка з кубічною структурою кристала та високою оптичною передачею від 0,2 до 5,5 мкм у полікристалічній формі. АМШ, що характеризується унікальними властивостями, такими як відсутність фазового переходу до температури плавлення (2 105 °С), висока міцність при підвищеній температурі, висока твердість, модуль пружності, хімічна інертність щодо кислотних та основних шлаків, низький коефіцієнт теплового розширення та висока стійкість до теплового удару є перспективним матеріалом при розробці сучасної прозорої броні. Проте виготовлення щільно спеченої шпінелі із високою чистотою звичайним методом твердофазного синтезу є технологічно складним завданням. Зокрема, об'ємне збільшення розміру частинок, наприклад, при дозуванні Оствальда, дуже важко пригнічувати у процесі твердого синергетичного процесу. Спроби виготовлення високоякісної АМШ є недостатньо ефективними, оскільки динаміка ущільнення шпінелі на сьогодні не досліджена повною мірою. Як правило кераміку на основі АМШ отримують в три стадії: синтез порошку шпінелі, формування напівфабрикатів, спікання в середовищі водню або вакууму. На сьогодні широко використовуються метод ГП та ГПП, а також метод іскрового плазменного спікання. Синтез порошку є одним з ключових стадій технології виробництва прозорої кераміки. Для одержання високощільної кераміки необхідно використовувати нанорозмірні порошки, які складаються з слабких агломератів або окремих монодисперсних часток формою близькою до сферичної.

При синтезі АМШ найчастіше використовується метод співосадження. В якості вихідних речовин для синтезу АМШ використовуються різні солі алюмінію і магнію: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mg(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $Al(OH)_3$, $NH_4AlSO_4 \cdot 12H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Недоліком методу хімічного співосадження є значний розмір часток, який обумовлений їх агломерацією, на заключному етапі методу, а також тривалість реалізації методу.

При синтезі нанопорошків з використанням реагентів: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, як осаджувача – розчину аміаку, отримують аморфний порошок з розміром частинок 100–500 мкм. Отриманий порошок прокалюють в діапазоні температур від 800 до 1 300 °С.

АМШ є одним з кандидатів на роль міцного зовнішнього шару в прозорій броні. Шпінельна кераміка характеризується високою пропускнуою спроможністю, починаючи від ультрафіолетових променів (0,2 мкм) і закінчуючи середньої інфрачервоної областю спектра (5 мкм). Для оптронних щогл атомних підводних човнів американських ВМС класу *VIRGINIA* використовується одинарне скло з шпінелі, що підвищує живучість і значно знижує обсяг обслуговування і вартість життєвого циклу. Прозора шпінельна кераміка застосовується і в інших оборонних комплексах. Серед них лазери великої потужності, що розробляються для зброї спрямованої енергії. Шпінельної кераміка з високими оптичними властивостями також використовується для виготовлення міцних радіопрозорих обтічників для ракет, які пропускають інфрачервоний сигнал. Існуючі матеріали, наприклад, кристалічний кремній, мають низькі механічні властивості і не забезпечують пропускання видимого світла; сапфір – має обмежене пропускання при довжині хвилі 5 мкм. Доступність шпінельної кераміки з високими оптичними властивостями також дозволить виготовляти легкі противибухові екрани і стекла для індивідуального захисту, а також конформні вікна для систем спостереження. АМШ має перевагу перед АІОН в області спектра, що має особливе значення для пошукових систем і систем електрооптичної візуалізації. Технологія отримання шпінелі відрізняється більшою доступністю сировинних компонентів і меншими температурами гарячого пресування. Окрім того, процес створення оптично прозорою кераміки з АМШ можливий при використанні спікання в вакуумі без застосування гарячого пресування. Спікання АМШ до практично безпористого стану утруднено без використання спеціальних добавок. Численними дослідженнями було показано, що високодисперсні

порошки-прекурсори разом з добавками для спікання, такими як B_2O_3 , CaO і LiF , дуже ефективні при виробництві прозорої АМШ.

Вперше прозорий полікристалічний матеріал з *оксинітриду алюмінію* (AlON) був отриманий при спіканні двох зразків при температурі $1925\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 годин. Зразки були спресовані при тиску вище 100 МПа, один – з чистого AlON без застосування спікаючих агентів, а інший – з додаванням 5 мас.% оксиду ітрію Y_2O_3 . Прозорістю характеризувався зразок без додавання оксиду ітрію. Прозорий матеріал містив в собі 100 ppm бору і 600 ppm ітрію. Щільність отриманого зразку становила понад 99 % від теоретичної, світлопропускання зразка товщиною 1,78 мм складало 43 % при довжині хвилі 4 мкм. Збільшення кількості оксиду ітрію до 0,5 мас. % призводить до зниження світлопропускання зразка до 20 %.

Щільність кераміки з AlON може бути збільшена незначним (0,1 мас. %) додаванням MgO. Відносна щільність зразків складала більше 99 % теоретичної при комплексному введенні добавок 0,08 мас. % Y_2O_3 + 0,02 мас. % La_2O_3 + 0,2 мас. % MgO при спіканні при температурі $1900\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 годин. Введення Y^{3+} і Mg^{2+} уповільнює рухливість кордонів зерен, затримує ріст зерна і сприяє видаленню пор. Важливим є зниження часу видтримки при застосуванні гарячого ізостатичного пресування. Після 4 годин ГП при температурі $1825\text{ }^\circ\text{C}$ світлопропускання для зразку AlON товщиною 4 мм становить 80 % при довжині хвилі 1 мкм. Застосування методу плазмового іскрового спікання дозволяє отримати зразки з світлопропусканням до 77,3 % на довжині хвилі 3,9 мкм за 10 хв витримки при температурах $1350\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$. Для максимальної прозорості кераміки необхідно, щоб вихідні матеріали були оптично ізотропними (належали до кубічної сингонії). Завдяки використанню бімодальних порошоків збільшується щільність матеріалу при пресуванні. Отже, оптичні властивості кераміки з оксинітриду алюмінію залежать від ущільнення матеріалу і розчинності добавок. Теоретична щільність AlON може бути досягнута високими тисками при підвищених температурах протягом тривалого процесу спікання. Введення добавок також дозволяє контролювати еволюцію

мікроструктури. Плазмове іскрове спікання дозволяє знизити температури і час спікання при порівнянні з ГП і ГП. Також для отримання високопрозорої кераміки необхідна висока чистота порошків AlON і обгрунтований вибір спікаючих добавок.

Майже вся інформація про властивості оксинітриду алюмінію була отримана використовуючи ALON з розміром зерен порядку 150–200 мкм. Невідомо, як властивості будуть змінюватися зі зміною розмірів зерен, а особливо для нанорозмірних частинках (близько 500 нм). Критичним фактором для подальшого прискорення оптимізації AlON є розробка передбачуваних комп'ютерних моделей. Цей підхід заснований на визначенні та квантифікації різних деформаційних режимів, процесів зародження і акумуляції ушкоджень, і в кінцевому підсумку – руйнування при високих швидкостях під дуже великими навантаженнями. В корені цієї проблеми лежить ідентифікація фундаментальних макро-, мікро- і наномеханізмів деформації і руйнування. Саме тому, надзвичайно важливо визначити динамічні та механічні властивості цього матеріалу, включаючи високошвидкісні деформації і пошкодження механізмів, які призводять до руйнування, з урахуванням впливу дефектів на мікроструктуру.

Незважаючи на полікристалічність, γ -AlON є одним з найкращих в даний час матеріалів з точки зору оптичної якості, коефіцієнт пропускання γ -AlON наближається до своїх теоретичних значень у ближньому УФ, але починає падати приблизно на 4,5 мікрметра і відсікається на довжинах хвиль середнього ІЧ-діапазону близько 6 мікрметрів через внутрішнє (фононне) поглинання. Крім того, він знижується до нуля приблизно на 0,22 мкм в діапазоні коротких довжин хвиль. Для порівняння, АМШ передає довжину в середньому ІЧ-діапазоні – пропускання починає знижуватися приблизно на 5 мкм і зупиняється на довжині хвилі 6,5 мкм. Пропускання АШМ також падає до нуля приблизно на 0,2 мікрметра. Комерційні продукти γ -AlON мають виняткову оптичну чіткість (понад 98 %) та дуже низьку смугу (менше 2 %) у видимих довжинах хвиль. Висока чіткість і низька смуга вимагають майже при 100 % щільності і

відсутності вторинних фаз є дуже складним завданням з точки зору термічної обробки AlON. Крім того, домішки можуть надати відтінок кінцевому компоненту. Таким чином, виробництво високоякісної прозорої кераміки вимагає як ретельного синтезу порошку, так і ретельного контролю під час ущільнення. Ще однією важливою оптичною властивістю є показник заломлення для γ -AlON який коливається в межах від 1,81 до 1,67 при діапазоні довжини хвилі 0,4–5,0 мкм з нормальною дисперсією. Типове значення Abbe для γ -AlON та AMШ становить приблизно 60 та означає, що дисперсія набагато нижча, ніж у деяких стеклах із аналогічними показниками заломлення. Це визначає шпінелі як найкращі матеріали для лінз із низькою хроматичною аберацією.

Лінзи GRIN можуть значно зменшити розмір, вагу та гнучкість оптичного приводу для оборонних застосувань, таких як системи зображень для лазерних далекомірів, окулярів нічного бачення та безпілотних літальних апаратів. Технології нічного бачення покращують видимість (передачу) в умовах слабкої освітленості. Більшість приладів нічного бачення (NVD) призначені для військових застосувань. NVD вимагають передачі в діапазоні 0,4–0,92 мкм. У цьому діапазоні γ -AlON і AMШ передають краще, ніж скло. Броня на основі γ -AlON пропонує значно більше можливостей нічного бачення (на 40–50 % більше передачі) при порівнянні з скляними елементами в умовах слабкої освітленості. Більш висока передача означає більш високе співвідношення сигнал / шум і зображення з більшою роздільною здатністю, що покращує інформованість для військовослужбовців в умовах слабкої освітленості.

3.5 Прозора кераміка на основі оксиду ітрію

Одним з важливих напрямків створення високо прозорої кераміки є розробка ітрій-алюмінієвих гранатів (YAG), які активовані неодимом (Nd^{3+} : YAG) –активних середовищ твердотільних лазерів. Перевага лазерної кераміки перед монокристалом YAG – значні розміри, можливість створення багат шарових елементів з більшою концентрацією активних центрів і більш

низька варіативність. Основою для створення високопрозорої кераміки є слабо агломеровані порошки досить складного складу. Кращими тут є лазерно-синтезовані нанопорошки. Для синтезу YAG використовують розвинені технології лазерного синтезу нанопорошків, їх магнітного-імпульсного компактування, а також вакуумного спікання компактів.

Прозора кераміка на основі Y_2O_3 , яка отримала назву *Yttralox*, розроблена фірмою *General Electric*. Цей матеріал представляє собою твердий розчин 10 мол. % ThO_2 та 90 мол. % Y_2O_3 , за світлопропусканням наближається до скла, але має значно більш високу температуру експлуатації. *Yttralox* – це однорідна полікристалічна кераміка з розміром кристалів 10–50 мкм. Кубічна структура Y_2O_3 забезпечує незначне розсіювання світла на кордонах кристалів, а відсутність другої фази і мінімальний вміст домішок у вихідних матеріалах – високе світлопропускання матеріалу. Поглинання світла у видимій області спектра при товщині зразку 2 мм не перевищує 3 %. В якості вихідної сировини для отримання *Yttralox* використовують порошок Y_2O_3 з вмістом домішок не більше 0,01 % і сіль торію. Змішані вихідні компоненти прокалюють на повітрі при температурі 800 °С, потім піддають пресуванню при питомому тиску 70 МПа. Спікання проводять у відновлювальній атмосфері при температурах 2 000–2 200 °С. Фірмою *General Electric* запатентована прозора полікристалічна кераміка на основі Y_2O_3 з добавкою 2–15 мол.% ThO_2 , HfO_2 , ZrO_2 . З кераміки з добавкою 1 мол.% Nd_2O_3 виготовляють елементи лазерів. Вона досить прозора при довжині хвиль, що генеруються 1,074 мкм.

Відома прозора кераміка на основі Y_2O_3 з добавками 5÷10 мол.% HfO_2 і ZrO_2 під назвою Глубор. Технологія виготовлення полягає в тому, що вихідний порошок оксалату ітрію $Y_2(C_2O_4)_3$ і водний розчин азотнокислих солей гафнію і цирконію піддають мокрому помелу впродовж 50 год. Потім проводять прожарювання при 1 400–1 500 °С. На основі отриманої порошкової суміші пресують вироби при тиску 100 МПа зі зв'язкою 5 мас. % розчином ПВС, що вводиться в кількості 15–18 мас. %. Попередній випал здійснюють у середовищі повітря при 1400 °С з витримкою 5÷10 год, а остаточний – у вакуумі при

1 950–2 000 °C з витримкою 3 год. Після випалу кераміку необхідно прожарити у повітряному середовищі при 1400 °C, потім проводять «освітлення» в вакуумі при 1 700–1 850 °C протягом 1,0–1,5 год. Отримана кераміка характеризується максимальним світлопропусканням у видимій та ІЧ-областях спектра (при $\lambda = 0,7$ мкм світлопропускання 80 %, при $\lambda = 6$ мкм (товщина 1 мм – 90 %) і за своїми властивостями не поступається зарубіжній кераміці *Yttralox*. Застосовують прозору кераміку з оксиду ітрію в інфрачервоних пристроях, світловипромінювальних трубках електророзрядних ламп, в високотемпературних установках, в електронних деталях і компонентах.

Відомий спосіб отримання алюмоітрієвого гранату $Y_3Al_5O_{12}$, допованого неодимом методом хімічного осадження. Вихідні розчини нітрати ітрію, алюмінію, і неодиму змішували в молярному співвідношенні компонентів 2,94: 5: 0,06 і додавали 0,2 М розчин гідрокарбонату амонію до утворення осаду. Після витримки впродовж 48 год осад фільтрували і промивали дистильованою водою, після чого проводили його сушку в сушильній шафі при заданій температурі 100 °C впродовж 4 год. та проводили термічну обробку при температурах від 500 до 1 100 °C. Розмір отриманих порошків не перевищував 100 нм. До переваг цього методу варто віднести доступність простоту. Недоліками даного методу є тривалість процесу (кілька днів), а так само необхідність термічної обробки зразків, що збільшує ризик агломерації синтезованих частинок.

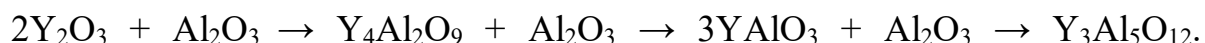
Вдосконалення процесів отримання YAG пов'язано з дослідженням фазової діаграми стану $Y_2O_3-Al_2O_3$, яка характеризується трьома хімічними сполуками $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_4Al_2O_9$ і $YAlO_3$.

Технологічно складно на стадії синтезу отримати однофазний YAG без супутніх анізотропних фаз $Y_4Al_2O_9$ і $YAlO_3$. Так як твердофазна реакція між оксидами носить гетерогенний характер і відбувається за рахунок односторонньої повільної дифузії Al_2O_3 в Y_2O_3 , спочатку утворюються сполуки, збагачені оксидом ітрію:

1 000 ° C

1 100 ° C

1 250–1 400 ° C



Необхідною умовою утворення структури YAG є забезпечення доступу Al_2O_3 до сполук, які містять Y_2O_3 . Для протікання реакції необхідна гомогенізація вихідних оксидів до молекулярного рівня. Отримання YAG, які характеризуються фазової чистотою, представляє складну задачу, яка полягає в підборі методів і параметрів синтезу.

Методи отримання YAG різноманітні: твердофазний синтез з вихідних оксидів, високотемпературний синтез (СВС), золь-гель методи, метод хімічного осадження, метод виморожування та ін. Аналіз показує, що ці методи в основному застосовні і освоєні тільки в лабораторних умовах, що пов'язано з достатньою тривалістю синтезу і забрудненням одержуваного продукту. Один із шляхів подолання труднощів синтезу YAG – застосування нетрадиційних високоенергетичних джерел, таких як лазер, низькотемпературна плазма, сонячний нагрів, які дозволяють за короткі проміжки часу досягати високих температур нагрівання матеріалу безконтактним методом.

Властивості деяких оптично прозорих керамічних матеріалів наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Властивості деяких оптично прозорих керамічних матеріалів

Властивості	Матеріали				
	Оксид магнія (MgO)	Оксид ітрія (Y_2O_3)	Сульфід цинка (ZnS)	Алюмоітрієвий гранат ($Y_3Al_5O_{12}$)	Фіаніт ($ZrO_2 + 15Y_2O_3$)
Щільність, кг/м ³	3,58	5,03	4,08	4,55	6,09
Модуль пружності, ГПа	245	179	74	28,45	215
Міцність при вигині, МПа	7	55	62	435	455
Твердість за Кнупом, ГПа	6,0	7,0	2,5	13,5	4,5

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Проаналізувати основні типи функціональних керамічних матеріалів, їх властивості та області застосування.
2. Навести властивості оксидної кераміки та оцінити пріоритетність їх використання в сучасних галузях науки і техніки.
3. Навести основні види тугоплавких безкисневих сполук.
4. Визначити взаємозв'язок структури та властивостей тугоплавких безкисневих сполук.
5. Визначити особливості процесу консолідації керамічних матеріалів.
6. Проаналізувати основні групи методів формування керамічних матеріалів.
7. Проаналізувати види та області застосування керамічних матеріалів з електричними функціями.
8. Сформулювати основні види поляризації діелектриків.
9. Визначити особливості складів та областей застосування п'єзосегнетокераміки.
10. Навести основні аспекти розвитку основних уявлень про природу сегнетоелектриків.
11. Проаналізувати основні види та особливості властивостей та області застосування сегнетокерамічних матеріалів.
12. Пояснити основні відмінності піроелектриків та сегнетоелектриків.
13. Визначити основні групи сегнетоелектричних кристалів за типом фазового переходу .
14. Навести основні типи п'єзокерамічних матеріалів.
15. Обґрунтувати особливості складів та технології п'єзосегнетокераміки.
16. Визначити основні властивості сегнетоелектриків.
17. Навести особливості складів п'єзосегнетокераміки.
18. Навести промислові склади п'єзокерамік та їх властивості.

19. Проаналізувати відмінності сегнетожорсткої та сегнетом'якої кераміки.
20. Навести керамічні матеріали з магнітними функціями.
21. Проаналізувати особливості складів та технології феритів.
22. Обґрунтувати перспективність застосування керамічних матеріалів для ядерної енергетики.
23. Навести особливості складів, технології та властивостей карбїду бору.
24. Навести особливості складів, технології та властивостей оксиду берилію.
25. Визначити основні області застосування керамічних матеріалів стійких до дії високодинамічного навантаження.
26. Навести основні вимоги до керамічних бронеелементів.
27. Проаналізувати властивості бронематеріалів у взаємозв'язку з їх вартістю та застосуванням.
28. Визначити основні способи одержання та властивості корундової кераміки.
29. Навести основних виробників корундової кераміки на вітчизняному та світовому ринку.
30. Навести порівняльну оцінку балістичних властивостей керамічних матеріалів на основі корунду.
31. Навести керамічні матеріали для захисту від термічного навантаження.
32. Проаналізувати способи одержання та властивості оксиду магнію.
33. Навести основні види конструкційних керамічних матеріалів.
34. Проаналізувати структуру та властивості конструкційних наноматеріалів.
35. Визначити особливості трансформаційного зміцнення керамічних матеріалів .
36. Яким чином реалізується зміцнення кераміки при застосуванні «ефект у екранування напруг».

37. Навести фізико-хімічний спосіб підвищення надійності кераміки на основі нітриду кремнію Si_3N_4 .

38. Навести керамічні матеріали для виготовлення деталей газотурбінних двигунів та двигунів внутрішнього згорання.

39. Проаналізувати типи наноструктурованих керамік.

40. Навести технічні та економічні труднощі, які пов'язані з виготовленням наноструктурованих керамік.

41. Проаналізувати фундаментальний підхід до стабілізації тетрагональної і кубічної фаз при діоксиду цирконію.

42. Навести основні способи одержання та властивості наноструктурного оксиду цирконію .

43. Навести ряд спеціалізованих мікроструктур стабілізованого діоксиду цирконію.

44. Проаналізувати зміну фазового складу та розміру кристалітів фази $t\text{-ZrO}_2$ при термічній обробці.

45. Навести способи одержання наноструктурованого карбиду кремнію.

46. Провести порівняльний аналіз властивостей різних видів карбід кремнієвої кераміки.

47. Навести способи одержання нітриду кремнію та області застосування.

48. Навести види карбідкремнієвої і нітридкремнієвої кераміки, що відрізняються застосовуваною технологією.

49. Навести загальну схему формування мікроструктури при рідиннофазному спіканні нітридкремнієвих матеріалів.

50. Проаналізувати роль спеціальних добавок при спіканні нітриду кремнію.

51. Визначити фізико-механічні властивості кераміки на основі Si_3N_4 , які отримано за різними технологіями.

52. Навести основні види оптично прозорих керамічних матеріалів.

53. Проаналізувати зміну особливості структури прозорих керамічних матеріалів.

54. Навести перспективні області застосування прозорих керамічних матеріалів.

55. Навести особливості технології одержання прозорих керамічних матеріалів.

56. Навести сучасні комерційні продукти на основі полікристалічного оксиду алюмінію.

57. Проаналізувати основні особливості складу та властивостей прозорого полікристалічного оксиду алюмінію.

58. Навести особливості технології та області застосування монокристалічного оксиду алюмінію.

59. Охарактеризувати особливості одержання та властивості прозорої кераміки на основі оксиду магнію.

60. Обґрунтувати ефективність використання прозорої кераміки на основі шпінелі як прозорої броні.

61. Проаналізувати перспективність застосування оксинітриду алюмінію для приладів нічного бачення.

62. Навести особливості технології прозорої алюмомагnezіальної шпінелі.

63. Навести особливості технології та властивостей прозорої кераміки на основі ітрій-алюмінієвого гранату, який активировано неодимом.

64. Провести порівняльну оцінку застосування прозорих керамічних матеріалів як елементів прозорої броні.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ермаков С. Ф. Трибология жидкокристаллических наноматериалов и систем. [Электронный ресурс] / С. Ф. Ермаков– Минск: Белорус. Наука, 2011. – 380 с. – Режим доступа: <https://books.google.com.ua/books?id=b7FDVAAAQBAJ&pg=PA47&lpg>.
2. Soudarev A. V., Konakov V. G., Morozov N. F., Ovidko I. A., Semenov B. N. Novel shrinkage-free structural ceramic materials for gas turbine application, ASME paper GT-2008—50549, ASME Turbo Expo, Berlin, Germany. June 9–13. 2008. – Redime of acess: <https://ritm-magazine.ru/ru/public/additivnye-tehnologii-i-gazoturbinnye-dvigateli-iz-keramiki>.
3. Жигачев А. О. Синтез и структура и свойства ноноструктурированных циркониевых керамика на основе природного минерала – бадделеита. – Тамбов, 2016. – 134 с. – Режим доступа: http://chermet.net/Gigachev_diss.pdf.
4. Майстренко А. Л. Формирование высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния. [Электронный ресурс] / А. Л. Майстренко, В. Г Кулич, В. Н. Ткач // Сверхтвердые материалы, 2009. – № 1. – С 18–35.
5. Кульметьева В. Б. Перспективные композиционные и керамические материалы : учеб. пособие / В. Б. Кульметьева, С. Е. Порозова, А. А. Сметкин. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. – 276 с. – Режим доступа: <https://ru.b-ok2.org/g/%D0%9A%D1%83%D0%BB%D1%8>.
6. Ganesh A. review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications [Electronic resource] / A. Ganesh // International Materials Reviews, 2013. – Vol. 58 (2). – P. 63–112. – Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/272223763_A_Review_on_Magnesium_Aluminate_MgAl2O4_Spinel_Synthesis_Processing_and_Applications
7. Физико-механические свойства лейкосапфира. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://himya.ru/fiziko-mexanicheskie-svoystva-lejkosapfira.html>.
8. Сапфир (Лейкосапфир Al_2O_3). – Режим доступа: <http://optics.spb.ru/materialy/sapfir-lejkosapfir-al2o3/>

9. Сенина М. О. Способы синтеза порошков алюмомагниево-шпинели для получения прозрачной керамики (обзор). [Электронный ресурс] / М. О. Сенина, Д. О. Лемешев. // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – № 7. – С. 100–103. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/sposoby-sinteza-poroshkov-alyumomagnievoy-shpineli-dlya-polucheniya-opticheskoi-prozrachnoy-keramiki-obzor>.

10. Ramisetty M. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend / [M. Ramisetty, S. Sastri, U. Kashalikar, L. M. Goldman et.al.] // American Ceramic Society Bulletin. – 2013. – Vol. 92, № 2. – P. 20–25. – Redime of aces: http://ceramics.org/wp-content/uploads/2013/02/march13_cover-story.pdf

Навчальне видання

САВВОВА Оксана Вікторівна

**НОВІ КЕРАМІЧНІ ТА СКЛОМАТЕРІАЛИ
СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

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. 54 Л.

Підп. до друку 11.03.2020. Формат 60 × 84/16.

Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 6,2.

Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач :

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса : rektorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи :

ДК № 5328 від 11.04.2017.