

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

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

О. В. Саввова

**СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ
КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

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

**Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2020**

УДК 666.3-12:666.3.017(072)

Саввова О. В. Структура та властивості керамічних матеріалів : 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. – 110 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 Фазовий склад керамічних матеріалів	6
1.1 Структура кераміки	6
1.1.1 Характеристика та роль структурних складових в кераміці	6
1.1.2 Текстура, макро- і мікроструктура кераміки	7
1.1.3 Особливості будови грубокерамічних і тонкокерамічних виробів	9
1.1.4 Характеристика типів структур кераміки	12
1.2 Взаємозв'язок фазового складу кераміки з діаграмою стану системи.....	16
1.2.1 Використання діаграм фазового стану для проектування складів ...	16
1.2.2 Основні правила роботи з діаграмами стану систем	17
2 Структура склоподібних матеріалів.....	18
2.1 Склоподібний стан та структура стекол	18
2.1.1 Особливості кристалічного та склоподібного станів.	18
2.1.2. Особливості структури стекол. Гіпотези будови скла	21
2.1.3 Ліквідаційні явища в склоутворюючих системах. Механізм розшарування.....	28
2.1.4 Макроліквідація та мікроліквідація в оксидних системах	29
2.2 Властивості склорозплавів.....	34
2.2.1 Кристалізаційна здатність стекол	34
2.2.2. В'язкість	37
2.2.3. Поверхневий натяг	42
3 Властивості керамічних матеріалів.....	46
3.1 Пористість та щільність кераміки. Механічні властивості.....	46

3.1.1. Пористість та водопоглинання	46
3.1.2 Щільність	51
3.1.3 Механічні, пружні і деформаційні властивості	53
3.2 Термічні та електрофізичні властивості	60
3.2.1 Теплофізичні характеристики.....	60
3.2.2 Термічні характеристики	65
3.2.3 Електроопір, електропровідність.....	75
3.2.4 Діелектрична проникність. Діелектричні втрати. Електрична міцність	77
3.2.5 Магнітні властивості	82
3.2.6 Оптичні властивості	85
3.3 Хімічна, радіаційна та біологічна стійкість керамічних матеріалів. Біологічна сумісність керамічних матеріалів	86
3.3.1 Хімічна стійкість керамічних матеріалів	86
3.3.2 Радіаційна стійкість керамічних матеріалів.....	90
3.3.3 Біологічна стійкість керамічних матеріалів.....	94
3.3.4. Біологічна сумісність керамічних матеріалів	98
Контрольні питання	103
Список рекомендованої літератури	109

ВСТУП

Універсальні властивості керамічних виробів, широкий асортимент, висока міцність і довговічність дозволяють їх широко використовувати в найрізноманітніших галузях науки та техніки: в автомобільній та електронній промисловості, медичних технологіях, енергетиці та промисловій екології, а також в машинобудуванні, військовій та авіакосмічній галузях.

Фізико-технічні властивості визначають галузь найбільш доцільного застосування виробів. Нормативними документами регламентовані якісні показники виробів: механічна міцність, водопоглинання, вологість, твердість, морозостійкість, термостійкість, хімічна стійкість, естетичність та ін. Значною мірою вони обумовлюються щільністю, пористістю, структурою та текстурою.

Вивчення властивостей керамічних матеріалів дозволяє ефективно проектувати склади та оптимізувати технологічні процеси з урахуванням складу та структури керамічних й скломатеріалів та обирати галузі їх застосування. Важливою складовою при вивченні структури й властивостей керамічних та скломатеріалів є вміння використовувати методи фізико-хімічного аналізу та аналіз достовірності отриманих результатів. Дослідження структури й властивостей керамічних та скломатеріалів дозволяє не лише ефективно оцінювати конкурентоспроможність даних матеріалів на світовому рівні з урахуванням їх екологічності, вартості, але і визначити пріоритетність розробок у напрямку створення нових матеріалів з унікальними властивостями.

Даний конспект лекцій призначений для поглиблення знань студентів в напрямку вивчення структури та властивостей керамічних й скломатеріалів та є невід'ємною частиною курсу «Структура та властивості керамічних матеріалів».

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

1 ФАЗОВИЙ СКЛАД КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Тема 1.1 Структура кераміки

План

- 1.1.1 Характеристика та роль структурних складових в кераміці.
- 1.1.2 Текстура, макро- і мікроструктура кераміки.
- 1.1.3 Особливості будови грубокерамічних і тонкочерамічних виробів.
- 1.1.4 Характеристика типів структур кераміки.

1.1.1 Характеристика та роль структурних складових в кераміці

Застосування різних видів кераміки обумовлюється сукупністю їх властивостей – механічних, теплофізичних, електрофізичних, хімічних та інших. У свою чергу, властивості залежать від хімічного і мінерального складу сировини, а також (іноді вирішальною мірою) від структури кераміки, яка визначається технологією, тобто характером підготовки компонентів і мас, методами формування, параметрами термічної обробки.

Таким чином, є чіткий взаємозв'язок в ланцюгу «сировина – технологія – структура – властивості – застосування». Практично всі керамічні матеріали за будовою є складними системами, що складаються з кристалічної, склоподібної і газової фаз. Кристалічна фаза визначає фазовий склад і групу матеріалів. У структурі може бути або одна, або кілька кристалічних фаз в тих чи інших співвідношеннях. Саме кристалічна фаза забезпечує основні експлуатаційні властивості матеріалів. Її вміст може змінюватись в широких межах. Так, є види кераміки, в яких структура практично повністю представлена кристалічною фазою. Склоподібна фаза в керамічних матеріалах знаходиться у вигляді прошарків між кристалічними складовими або відокремлених мікрообластей і виконує цементуючу роль. Кількість і склад склофаз обумовлені наявністю домішок і вводиться до складу маси плавнями.

Наприклад, деякі види технічної кераміки містять менше 1 % склофази, а стеатит і порцеляна – 35–60 %.

Склоподібна фаза за своєю будовою ближче до аморфної речовини, вона рентгеноаморфна. Газова фаза являє собою повітря та інші гази, що містяться в порах матеріалу. Виходячи з вмісту газової фази, керамічні матеріали діляться на пористі та ті, що спіклися. Вміст газової фази залежно від виду кераміки змінюється в широких межах: так, для виробів, що спіклися, її кількість становить 0,5–3,0 %, для теплоізоляційних – до 80–85 %.

Під структурою (*будовою*) кераміки розуміють кількісне співвідношення і взаємне просторове розташування різних структурних елементів кераміки, якими можуть бути зерна, волокна, кристалічні, склоподібні та аморфні утворення, а також пори, що знаходяться як між, так і всередині інших структурних елементів.

1.1.2 Текстура, макро- і мікроструктура кераміки

Зазвичай розрізняють *макроструктуру*, яка також називається текстурою, і *мікроструктуру*, між якими немає чіткої межі.

Макроструктура практично характеризує те, що помітно неозброєним оком або при невеликому збільшенні, що досягається, наприклад, за допомогою бінокулярної лупи. При цьому можна розрізнити великі зерна наповнювача, раковини і великі пори, виплавки і помітні тріщини; можна оцінити також орієнтовно ступінь рівномірності змішування компонентів, якість пресування, наявність тріщин, дефектів напівфабрикату при холодному та гарячому шлікерному литті, розміри газових осередків в пінокераміці, розподіл вигоряючих добавок при виготовленні теплоізоляційних і фільтруючих виробів.

Мікроструктура характеризує все те, що можна розглянути при значному збільшенні з використанням мікроскопу і інших видів інструментальної діагностики. Єдиного підходу до цієї області немає, відсутні і відповідні стандарти. Власне кажучи, кожен дослідник, в залежності від

характеру будови досліджуваного об'єкту і поставленого завдання (що необхідно розглянути і оцінити), обирає методи дослідження, прилади, препарати для вивчення і ступінь збільшення.

Останній може змінюватися від десятків до десятків тисяч разів, тобто на кілька порядків. Природно, чим більше ступінь збільшення, тим менше розміри видимих і об'єктів структури кераміки, які піддаються ідентифікації.

У зв'язку з цим К. К. Стрелов пропонує виділити кілька характерних порядків (масштабів) мікроструктури. Мікроструктуру *першого порядку* можна оцінити при збільшенні в 25–40 разів, що дозволяє розглянути зерна, і відносно великі пори, оцінити величину, форму мінеральних агрегатів і пор, їх взаємне розташування і кількісне співвідношення. Мікроструктуру *другого порядку* можна оцінити при збільшенні в 70–400 разів, що дозволяє розглянути будову власне зерен і зв'язки, розподілення кристалів і склоподібної фази в окремих агрегатах, розташування пор всередині зерен, форму і розміри кристалів, кривизну їх граней, сферодизацію пор, характер дислокаційних структур, показники заломлення і т. п. Зазвичай структура другого порядку є об'єктом класичного петрографічного аналізу з використанням звичайних мікроскопів. Мікроструктуру *третього порядку* оцінюють при збільшенні в 500–1000 разів, що дозволяє розглянути внутрішню будову кристалів, внутрішню кристалічну пористість, ступінь розорієнтування кристалів, тріщини спайності, дислокації і інші дефекти кристалічної будови; можна оцінити такі процеси, як утворення і розпад твердих розчинів, спікання, дисоціацію, окиснення, хімічні і фазові перетворення, старіння і інші явища.

Мікроструктуру першого і другого порядків зазвичай оцінюють в світлі в тонких шліфах товщиною 0,015–0,030 мм, перевагою яких є можливість оцінки оптичних констант присутніх фаз і на цій основі їх ідентифікації, а також на полірованих до дзеркальності шліфах в відбитому світлі з використанням металографічного мікроскопу. При цьому можна спостерігати відмінності в рельєфі і в відбивній здатності окремих фаз, особливо після відповідного хімічного травлення підібраними для кожного методу реагентами.

Вибір препарату для дослідження визначається характером об'єкта, його твердістю, розмірами кристалів і багатьма іншими обставинами. Підготовка шліфів є складною відповідальною операцією і вимагає певних навичок. Ще більш тонкі деталі мікроструктури керамічних об'єктів можна розглянути за допомогою електронних мікроскопів, роздільна здатність яких значно вища, ніж у оптичних. При збільшенні в десятки тисяч разів вдається розрізняти дуже дрібні об'єкти (нанооб'єкти), їх розмір, форму, межі, проте не можна визначити оптичні константи, що ускладнює діагностику кристалів та інших мінеральних фаз. Тому доцільно поєднувати мікроскопічні методи аналізу з рентгенівськими і спектральними.

Впровадження в практику дослідження рентгенофазового і рентгеноструктурного методів істотно розширило можливості вивчення фаз, що характеризуються кристалічною будовою. При цьому можна ідентифікувати надвисокодисперсні об'єкти розміром до 0,010–0,001 мкм, визначати параметри кристалічних решіток, оцінювати характер твердих розчинів, що утворюються і т. п. Що стосується особливо тонкої структури на атомно-молекулярному рівні (дефекти решіток, типи хімічного зв'язку і т. п.), то для їх оцінки застосовують такі методи, як інфрачервона спектроскопія, ядерно-магнітний резонанс, електронно-парамагнітний резонанс і деякі інші.

Конкретна реальна структура та фазовий склад різних видів кераміки будівельного, господарського, технічного, теплоізоляційного та іншого призначення описані у відповідності з принциповими особливостями макро- і мікроструктури кераміки залежно від хімічного складу і призначення.

1.1.3 Особливості будови грубокерамічних і тонкокерамічних виробів

За будовою всі керамічні вироби можна розділити на два класи: *грубокерамічні та тонкокерамічні*. До *першого класу* належить більшість матеріалів будівельного призначення, промислові вогнетриви, деякі види теплоізоляційних і фільтруючих матеріалів, абразиви. До *другого класу*

належить більшість господарської кераміки (посуд), санітарно-технічні вироби, плитки лицювальні та для підлоги, практично вся технічна кераміка, включаючи електротехнічну порцеляну, багато кислототривких виробів, машинобудівну і конструкційну кераміку, біокераміку та ін.

Для грубої кераміки неоднорідність будови спостерігається при візуальному огляді без збільшення; можна легко виявити великі зерна, пори, добре помітна багатофазність, дрібні тріщини, забарвлення окремих фаз, наявність рельєфу, шорсткість поверхні. У більшості випадків технологія грубокерамічних виробів, наприклад в шамотних вогнетривах, передбачає навмисне введення в вихідну масу зерен наповнювача, в тому числі значного розміру до 3–5 мм, загальний вміст якого може досягати 80–85 %. Мета введення зернистого наповнювача багатопланова: підвищення щільності заготовки, зниження ущільнення при сушці і випалі, отримання великогабаритних виробів з чіткими гранями і ребрами, полегшення бездефектного випалу, підвищення термічної стійкості та ін. При введенні зерен наповнювача отримують вироби зернистої будови. Цей прийом дозволяє шляхом раціонального вибору розміру і співвідношення окремих фракцій, тиску пресування і інших технологічних параметрів отримати вже в ході пресування або вібролиття найбільш щільну упаковку частинок дисперсної системи і відповідно високу щільність випалених виробів з пористістю до 12–15 %. Однак при введенні зерен наповнювача навіть при застосуванні високого тиску пресування та визначених режимах випалу не можна домогтися повного ущільнення до нульової відкритої пористості. Більш того, частина шихти, що знаходиться в проміжках між зернами, тонкозерниста (сполучна), при випалюванні спікається, зазнає ущільнення, що веде до її відриву від зерен заповнювача і створення додаткових пор і мікротріщин. Таким чином, грубозернисті вироби з наповнювачем завжди залишаються пористими і не повністю спеченими, їх пористість лежить в межах від 12–15 % до 25–30 %. У той же час слід зазначити, що структура власне зерен наповнювача і сполучних ділянок може бути тонкозернистою, часто безпористою, повністю спеченою. Їх

склад у ряді виробів може бути дуже складним, складатися з декількох кристалічних фаз і склофази, при цьому розміри кристалів можуть бути настільки дрібними, що їх можна виявити тільки при дуже значному збільшенні. Що стосується грубозернистих виробів будівельного призначення, то в шихту при їх виготовленні рідко вводять спеціальний зернистий заповнювач. Цю роль виконують природні матеріали, відходи промисловості, а також присутні в початковій глинистій сировині грубих домішок кварцу, польового шпату, слюди і інших мінералів, які, однак, не утворюють скелет, а вкраплені в основну осклованої тонкозернистої маси, що утворюється при випалюванні з глини і присутніх високодисперсних домішок.

У виробках будівельної кераміки іноді навмисно створюють високу пористість за рахунок низької температури випалу для отримання полегшених матеріалів, що характеризуються високою звуко- і теплоізоляційною здатністю. У виробках абразивного призначення роль зернистого заповнювача відіграють власне зерна абразивного матеріалу (корунд, карбід кремнію та ін.), які скріплюються в процесі термічної обробки керамічними зв'язками або металами, а також полімерними матеріалами. При цьому у виробках є значна пористість. Приблизно на такому ж принципі засновано виготовлення фільтрувальної кераміки. Зерна наповнювача (шамот, кварцовий пісок), величиною і вмістом яких регулюють розмір пор і проникність, зв'язують при термообробці глинистою складовою або рідкими сполучними типу розчинного скла, алюмо- і хромофосфатів.

На відміну від грубокерамічних виробів в тонкій кераміці дискретність будови неозброєним оком виявити не можна, навіть при наявності помітної пористості, наприклад в фаянсі, оскільки розмір пор зазвичай дуже малий. Характерною особливістю технології тонкокерамічних виробів є використання в якості вихідних компонентів, як правило, розміром < 60 мкм (прохід через сито № 006, що відповідає $10\ 000$ отв./см²) при наявності значної кількості частинок розміром < 1 мкм, а при використанні хімічних методів підготовки – частинок розміром близько десятих і сотих часток мікрометра (нанотонких).

Дрібні вихідні суміші і обумовлюють утворення тонкозернистої структури в ході формування, при цьому присутні чисельні пори, які за розмірами помітно поступаються вихідним зернам. У процесі термічної обробки, залежно від хімічної і мінеральної природи вихідних матеріалів, а також режиму випалу первинна структура, яка утворюється при формуванні, може піддаватися різким і до того ж дуже суттєвим змінам.

1.1.4 Характеристика типів структур кераміки

Узагальнено можна виділити кілька характерних типів структур кераміки:

- 1) монолітна спечена, в ідеалі з теоретичною щільністю, однофазна;
- 2) монолітна спечена зазвичай з невеликою закритою пористістю, багатофазна;
- 3) не повністю спечена з помітною пористістю, однофазна або багатофазна;
- 4) комірчаста, спечена або та, що не спіклася, однофазна або багатофазна; волокниста.

До першого типу відносяться керамічні вироби на основі тонких порошоків, які ущільнюються за механізмом твердофазного спікання, наприклад, з чистих оксидів і деяких безкисневих сполук. При оптимальних технологічних параметрах в ході випалу утворюється монолітний безпористий однофазний матеріал з щільністю, близькою до теоретичної. У гіршому випадку зберігається невелика закрыта пористість безпосередньо всередині кристалів, розмір яких можна регулювати різними прийомами. Будову подібної кераміки характеризують зазвичай обмеженим числом параметрів: відносною щільністю, розміром і формою кристалів, що оцінюється за мікрофотографіями полірованого шліфа.

До другого типу відносяться численні типи кераміки, які одержують з декількох видів сировини і ущільнюються переважно за механізмом рідинно фазного спікання. Це різні вироби господарської, санітарної та

електротехнічної порцеляни; електроізоляційна кераміка на основі стеатиту, форстериту, кордієриту; високоглиноземиста кераміка різного призначення. Зазначені матеріали зазвичай мають нульове водопоглинання, містять 2–5 % закритих пор і складаються з однієї або декількох кристалічних фаз і склоподібної фази. Для характеристики мікроструктури такої кераміки потрібно значно більше параметрів. Крім показників щільності визначають розміри і форму кристалів, співвідношення кристалічних фаз і скла, показники заломлення. Особлива увага приділяється склоподібній фазі, оскільки вона істотно впливає на всі властивості кераміки. Тому доводиться використовувати численні методи аналізу – насамперед, петрографію з використанням прозорих шліфів, рентгенографію, а також електронну мікроскопію, оскільки розміри кристалічних утворень часто нижче роздільної здатності оптичних мікроскопів.

До третього типу відносяться керамічні вироби, які складно спікаються, наприклад, через слабкий розвиток дифузійних процесів (деякі нітриди, карбіди та інші сполуки з ковалентним типом зв'язку). У такій кераміці після випалу зберігається значна пористість. Прикладом може бути реакційно-спечена кераміка на основі нітриду і оксинітриду кремнію, кварцова кераміка і низка інших матеріалів. Пористість може зберігатися також через недостатність рідкої фази для отримання щільного матеріалу, що має місце, наприклад, при виготовленні фаянсових виробів. Іноді навмисно відповідними прийомами зберігають пористість в готових виробах для отримання певних необхідних властивостей, наприклад, при виготовленні носіїв каталізаторів, матриць для просочення електролітами і т. п. Такого роду кераміка може бути однофазною і багатофазною. Для характеристики її мікроструктури поряд з вищевказаними відомостями про фазовий склад і щільність часто необхідно більш повно оцінювати пористу структуру (величину пористості, розмір і розподіл пор за розмірами, газопроникність та ін.).

До четвертого типу відноситься отримана різними методами комірчаста кераміка різної щільності. Залежно від спікання вихідної сировини такого роду вироби можуть бути:

1) пустотно-спечені, тобто ті, що мають порівняно великі зазвичай сферичні порожнечі, які утворені введенням газоутворювачів, і спечений каркас навколо газових осередків;

2) те саме, але з не спеченим каркасом, що містить численні пори звичайних розмірів.

У перших залежно від співвідношення твердої та газової фаз частина пустот може бути повністю закритою, ізольованою одна від одної і зовнішнього середовища. Для виробів такого роду поряд з характеристикою фазового складу зазвичай надається докладний опис макроструктури, тобто пористості, розміру і розподілу за розмірами великих порожнеч, проникності, а також мікроструктури власне пористого каркасу, тобто розмір і габарити кристалів, які іноді приймають химерні форми, повторюючи конфігурацію пор. Як приклад розглянемо будову деяких керамічних матеріалів.

Мікроструктура тонкокам'яних матеріалів (порцеляна, фаянс), до складу яких входять глинисті речовини, кварц, польвошпатові породи – це оплавлені зерна кварцу і кристали муліту, які розподілені в склофазі польвошпатового складу. Кількісне співвідношення між структурними складовими коливається: у порцеляні міститься близько 50 % склофаз, що надає їй унікальну властивість просвічуваності, у фаянсі ця кількість становить 5–10 %. За текстурою ця кераміка відноситься до тонкозернистої. У процесі термічної обробки сировинних матеріалів в порцеляновому черепку відбувається ряд змін. Висока якість виробів визначається наступними умовами: механічно міцні вироби повинні містити скломулітову основу; крупнокристалічні скупчення повинні бути відсутні; вміст залишкових зерен кварцу має бути мінімальним; без наявності великих кристалів; має міститися мінімальна кількість дрібних ізольованих пор; розгалужені та ланцюгові пори небажані.

Електроізоляційна кераміка на основі стеатиту, форстериту, кордієриту має водопоглинання від 0 до 5 %, невелику пористість і складається з однієї або декількох кристалічних фаз і склоподібної фази. Для характеристики мікроструктури такої кераміки потрібно значно більше параметрів. Крім

показників щільності та пористості необхідно вказати найменування кристалічних фаз, їх вміст, розміри і форму кристалів, співвідношення кристалічних фаз і скла, показники заломлення.

Дрібнозерниста ж текстура характерна для лицувальної кераміки, виготовленої з цих же глин шляхом їх тонкого помелу. Легкоплавкі гідрослюдисті глини містять, як правило, вермикуліт, монтморилоніт, каолініт, хлорит, і інші домішки: польовий шпат, кварц, рутил, гідроксиди заліза і інші включення, в тому числі карбонатні й органічні. Мікроструктура кераміки, виготовленої із зазначеної сировини, представлена в основному зернами видозміненої глинистої речовини і кремнеземвмісними фазами, які зцементовані склоподібною фазою. Наявність муліту спостерігається в незначних кількостях і тільки при температурі випалу вище 1 100 °С; черепок після випалу значно ущільнюється, змінюється характер пор. Для пористих наповнювачів – керамзиту і аглопориту – застосовуються легкоплавкі глинисті породи (ліс, суглинок, сланці глинисті) з добавками вугілля, шлаку, тирси та ін. Глиниста складова повинна мати здатність спучуватися при нагріванні за рахунок утворення в'язкого силікатного розплаву і одночасного вигорання газоутворюючих продуктів. Мікротекстура аглопориту і керамзиту характеризується наявністю залишкової і новоствореної кристалічної фаз, склоподібною фазою і значної кількості газоподібною фазою.

Текстура вогнетривів може бути тонкою і грубозернистою залежно від складу і технології виробництва. Їх мікроструктура – мінерали з певним розміром кристалів, які сполучені зв'язкою відповідного складу. При цьому повинно забезпечуватися мінімальна кількість склоподібною фазою. Для динасових вогнетривів, що містять більше 93 % кремнезему, основними мінералами є залишковий кварц, тридиміт, кристобаліт, висококремнеземиста склофаза і незначна кількість домішок. Для шамотних вогнетривів, в яких в процесі випалу утворюється муліт і одночасно кристобаліт (з незв'язаного кремнезему), ці утворення занурені в аморфну, проміжну слабо розкристалізовану речовину, в якій зустрічаються також окремі зерна кварцу.

Тема 1.2 Взаємозв'язок фазового складу кераміки з діаграмою стану системи

1.2.1 Використання діаграм фазового стану для проектування складів

Фазові перетворення в процесі нагрівання відбуваються в певному температурно-часовому співвідношенні, причому вони зміщуються в область більш високих температур у міру зростання швидкості нагріву і збільшення розмірів виробу. У процесі випалу вихідна маса зазнає фазових перетворень і переходить з одного стану рівноваги в інший. Кінцевою метою фізико-хімічного аналізу при дослідженні рівноважних систем є встановлення залежності між параметрами системи, що характеризують її стан, і визначення складів рівноважних фаз при тих чи інших параметрах стану. Дана залежність у вигляді рівнянь стану може бути виражена графічно у вигляді відповідних термодинамічних діаграм. Такі діаграми дають можливість окреслити зміну властивостей системи при зміні її параметрів. Якщо в якості властивостей вибирається температура фазових перетворень, то одержуваний геометричний вираз називається діаграмою стану або фазовою діаграмою. Прикладом може бути система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ вперше була детально вивчена Н. Боуен і Д. Грейгом, а пізніше дороблена Н. А. Тороповим і Ф. Я. Галаховим. Згідно з цією діаграмою муліт плавиться конгруентно (без розкладання) при 1910°C і утворює дві евтектики: одну з SiO_2 при 1585°C і другу (у вигляді твердого розчину з Al_2O_3 при 1850°C , що відповідає вмісту (мас.%): $79 \text{ Al}_2\text{O}_3$; 21 SiO_2). Область твердих розчинів муліту з корундом простягається від складу муліту (3:2), відповідного вмісту (мас.%): $71,8 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $28,2 \text{ SiO}_2$ до граничного складу (2:1), що відповідає вмісту (мас.%): $\sim 78 \text{ Al}_2\text{O}_3$; 22 SiO_2 . Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ має особливо велике значення для технології різних алюмосилікатних виробів тонкої кераміки й вогнетривів, інтерпретації процесів, що протікають при їх

випалюванні, а також для розуміння явищ, що відбуваються при взаємодії алюмосилікатних вогнетривів з різними агресивними середовищами.

1.2.2 Основні правила роботи з діаграмами стану систем

Діаграми стану, насамперед, дозволяють визначити для будь-якого складу в даній системі шлях кристалізації та плавлення. Під терміном «шлях кристалізації» розуміються описувана на діаграмі послідовність фазових змін складів рідкої і твердої фаз при охолодженні розплаву даного складу; під «шляхом плавлення» – та ж послідовність, але для твердої суміші, яка піддається нагріванню аж до її повного розплавлення. Визначення послідовності фазових змін на діаграмах стану ґрунтується на правилах роботи з ними. Ці правила зручно розглядати на окремих типах двокомпонентних діаграм стану. При графічній побудові шляхів кристалізації або плавлення слід врахувати, що при перетині будь-якого елемента будови на діаграмі відбуваються певні фазові перетворення.

Для визначення концентрації компонентів в рідкій фазі або їх вмісту в твердій речовині даного складу в двокомпонентних діаграмах стану необхідно з фігуративної точки, що виражає цей склад, опустити на вісь концентрацій вертикаль складу і визначити по цій осі вміст компонентів. Положення на діаграмі стану вертикалей складів індивідуальних хімічних сполук по відношенню до кривих ліквідусу ізотермам визначає характер поведінки цих сполук при нагріванні або при зміні температури.

Діаграма стану дає можливість навіть без побудови шляху кристалізації відразу ж визначити кінцеві для даного складу фази кристалізації. Для визначення кінцевих фаз кристалізації необхідно з точки складу вихідного розплаву опустити вертикаль складу на вісь концентрацій. Кінцевими фазами кристалізації є ті кристалічні фази (сполуки), між точками складів яких (на осі концентрацій) потрапляє зазначена вертикаль складу.

РОЗДІЛ 2 СТРУКТУРА СКЛОПОДІБНИХ МАТЕРІАЛІВ

Тема 2.1 Склоподібний стан та структура стекол

План

2.1.1 Особливості кристалічного та склоподібного станів.

2.1.2 Особливості структури стекол. Гіпотези будови скла.

2.1.3 Ліквідаційні явища в склоутворюючих системах. Механізм розшарування.

2.1.4 Макроліквіація та мікроліквіація в оксидних системах.

2.1.1 Особливості кристалічного та склоподібного станів

Кристалічний стан є термодинамічно стабільним в ізобарно-ізотермічних умовах і характеризується мінімальним запасом внутрішньої енергії. Кристалічній структурі властива наявність ближнього порядку, тобто правильного розташування атомів відносно деякого фіксованого атома, і далекого порядку – чітко періодичного і послідовного розташування в просторі атомів або їх угруповань, що обумовлює утворення єдиної тривимірної сітки, або кристалічної решітки. Тому тверді тіла в кристалічному стані відрізняються однорідністю, анізотропією фізичних властивостей (теплопровідністю, швидкістю розчинення і ростом кристалів, показником заломлення та ін.), чіткою геометричною формою, певною температурою переходу в рідкий і повернення – в твердий стан, тобто наявністю точки плавлення та кристалізації.

Фізичні властивості кристалів залежать від хімічного складу, сил і типу діючих між матеріальними частинками хімічних зв'язків, а також від характеру структури. У кристалічній решітці діють іонні, атомні, молекулярні і металеві зв'язки, превалювання одного з яких визначає відповідний тип кристалу, а його структура в значній мірі залежить від термодинамічних умов кристалізації. Значний вплив на властивості кристалів має координаційне число, що

характеризує кількість атомів або іонів протилежного знаку, що оточують даний атом або іон.

Склоподібний стан, згідно з сучасними уявленнями, – це аморфний нерівноважний стан, що утворився в результаті переохолодження рідини або підвищення тиску, який впливає на нього. Згідно О. В. Мазуріна, стабільний стан рідини (розплаву) вище температури ліквідусу T_L і метастабільний нижче T_L можна характеризувати єдиним терміном «рівноважний стан».

Склоутворюючу речовину в рівноважному стані незалежно від її в'язкості називають рідкою, а в нерівноважному стані, в якому ця речовина є «замороженою», тобто незмінною в часі і її структура не залежить від температури, називають *склоподібною*. Явище переходу рідкого стану в склоподібний називається *склування*, а область температур, в яких здійснюється цей перехід, *інтервалом склування*.

Склоподібний стан, будучи метастабільним, відрізняється від кристалічного надлишком внутрішньої енергії. При цьому самовільний перехід з склоподібного стану в кристалічний практично неможливий через високу в'язкість твердого скла, яка виключає поступальний рух його частинок, необхідний для перебудови структури. Просторовий розподіл часток речовини в склоподібному стані є нерегульованим. Особливістю структури стекол є наявність лише ближнього порядку, який у разі оксидних стекол характеризує розташування аніонів кисню відносно катіонів, наприклад, в угрупованні $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Через відсутність як дальнього порядку, так і правильної кристалічної решітки речовини в склоподібному стані характеризуються ізотропністю властивостей.

До специфічних властивостей стекол відноситься відсутність певної температури затвердіння або плавлення. При нагріванні скло в деякому температурному інтервалі (інтервалі склування) поступово розм'якшується, переходячи з твердого крихкого у високов'язкий пластичний стан, а потім в текучий рідкий стан – розплав. У процесі охолодження розплаву в тому ж температурному інтервалі відбувається зворотній перехід з рідкого в

пластичний стан, а потім в тверде скло. Обидва процеси зворотні, якщо при охолодженні не відбувається кристалізація скла.

Інтервал склування, в межах якого скло є пластичним, визначається так званими характеристичними температурами: *температурою розм'якшення* T_f з боку високих температур, яка є границею рідкого і пластичного станів, і температурою T_g , або *температурою склування* з боку низьких температур, нижче якої відбувається перехід з пластичного в твердий крихкий стан. *Інтервал склування* ($T_f - T_g$), званий в практиці виробництва скломатеріалів інтервалом розм'якшення, залежить від хімічного складу і швидкості охолодження скла і являє собою характерну перехідну область, в межах якої відбувається різка зміна всіх властивостей скла.

Властивість P , є функцією стану речовини: внутрішня енергія E , молярний об'єм V , ентальпія H , ентропія S , а також кінетичні властивості: в'язкість η і питомий опір ρ , з підвищенням температури (T) змінюються поступово. На рис. 2.1 показана залежність від температури властивостей кристалічних речовин (крива 1), яка має наступний характер: незначна лінійна зміна властивостей до температури плавлення і різка стрибкоподібна зміна властивостей при поліморфних перетвореннях $\beta \leftrightarrow \alpha$ і температурі плавлення $T_{пл}$. Нижче T_g скла характеризуються крихкістю. Температура склування T_g відповідає в'язкості $10^{12,2}$ Па·с, температура T_f – в'язкості 10^8 Па·с.

Однак в інтервалі склування крива залежності $P = f(T)$ має закруглені перегини і відповідні зміни зазначених властивостей (крива 2, рис. 2.1). Крива 3, що характеризує температурну залежність температурного коефіцієнту лінійного розширення від теплоємності, тобто властивості, що представляють собою першу похідну від перерахованих вище за температурою dP/dT , має в інтервалі склування точку перегину. І, нарешті, на кривій 4 температурної залежності властивостей, яка є другою похідною за температурою від функції стану речовини d^2P/dT^2 (теплопровідність, діелектричні втрати), є екстремум в точці T_w .

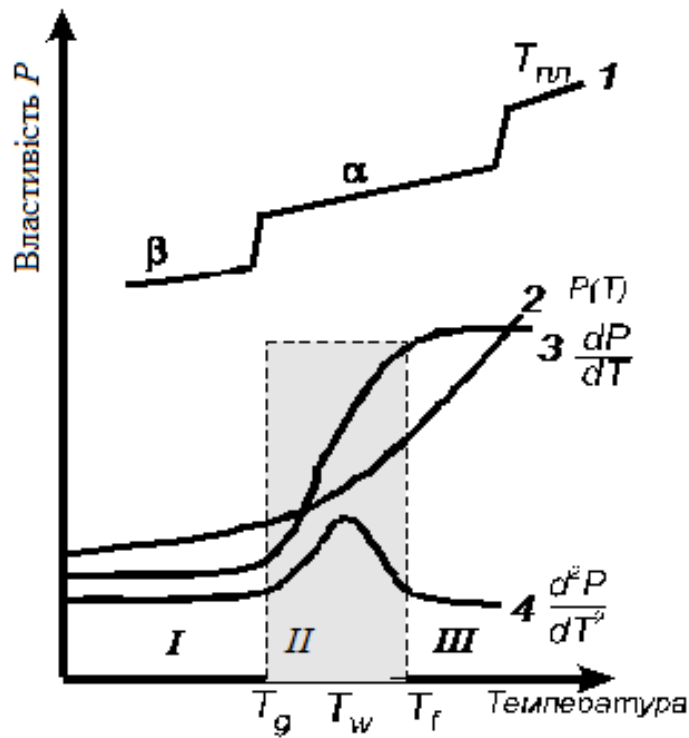


Рисунок 2.1 – Температурна залежність властивостей кристалу (1) та скла (2–4) I – твердий стан; II – пластичний; III – рідкий (розплав); $\beta \leftrightarrow \alpha$ – поліморфні перетворення в кристалі

2.1.2 Особливості структури стекол. Гіпотези будови скла

Координаційний принцип будови кристалічної решітки складних оксидних сполук типу $A_m B_n O_x$ є спільною рисою для всіх іонних структур, які згідно з Евансом діляться на три типи: ізо-, анізо- і мезодесмічні структури. Їх відрізняють співвідношення Z_B – заряду (валентності) центрального катіона B і K_B – його координаційного числа за киснем. Співвідношення Z_B/K_B відображає міцність електростатичного зв'язку $B-O$. При $Z_B/K_B < 1$ кристалам типу перовскіту ABO_3 або шпінелі A_2BO_4 , що утворюються з простих іонів Me^+ , Me^{2+} , Me^{3+} , O_2 , властива ізодесмічна структура. При $Z_B/K_B > 1$ утворюється анізодесмічна структура, притаманна кристалам, в яких будь-який іон кисню міцно пов'язаний лише з одним іоном типу B , у результаті чого утворюються дискретні комплексні аніони $[BO_n^{x-}]$ (сульфати, хромати, молібдати і т.д.) .

Ізо- та анізодесмічні сполуки, крім фосфатів, не виявляють схильності до переходу з розплаву в склоподібний стан, якою характеризуються сполуки, які мають мезодесмічну структуру, а саме – силікати, германати, борати. Ця структура характеризується свого роду полімерним характером і виникає при $Z_B/K_B = 1$. Виняток становлять оксиди сурми та миш'яку, які, як і оксид фосфору, не належать до мезодесмічних структур, але при цьому є склоутворюючими речовинами завдяки молекулярній структурі їх кристалів.

При оцінці схильності до склоутворення матеріалів прийнято враховувати кристалохімічні уявлення про будову і структуру стекол за Захаріасеном і атомні характеристики катіонів та аніонів за Дітцелем. Згідно з Захаріасеном, оксид A_mO_n може існувати в склоподібному стані, якщо запас його внутрішньої енергії не набагато вище, ніж у кристалічного оксиду; атом кисню повинен бути пов'язаний не більше ніж з двома атомами А; число атомів кисню, що оточують ці атоми, має бути малим; при утворенні безперервної аперіодичної сітки структурні багатогранники повинні з'єднуватися один з одним лише вершинами. Цим вимогам відповідають наступні оксиди: B_2O_3 , SiO_2 , As_2O_5 , As_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Ta_2O_5 .

Катіони-склоутворювачі (сіткоутворювачі) відрізняються малим іонним радіусом, відносно невеликим координаційним числом і великим зарядом; *катіони-модифікатори*, в основному лужні і лужноземельні катіони, характеризуються протилежними значеннями цих же параметрів. Вони розташовуються у вільних структурних порожнинах. Катіони, що мають великий заряд і малий радіус, можуть в окремих випадках входити в структурну сітку, поряд з головними склоутворювачами.

Схематичне зображення тетраедра $[\text{SiO}_4]^{4-}$ і двовимірної безперервної правильної кремнекисневої сітки кристалічного кремнезему, зокрема, безперервної аперіодичної сітки кварцового скла і структурної сітки з розривами через наявність в силікатному склі іонів-модифікаторів наведено на рисунку 2.2.

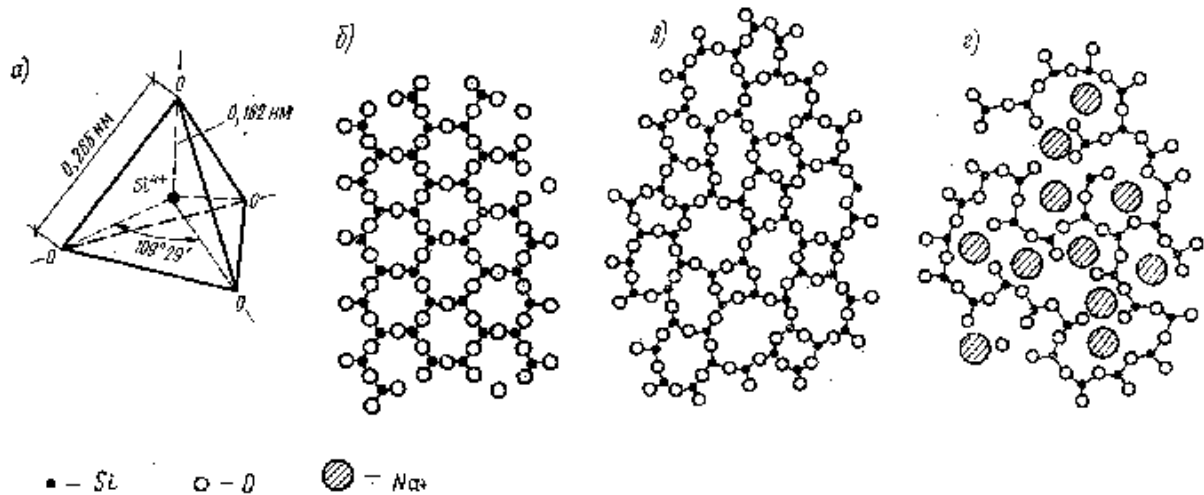


Рисунок 2.2 – Тетраедричні угруповання $(\text{SiO}_4)^{4-}$ (а) і схематичне зображення на площині сполучення тетраедрів в структурі кристалічного кремнезему (б) і склоподібних (в, г) речовин (за Захаріасеном, Уорреном)

Умови, аналогічні висунутим Захаріасеном, впливають і з комплексу систематизованих Дітцелем енергетичних характеристик іонів різних елементів, які включають:

- напруженість або силу поля катіона Z_k/a^2 , де Z_k – заряд (валентність) катіону, $a = r_{k^+} + r_{\text{O}^{2-}}$ – відстань між центрами катіона та іона кисню;
- $r_k, r_{\text{O}^{2-}}$ – значення іонних радіусів катіонів та аніонів;
- КЧ – координаційне число іона за киснем; поляризованість іонів; міцність зв'язку катіонів з киснем.

Ці характеристики за Дітцелем, Аппеном і Саном наведені в табл. 2.1.

Для склоутворюючих катіонів, крім високого заряду і малих значень іонного радіусу і координаційного числа, характерні висока напруженість поля і міцність зв'язку з киснем і відносно низька здатність до поляризації (Si^{4+} , B^{3+} ,

P^{5+} , Sb^{5+} , As^{5+}), для модифікаторів – зворотні значення цих параметрів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+}). Група проміжних іонів, що характеризуються середніми значеннями наведених характеристик, головним чином залежно від координаційного числа можуть виконувати роль як склоутворювачів, так і модифікаторів. До них відносяться Al, Fe, Ni, Co, Zn, Ti, Zr. А. А. Аппен, на відміну від Дітцеля, справедливо зараховує до проміжних оксидів Pb, приводячи значення міцності зв'язку з киснем для кожного з двох координаційних чисел цього іону.

Як правило, склоутворювачі відносяться до кислотних оксидів, модифікатори – до основних, проміжні – до амфотерних. Важливу роль в цій системі грає тип і спрямованість хімічних зв'язків: всередині тетраедричних угруповань, утворених кремнієм, бором, алюмінієм, фосфором і ін., переважає міцний ковалентний, гомеополярний зв'язок. Між цими угрупованнями існують гетерополярні зв'язки. У бінарних лугосилікатних стеклах є два види іонно-ковалентних зв'язків: переважно ковалентні в ланцюжках —Si—O—Si—O— і більш іонні між лужними катіонами і аніонним каркасом.

Залежність фізико-хімічних властивостей стекол від їх структури виражається в наступному: чим міцніші зв'язки між структурними елементами, тим більше тугоплавким, міцним, термо- і хімічно стійким є даний матеріал і тим вищими значеннями електроопору і в'язкості він характеризується. До таких матеріалів відноситься кварцове скло.

Введення лужних оксидів призводить до розпушення структури скла, зменшення числа місткових атомів кисню, загальних для тетраедрів SiO_4 , і збільшення числа немісткових атомів кисню, що припадають на один тетраедр. Результатом цього є зниження в'язкості, тугоплавкості, термо- і хімічної стійкості, міцності, питомого електричного опору і збільшення схильності до розклування.

Таблиця 2.1 – Характеристики катіонів та аніонів сполук

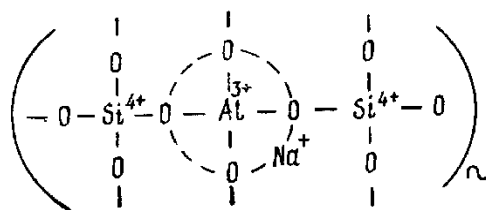
Іон	Іонний радіус, нм		Координаційне число, КЧ		Напруженість поля (за Дітцелем) (Z_k/a^2)	Поляризованість (за Саном)	Міцність зв'язку, кДж·моль ⁻¹		Роль іона в структурі*
	за Дітцелем	за Аппенном	за Дітцелем	за Аппенном			за Дітцелем	за Аппенном	
Li ⁺	0,078	0,068	6	4; 6	0,23	0,029	145	151	М
Na ⁺	0,098	0,098	6; 8		0,19(6)	0,187	85	84	М
K ⁺	0,133	0,133	8	6;10;12	0,13(8)	0,888	65	54	М
Rb ⁺	0,149	0,149	8	10; 12	0,12(8)			50	М
Cs ⁺		0,165		12	0,10(8)			42	М
Mg ²⁺	0,078	0,074	4; 6	4; 6	0,51(4) 0,45(6)	0,103	170	155	М
Ca ²⁺	0,106	0,104	6; 8	6; 8	0,35(6)0,3 3(8)	0,552	170	134	М
Sr ²⁺	0,127	0,120	8	6; 8	0,35(6) 0,27(8)	1,02		134	М
Ba ²⁺	0,143	0,138	8	8; 12	0,24(8)	1,86	125	138	М
B ³⁺	0,025	0,020	3; 4	3; 4	1,62(3) 1,45(4)	0,003	500	496(3) 372(4)	С
Al ³⁺	0,057	0,057	4; 6	4; 6	0,96(4) 0,84(6)	0,05	250-420	423÷335(4) 284÷224(6)	М, С
Si ⁴⁺	0,04	0,039	4	4	1,57	0,016	420	443	С
Pb ²⁺	0,132	0,126	8	6; 8	0,32(8)		170	310(6) 151(8)	М, С
P ⁵⁺	0,034	0,035	4	4	2,08		380-460	368÷464	С
As ⁵⁺	0,046		4		1,77		380		С
Sb ⁵⁺	0,063		4		1,76		330		С
Cu ²⁺	0,08		6		0,53				М
Zn ²⁺	0,083	0,083	4; 6	4; 6	0,6(4) 0,52(6)	0,59(4)	290	300(4) 142(6)	М, С
Cd ²⁺	0,103		6		0,44				
Ge ⁴⁺	0,102	0,044	8	4;6	1,75	0,73			С
Ti ⁴⁺	0,064	0,068	6	4;6	1,25(6)	0,185		455(4) 304(6)	М, С
Zr ⁴⁺	0,087	0,082	6,8	6,8	0,84(6) 0,77(8)	0,37		338(6)	М, С
Cr ³⁺	0,064		6		0,64				М, С
Mn ²⁺	0,09		6		0,48				
Fe ²⁺	0,083		4;6		0,58(4) 0,52(6)				М
Fe ³⁺	0,067		4;6		1,02(4) 0,91(6)				М, С
Co ²⁺	0,082		4;6		0,59(4) 0,53(6)				М, С
Ni ²⁺	0,078		4;6		0,61(4) 0,55(6)				М, С
O ²⁻	0,132	0,136				2,74			С
F ⁻	0,133					0,96			
S ²⁻	0,174					8,94			

* М – модифікатор; С – склоутворювач

Характеристикою ступеня зв'язності структурної сітки силікатних стекел є запропонований А. А. Аппеном структурний коефіцієнт f_{Si} , що дорівнює відношенню числа атомів кремнію до числа атомів кисню. Максимальне значення $f_{Si} = 0,5$ відповідає кристалічному і склоподібному кремнезему зі структурою у вигляді тривимірної сітки. При мінімальному значенні $f_{Si} = 0,250$, наприклад, у разі вмісту лужних оксидів більше 60 мол. %, структура повністю розкритої речовини представлена окремими тетраедрами $[SiO_4]^{4-}$.

Лугоалюмоборосилікатні стекла.

При введенні в лугоалюмоборосилікатні стекла оксиду алюмінію ступінь зв'язності структурної сітки значно підвищується завдяки утворенню угруповань $[(AlO_4) Na^+]^{4-}$, які вбудовуються в кремнекисневий каркас:



При цьому катіон натрію, локалізований на тетраедрі (AlO_4) , вже не є модифікатором.

Умовою утворення цієї змішаної алюмокремнекисневої сітки є існування алюмінію в четвертій координації, яка можлива при співвідношенні концентрацій лужних або лужноземельних катіонів і катіона алюмінію, що перевищує 1.

При існуванні алюмінію в шестерній координації, яке найбільш ймовірно в безлужних і мало лужних кислих стеклах, алюміній є модифікатором. Це сприяє зниженню в'язкості і температури плавлення стекел і підвищенню коефіцієнта лінійного розширення з високим електричним опором, тоді як завдяки зміні структурної ролі лужних катіонів при четвертій координації алюмінію можливе істотне поліпшення низки експлуатаційних характеристик багатолужних силікатних стекел.

Склоутворюючим компонентом багатьох емалей є оксид бору. У потрійній координації катіон бору утворює плоскі рівносторонні трикутники

$[\text{BO}_3]^{3-}$, які, сполучаються вершинами, утворюють так звані борксольні кільця. Слабкі молекулярні зв'язки між ними обумовлюють низьку температуру плавлення B_2O_3 (~ 450 °C), незважаючи на високу міцність поодинокого зв'язку В–О (див. табл. 2.1), а також легкоплавкість стекол і емалей, в яких переважають угруповання $[\text{BO}_3]^{3-}$.

При переході бору з потрійної в четверну координацію в присутності лужних катіонів і в результаті утворення стійкого угруповання $[(\text{BO}_3)^5\text{Me}^+]^4-$ збільшується ступінь зв'язності структурної сітки і, відповідно, зростає температура ліквідусу розплавів, тоді як значення коефіцієнту лінійного розширення знижуються. Прояв зазначеного борного ефекту спостерігається при співвідношенні $(\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO}) / \text{B}_2\text{O}_3 > 1/3$.

Характерною особливістю лужноборосилікатних стекол є їх схильність до ліквідації в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ з утворенням натрієвосилікатної і натрієвоборатної структурних складових. Спільна присутність алюмінію і бору в стеклах в умовах надлишку оксидів лужних і лужноземельних металів призводить до утворення єдиного алюмоборокисневого каркасу. Згідно з А. А. Аппеном, координаційний стан алюмінію та бору в цьому випадку визначається співвідношенням $\psi_{\text{в}} = (\text{MeO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{B}_2\text{O}_3$ (табл. 2.2).

Алюмоборна аномалія, обумовлена переважно четверною координацією алюмінію при порівнянні з четверною координацією бору, проявляється, як і борна аномалія, в разі структурно-чутливих властивостей: щільності, твердості, модуля пружності, показника заломлення, а також діелектричної проникності і термічного розширення.

Таблиця 2.2 – Структурний стан алюмінію і бору в стеклах

Значення $\psi_{\text{в}}$	Структурний стан алюмінію	Структурний стан бору
> 1	AlO_4	BO_4
$1 > \psi > 1/3$	AlO_4	BO_4, BO_3
$1/3 > \psi > 0$	AlO_4	BO_3
$\psi < 0$	$\text{AlO}_4, \text{AlO}_6$	—

Таким чином, можливість регулювання структури стекол системи $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ визначає широкий спектр фізико-хімічних властивостей одержуваних на їх основі скломатеріалів різного призначення.

Структура фосфатних стекол і емалей утворена тетраедрами $[\text{PO}_4]^{3-}$, у яких через наявність подвійного зв'язку між катіоном фосфору і одним з аніонів кисню лише три атома кисню можуть бути містковими. Тому просторова структура фосфатних стекол може складатися з кілець, стрічок або ланцюгів з тетраедрів $[\text{PO}_4]^{3-}$. Введення до складу цих стекол модифікуючих оксидів призводить до збільшення кількості немісткових атомів кисню.

Процеси склоуворення, кристалізації і ліквідації в силікофосфатних системах знаходяться у винятково складній залежності від їх складу. У той же час фосфорний ангідрид, незважаючи на температуру плавлення всього 250°C , різко підвищує температуру варки лужноапняносилікатних промислових стекол. Ця аномалія пояснюється утворенням тугоплавких сполук, наприклад, $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, які плавляться при температурі 1810°C , розчиняються в розплавах силікатних стекол і викликають їх глушіння.

Утворення сітки лише в трьох напрямках, поряд з дуже міцним зв'язком фосфору з киснем (див. табл. 2.1), тобто високою часткою ковалентності в структурному елементі $[\text{PO}_4]^{3-}$, обумовлює легкоплавкість алюмофосфатних стекол, отриманих, зокрема, в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ при молярних відношеннях $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 \approx 1$ та $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 \approx 1$.

2.1.3 Ліквідаційні явища в склоутворюючих системах. Механізм розшарування

Причину ліквідаційних явищ вперше на основі кристалохімічних уявлень намагались пояснити Уоррен і Пінкус в 1940 р. Повна змішуваність визначалась, на їх думку, здатністю іонів-склоутворювачів зв'язувати у розплаві всі близькі іони кисню. При введенні до складу скла енергетично сильних модифікаторів відбувається перерозподіл іонів кисню, в результаті

чого утворюються катіон-кисневі області, об'єднані катіоном-склоутворювачем.

Основною причиною ліквації в оксидних системах є електростатична силова взаємодія між іонами розплаву і пов'язаним з ним прагнення катіонів-модифікаторів та катіонів-склоутворювачів оточити себе аніонами кисню у відповідності з координаційними числами, які обумовлені кристалохімічними умовами. При цьому, чим більша сила поля катіона-модифікатора, тим сильніше виявляється тенденція до ліквації. Іони титану, які мають високу силу поля $1,25 \text{ (6)} Z_k/a^2$ і міцність зв'язку з киснем $445 \text{ (4)} \text{ кДж/моль}$, $306 \text{ (6)} \text{ кДж/моль}$ сумісні з кремнекисневою сіткою тільки до концентрації $\approx 5 \text{ мол. \%}$, тому слід чекати широких областей ліквації в титановміщуючих системах. Розмір цих областей, а також інтенсивність процесів ліквації залежить від природи MO та M_2O , що визначає ширину області в системі $MO(M_2O) - TiO_2$. Іони цинку мають високу силу поля $0,6 \text{ (4)}$, $0,52 \text{ (6)} Z_k/a^2$ і міцність зв'язку з киснем $300 \text{ (4)} \text{ кДж/моль}$, $142 \text{ (6)} \text{ кДж/моль}$, у порівнянні з іонами Ca^{2+} та Mg^{2+} , і тому в цинкових системах область ліквуючих стекол ширша, ніж в магнієвій та кальцієвій. В присутності Na_2O та ZnO , як це характерно для системи $Na_2O - B_2O_3 - ZnO - TiO_2 - SiO_2$, які приносять іони кисню, що легко поляризуються, іон титану прагне утворити октаедричні (типу $[TiO_{6/2}]^2-M^{2+}$) або тетраедрично-пірамідальні (типу $[TiO_{4/2}O]^2-M^{2+}$) комплекси і тому лікваційні явища слід розглядати як результат сумісності або несумісності кремнекисневих тетраедрів не з Na_2O , ZnO та TiO_2 , а з цими комплексами. Отже, відповідно з кристалохімічними положеннями можливість вбудовування комплексів титану в кремнекисневу сітку скла залежить від концентрації в ньому SiO_2 виду та вмісту катіонів.

2.1.4 Макроліквація та мікроліквація в оксидних системах

Макроліквація в оксидних системах

Перші експериментальні дані про незмішуваність рідин в силікатних розплавах були отримані в 1927 р. Грейгом. Встановлена наявність

незмішуваності рідини в бінарних системах $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$, $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$, $\text{SiO}_2 - \text{ZnO}$, $\text{SiO}_2 - \text{FeO}$. Ліквіація в системі $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ була досліджена детально, причому встановлено, що перша рідина, яка утворюється вище 1698°C , в'язка і за складом близька до кремнезему, друга – текуча і містить близько 30 % CaO . Мікроскопічно доведено, що зразки різко охолоджених розплавів ліквіуючого складу представляють собою двофазну аморфну систему, яка складається з матриці (багатокварцове скло), в якій розподілені різної величини кульки іншої фази (висококальцієве скло). Межі між двома скловидними фазами різкі і не мають переходів. По мірі додавання глинозему або лужних оксидів склади співіснуючих рідин поступово зближуються, і при відомій концентрації домішки скло такої потрібної системи втрачає ліквіаційні властивості, утворюючи однорідну масу.

В системі $\text{SiO}_2 - \text{BaO}$ спочатку ліквіації виявлено не було, але S-подібний вид кривої ліквідуса вказує на можливість розшарування при знижених температурах, що і було доведено наступними експериментами. Аналогічне явище встановлено в системі $\text{SiO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3$, де виявлено розшарування при температурі поблизу горизонтальної лінії ліквідуса.

Незмішуваність в таких системах може спостерігатися не тільки при температурах вище лінії ліквідуса, але і нижче цієї температури, тобто в метастабільному стані. Незмішуваність останнього типу реалізується, напевно, в тому випадку, якщо температура охолодження рідини не відповідає умовам виділення кристобаліту, і тоді нижче температури ліквідуса продовжує зберігатися розділення на дві рідини.

На думку Роя, існує два типи діаграм стану, на основі яких можна передбачати метастабільну ліквіацію в області нижче температур ліквідуса.

Перший тип діаграм стану має купол області стабільного розшарування (рис. 2.3, а). Розплави, які відповідають складу цієї області, при охолодженні розділяються на дві склофази (точка 1) і утворюють при кристалізації фарфоровидну структуру. Якщо склад на відстані від області стабільної ліквіації (точка 2), то при охолодженні до температури T він не розшаровується.

Термообробка нижче T , коли цей склад потрапляє в область метастабільної ліквідації, викликає в ньому кристалічну, також фарфоровидну, але більш тонкозернисту структуру. Прикладом такої системи є $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$.

У другому типі діаграм область стабільного розшарування відсутня, але крива ліквідуса має S-подібну форму (рис. 2.3, б), що вказує на схильність до розшарування. У цьому випадку можна передбачати область ліквідації нижче температури ліквідуса. Прикладом цієї системи може бути $\text{SiO}_2 - \text{BaO}$.

При вивченні явищ незмішуваності в трикомпонентних силікатних системах було встановлено, що якщо дві силікатні системи, які складають трикомпонентну, мають ліквідаційні області, то ці області зливаються, утворюючи безперервне ліквідаційне поле потрійної системи, хоча теоретично можливий і розрив областей незмішуваності.

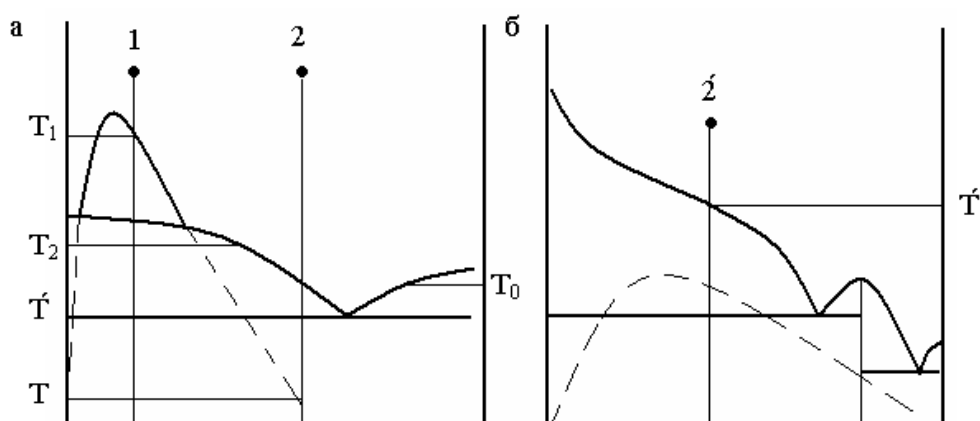


Рисунок 2.3 – Области можливої підсолідусної метастабільної ліквідації

Мікроліквіація в оксидних системах

На відміну від макроліквіації, або просто ліквіації, яка є грубим розшаруванням і може бути виявлена візуально, мікроліквіація представляє собою тонкодисперсне розподілення однієї фази в іншій. Ступінь дисперсності при мікроліквіації дуже високий – емульсійні часточки не перевищують колоїдних розмірів.

Типовим прикладом (з областями неоднорідностей в межах 40–500 Å)

мікроліквації є розшарування натрійборосилікатного скла, яке добре досліджене в зв'язку з отриманням кварцїдного скла (скла «вікор»). На рисунку 2.4 представлено схематичне зображення процесу ліквациї.

Мікророзшарування аморфної фази на дві, теж аморфні, фази з утворенням емульсійної системи, представляє значний інтерес для технології ситалів, оскільки вважається, що мікроліквация передуює зародженню центрів кристалізації. Розділ скла на мікрофази, напевно, має зв'язок з гомогенним і гетерогенним виникненням зародків при отриманні ситалів. Первинне розшарування Фогель розглядає як початок гомогенного зародкоутворення, а другорядне – як етап гетерогенного виникнення кристалічних центрів при отриманні ситалів.

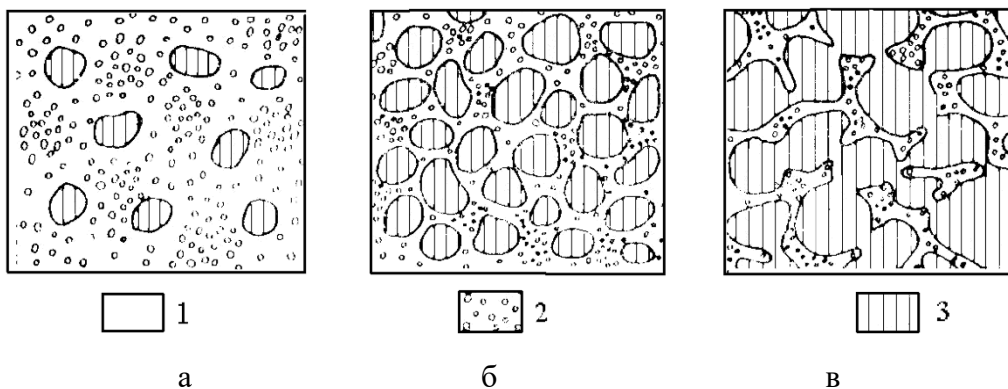


Рисунок 2.4 – Схематичне зображення процесу ліквациї в натрійборосилікатному склі типу

«вікор»: 1 – склофаза, збагачена B_2O_3 ;

2 – боратна склофаза, збагачена Na_2O ; 3 – склофаза, збагачена SiO_2 .

а – модель знепрозороного скла в системі $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ з малим вмістом SiO_2 ; б –

модель знепрозороного скла в системі $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ з середнім вмістом SiO_2 ; в –

модель знепрозороного скла в системі $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ з високим вмістом SiO_2

На рисунках 2.5 і 2.6 представлені Фогелем схеми другорядного розшарування в мікрофазах і процес ліквациї при термообробці скла.

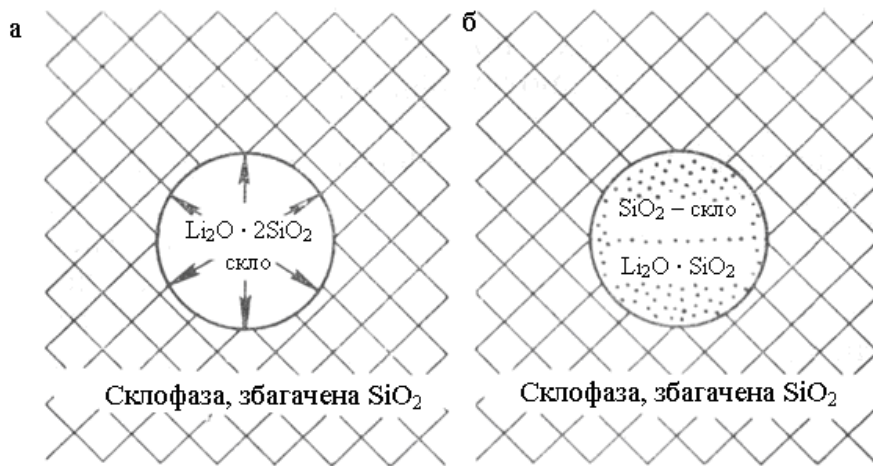


Рисунок 2.5 – Схема вторинного розшарування в мікрофазах під впливом радіально діючих напруг, які виникають при охолодженні стекел, які містять від 16 до 27 мол. % літію оксиду:

а – застигла тільки склофаза, збагачена кремнеземом;

б – застигло все скло

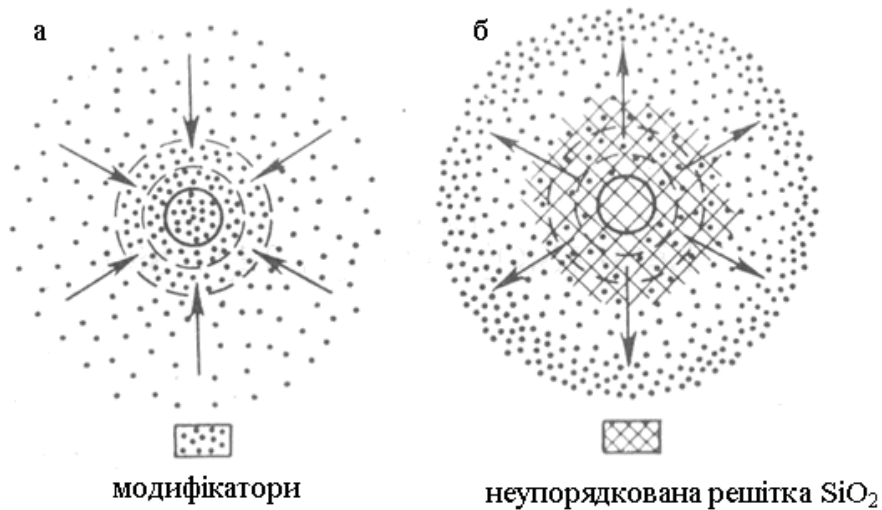


Рисунок 2.6 – Процес ліквідації при термообробці скла:

а – фаза, збагачена модифікатором, характеризується більш високим поверхневим натягом, утворюючи краплі, в яких відбувається подальша дифузія модифікатора; б – фаза, збагачена склоутворювачем з високим поверхневим натягом, утворює краплі крупної форми, з яких модифікатор видаляється

Мікроліквідація спостерігається в таких випадках:

- якщо крива ліквідусу має S-подібний перегин (склади в області перегину);

- якщо крива ліквідусу має дуже пологий характер (склади в області пологого ходу кривої);
- якщо діаграма стану має купол ліквідації (склади поблизу макроліквідаційних областей).
- Розміри мікрофаз, за Фогелем, визначаються:
- концентрацією іонів модифікаторів;
- силою поля модифікатора;
- температурним минулим скла;
- газовим середовищем, з яким контактувало розплавлене скло;
- присутністю деяких домішок, які розрихлюють сітку скла і надають модифікаторам велику рухливість.

Тема 2.2 Властивості склорозплавів

План

2.2.1 Кристалізаційна здатність.

2.2.2 В'язкість.

2.2.3 Поверхневий натяг.

2.2.1 Кристалізаційна здатність стекол

Скло, як аморфна речовина, характеризується запасом внутрішньої енергії, яка не була витрачена на побудову кристалічної решітки. Тому однією із особливостей склоподібного стану є його метастабільність. При відповідних температурно-часових умовах скло намагається перейти в стабільний кристалічний стан. У зв'язку з цим жоден склад скла не рекомендується до промислового виробництва, доки не буде ретельно досліджена його кристалізаційна здатність.

При звичайних умовах склоподібний стан досить стійкий. Скло у своєму первинному стані, як показують археологічні розкопки, зберігається тисячі

років. Пояснюють це тим, що склоподібний стан термодинамічно нестійкий, але стійкий кінетично, через те, що всі процеси, спрямовані на досягнення рівноваги, проходять при звичайних температурах настільки повільно, що зафіксувати їх в нормальних умовах практично неможливо і тому ними можна знехтувати. Кристалізація скла може відбуватися:

- «зверху», тобто, при охолодженні розплаву;
- «знизу», тобто, при термообробці раніше виготовленого скла.

Кристалізація «зверху» спостерігається при варці скла внаслідок зміни його хімічного складу або температурно-часових умов варки і виробки. Зокрема, сприятливі умови для кристалізації скла можуть виникнути в застійних зонах скловарної печі або в виробничих каналах. Кристалізація «знизу» характерна для технології піноскла і ситалів.

На практиці для оцінки кристалізаційної здатності скла і ситалів використовують такі параметри:

- кількість центрів кристалізації, що утворюються в одиниці об'єму розплаву (скла) в одиницю часу, позначають ЧЦК, $V_{\text{ц}}$ або K_v ;
- швидкість росту кристалів (швидкість кристалізації), що має вигляд відношення збільшення лінійного розміру кристалів Δl до часу Δt і позначаються ШПК, $V_{\text{г}}$ або K_g ;
- температурний інтервал кристалізації ΔT ;
- температура початку кристалізації з розплаву – T_s ;
- час кристалізації при даній конкретній температурі в температурному інтервалі кристалізації, через те, що розплав (скло) може кристалізуватися при більш низькій температурі, але при більш тривалій витримці.

Значення K_v і K_g запропоновані німецьким вченим Тамманом (v – Volum, об'єм; g – Glas, скло), який дослідив ці параметри для критичних склоутворюючих речовин. Отримані залежності називаються «кривими Таммана» (рис. 2.7).

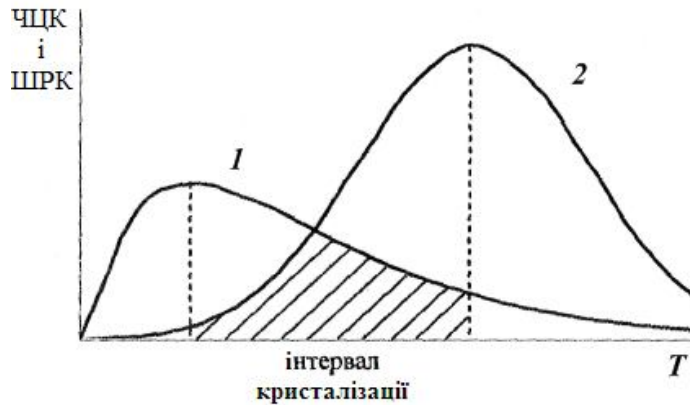


Рисунок 2.7 – Залежність швидкості утворення центрів кристалізації

K_v (1) і швидкості росту кристалів K_g (2) від температури

Ступінь перекривання кривих K_v і K_g (заштрихована ділянка) характеризує кристалізаційну здатність даного складу скла. Якщо максимумами цих кривих співпадають, такий розплав схильний до переохолодження і склоутворення, тобто кристалізується. Якщо криві не пересікаються або область перекривання досить мала, такий склад скла характеризується низькою кристалізаційною здатністю і може бути рекомендований до промислового виробництва.

Швидкість кристалізації залежить від температури, в'язкості, виду і кількості ініціюючих домішок, зовнішніх енергетичних дій. Характер кристалізації визначається відношенням швидкості утворення центрів кристалізації (зародків) V_n і лінійної швидкості росту кристалів V_p .

Зародки виростають в кристали, коли вони досягають критичного розміру. По мірі охолодження розплаву нижче температури плавлення обидві швидкості спочатку зростають, досягають максимуму, а потім знову знижуються. При затвердінні розплаву кристалізація практично закінчується (рис. 2.8). Для стекол і емалей максимумами V_n і V_p не співпадають. Перший, як правило, знаходиться при більш низькій температурі. Якщо кристалізація протікає при температурах, близьких до максимуму V_n , то утворюються дрібнокристалічні, а при температурах, близьких до максимуму V_p , – крупнокристалічні структури. Різниця

температур ΔT характеризує ступінь переохолодження. Якщо температури максимумів $V_{ц}$ і $V_{р}$ близькі, а самі $V_{ц}$ і $V_{р}$ великі, то такі стекла швидко кристалізуються (рис. 2.8, а) і, навпаки: якщо максимуми $V_{ц}$ і $V_{р}$ розсунуті широко і малі, то такі системи стійкі в склоподібному стані (рис. 2.8, б). Найбільш висока ймовірність кристалізації стекол в області АКВ перекривання кривих 1 і 2, а їх положення визначається розбіжністю енергетичних параметрів процесів утворення центрів кристалізації і росту кристалів.

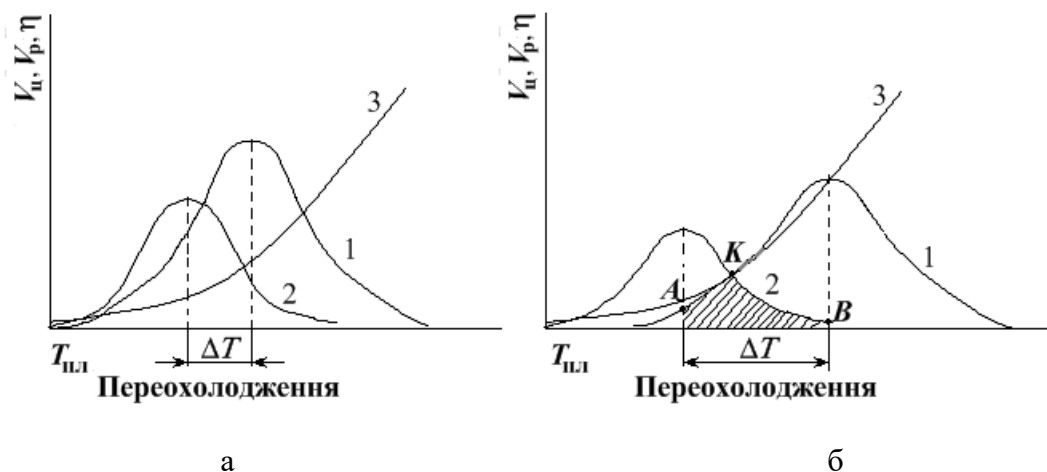


Рисунок 2.8 – Залежність швидкості утворення центрів кристалізації

($V_{ц}$, крива 1), швидкості росту кристалів ($V_{р}$, крива 2) і в'язкості (η , крива 3) від переохолодження розплавів силікатів, що кристалізуються (а) і скловидно твердіють (б)

2.2.2. В'язкість

В'язкість склорозплавів – найважливіша технологічна характеристика, яка визначає процеси варки, кристалізації і глушіння, формування стекол. В'язкість будь-якого середовища – газоподібного, рідкого, твердого – обумовлена взаємодією частинок з оточуючими частинками. Якщо на шар рідини (або розплав) з площею внутрішнього перетину S діє сила F , то шар рідини починає рухатися зі швидкістю V , захоплюючи сусідні шари.

Швидкість відносного зміщення прилеглих шарів буде зменшуватися в міру віддалення dv/dx від рухомого шару. В цьому проявляється дія в'язкості як сили внутрішнього тертя.

Відповідно до рівняння Ньютона:

$$F = \eta \cdot S \frac{dv}{dx}, \quad (2.1)$$

де F – протидіюча сила при русі шарів; η – коефіцієнт в'язкості, що дорівнює силі, яка додається до шару з площею внутрішнього перетину S і викликає його переміщення зі швидкістю відносного зсуву dv/dx :

$$\eta = \frac{F}{S \cdot dv/dx}. \quad (2.2)$$

Розмірність в'язкості в системі СІ – $\text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 = \text{Па} \cdot \text{с}$; $1 \text{Па} \cdot \text{с} = 10$ пуаз. Кінетична в'язкість розплаву ν дорівнює відношенню коефіцієнту динамічної в'язкості до щільності середовища d :

$$\nu = \eta / d. \quad (2.3)$$

Величина, зворотна ν , характеризує плинність середовища. За різновидом перебігу розрізняють рідини двох типів: *нормальні* (ньютонівські), що підкоряються закону Ньютона, і *структуровані*, що не підкоряються закону Ньютона. Для ньютонівських рідин η не залежить від діючої сили. Для структурованих рідин η є функцією чинної напруги F/S : зі збільшенням цього відношення структура руйнується і значення η зменшуються.

Силікатні розплави, що не містять нерозчинених кристалічних частинок, при температурах вище T_f поведуться як нормальні ньютонівські рідини, виявляючи ознаки структурування лише в області розм'якшення, тобто в інтервалі склування.

В'язкість стекол істотно залежить від температури і складу, причому вплив одного і того ж компоненту на в'язкість в високотемпературній і низькотемпературній областях може бути неоднаковим і навіть протилежним через різний стан структури скла в цих областях.

Температурна залежність в'язкості. В температурному інтервалі від 20°C до 1500°C в'язкість стекол змінюється на 18 порядків від 10^{19} $\text{Па} \cdot \text{с}$ в твердому стані до 10 $\text{Па} \cdot \text{с}$ в розплавленому стані. Як впливає з кривої $\eta = f(T)$ на рис. 2.9, при низьких температурах до початку переходу з твердого в

пластичний стан ($\approx T_g$) в'язкість змінюється незначно, а потім – в інтервалі 10^{15} – 10^7 Па · с різко знижується.

Температурний хід в'язкості розплавлених стекел (при температурах вище T_f), може бути виражений приблизно рівнянням Френкеля-Андраде:

$$\eta = A \cdot \exp(E_\eta/RT), \quad (2.4)$$

де E_η – вільна енергія активації; R – універсальна стала; T – температура за вільною шкалою; A – константа, яка залежить від хімічної природи речовини і може бути розрахована за рівнянням Ейнштейна:

$$A = Nh/v, \quad (2.5)$$

де N – число Авогадро; h – постійна; v – молярний об'єм, м³/моль. Порядок величини $A = 10^4$ - 10^5 Па · с.

Якщо прийняти $E_\eta/R = \text{const} = B$, то B пропорційна енергії, необхідної для переміщення частинки рідини при її поступально-коливальному русі з одного тимчасового положення рівноваги в сусіднє. Її можна розглядати, як величину, пропорційну енергії активації в'язкої течії, значення якої для оксидних стекел змінюються в межах 80–630 кДж / моль.

Визначення в'язкості емалей в широкому діапазоні температур пов'язане зі значними експериментальними труднощами і застосуванням складного обладнання. Тому на практиці для визначення в'язкості при будь-якій конкретній температурі використовують криву залежності $\lg \eta = f(T)$, побудовану розрахунковим шляхом із застосуванням рівняння Фогеля-Фульчера-Таммана:

$$\lg \eta = A + B/(T - T_0). \quad (2.6)$$

Як константи A , B , T_0 можуть бути взяті значення η при будь-яких трьох, так званих характеристичних температурах, або точках, відповідних експериментально певним значенням в'язкості на різних стадіях нагріву скла (табл. 2.3).

З цих реперних точок, згідно з Дітцелем, показовими є температура трансформації T_g , розм'якшення за Літлтоном T_p і робоча точка $T_{\text{роб.}}$, які

дозволяють судити про зміну в'язкості від початку розм'якшення до розплавлення скла (див. рис. 2.9).

Таблиця 2.3 – Характеристичні температури для побудови кривої $\lg\eta = f(T)$

Найменування позначення	Фіксований процес	Значення в'язкості, Па·с
Нейтральна точка	Перехід від напруги стиснення до напруги розтягнення	$10^{13,5}$
Температура трансформації T_g	Перехід з твердого в пластичний стан	$10^{12,3}$
Дилатометрична температура початку розм'якшення, $T_{дил} (T_E)$	Початок деформації зразку, який визначається за дилатометричною кривою	$10^{10,5}$
Температура початку розм'якшення $T_{п.р.} (T'_E)$	Початок деформації зразку під навантаженням (метод Штегера)	10^8
Температура початку розм'якшення за Літлтоном T_p	подовження нитки при нагріванні під дією власної маси	$10^{6,65}$
Точка рухливості $T_{моб}$	Початок розтікання циліндру з склопорошку (вимірювальний прилад – високотемпературний мікроскоп)	$10^{5,8}$
Точка напівсфери $T_{п.с.} (T_{hem})$	Перетворення циліндричного зразку в напівсферу під дією сил поверхневого натягу (вимірювальний прилад – високотемпературний мікроскоп)	$10^{4,4}$
Робоча точка або Точка занурення $T_{роб} (T_{work})$	Занурення платиного стрижня визначеної маси та швидкості в скло розплав	10^3

Рівняння (2.6) справедливе для неасоційованих розплавів твердих стекел в області температур нижче T_g . В інтервалі силювання $E\eta$ залежить від температури, зменшується у зв'язку зі збільшенням вільного об'єму, необхідного для переміщення частинок. Це виражається рівнянням К. С. Євстроп'єва:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_\eta}{T^2}} \quad (2.7)$$

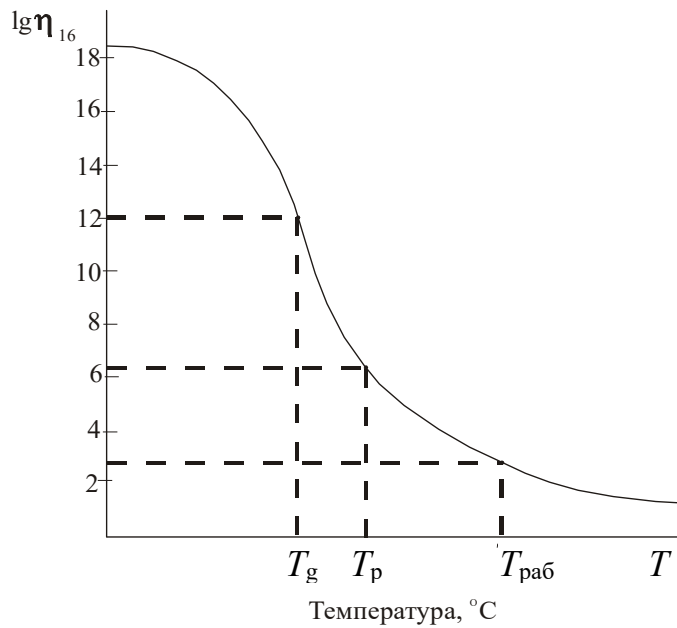


Рисунок 2.9 – Залежність в'язкості стекел від температури

Температурний хід в'язкості є основою для визначення режимів варки стекел, формування і оплавлення емалевих покриттів. При значеннях в'язкості $\approx 10 \cdot 10^2$, відповідних $T > T_{\text{ліквідуса}}$, відбуваються процеси склоутворення і гомогенізації склорозплаву в процесі варки.

Як впливає з рівняння Стокса-Ейнштейна, що описує дифузію іонів D_i при дії хімічного потенціалу:

$$D_i = RT/a \cdot \eta \cdot r, \quad (2.8)$$

де R – стала Больцмана; a – коефіцієнт, що враховує форму частинок; r – радіус іону, нм, усереднення складу розплаву за об'ємом досягається саме у разі знижених значень його в'язкості.

Вплив хімічного складу стекел на їх в'язкість. Найбільшою мірою підвищують в'язкість SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , знижують – лужні оксиди. Істотний вплив хімічного складу обумовлено залежністю цієї властивості від міцності хімічних зв'язків між структурними складовими склоподібних речовин і ступенем зв'язності їх каркаса. Ця залежність для багатокомпонентних стекел є дуже складною, різної при низьких і високих температурах і не завжди лінійною. Проте загальною закономірністю є зниження в'язкості (підвищення плинності) при збільшенні вмісту в стеклах лужних катіонів-модифікаторів,

сильно поляризованих катіонів з високим зарядом (Ti^{4+} , Ge^{4+}), аніонів F^- і OH^- , двовалентних катіонів змінної валентності (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}), Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Ефект зниження в'язкості розплавів і температури розм'якшення скла посилюється в ряду: $\text{ZnO} < \text{CdO} < \text{PbO}$. Вплив оксидів лужноземельних металів на високотемпературну в'язкість лужносилікатних стекел підпорядковується правилу радіуса: в'язкість зменшується зі зростанням радіуса катіону Me^{2+} в ряду $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SrO}-\text{BaO}$. Однак в області температур початку розм'якшення в'язкість може як знижуватися (у разі MgO , SrO , BaO), так і підвищуватися (при введенні BeO , CaO). Введення тугоплавких оксидів SiO_2 і ZrO_2 призводить зазвичай до підвищення в'язкості стекел.

Особливий вплив на зміну η мають B_2O_3 та Al_2O_3 , координаційний стан яких в стеклах залежить від вмісту лужних катіонів: шестикоординованого Al^{3+} і трикоординованого B^{3+} сприяють зниженню в'язкості склорозплавів.

2.2.3. Поверхневий натяг

Поверхневий натяг відображає дію міжмолекулярних сил на частинки в поверхневому шарі розплаву або твердого тіла. Дія цих сил направлена на зменшення площі поверхні. Мірою поверхневого натягу σ (Н/м) є робота, яку необхідно затратити для утворення одиниці нової поверхні.

Поверхневий натяг – один з чинників, що має істотний вплив на процес формування покриття, зокрема на адгезію розплавів емалей і здатність їх тонким, рівномірним шаром розподілятися по твердій поверхні. Від поверхневого натягу залежить процес видалення бульбашок з розплаву при варці стекел і заплавлення кратерів і поглиблень при формуванні емалевих покриттів.

Поверхневий натяг стекел порівняно великий і залежно від складу при температурах їх випалу знаходиться в межах 180–350 мН/м, що приблизно в 3–4 рази більше поверхневого натягу води, розплавів солей, і можна порівняти з поверхневим натягом розплавів металів (Pb , Bi , Sb).

Значно впливає на поверхневий натяг склад скла. Згідно з Аппеном А. А., поверхнева активність силікатних розплавів визначається природою оксидів, які вводяться, їх концентрацією та величиною поверхневого натягу вихідного розплаву. В ряду лужних елементів Li – Na – K поверхневий натяг зменшується від літію до калію, а при послідовній заміні оксидів елементів в рядах Mg – Ca – Sr – Ba і Zn – Cd він зменшується в напрямку від магнію до барію і від цинку до кадмію. Аппен А. А. класифікує компоненти стекел на *поверхнево-неактивні* (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , CaO , Li_2O , Na_2O); *проміжної дії* (P_2O_5 , PbO) та *поверхнево-активні* (K_2O , B_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 , SO_3).

До першої групи належать оксиди, що відрізняються порівняно високою енергією координаційного зв'язку Me–O в поліедри $[\text{MeO}_n]$.

До третьої групи належать оксиди, що утворюють роз'єднані дискретні комплексні аніони $[\text{MeO}_n]^{x-}$, всередині яких зв'язки найбільш сильні. Такі аніони, наприклад, як $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{VO}_3]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, самі по собі є міцними структурними елементами, але взаємодія їх між собою незначна, тому утворені ними адсорбційні шари надають розплавам низьких значень поверхневого натягу навіть при введенні цих компонентів в невеликих кількостях. Іони F^- і OH^- теж знижують поверхневий натяг.

До проміжної групи належать оксиди двоякої природи. По-перше, це компоненти з найбільш низькою енергією зв'язку Me–O: Rb_2O , Cs_2O , Tl_2O , PbO та ін., по-друге, це компоненти, що утворюють в силікатному розплаві комплексні аніони малої міцності: $[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{AsO}_4]^{3-}$, $[\text{AsO}_3]^{3-}$, $[\text{SbO}_4]^{3-}$, $[\text{BiO}_4]^{3-}$, $[\text{BO}_3]^{3-}$ та ін. Можуть утворитися також і молекули As_4O_6 , Sb_4O_6 , V_4O_6 , Bi_4O_6 та ін. В обох випадках енергія взаємодії між структурними елементами розплаву матиме середнє значення при порівнянні з такою для компонентів першої та третьої груп. Зв'язки Me–O хоча і слабкі, але мають хімічний характер і тому більш інтенсивні, ніж зв'язки між дискретними аніонами третьої групи.

На поверхневий натяг впливає газове середовище. Неполлярні гази N_2 , H_2 , He , сухе повітря практично не впливають на поверхневий натяг розплавів.

Полярні гази SO_3 , NH_3 , пари HCl і H_2O помітно знижують, а CO_2 при високих температурах підвищує поверхневий натяг розплавів.

Поверхневий натяг мало залежить від температури. Температурний коефіцієнт $\Delta\sigma/T$ лежить в межах від $-0,16 \cdot 10^{-3}$ до $+0,06 \cdot 10^{-3}$ Н/м·К і має від'ємне значення для лужносилікатних і позитивне – для свинецьвмісних стеклол. При підвищенні температури на 100 °С поверхневий натяг лужносилікатних розплавів знижується на 2–4 %.

Величину поверхневого натягу стеклол з різним ступенем точності можна визначити розрахунковим шляхом. Для цього в першому наближенні можна використовувати звичайну адитивну формулу:

$$\sigma_c = P_1\sigma_1 + P_2\sigma_2 + \dots + P_i\sigma_i, \quad (2.9)$$

де σ_c – поверхневий натяг склопокриття, мН/м;

P_1, P_2, \dots, P_i – вміст окремих компонентів у склі, мас. %;

$\sigma, \sigma_2, \dots, \sigma_i$ – адитивні коефіцієнти поверхневого натягу за Дітцелем, табл. 2.4. Коефіцієнти, запропоновані Дітцелем, справедливі при температурі 900 °С для складів, що містять менше 25 % Na_2O . Для більш основних розплавів розрахункові значення дають істотну похибку. При температурах вище 900 °С розрахункові величини поверхневого натягу слід зменшити приблизно на чотири одиниці на кожні 100 °С.

Аппен А. А. запропонував більш точний метод розрахунку поверхневого натягу, в якому вміст оксидів виражається в молярних частках або відсотках, з використанням рівняння:

$$\sigma_s = \sum_{n_i} \sigma_i / \sum_{n_i}, \quad (2.10)$$

де n_i – вміст компонента у склі, виражений в молярних частинах;

σ_i – наближено-усереднена величина поверхневого натягу компоненту (адитивний коефіцієнт за Аппеном), (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Коефіцієнти для розрахунку поверхневого натягу σ стекл та емалей

Речовина	σ , мН/м, за даними Дітцеля, 900 °С	σ , мН/м, за даними Аппена, 1300 °С
Li ₂ O	4,6	4,5
Na ₂ O	1,5	2,9
K ₂ O	0,1	()
MgO	6,6	5,2
CaO	4,8	5,1
BaO	3,7	4,7
B ₂ O ₃	0,8	()
Al ₂ O ₃	6,2	5,8
SiO ₂	3,4	2,9
TiO ₂	3,0	2,5
ZrO ₂	4,1	3,5
P ₂ O ₅		
PbO	1,2	()
ZnO	4,7	4,5
Fe ₂ O ₃	4,5	4,9
CoO, NiO	4,5	4,2
V ₂ O ₅	-6,1	
Cr ₂ O ₃	-5,9	
NaF	1,3	
CaF ₂	3,7	
MnO	0,5	

Середня точність розрахунків за такою методикою становить $\approx 1,5$ %. Однак цей метод може бути застосований при відсутності поверхнево-активних або проміжного характеру оксидів, які різко змінюють поверхневий натяг і викликають серйозні труднощі при розрахунках. Для розрахунку поверхневого натягу розплавів боросилікатних стекл може бути використаний метод, розроблений В. І. Голеусом з співробітниками.

3. ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Тема 3.1 Пористість та щільність кераміки. Механічні властивості

План

3.1.1 Пористість та водопоглинання.

3.1.2 Щільність.

3.1.3 Механічні, пружні та деформаційні властивості.

Придатність різних видів кераміки для служби в тих чи інших умовах обумовлюється сукупністю її властивостей. Оскільки окремі види кераміки призначені для служби в певних відмінних від інших умовах, то і кожен з цих різновидів характеризується сукупністю своїх специфічних властивостей. З іншого боку, придатність для служби одного виду кераміки не може бути оцінена однією загальною властивістю.

Чим складніше галузь застосування різновидів кераміки, тим складніший і більш численний комплекс вимог, які пред'являють до них. Так, наприклад, вогнетриви, які є будівельним матеріалом для кладки різних промислових печей, повинні мати ряд технічних властивостей, що стосуються, головним чином, здатності витримувати високі температури, що поєднуються з механічними та хімічними впливами. Те ж стосується і інших різновидів кераміки та ін.

3.1.1. Пористість та водопоглинання

Пористість. Пори є важливою і за рідким винятком складовою структури більшості керамічних виробів. Вони надають, як правило, негативний вплив на основні властивості щільної кераміки – механічні, в тому числі при високих температурах, теплофізичні, електрофізичні, деформаційні,

різко знижують шлакостійкість, підвищують окиснюваність, збільшують випаровування і т. п.

Тому газовій фазі кераміки приділяється особлива увага, з урахуванням того, що пористість і її зміна в ході термічної обробки є найважливішим показником проходження і кінцевих результатів такого процесу, як спікання.

Пористість в кераміці може змінюватися в дуже широких межах і є максимальною в вакуумщільних виробках – соті частки відсотка, в тонкозернистих, наприклад порцеляні, до 4–8 %, в грубозернистих, наприклад вогнетривах, до 25–30 %, в фільтрах – до 35–40 %, в теплоізоляційних і теплозахисних – до 85–95 %.

Для кераміки при її експлуатації значення має не тільки загальна (справжня) пористість, а й форма пор, їх зв'язок між собою і з навколишнім середовищем, оскільки в різних процесах при використанні кераміки беруть участь дуже часто всі пори, наприклад в теплопередачі, а іноді лише деякі категорії пор, наприклад в фільтрації, адсорбції, випаровуванні, при просочуванні шлаками та іншими розплавами, при замерзанні рідини і т. д. Тому оцінка загальної пористості є важливою, але недостатньою характеристикою будови кераміки.

Пористість поділяють на загальну, відкриту та закриту.

Загальна (істина) пористість (Π_i) – це сумарний об'єм усіх пор, виражений у відсотках до загального об'єму матеріалу або в частках одиниці ($\Pi_i = 1 - \rho_{\text{відн}}$), де $\rho_{\text{відн}}$ – відносна щільність матеріалу, що дорівнює відношенню середньої уявної щільності до його істинної щільності: ($\rho_{\text{сер}} / \rho_i$); середню щільність визначають гідростатичним зважуванням, справжню – пікнометричним методом.

Відкрита пористість ($\Pi_{\text{в}}$) – це об'єм пор, заповнених рідиною, виражений у відсотках до загального об'єму матеріалу; її визначають після просочення рідиною гідростатичним зважуванням. *Закрита пористість* ($\Pi_{\text{з}}$) недоступна для просочення, її визначають як різницю між істинною і відкритою пористістю ($\Pi_{\text{з}} = \Pi_i - \Pi_{\text{в}}$).

Відкриту пористість поділяють на капілярну та некапілярну (тупикову). Капілярна, в свою чергу, може бути проникною для протікання різних флюїдів, її зазвичай називають ефективною і непроникною. Тупикові пори, не беручи участь в процесах фільтрації, можуть бути активними в процесах адсорбції, наприклад в носіях каталізаторів. Іноді пори, більші певного розміру, називають каналними по відношенню до даного конкретного флюїду, який може в них протікати. Наприклад, по відношенню до металургійних шлаків це розмір пори більше 5 мкм. У деяких спеціальних матеріалах визначають і інші параметри – фактор лабіринту, коефіцієнт звивистості і низка інших величин.

Важливою характеристикою будови кераміки є розмір пор і розподіл пор за розмірами. Є багато різних експериментальних і розрахункових методик для оцінки цих величин. Дані методи можуть бути прямими і непрямими. Безпосередньо розмір пор на шліфах можна визначати, якщо пори мають чітку, наприклад сферичну, форму, проте при цьому помилки в оцінці можуть бути пов'язані з тим, що площиною шліфа пори можуть розсікати на різних відстанях від їх центру. Для оцінки розміру максимальних пор, що має значення при використанні кераміки в якості фільтра, користуються методом витиснення стисненим повітрям рідини, що просочує зразок. Приблизна оцінка пористої структури може бути проведена визначенням середнього розміру пор $D_{сер}$, що розраховується за експериментальними величинами відкритої пористості (P_B) і коефіцієнтом газопроникності (K) ($D_{сер} \sim 56,4 (K / P_B)^{1/2}$).

Найбільш повну і об'єктивну характеристику пористої структури надають інтегральні і диференціальні криві розподілу пор за їх розмірами.

Інтегральні криві розподілу пор визначають як сумарний об'єм пор від максимального (або мінімального) до даного, а диференціальні – об'ємну частку пор певного розміру. Найбільш універсальним для цього є метод ртутної порометрії, заснований на вдавлюванні ртуті в пори зразку під тиском. Природно, що закриті пори в кераміці цим методом не визначаються. Аналогічні результати дає запропонований порівняно недавно метод контактної еталонної порометрії, не пов'язаний з використанням високих тисків і

токсичної ртуті, заснований на явищі капілярної рівноваги пористих тіл, що знаходяться між собою в контактi.

Усіма зазначеними методами встановлено, що розміри пор в кераміці можуть змінюватися в дуже широких межах – від десятків нанометрів до часток міліметрів, а в комірчастій пористій кераміці – до декількох міліметрів. За класифікацією, запропонованою К. К. Стреловим, пори розміром $> 10^{-1}$ см називають *некапілярними*, розміром 10^{-1} – 10^{-5} см – *капілярами I роду*, розміром 10^{-4} – 10^{-6} см – *капілярами II роду*, а менш цієї величини – *тонкими капілярами*. Розміри пор і їх розташування залежать від виду кераміки. Для ультращільної, наприклад прозорої, кераміки пори практично відсутні, в щільній кераміці, де немає відкритих пор, дрібні ізольовані газові включення розташовуються безпосередньо всередині кристалів або в склофазі. У кераміці зернистої будови дрібні пори розташовуються усередині зерен наповнювача і в сполучних ділянках, а відносно великі – в проміжках між зернами заповнювача і зв'язки. У високощільній кераміці з комірчастою структурою дрібні пори розташовуються в перетинках, а великі сферичні порожнечі – між перетинками.

Залежно від взаємного розташування пор і твердих складових структура кераміки може бути: з *безперервною твердою фазою*, з *безперервною газовою фазою* або *мати проміжний характер*. При оцінці таких явищ в кераміці, як адсорбція, випаровування, окиснення та інші, значення має питома поверхня пор, віднесена до одиниці маси або об'єму матеріалу. Її зазвичай оцінюють адсорбційними методами, зокрема низькотемпературною адсорбцією азоту.

До структурних характеристик керамічних виробів, що містять відкриті пори, відноситься також проникність для газів і рідин, що оцінюється коефіцієнтом, який показує, яка кількість флюїду протікає в одиницю часу через одиницю площі і одиницю товщини тіла при певній різниці тиску з двох сторін випробуваного зразку.

Від пористості матеріалу залежить ряд інших фізичних характеристик, і в насамперед *водопоглинання*, яке здебільшого визначається відкритою пористістю.

Водопоглинання – здатність матеріалу вбирати воду і утримувати її. Величина водопоглинання визначається різницею маси зразка в насиченому водою і в абсолютно сухому стані. Розрізняють об’ємне водопоглинання, коли різницю відносять до об’єму зразку, і масове водопоглинання – при віднесенні різниці до маси сухого зразка.

Масове водопоглинання, % (V_M) – відношення маси води (m_B), що поглинув матеріал, до маси матеріалу в абсолютно сухому стані (m):

$$V_M = (m_B / m) \cdot 100 \text{ або } V = (m_1 - m) \cdot 100 / m, \quad (3.1)$$

де m і m_1 – маса сухого зразка і насиченого водою, відповідно; кг.

Об’ємне водопоглинання (%) – відношення об’єму води (m_B/ρ_B), що поглинув матеріал, до його об’єму в водонасиченому стані V_2 :

$$V_o = (m_B / \rho_B V_2) \cdot 100. \quad (3.2)$$

Водопоглинання (масове) для деяких матеріалів: граніт 0,5-0,8 %; керамічна цегла 8–20 %; фарфор 0,05–0,2 %; фаянс і майоліка 12–18 %; плитка для підлог – не більше 4,5 %; пористі теплоізоляційні матеріали > 100 %.

Визначивши справжню і уявну щільності, а також водопоглинання кераміки, можна розрахувати всі види її пористості (справжню, відкриту і закриту). Справжня пористість знаходиться з виразів:

$$P_B = (1 - \rho_{\text{пит}} / \rho_i) 100 \% \text{ або } P_i = (1 - \rho_{\text{відн}}) 100 \% \quad (3.3)$$

Відкрита пористість P_B (%) визначається за формулою :

$$P_B = (m_1 - m) \cdot 100 / (m_1 - m_2),$$

де m , m_1 і m_2 – маса сухого, насиченого рідиною зразку при зважуванні на повітрі і зануреного в рідину відповідно, кг, або $P_B = V \cdot \rho_{\text{уявн}}$, де V – водопоглинання, %.

Для розрахунку величина $\rho_{\text{пит}}$ повинна бути в грамах на сантиметр кубічний.

Закриту пористість визначають як різницю між істинною і відкритою пористістю:

$$P_3 = P - P_B \quad (3.4)$$

Пористість відкрита різних матеріалів наступна: скло, метал – 0 %; фарфор – 0,5–1 %; цегла керамічна – 15–25 %; вогнетриви – 2–20 %; фаянс – 18–20 %; вакуумщільна корундова кераміка – 0,0–0,1%; теплоізоляційні матеріали – 50–85 %. Формальною ознакою спеченої будівельної кераміки прийнято вважати уявну пористість менше 2 %, вогнетривкої – 3 %. Однак фактично для спеченої кераміки, до якої перш за все відносяться вакуумна кераміка і порцеляна, ознакою повного спікання є уявна пористість менше 0,1–0,2 %. Недостатня повнота видалення води з поверхні зразку після його насичення водою обумовлює невисоку точність визначення цієї малої величини уявної пористості.

3.1.2 Щільність

Важливою фізичною властивістю кераміки є її *щільність*, що представляє собою відношення маси тіла до об'єму, що воно займає. Маса – це сукупність матеріальних частинок (атомів, молекул, іонів), що містяться в даному тілі. Маса має певний об'єм, тобто займає частину простору. Вона постійна для даної речовини і не залежить від швидкості її руху і положення в просторі. Тіла однакового об'єму, що складаються з різних речовин, мають неоднакову масу. Для характеристики відмінностей в масі речовин, що мають однаковий об'єм, введено поняття щільності. Щільність підрозділяється на *справжню і уявну*.

Справжня щільність – відношення маси до об'єму матеріалу в абсолютно щільному стані, тобто, без пор і пустот. Щоб визначити справжню щільність ρ_i (кг/м³, г/см³), необхідно масу матеріалу (зразка) m (кг, г) розділити на абсолютний об'єм V (м³, см³), який займає сам матеріал (без пор). Одиниці вимірювання щільності в системі СІ – (кілограм / метр кубічний) (1 кг / м³).

Однак більшість матеріалів мають пори, тому у них уявна щільність завжди нижче дійсної щільності. *Уявна щільність* – це фізична величина, що визначається відношенням маси зразку матеріалу до всього займаного ним об'єму, включаючи наявні в ньому пори і порожнечі.

Уявна щільність $\rho_{\text{уявн}}$ (кг/м³, г/см³) обчислюється за формулою:

$$\rho_{\text{уявн}} = m / V, \quad (3.5)$$

де m – маса матеріалу в природному стані; V – об’єм матеріалу в природному стані,

$$\text{або } \rho_{\text{уявн}} = (m \cdot \rho_p) / (m_1 - m_2), \quad (3.6)$$

де ρ_p – щільність рідини, кг/м³; m , m_1 і m_2 – маса сухого, насиченого рідиною зразку при зважуванні на повітрі і зануреного в рідину відповідно, кг.

Уявна щільність не є величиною постійною – вона змінюється в залежності від пористості матеріалу. Наприклад, теплоізоляційні керамічні матеріали можна отримати з різною щільністю (від 180 до 2000 кг/м³). Нижче наведені показники щільності різних видів керамічних матеріалів (табл. 3.1). Лише для щільних матеріалів (сталі, скла, бітуму та деяких інших) істинна і середня щільності рівні, тобто об’єм внутрішніх пор у них дуже малий.

Таблиця 3.1 – Щільність різних видів керамічних матеріалів

Матеріал	кг/м ³	Матеріал	кг/м ³
Карбід титану	7 200	Карбід кремнію	2 500–3 200
Карбід цирконію	6 600	Нітрид кремнію	3 200
Оксид алюмінію	3 900	Муліт	3 200
Оксид магнію	3,5	Оксид берилію	3,0

Відносна щільність $\rho_{\text{відн}}$ (%) – ступінь заповнення об’єму матеріалу твердою речовиною; вона характеризується відношенням загального об’єму твердої речовини V в матеріалі до всього об’єму матеріалу V_1 або відношенням уявної щільності матеріалу $\rho_{\text{уд}}$ до її істинної щільності ρ_i :

$$\rho_{\text{відн}} = (V/V_1) \cdot 100 \text{ або в частках одиниці } \rho_{\text{відн}} = \rho_{\text{уявн}} / \rho_i. \quad (3.7)$$

Відносна щільність показує частку пор в матеріалі. Коли $\rho_{\text{відн}} = 95 \%$, це свідчить про те, що речовини міститься 95 %, а пор – 5 %. Для сипучих матеріалів важливою характеристикою є насипна щільність, тобто до неї включається не тільки пористість самого матеріалу, але і порожнечі між зернами матеріалу.

3.1.3 Механічні, пружні і деформаційні властивості

Пружність

Для керамічних матеріалів при звичайній температурі характерним є крихке руйнування, яке зазвичай настає після невеликої пружної деформації. Остання може закінчуватися виникненням незначної за величиною непружної деформації. Цим кераміка різко відрізняється від металів, для яких характерна значна величина пластичної деформації. Пружна деформація обумовлюється збільшенням відстаней між атомами зі збільшенням прикладених до зразка зусиль і, отже, знаходиться в безпосередньому зв'язку з енергією кристалічної решітки. Величина пружної деформації, відповідно до закону Гука, прямо пропорційна величині напруги:

$$\varepsilon = \sigma \cdot (1/E), \quad (3.8)$$

де ε – величина відносного подовження (пружна деформація);

σ – максимальна розтягуюча напруга;

E – модуль Юнга або пружності, причому $1/E$ є коефіцієнтом пропорційності.

Аналогічно виражається і деформація зсуву:

$$\gamma = (1/G) \cdot \tau, \quad (3.9)$$

де γ – пружна деформація зсуву, або кут зсуву;

G – модуль зсуву;

τ – максимальне напруження зсуву.

Між модулями E і G існує певна залежність, що виражається формулою (де μ – коефіцієнт Пуассона, який встановлює відношення відносних змін товщини до довжини випробуваного зразка при розтягуванні):

$$M = (\Delta d/d) / (\Delta l/l). \quad (3.10)$$

Для більшості керамічних матеріалів значення μ коливається в межах 0,20–0,25, при пластичній деформації зазвичай $\mu = 0,5$. Теоретична міцність кристалічних тіл, розрахована за величиною їх міжатомних зв'язків, приблизно дорівнює $(1-10) \cdot 10^4$ МПа, або близько $1/10$ величини модуля пружності E . Проте величина реальної міцності керамічних матеріалів значно нижча і коливається в широких межах – від 10 МПа до 10^3 МПа. Таке зниження міцності обумовлюється наявністю в них значної кількості дефектів кристалічної решітки (домішки, дислокації,

границі зерен, порожнечі, включення інших фаз і т. д.). Крім того, на поверхні керамічних матеріалів утворюється деяка кількість мікротріщин (так званих тріщин Гріффітса), що є концентраторами напружень, які при навантаженні ростуть і призводять до повного руйнування матеріалу. Тріщини Гріффітса виникають у процесі формування керамічного матеріалу. У тих випадках, коли в значній мірі вдається уникнути утворення дефектів решітки і поверхневих тріщин, наприклад при отриманні ниткоподібних кристалів, міцність кераміки наближається до теоретичної. Навколишнє газове середовище, забруднення поверхні тіла та ін. фактори викликають швидке виникнення поверхневих мікротріщин і падіння міцності. Щільні керамічні матеріали, подібно металам характеризуються визначеним модулем пружності. Значення модуля пружності кераміки вище в цілому, аніж у металів, що визначає високу жорсткість іонного зв'язку простих оксидів і ковалентного зв'язку силікатів. Внаслідок цього, питомий модуль пружності (E/ρ) є достатньо високим (наприклад, для оксиду алюмінію він складає 100 ГПа, тоді як для сталі лише 27 ГПа). В цьому є перевага використання кераміки при створенні жорстких композитів. Для більшості матеріалів при деформації вище 0,1 % проявляється пластична деформація, і відповідно, змінюється їх форма. Нахил залежності «деформація – напруження» при стисненні і розтягненні дорівнює модулю пружності (E) матеріалів (модуль Юнга). Величина модуля E для найміцнішою кераміки, що щільно спіклася, з оксидів Al, Mg, Be і SiC лежить в межах $(4-3) \cdot 10^5$ МПа, для промислових вогнетривів $(1-2) \cdot 10^5$ МПа (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Величина модуля пружності для керамічних матеріалів

Матеріал	E , ГПа	Матеріал	E , ГПа
Алмаз	1000	Муліт	145
Карбід вольфраму	450–650	Кварц	94
Кермети (карбід кобальту, вольфраму)	400–530	Нітрид кремнію	280–310
Карбід кремнію	430–445	Оксид магнію	240–275
Оксид алюмінію	385–382	Кварц	76,5–97,2

Міцність кераміки

Дана величина оцінюються величинами тимчасової (тобто короткочасної) міцності при стисненні, вигині, скручуванні і розтягуванні. Широко використовуються лише перші дві оцінки міцності. Визначення міцності при розтягуванні і зсуві, що вимагають механічної обробки випробовуваних зразків, проводиться рідко. *Міцність при стисненні кераміки приблизно в 15 разів перевищує міцність при розтягненні.*

Величина міцності при стисненні керамічних матеріалів коливається в досить широких межах – від 10–30 МПа для будівельної цегли до 1 000–1 500 МПа для окремих різновидів спеченої технічної кераміки. Міцність при згині становить приблизно 1/3–1/5, а при розтягуванні – 1/6–1/8 величини міцності при стисненні. Внаслідок того, що питомий модуль пружності E/ρ . Зазвичай ці величини значно перевищують ті реальні напруги, які може відчувати кераміка в умовах її служби. Однак міцність кераміки залишається найважливішим показником її якості, оскільки характеризує монолітність, однорідність і ступінь ущільнення в процесі формування та випалу виробів. Величина міцності кераміки зумовлюється сукупністю всього процесу її виробництва, починаючи від природних властивостей сировини і способів його підготовки і закінчуючи ущільненням сирцю при його оформленні та умовами його випалу. У таблиці 3.3 приведені деякі характерні величини пористості і міцності типових різновидів кераміки.

Міцність крихких матеріалів характеризується значним розкидом значень. *Керамічні матеріали не мають єдиного значення «межі міцності при розтягненні», однак є вірогідність, що зразок має дану міцність.*

Міцність крихких матеріалів суттєво залежить від об'єму. Так крупногабаритний зразок буде руйнуватися при меншому середньому навантаженні, аніж невеликий, оскільки більша вірогідність того, що в ньому є велика тріщина. З цієї ж причини крихкий стрижень при вигині має більш високу міцність, аніж при одновісному стисненні. При розтягненні розтягують весь зразок, а при вигині максимальну розтягуючи напругу випробує лише

тонкий приповерхневий шар. Тому міцність при вигині вища, аніж при розтягненні.

Таблиця 3.3 – Пористість і міцність деяких видів кераміки

Кераміка	Уявна пористість, %	Межа міцності, МПа	
		при стисненні	при вигині
Будівельна цегла	15–20	7,5–20	1,5–3,0
Вогнетривкі матеріали:			
звичайні	20–30	20–50	4–10
щільні	10–16	50–100	10–20
Фаянс	20	100	10–20
Напівпорцеляна	10	130–250	25–30
Порцеляна	0,5–1,0	300–500	25–40
Вакуумщільна корундова кераміка	0–0,5	400–1500	150–600
Теплоізоляційна вогнетривка цегла з уявною щільністю, г/см ³			
0,4–0,5	87–70	1,5–2,0	–
1,0–1,3	60–50	4–6	–

Вірогідність $P_s(V_0)$ того, що зразок об'ємом V_0 не руйнується при розтягуючому навантаженні описується σ , функцією:

$$P_s(V_0) = \exp[-(\sigma/\sigma_0)^m], \quad (3.11)$$

де σ_0 та m – сталі. За умови, що $\sigma = \sigma_0$ отримуємо $P_s = 1/e = 0,37$.

Таким чином, σ_0 – це розтягуюча напруга, яку витримує лише 37 % зразків. Стала m є коефіцієнтом Вейбулла. Вона визначає наскільки вірогідність P_s знижується від значення 1 до 0. Відповідно вона описує ступінь дисперсії (розкиду) міцності різних зразків. Чим нижча m , тим вище показник розкиду показників міцності. Сучасні конструкційні матеріали SiC, Al₂O₃, Si₃N₄ характеризуються значеннями $m \approx 10$.

Ударна в'язкість та в'язкість руйнування

Міцність кераміки при динамічних впливах навантажень характеризується ударною в'язкістю. Питомою ударною в'язкістю називається кінетична енергія руйнування, віднесена до одиниці площі поперечного перерізу зразку. Визначають ударну в'язкість при вигині на вертикальному або маятниковому копрі при середній швидкості падіння вантажу близько 5–10 м/с. Для розрахунку кінетичної енергії падаючого вантажу, що витрачається на руйнування зразку, або підбирають мінімальну висоту падіння вантажу на вертикальному копрі, або враховують залишкову енергію при реєстрації кута підйому маятника після руйнування зразку. Величина ударної в'язкості різних керамічних матеріалів коливається в порівняно невеликих межах і знаходиться в залежності від величини межі міцності при статичному стисненні (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Ударна в'язкість керамічних матеріалів

Матеріал	МПа·м ^{1/2}	Матеріал	МПа·м ^{1/2}
Si ₃ N ₄	7,0	ZrO ₂	6,5–8

Під в'язкістю руйнування розуміють енергію, яка поглинається при утворенні тріщин одиничної ділянки. В'язкість руйнування (G_c) є критичним значенням коефіцієнту інтенсивності напруг, коли тріщина починає стрімко руйнуватися. В'язкість руйнування керамічних матеріалів приблизно в 50 разів нижча, аніж у пластичних матеріалів (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – В'язкість руйнування різних матеріалів

Матеріал	G_c , кДж/м ²
Титанові сплави	26–114
Чавун	0,2–3,0
Кермети (карбід кобальту/вольфраму)	0,3–0,5
Нітрид кремнію	0,1
Карбід кремнію	0,05
Натрієве скло	0,01
Електротехнічна порцеляна	0,01

У кераміці майже завжди є пори та дефекти. Дрібні пори можуть бути наслідком теплових напруг при охолодженні. Тріщини в крихкому твердому матеріалі можуть виникати під навантаженням або внаслідок пружної анізотропії зерен. Навіть на вершині тріщин, де спостерігається висока концентрація напружень, значна жорсткість решітки значно ускладнює ковзання. Як наслідок, значення енергії, яка поглинається незначна, і в'язкість руйнування є низькою. Існують різні шляхи підвищення міцності керамічних матеріалів: зниження розміру тріщин шляхом підвищення дисперсності сировини; підвищення ступеня гомогенізації (удосконалення масопідготовки); удосконалення режимів сушки та випалу; підвищення в'язкості руйнування шляхом оптимального співвідношення різних кристалічних та аморфних фаз; зміцнення волокнами. Критерієм крихкого руйнування є:

$$\sigma \cdot (\pi a)^{1/2} = (E \cdot G_c)^{1/2}. \quad (3.12)$$

Зміст лівої частини рівняння полягає у тому, що крихке руйнування настає тоді, коли при фіксованій нарузі тріщина σ досягає деякої критичної довжини a . Права частина рівняння залежить від властивостей матеріалу, а саме від модуля пружності та в'язкості руйнування. Критична комбінація зовнішньої напруги і довжини тріщини, при якій відбувається крихке руйнування, є важливою характеристикою матеріалу. Параметр $\sigma \cdot (\pi a)^{1/2}$ є не що інше як коефіцієнт інтенсивності напруг K (Н/м^{3/2}). Крихке руйнування настає тоді, коли $K = K_c$, де $K_c = (E \cdot G_c)^{1/2}$ – критичне значення коефіцієнту інтенсивності напруг (Н/м^{3/2}). Значення K_c варіюється в широких межах (табл. 3.6).

Деякі матеріали, наприклад скло мають низькі значення K_c та G_c і тому легко розтріскуються. На відміну від крихкого руйнування пластична текучість у вершині тріщини, де спостерігається концентрація напруг, поступово приводить до її затуплення. *Важлива особливість в'язкого руйнування полягає у тому, що на пластичну текучість витрачається значна кількість енергії.* Чим більша зона пластичності, тим більше поглинається енергія G_c та K_c .

Таблиця 3.6 – Критичний коефіцієнт інтенсивності напруг

Матеріал	$K_c, \text{H/м}^{3/2}$
Бездомішкові пластичні метали (Cu, Ni, Ag, Al)	100–350
Нітрид кремнію	4–5
Карбід кремнію	3
Оксид алюмінію	3–5
Діоксид цирконію стабілізований оксидом ітрію	20–25
Електротехнічна порцеляна	1
Натрієве скло	0,7–0,8

Твердість та абразивостійкість кераміки

Для більшості керамічних матеріалів поряд з міцністю важливе значення має твердість. Твердість оцінюють за шкалою Мооса. Шкала твердості Мооса запропонована в якості відносної шкали твердості німецьким вченим Фрідріхом Моосом (1811 р.). Мінералогічною шкалою твердості – шкалою твердості Мооса називають набір еталонних мінералів для визначення відносної твердості методом дряпання за 10-бальною шкалою за допомогою порівняння твердості при взаємному дряпанні (табл. 3.7). Показник твердості є орієнтиром, який виражає опір матеріалу пластичній деформації.

Таблиця 3.7 – Шкала твердості

Матеріал	За Моосом	За Віккерсом, МПа	Матеріал	За Моосом	За Віккерсом, МПа
Тальк	1	27	Польовий шпат	6	817
Гіпс	2	61	Кварц, граніт	7	1161
Кальцит	3	157	Порцеляна	8	1567
Флюорит, доломіт	4	315	Сапфір, корунд	9	2035
Апатит, гематит	5	535	Алмаз	10	–

З використанням експериментальних методів твердість можна виразити і кількісно, тоді твердість – це опір тіла проникненню індентора – іншого твердого тіла. Твердість визначається шляхом вдавлювання в поверхню

дослідного матеріалу загостреного стрижня. Чим глибше вдавлюється індентор, тим м'якший дослідний матеріал та нижча межа його текучості. Твердість за Віккерсом HV (МПа) (за назвою англійського військово-промислового концерну «Віккерс») заснована на визначенні твердості матеріалів вдавлюванням в поверхню зразка алмазного індентору, який має форму правильної чотиригранної піраміди з двограним кутом 136° при вершині.

Твердість може бути не тільки показником опору пластичній деформації, але і показником опору руйнування. Вимірювання твердості є простим не руйнуючим методом вимірювання межі текучості керамічних матеріалів.

Тема 3.2 Термічні та електрофізичні властивості

План

- 3.2.1 Теплофізичні характеристики.
- 3.2.2 Термічні характеристики.
- 3.2.3 Електроопір, електропровідність.
- 3.2.4 Діелектрична проникність. Діелектричні втрати. Електрична міцність.
- 3.2.5 Магнітні властивості.
- 3.2.6 Оптичні властивості.

3.2.1 Теплофізичні характеристики

Теплопровідність керамічних матеріалів характеризує ту кількість тепла, яка проходить через матеріал при певному градієнті температур. У керамічних матеріалах тепло в основному переноситься за рахунок пружних коливань атомів у вузлах кристалічної решітки. Інший вид механізму теплопередачі – рух електронів – для кераміки не характерний.

За фотонною теорією теплопровідності теплові коливальні рухи квантуються і, подібно до світлових фотонів, іменуються фононами. Величину теплопровідності оцінюють величиною вільного пробігу фонону. При низьких

температурах довжина пробігу фонона значна, що пов'язано з гармонійністю коливань решітки. При підвищенні температур вище так званої температури Дебая (характеристичної температури, яка зазвичай знаходиться для кераміки при 500–1 000 °С) середня довжина пробігу зменшується обернено пропорційно абсолютній температурі, швидкість поширення хвиль стає постійною, тому величина теплопровідності знижується. На величину теплопровідності при низьких (нижче температури Дебая) температурах великий вплив мають особливості будови кристалічної решітки, які викликають ангармонічні коливання і розсіювання фононів. Зменшення довжини вільного пробігу фононів і, отже, теплопровідності при цих температурах спостерігається для кристалів з більш складною решіткою (наприклад, муліт при порівнянні з корундом і шпінеллю), з високою анізотропією (наприклад, кварцу), а також при утворенні твердих розчинів з розупорядкованою решіткою (наприклад, кераміки на основі стабілізованого оксиду цирконію), особливо в присутності домішок. З тієї ж причини низькою теплопровідністю характеризуються стекла, які мають некристалічну будову.

Теплопровідність керамічних матеріалів характеризується коефіцієнтом теплопровідності λ , що виражається в технічних одиницях (Ват/метр · Кельвін). Оскільки теплопровідність знаходиться в прямій залежності від температури, то наведені коефіцієнти зазвичай даються як середні в певному температурному інтервалі ($\lambda_{100-1000}$ °С). Відповідно до зазначених теоретичних основ теплопровідність кераміки кристалічної будови значно зменшується при підвищенні температури (в області нижче температури Дебая) (рис. 3.1).

При подальшому підвищенні температур швидкість зниження теплопровідності різко зменшується і залежність теплопровідності від температури носить лінійний характер. Нарешті, при температурі 1500 °С теплопровідність кристалічної кераміки може дещо зростати за рахунок набування нею прозорості і передачі тепла випромінюванням. При значному розмірі пор (в кілька міліметрів) теплопровідність може зростати за рахунок передачі тепла конвекцією.

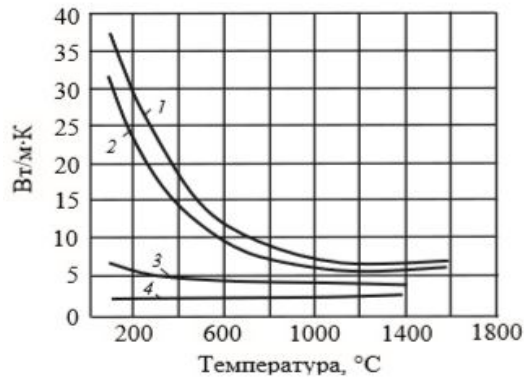


Рисунок 3.1 – Коефіцієнт теплопровідності λ спеченої кристалічної кераміки технічно чистої:
 1 – MgO; 2 – Al₂O₃; 3 – 3Al₂O₃ · 2SiO₂; 4 – ZrO₂ (стабілізований)

Інший характер теплопровідності мають керамічні матеріали, що містять значну кількість склоподібної або аморфної фази. Їх коефіцієнт теплопровідності в міру підвищення температури монотонно зростає за лінійним законом (аналогічно склу). Такий характер теплопровідності мають шамотні вогнетриви, порцеляна і аналогічні види кераміки, що містять значну кількість склоподібної фази. Деякі види кристалічної кераміки, наприклад з діоксиду цирконію та динасу, мають аналогічний характер теплопровідності, але за іншими, ніж вищеописані, причинами.

Зазвичай керамічні матеріали частіше є багатофазовими і містять ту чи іншу кількість пор, тобто газову фазу. Величина теплопровідності таких матеріалів залежить від співвідношення і розподілу фаз. Так, теплопровідність кераміки з порівняно невеликою кількістю ізольованих пор (20–30 %) близька до теплопровідності відповідної частки щільного тіла:

$$\lambda_{\text{пор}} = \lambda_{\text{щільн}} \cdot \rho_{\text{відн}}, \quad (3.13)$$

де $\rho_{\text{відн}}$ – відносна щільність (в частках одиниці).

Однак при значній величині пористості, особливо коли структура пронизана численними розривами та мікротріщинами, тобто при порушенні суцільності тіла, вирішальна роль в теплопровідності належить не матриці.

Це добре ілюструється співставленням теплопровідності кераміки з однаковим об'ємом пор, отриманої на основі оксиду алюмінію різними

способами (піноутворення, при якому в основному утворюються замкнуті пори, і з вигоранням добавок, при випалюванні яких з'являються чисельні розриви і тріщини, що порушують безперервність матриці). При одній і тій же величині пористості теплопровідність кераміки з вигоряючими добавками значно менше, ніж у кераміки, отриманої способом піноутворення. Аналогічний характер зміни теплопровідності спостерігається у двофазній кераміці. Величина теплопровідності такої кераміки близька до теплопровідності тієї фази, яка утворює суцільну матрицю. При порушенні цієї суцільності теплопровідність такої кераміки має середню величину.

Таким чином, кристалічна кераміка має значну теплопровідність при низьких температурах, яка значно знижується при переході в область високих температур. Теплопровідність кераміки, що містить склоподібну фазу, тверді розчини, домішки, при підвищенні температури монотонно зростає. Отже, теплопровідність того чи іншого виду кераміки при високих температурах як би зближується. Значення коефіцієнта теплопровідності і його залежність від температури для різних видів керамічних матеріалів наведені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Коефіцієнт теплопровідності при визначеній температурі для різних видів кераміки

Вид кераміки	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К), при температурі, °С					
	–50	25	100	500	1000	1500
Корунд	50	33	29	12	9	7
Бромеліт	50	300	220	70	18	14
Периклаз	–	40-60	36-48	13-16	6-8	6-8
Шпінель	–	15	13	8	5	–
Бадделеїт	–	1,7-2,0	1,7-2,0	1,7-2,0	1,7-2,2	1,7-2,2
Нітрид бора ГП*	–	33	31	30	27	12
Нітрид кремнію ГП	–	37-43	30	28	18	15
Нітрид алюмінію ГП	–	до 250	117	76	40	–
Карбід бору	–	27	21	15	14	13
Карбід кремнію ГП	–	110	90	65	45	40
Стеатит	–	6	–	3,7	–	–
Порцеляна	–	–	–	0,65-0,8	0,70-0,8	–
Кордієрит	–	–	0,8	0,7	0,65	–
ГП* – гарячепресований						

Знання закономірності зміни величин теплопровідності набуває великого значення при вирішенні питань теплоізоляції агрегатів, зменшення втрат тепла на акумуляцію теплових агрегатів, які періодично працюють. Теплопровідність обумовлює величину температурних градієнтів і відповідних напружень при змінах і коливаннях температур. Коефіцієнт температуропровідності α , що характеризує швидкість поширення температури в керамічному матеріалі при змінюваних умовах нагріву, знаходиться в наступній прямій залежності від коефіцієнту теплопровідності:

$$\alpha = \lambda / c \cdot \rho_{\text{уявн}}, \text{ м}^2/\text{Год}, \quad (3.14)$$

де c – теплоємність, Дж / (кг · К); $\rho_{\text{уявн}}$ – уявна щільність, кг/м³.

Теплоємність керамічних матеріалів характеризує кількість тепла, що витрачається при нагріванні 1 кг на 1 °С. Це тепло (або енергія) витрачається на підвищення коливання атомів у вузлах кристалічної решітки (або підвищення енергетичного стану електронів). Теплоємність значно зростає з підвищенням температури в інтервалі абсолютного нуля і 0–20 °С. При більш високих температурах теплоємність не залежить від характеру структури кераміки і незначно збільшується в міру підвищення температури, особливо після 1000 °С. Питома теплоємність багатофазних матеріалів приблизно дорівнює сумі парціальних значень C_p складових фаз:

$$C_p = m_1 \cdot C_{p1} + m_2 \cdot C_{p2} + \dots + m_i \cdot C_{pi}, \quad (3.15)$$

де m_i і C_{pi} – масова частка і питома теплоємність i -го компонента.

У таблиці 3.9 наведені значення питомої теплоємності різних видів кераміки залежно від температури.

Теплоємність є фізичною константою матеріалу, якою не можна керувати за допомогою технологічних параметрів виробництва. Показники теплоємності кераміки необхідні при теплотехнічних розрахунках сушильних і пічних агрегатів.

Таблиця 3.9 – Питома теплоємність деяких видів кераміки

Вид кераміки	Коефіцієнт теплоємності, Дж/(кг·К), при температурі, °С					
	-50	25	100	500	1000	1500
Корунд	0,54	0,78	0,92	1,16	1,25	1,32
Муліт	–	0,76	0,88	1,16	1,26	1,32
Бромеліт	0,69	1,02	1,25	1,84	2,23	2,58
Периклаз	0,74	0,94	1,01	1,17	1,28	1,37
Бадделеїт	0,38	0,45	0,51	0,59	0,64	0,6
Шпінель	–	0,81	0,94	1,18	1,3	1,4
Циркон	–	0,54	0,62	0,76	0,82	0,87
Нітрид алюмінію	–	0,8	0,86	1,17	1,57	–
Нітрид бору	0,58	0,78	1,02	1,59	1,95	2,14
Нітрид кремнію	–	0,68	0,8	1,06	1,3	1,55
Карбід бору	–	0,95	1,13	1,92	2,21	2,44
Карбід кремнію	0,48	0,67	0,84	1,12	1,26	1,36
Диборид титану	–	0,63	0,77	1,03	1,17	–
Диборид цирконію	–	0,43	0,5	0,61	0,67	0,71
Кордієрит	–	0,78	0,89	1,12	1,3	–
Порцеляна	–	0,76	0,87	1,16	1,26	–

3.2.2 Термічні характеристики

Термічне розширення. Керамічні матеріали, так само як складаючі їх кристали та склоподібна фаза, при нагріванні розширюються. Розширення це можна зупинити, і при охолодженні матеріал набуває свого первинного об'єму. Ця зміна об'єму зі зміною температури обумовлена збільшенням відстаней між атомами при зростанні амплітуди і ангармонічності їх коливань. Величина термічного розширення окремих кристалів і стекол різна і залежить загалом від їх будови, міцності хімічних зв'язків. В ізотропних кристалічних речовинах, наприклад, з кубічною решіткою, термічне розширення за всіма осями однакове. В анізотропних кристалах термічне розширення за окремими осями симетрії різне.

З підвищенням температури ця різниця в розширенні, як правило, зменшується. У пористих тілах температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) зазвичай не залежить від величини пористості. Однак утворення тріщин на межі кристалів може змінити величину ТКЛР. Для

багатофазної кераміки сумарний температурний коефіцієнт лінійного розширення зазвичай не може бути розрахований за адитивністю. Разом з тим значні об'ємні зміни окремих фаз, особливо, що пов'язані з їх поліморфізмом, відображаються на ході кривої термічного розширення. Значні термічні напруги, які виникають в окремих випадках в керамічному матеріалі, і пов'язані з ними утворення мікротріщин, може змінити значення показнику коефіцієнта термічного розширення. ТКЛР керамічних матеріалів зазвичай характеризується наступними показниками:

1) середній температурний коефіцієнт лінійного розширення:

$$\alpha_{\text{ср}} = (L_t - L_{t_0}) / (L_{t_0} \cdot (t - t_0)). \quad (3.16)$$

2) дійсний температурний коефіцієнт лінійного розширення:

$$\alpha_{\text{дійсн}} = 1/L \cdot dL/dt. \quad (3.17)$$

3) термічне розширення, % ,

$$(L_t - L_{t_0}) / L_{t_0} \cdot 100 \%, \quad (3.18)$$

де L_{t_0} – початкова довжина зразку при 0°C або кімнатній температурі; L_t – довжина зразку при температурі вимірювання; dL/dt – похідна довжини за температурою.

Значення показнику ТКЛР в інтервалі від 0°C до заданої температури в процентах розраховують за формулою:

$$\alpha \cdot t \cdot 100 \%. \quad (3.19)$$

Наприклад, для кераміки, у якій $\alpha_{\text{ср}} = 4,5 \cdot 10^{-6}$, величина термічного розширення при 800°C становить: $4,5 \cdot 10^{-6} \cdot 800 \cdot 100 \% = 0,36 \%$.

Температурний коефіцієнт об'ємного розширення характеризує тривимірне розширення матеріалу:

$$\beta = V - V_0 / (V_0 \cdot (T - T_0)), \quad (3.20)$$

де V – об'єм зразків після нагрівання до температури $T^\circ\text{C}$, м^3 ;

V_0 – початковий об'єм зразку при 0°C , м^3 .

Температурні коефіцієнти об'ємного і лінійного розширення пов'язані наступним рівнянням:

$$\beta = 3 \cdot \alpha + 3 \cdot \alpha^2 \cdot T + \alpha^3 \cdot T \quad (3.21)$$

У ізотропних матеріалів (кристали з кубічними решітками, стекла) ТКЛР однаковий за всіма напрямками, і в цих випадках температурний коефіцієнт об'ємного розширення може бути наближено прийнятий як

$$\beta \approx 3\alpha. \quad (3.22)$$

Для характеристики властивостей керамічних виробів важливі не тільки середній ТКЛР або значення показнику цього параметру при даній температурі, але і рівномірність процесу розширення в окремих температурних ділянках. Для характеристики рівномірності розширення користуються величиною істинного ТКЛР в окремих температурних ділянках. Шамотні, високоглиноземисті та периклазові вироби на відміну від напівкислих характеризуються рівномірністю термічного розширення. Нерівномірність ходу термічного розширення обумовлюється поліморфними перетвореннями окремих кристалічних модифікацій, що входять до складу матеріалу. Нижче наведені величини температурного коефіцієнту лінійного розширення $\alpha \cdot 10^6 \cdot \text{K}^{-1}$ на 1°C типових різновидів кераміки в температурному інтервалі $20\text{--}1\ 000^\circ\text{C}$ (табл. 3.10).

Вогнетривкість. Вогнетривкістю називають здатність матеріалу протистояти, не розплавляючись, впливу високих температур. Вогнетривкість визначають на зразках форми усіченої піраміди-конуса висотою 30 мм, що нагрівається з заданою швидкістю. Під впливом високих температур матеріал зразка поступово розм'якшується, і в міру зниження в'язкості рідини, що утворюється в ньому, вершина конуса під дією власної ваги нахиляється до основи. Температуру, що відповідає моменту падіння конусу, приймають за *вогнетривкість*, або за температуру умовного «плавлення», або розплавлення матеріалу. В'язкість матеріалу, що відповідає цьому моменту, коливається в межах $1 \cdot 10^2 \text{--} 1 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Залежність температури падіння зразка від повноти взаємодії мінералів, що його складають, і в'язкості розплаву вимагає дотримання певної швидкості нагріву при температурах цієї взаємодії. Тривала витримка випробуваного зразку при більш низьких температурах може викликати ту ж ступінь

розм'якшення, що і швидке нагрівання до більш високих температур. Тому визначення «вогнетривкості», тобто температури падіння зразка матеріалу, умовне. Ця умовність температури падіння конуса змушує визначати її безпосереднім вимірюванням оптичним пірометром, при порівняннях з температурою, при якій відбувається падіння стандартних конусів – піроскопа, виготовлених з суміші матеріалів – каоліну, глинозему, кварцу, а для низькотемпературних піроскопів – і деяких плавнів.

Таблиця 3.10– Температурний коефіцієнт лінійного розширення

Матеріал	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
Вогнетриви:	
• напівкислий,	7,0–9,0
• шамотний,	4,5–6,4
• каоліновий ,	5,0–5,5
• мулітовий (70 % Al_2O_3),	5,5–5,8
• муліто-корундовий (80 – 90 % Al_2O_3)	7,0–7,5
• хромітовий,	9,0–11,0
• динасовий .	11,5–13,0
Кераміка:	
• корундова (99 % Al_2O_3),	8,0–8,8
• периклазова (99 % MgO),	13,0–15,0
• кордієритові.	1–2
Кварцове скло.	0,4–0,5
Порцеляна.	6,0
Карборунд (98 % SiC).	4,7

Керамічні матеріали можуть складатися з різних мінералів, що реагують між собою при високих температурах з утворенням легкоплавких евтектик, тому поверхня взаємодії цих мінералів, тобто величина їх зерен, надає в ряді випадків великого впливу на результати визначення вогнетривкості. Так, кераміка на основі вогнетривкої глини і кварцу залежно від розміру зерен кварцу дає при визначеннях абсолютно різні показники. Наприклад, вогнетривкість матеріалу суміші, що містить 50 % вогнетривкої глини і 50 % кварцу при крупності останнього 0,5 мм, може скласти 1 710 °С, а та ж суміш при величині зерен менше 0,06 мм – 1 640 °С. Пояснюється це тим, що

взаємодія між кварцом і глинистим матеріалом, в результаті якої утворюється легкоплавка рідина, в крупнозернистій суміші протікає під час випробування не в такій повній мірі, як в дрібнозернистій. Це обумовлюється величиною поверхні їх взаємодії. «Падіння» зразка відбувається при деякому інтервалі значень в'язкості матеріалу. Тому вогнетривкість навіть для чистого кристалічного матеріалу може і не відповідати його температурі плавлення. Так, наприклад, при визначенні вогнетривкості кварцу внаслідок високої в'язкості при плавленні кремнеземистого розплаву зразок падає при температурі 1760–1770 °С, тобто більш високій, ніж температура плавлення α -кварцу (1600 °С) або α -кристобаліту (1728 °С). Вогнетривкість зразку при високій тонині подрібнення різних матеріалів, що входять до його складу, залежить головним чином від їх хімічного складу. Тому вогнетривкість насамперед застосовується для порівняльної оцінки чистоти сировини, яка використовується для виробництва даних виробів, і не може бути застосована для встановлення верхньої температурної межі їх експлуатації.

Умови визначення вогнетривкості – швидкість нагріву, тонина подрібнення матеріалу, характер газового середовища печі, що встановлює можливість відновлення оксиду заліза (III) (до FeO або Fe) та ін., – регламентують відповідним стандартом на метод випробування.

За вогнетривкістю або температурою розплавлення всі керамічні матеріали можна поділити на чотири групи:

1) *легкоплавкі*, що плавляться при температурі не нижче 1350 °С. До них відносять в основному кераміку з легкоплавких глин – будівельну цеглу, черепицю, дренажні й каналізаційні труби;

2) *тугоплавкі*, розплавляються при температурі не нижче 1580 °С. До них відносять вироби з глин світлих кольорів – кислототривкі вироби, лицевальні матеріали, фаянс, порцеляна, деякі різновиди технічної кераміки;

3) *вогнетривкі* з вогнетривкістю в межах 1580–2000 °С. До них відносять кислі вогнетривкі матеріали (динасові, шамотні, високоглиноземисті), форстеритові й більша частина технічної кераміки;

4) *високовогнетривкі* матеріали з вогнетривкістю або температурою плавлення вище 2000 °С. До цих матеріалів відносять основні вогнетриви, кераміку з чистих оксидів і безкисневих сполук.

Керамічні матеріали при досить високій температурі розм'якшуються і розтікаються у вигляді рідини тієї чи іншої в'язкості. Термін «вогнетривкість» фактично використовується для третьої і четвертої груп. Тугоплавку і легкоплавку кераміку зазвичай за вогнетривкістю не характеризують. Вогнетривкість різних вогнетривких матеріалів і температура плавлення ряду чистих кристалічних речовин, які є самостійними високовогнетривкими матеріалами, або входять до складу найголовніших вогнетривів, характеризуються такими даними (табл. 3.11, 3.12).

Таблиця 3.11 – Вогнетривкість

Вогнетрив	Температура, °С	Вогнетрив	Температура, °С
Кварц жильний	1 759–1 770	Напівкислий	1 610–1 710
Кварцит	1 730–1 750	Високоглиноземний	1 780–2 000
Динас	1 710–1 720	Периклазовий	вище 2 300
Каолін	1 740–1 770	Доломітовий	вище 2 000
Шамотний	1 610–1 750	Хромітопериклазовий	вище 2 000
Вогнетривка глина	1 580–1 750		

Наведені температури плавлення чистих кристалічних речовин у багатьох випадках не можуть характеризувати навіть наближено граничних температур їх робочого стану. Деякі з цих матеріалів в атмосферних умовах сублимуються (MgO при 1900–2000 °С), інші руйнуються в окиснювальному (C, SiC) або відновлювальному (TiO₂) середовищі при температурах, що лежать значно нижче температури їх плавлення.

Таблиця 3.12 – Температура плавлення чистих кристалічних речовин

Чисті кристалічні речовини	Температура, °C	Чисті кристалічні речовини	Температура, °C
SiO ₂	1 728	BeO	2 610
Al ₂ O ₃	2 050	ThO ₂	3 050
3 Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	1 910	ThO ₂	1 850
MgO	2 800	SiC	2 700
CaO	2 570	Y ₂ O ₃	2 400–2 600
MgO · CaO	2 300	Sc ₂ C ₃	2 300–2 500
MgO · SiO ₂	1 557	Cr ₂ O ₃	2 300
2MgO · SiO ₂	1 890	Fe ₂ O ₃	1 560
2CaO · SiO ₂	2 130	FeO · Fe ₂ O ₃	1 538
3CaO · SiO ₂ *	2 070	MgO · Fe ₂ O ₃	1 750
MgO · Al ₂ O ₃	2 135	MgO · Cr ₂ O ₃	2 330
ZrO ₂	2 715	FeO · Cr ₂ O ₃	2 250
ZrO · SiO ₂	1 700	C	3 500
* Плавиться інконгруентно з утворенням розплаву і нової кристалічної речовини			

Термічна стійкість – здатність керамічних матеріалів протистояти, не руйнуючись, коливанням температури при нагріванні або охолодженні. Цією властивістю в тій чи іншій мірі повинні характеризуватися всі керамічні матеріали, і в першу чергу ті, які призначені для використання при температурах, які різко змінюються.

В основі явищ, що викликають термічне руйнування, лежать процеси, які пов'язані з виникненням в матеріалі пружних і залишкових пластичних деформацій. Різкі коливання при швидкості нагрівання й охолодження мають перш за все керамічні матеріали, що використовуються при високих температурах. Коливання температур відчувають футерування промислових печей і топків, а також багато різновидів технічної кераміки в електроніці та енергетиці. При різкому нагріванні й охолодженні в виробках виникають температурні перепади, і різні шари зазнають неоднакових об'ємних змін, що викликають, в свою чергу термічні напруги, які можуть розривати, стискати і

зрушуватися при стисненні, а також при зсуві, залежно від розміру та форми виробів при різкому їх охолодженні або при нагріванні.

Здатність керамічного виробу протистояти відносному зсуву залежить від його механічних і пружних властивостей. Пружні властивості матеріалу характеризуються модулем пружності (розтягування або стиснення) і модулем зсуву.

Термостійкість – складна властивість, яка залежить від багатьох фізико-хімічних характеристик матеріалу. Для теоретичної оцінки термостійкості кераміки вченими запропоновано 22 критерії.

Найважливіші серед них

- критерій термічного опору матеріалу (*критерій R*), що характеризує взаємний зв'язок його пружних властивостей і ТКЛР:

$$R = \varepsilon / \alpha = \sigma / (\alpha \cdot E) \quad (3.23)$$

або (при охолодженні): $R = \sigma \cdot (1 - \mu) / (E \cdot \alpha)$,

або (при нагріванні): $R = \gamma / \alpha = \sigma \cdot \gamma / (G \cdot \alpha)$,

де ε – деформація; α – ТКЛР; σ – механічна міцність; E – модуль пружності, μ – коефіцієнт Пуассона; γ – деформація зсуву; G – модуль зсуву.

- *критерій K*, який залежить від умов нагрівання або охолодження, тобто від виду передачі (або зняття) тепла. Цей сумарний коефіцієнт теплопередачі повинен характеризувати кількість тепла, яке передається або знімається з одиниці поверхні виробу, що нагрівається або охолоджується. Не в усіх випадках він залежить від коефіцієнтів температуропровідності α або теплопровідності λ . В умовах різкого охолодження, наприклад охолодження розпеченого матеріалу водою, коли середня температура тіла змінюється досить мало і лише поверхня різко охолоджується до температури середовища, величину фактору умов нагріву K прирівнюють до одиниці. У цьому випадку коефіцієнти α і λ матеріалу не відображаються на температурному градієнті. При сталому або нестационарному тепловому режимі зі змінами в передачі або знятті тепла фактор умов нагріву характеризується відповідно величиною

коефіцієнта теплопровідності λ або коефіцієнта температуропровідності α . Тоді в формулу термічного опору матеріалу вводять величину λ або α ;

- *критерій S* , який залежить від форми та розмірів виробу, значно позначається на термічній стійкості. Однак розрахунок критерію S навіть для тіл найпростішої форми досить складний. Тому зіставлення термічної стійкості різних матеріалів, визначеної за однією і тією ж методикою, має сенс лише при чіткій сталості форми та розмірів випробовуваних зразків.

Складність безпосереднього визначення модулів розтягнення та зсуву при різних температурах і, особливо, підрахунку величини фактору форми і розмірів ускладнює широке використання цих залежностей для практичної оцінки термічної стійкості керамічних виробів. Хоча пружні властивості багатьох керамічних матеріалів при звичайних і високих температурах систематично вивчалися, в даний час немає достатнього експериментального матеріалу для оцінки взаємного зв'язку реальної термічної стійкості та пружних властивостей цих матеріалів.

Останнім часом при розгляданні питань термічної стійкості певне значення надається швидкості поширення тріщин, яке розглядається як двостадійне. На першій стадії в гомогенному щільному керамічному тілі зародження тріщин, що розповсюджуються з великою швидкістю, обумовлюється коефіцієнтом термічного опору R . На другій стадії швидкість поширення тріщин пов'язана з характером мікроструктури кераміки. Розвиток і розташування структурних мікротріщин затримує поширення і ріст термічних тріщин, тобто «технологічні» мікротріщини є перешкодою для поширення «термічних» тріщин.

Практика встановила, що введення зернового наповнювача, збільшення його розміру та кількості підвищує термічну стійкість. Це, мабуть, пов'язано з особливістю будови такого вогнетриву. На границі зерна та дрібнозернистої зв'язки для спікання в процесі випалу виникають напруги, у результаті яких утворюються розриви – мікротріщини. Наявність цих мікротріщин і розривів поблизу зерен наповнювача надає кераміці в цих місцях характер «точкового

зчеплення», що створює можливість локальної розрядки напруг за рахунок взаємного зміщення окремих частин структури. Ці розриви та мікротріщини можна розглядати і як бар'єр для поширення термічних тріщин.

Для посилення утворення цих мікротріщин поблизу зерен наповнювача в даний час пропонують штучні заходи – наприклад, введення гідрофобних добавок, що збільшують утворення мікротріщин на границі зерен наповнювача і зв'язки. Аналогічну роль можуть виконувати в певних умовах і пори, на поверхні яких концентруються напруги, що викликають утворення мікротріщин. Штучним утворенням мікротріщин вдається підвищити термічну стійкість спеченої кераміки. Наприклад, введенням в кераміку стабілізованого кубічного діоксиду цирконію добавок моноклінної форми, що супроводжується значним підвищенням її термостійкості.

При температурах вище 800–1 000 °С багато видів керамічних матеріалів набувають здатності до залишкової пластичної деформації. Виникаючі напруги при цих температурах можуть врівноважуватися за рахунок пластичних зсувів у виробі. Отже, коливання ступеня нагріву в температурній області пластичних деформацій не можуть викликати такого руйнування, як в області тільки пружної деформації, тобто при низьких температурах.

Складність і недосконалість методу розрахунку термічної стійкості примушує вдаватися до безпосереднього її визначення. Різні методи оцінки термічної стійкості ґрунтуються на певного ступеня руйнування випробуваного виробу або втрати його міцності в результаті нагрівання, що чергується, до тієї чи іншої температури і охолоджень у воді або на повітрі. Отримані дані дають лише порівняльну оцінку і для співставлення матеріалів їх необхідно проводити на зразках однакових форм і розмірів, виключаючи роль фактора S . Нижче приведена термостійкість вогнетривких матеріалів, що визначається числом теплозмін (табл. 3.13).

Таблиця 3.13 – Термостійкість різних вогнетривких матеріалів

Матеріал	Кількість теплостійкості
Динасовий .	1–2
Шамотний: <ul style="list-style-type: none"> • дрібнозернистий, щільний, • рядовий, • крупнозернистий. 	5–8 10–15 25–100
Периклазовий.	2–3
Периклазохромітовий.	2–3
Термостійкий хромітопериклазовий.	більше 30

3.2.3 Електроопір, електропровідність

Електрофізичні властивості кераміки найтіснішим чином пов'язані зі складом і структурою кристалічних фаз, що утворюють даний вид кераміки, зі складом склоподібної речовини і співвідношенням кристалічної і склоподібної фаз в кераміці. Кристалічні фази керамічних матеріалів в переважній більшості випадків характеризуються здебільшого іонними зв'язками. Ковалентні зв'язки представлені лише певними класами сполук, в основному деякими безкисневими сполуками. Вільні електрони в керамічних матеріалах на противагу металам майже повністю відсутні.

Для більшості видів технічної кераміки, а також для ряду видів вогнетривкої кераміки електрофізичні властивості визначають можливість її використання в тих чи інших галузях. До таких найважливіших електрофізичних властивостей відносяться: електроопір $\rho = 1/\kappa$, Ом·см (електропровідність κ , Ом⁻¹·см⁻¹); діелектрична проникність ϵ і температурний коефіцієнт цієї проникності ($TK\epsilon$); діелектричні втрати ($tg\delta$); електрична міцність $E_{пр}$, кВ/мм. Крім цього сегнето- і п'єзокераміка, феромагнітна і конденсаторна кераміка додатково характеризуються низкою специфічних електрофізичних властивостей.

До електро-радіотехнічної кераміки пред'являються підвищені електрофізичні властивості. Ці властивості отримують, застосовуючи матеріали

відповідної чистоти, ретельно готуючи і переробляючи маси, та випалюють в чітко регламентованих умовах.

Питомий об'ємний та поверхневий опір ρ_v і ρ_s . Питомий об'ємний опір чисельно дорівнює опору куба з ребром 1 см за умови, що струм проходить крізь дві протилежні грані та має розмірність Ом·см, що видно з наступного виразу:

$$\rho_v = R_v (S / n), \quad (3.24)$$

де S – площа перетину, см²; n – товщина зразку, см.

Питомий поверхневий опір ρ_s , Ом, чисельно дорівнює опору квадрата за умови, що струм проходить крізь дві протилежні сторони квадрата:

$$\rho_s = R_s (d / l), \quad (3.25)$$

де d і l – сторони квадрата.

За питомим об'ємним і поверхневим опорами, що визначаються експериментально, обчислюють питому об'ємну провідність, Ом⁻¹·см⁻¹, і питому поверхневу провідність, м⁻¹.

Електропровідність. За зонною теорією провідності твердих тіл в процесах перенесення струму можуть брати участь електрони, що знаходяться у вільній зоні (зона провідності), яка відокремлена від заповненої (валентної) зони рівнями заборонених енергетичних станів (заборонена зона). Перехід електронів з валентної зони в зону провідності можливий при отриманні ними енергії, яка є більшою ширини забороненої зони. У напівпровідниках для подолання забороненої зони необхідна витрата енергії в межах від 0,1 еВ до 3 еВ; в діелектриках – більше 3 еВ. У металів зона провідності прилягає до валентної зони, і енергія, необхідна для переходу електронів з валентної зони, мала. Так, для Na⁺, наприклад, вона дорівнює 10⁻⁹ еВ. Ширина забороненої зони загалом характеризує ту кількість носіїв електричного струму, яка може брати участь в провідності. Для провідників і напівпровідників ця провідність обумовлюється, головним чином, валентними електронами атомів. Провідність діелектриків протікає як за рахунок пересування іонів – носіїв зарядів, так і електронів.

За електропровідністю всі матеріали зазвичай ділять на три класи:

- 1) діелектрики з опором при 20 °С більше 10^9 Ом · см;
- 2) напівпровідники з опором в межах 10^9 - 10^{-2} Ом · см;
- 3) провідники (як правило, метали) з опором менше 10^{-2} Ом · см.

Керамічні діелектрики характеризуються в основному іонною будовою кристалічної решітки. При накладенні електричної напруги на діелектрик в останньому з'являється струм провідності. Провідність обумовлена спрямованим рухом носіїв зарядів під впливом зовнішнього поля. Носіями струму в кераміці можуть бути електрони, іони, дірки або ті та інші (змішана провідність). Питома електропровідність виражається в загальному випадку залежністю:

$$\kappa = q \cdot n \cdot v, \quad (3.26)$$

де q – заряд носія; n – концентрація носіїв, см^{-3} ; v – рухливість, $\text{см}^2/\text{с}\cdot\text{В}$.

Рухливість іонів при підвищенні температури збільшується. Концентрація іонів, здатних до пересування, залежить від таких дефектів кристалічної решітки, як знаходження їх між вузлами і в вакансії. Однією з найважливіших особливостей провідності ізоляторів є її збільшення з температурою. Оскільки концентрація і рухливість носіїв зарядів знаходяться в експоненціальній залежності від температури, то і провідність матиме цей характер, а саме:

$$\chi = \chi_0 \cdot e^{-Q/R \cdot T}, \quad (3.27)$$

де χ_0 – передекспоненціальний множник, що дорівнює величині χ при T_∞ ; Q – енергія активації носіїв зарядів; R – стала Больцмана; T – температура, К.

3.2.4 Діелектрична проникність. Діелектричні втрати. Електрична міцність

Матеріали з високою діелектричною проникністю ϵ застосовують як діелектрики в конденсаторах великої ємності. Варто мати на увазі, що високе значення діелектричної проникності збільшує втрати потужності, тому для зниження втрат, особливо при високих частотах, необхідно застосовувати матеріали з низьким значенням $\text{tg } \delta$.

Відносну діелектричну проникність ε визначають як відношення зарядів на обкладинках конденсатора при заміні пластин з даного діелектрика на вакуум:

$$\varepsilon = Q_m / Q_b, \quad (3.27)$$

де Q_m – заряд конденсатора з пластиною з діелектрика;

Q_b – заряд конденсатора з вакуумом.

Така зміна ємності конденсатора відбувається в результаті явища поляризації діелектрика.

У різних видах кераміки переважає той чи інший механізм поляризації. Кристалічна кераміка з оксидів з іонним зв'язком, що містить і не містить склофаз, а також стекла з незначним вмістом лужних оксидів мають переважно іонну поляризацію. Керамічні діелектрики з перовскітовою структурою характеризуються переважно електронною поляризацією. Діелектрична проникність є мірою поляризації речовини, її прийнято виражати по відношенню до вакууму або повітря.

Звичайні керамічні матеріали мають порівняно невелике значення ε і тому не можуть бути використані для виготовлення конденсаторів. Більшість оксидних, силікатних і алюмосилікатних керамічних матеріалів мають ε в межах 6–12. Однак розроблені спеціальні керамічні матеріали з високим вмістом сегнетоелектричної фази, у яких значення ε досягає 2000. До них відносяться BaTiO_3 , NaNbO_3 , CdNbO_3 та ін.

Зазвичай діелектрична проникність деяких матеріалів зростає з температурою, знижується при підвищенні частоти, особливо в області підвищених температур. У деяких кристалів діелектрична проникність різна по відношенню до напрямку головної осі. З підвищенням температури діелектрична проникність різних за природою керамічних матеріалів змінюється в різному ступені. Кристали з міцними зв'язками і малою поляризацією при підвищенні температури значення ε змінюють незначно. Легко поляризований кристал, навпаки, вельми чутливий до температурних змін.

У таблиці 3.14 показане значення ϵ при 25 °С і 1 кГц для керамічних матеріалів, які містять різні сегнетоелектричні фази.

Таблиця 3.14 – Діелектрична проникність сегнетоелектричних фаз

Сегнетоелектричні кристалічні фази	ϵ	$\text{tg}\delta \cdot 10^2$
Титанат барію.	30–2000	0,5–0,4
Ніобат натрію, ніобат кадмію.	375–590	2,1–2,4
Оксид вольфраму.	2100	120
Ніобат натрію, ніобат свинцю.	214	1,4
Цирконат барію, цирконат свинцю, цирконат кадмію.	161	1

За величиною ϵ , що залежить від структури та хімічного складу, керамічні діелектрики можуть бути розділені на три групи:

1) з низькою діелектричною проникністю, $\epsilon < 10$. До них відносять кераміку на основі чистих оксидів – Al_2O_3 , MgO та ін.;

2) із середньою діелектричною проникністю $\epsilon = 10$ –1000. Це група титанатів, наприклад CaTiO_3 , MgTiO_3 ;

3) з високою діелектричною проникністю, $\epsilon > 1000$. До них відносять BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 , BiTiO_3 й розчини на їх основі.

У першій групі ϵ обумовлюється в основному електронною та іонною поляризованістю, яка зазвичай не залежить від характеру структури і має незначні величини. Висока діелектрична проникність деяких матеріалів (BaTiO_3 , PbTiO_3 та ін.) зі структурою перовскіту пояснюється тим, що навіть під час відсутності зовнішнього поля в матеріалі є довільно орієнтовані ділянки однорідної поляризації (домени). Повна поляризація сегнетоелектричних матеріалів і, отже, їх діелектрична проникність будуть в основному визначатися спонтанною поляризацією. Спонтанна поляризація існує при низьких температурах аж до деякої максимальної температури, так званої сегнетоелектричної точки Кюрі.

Серед діелектриків зі спеціальними властивостями в першу чергу необхідно виділити *п'єзо- та сегнетоелектрики*. У багатьох кристалів при розтягненні або стисненні в визначених напрямках виникає електрична поляризація. В результаті

цього на їх поверхнях з'являються електричні заряди обох знаків. П'єзоелектричними властивостями можуть характеризуватися лише іонні кристали. У деяких п'єзоелектричних кристалах решітка позитивних іонів в стані термодинамічної рівноваги зміщена відносно решітки негативних іонів таким чином, що кристали будуть електрично поляризовані навіть за відсутності електричного поля. В даному випадку спостерігається спонтанна кристалізація. А кристали носять назву *піроелектричних*. При нагріванні іонні решітки кристалів зміщуються одна відносно одної, внаслідок чого на поверхні з'являються заряди протилежних знаків. Виникнення таких зарядів є *прямим піроелектричним ефектом*. Деякі діелектричні кристали в визначеній області температур, яка називається полярною областю, є *піроелектриками* на межах цієї області, однак вони відчують фазові перетворення та переходять в нові кристалічні модифікації, в яких спонтанна кристалізація не спостерігається. Такі діелектрики називаються *сегнетоелектриками*.

Температурний коефіцієнт діелектричної проникності $TK\epsilon$. При підвищенні температури значення ϵ у керамічних матеріалів змінюється. Температурний коефіцієнт діелектричної проникності, таким чином, має різний знак, а для деяких матеріалів має змінне значення. Температурна залежність ϵ виражається температурним коефіцієнтом діелектричної проникності $TK\epsilon$: $TK\epsilon = d(\Delta\epsilon / \epsilon) / dT$. Найбільшу цінність представляє кераміка з низьким $TK\epsilon$, що дозволяє забезпечити температурну стабільність електричних схем, що включають керамічний діелектрик.

Тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta$ визначає вибір кераміки для електро- і радіотехнічного призначення. Величина $tg\delta$ є мірою діелектричних втрат і чисельна енергії, яка розсіюється за один період при напрузі, що дорівнює одиниці (в англ. літературі – коефіцієнт втрат). Діелектричні втрати пов'язані з тими видами поляризації діелектрика, які приводять до перетворення частини електричної енергії в теплову.

Загальний рівень втрат в іонному діелектрику (незалежно від його структури) визначається сумою чотирьох складових:

1) *втрат провідності*, які виявляються при звичайній температурі тільки при дуже низьких частотах ($10\text{--}10^2$ Гц);

2) *дипольних релаксаційних втрат*, пов'язаних з тепловою іонною поляризацією;

3) *деформаційних втрат*, наявних при звичайній температурі, починаючи від 10^7 Гц із максимумом в області $10^{12}\text{--}10^{13}$ Гц;

4) *резонансних втрат*, обумовлених коливаннями іонів сітки, які роблять внесок при звичайній температурі тільки в області надвисоких частот ($10^9\text{--}10^{10}$ Гц) з максимумом при $10^{12}\text{--}10^{13}$ Гц.

Втрати провідності та релаксаційні часто об'єднуються загальною назвою *міграційних втрат*.

Діелектричні втрати викликають нагрів діелектрика, при цьому потужність визначається як: $P = U^2 \cdot \omega \cdot C \cdot \operatorname{tg} \delta$, де U – напруга, ω – кутова частота, C – ємність. При збільшенні частоти прикладеного поля зміщення зарядів починає відставати по фазі від поля. Тому істинна діелектрична проникність визначається як: $\epsilon_i = \epsilon_d - \epsilon_y$, де ϵ_d і ϵ_y – дійсна і уявна діелектрична проникність відповідно.

Тангенс кута діелектричних втрат визначається за формулою:

$$\operatorname{tg} \delta = \epsilon_i / \epsilon_d. \quad (3.28)$$

Діелектричні втрати в керамічних діелектриках складаються з витрат енергії, пов'язаних з наступними основними процесами: наскрізною електропровідністю, поляризацією, іонізацією газоподібної фази. У загальному випадку джерелом діелектричних втрат є ті ж причини, які обумовлюють електропровідність. Діелектричні втрати зростають у матеріалів, що містять велику кількість склофази. Діелектричні втрати, пов'язані з наскрізною електропровідністю, можуть бути обчислені за формулою:

$$\operatorname{tg} \delta = (1,8 \cdot 10^{12}) / (\epsilon \cdot f \cdot \rho), \quad (3.29)$$

де ϵ – діелектрична проникність; f – частота; ρ – питомий опір.

Діелектричні втрати, зумовлені поляризацією, найбільш значні у легкополяризованих видів кераміки, що характеризуються релаксаційною поляризацією. Особливо значні ці втрати у сегнетокераміки, для якої характерна

спонтанна поляризація. Нарешті, джерелом втрат є газова фаза, на іонізацію якої витрачається певна кількість енергії. На діелектричні втрати кераміки крім її природи, будови, температури впливає частота поля. Оскільки кераміка в ряді випадків працює як височастотний діелектрик, то необхідно знати частотну залежність її діелектричних втрат. Найменшими діелектричними втратами характеризується кераміка з кристалічною структурою щільної упаковки і мінімальним вмістом склоподібної фази. Порівняно низькими діелектричними втратами характеризується клиноенстатитова, форстеритова і цельзіанова кераміка.

Електрична міцність. Ця властивість визначає здатність діелектрика витримувати без руйнування і втрати ізоляційних властивостей вплив електричного поля високої напруги. Руйнування діелектрика при досягненні граничного значення сили поля називають електричним *пробоєм*. Розрізняють два основних види пробою: *електричний і тепловий*, хоча їх нелегко розділити на практиці. *Електричний пробій* відповідає стану, при якому під впливом поля порушуються пружні зв'язки між частками і виникає лавиноподібний потік електронів, який приводить до руйнування діелектрика. *Тепловий пробій* пов'язаний з місцевим нагріванням, що відбувається в результаті тривалої дії електричного поля. При цьому збільшуються електропровідність і діелектричні втрати і підвищується температура, яка викликає плавлення і пробій діелектрика. Для стекол розрізняють також *електрохімічний пробій*, який спостерігається при тривалому впливі постійного електричного поля, що викликає незворотні зміни їх складу. На електричну міцність кераміки дуже великий вплив має її пористість. Наявність пористості кераміки викликає іноді різке зниження її пробивної напруги. З підвищенням температури пробивна напруга також падає. Керамічні матеріали, що характеризуються підвищеною електропровідністю і підвищеними діелектричними втратами, як правило, мають меншу електричну міцність. Встановлено, що на електричну міцність впливає розмірний фактор. При малій товщині випробуваного зразка значення пробивної напруженості завжди підвищуються. Тому в літературі часто зустрічається велика (до 30–40 %) невідповідність в значенні електричної міцності однойменних матеріалів.

3.2.5 Магнітні властивості

В електро- і радіотехніці важливу роль відіграють магнітні матеріали – металеві та керамічні, за допомогою яких вдається перетворити електричну енергію в механічну роботу і навпаки. Основною перешкодою для застосування металевих магнітів, особливо при високих частотах, є вихрові струми, що викликають в них великі втрати електромагнітної енергії. Обмежити потужність вихрових струмів вдалося в магнітодіелектриках, феритах, що характеризуються високим електричним опором і дуже низькою добротністю понад 1000 одиниць. Однак ферити мають низьку намагніченість насичення, що обмежує їх застосування в потужному обладнанні електроенергетики – генераторах, трансформаторах, до того ж деякі з них дорожчі, ніж металеві магніти.

Магнетизм речовини обумовлений трьома причинами: орбітальним рухом електронів навколо атомних ядер; власним обертанням або спіном електронів навколо атомних ядер; власним обертанням або спіном атомних ядер. Магнітні властивості у феритів викликані утворенням магнітних моментів в атомах, іонах, молекулах, наприклад у перехідних елементах, рідкоземельних елементів і актиноїдів, що мають частково заповнені внутрішні електронні оболонки, або в атомах і молекулах металів, що містять непарне число електронів. Таким чином, магнітний момент m_B атома, який виражається в магнетонах Бора, складається з орбітального моменту і спінового моменту електрона. У феритах орбіти електронів пов'язані в решітці за рахунок хімічних зв'язків так, що орбітальні моменти в значному ступені «заморожені». Тому головний внесок в значення їх магнітного моменту вноситься спінами електронів. Прояв властивостей в мікрооб'ємах матеріалу виявляється помітним при узгодженій орієнтації елементарних магнітних моментів у вигляді магнітних доменів, які утворюються при температурах нижче магнітної точки Кюрі.

Основною властивістю феромагнітного стану речовини є мимовільна (спонтанна) намагніченість без додавання зовнішнього магнітного поля. При неврегульованому розташуванні доменів напрямки векторів їх магнітних моментів

різняться, тому магнітний потік такого тіла в зовнішньому просторі дорівнює нулю. Магнітні матеріали, в яких спостерігається взаємно паралельне розташування спінів, називають *феромагнетиками*; при антипаралельному розташуванні – *антиферомагнетиками*. При антипаралельному розташуванні спінів, якщо їх сумарний магнітний момент не дорівнює нулю, речовини відносять до *феримагнетиків*. Під впливом зовнішнього магнітного поля феромагнетики починають намагнічуватися, що виражається в збільшенні розмірів тих доменів, магнітні моменти яких складають найменший кут з напрямком магнітного поля (зміщення меж доменів) і в повороті векторів магнітних моментів в напрямку поля (процес орієнтації). *Керамічні магнітні матеріали* – ферити – відносять до феромагнетиків. Їх властивості залежать від структури. Однією з особливостей феритів, як і феромагнетиків, є нелінійна залежність їх намагніченості I , а отже, і індукції B від напруженості магнітного поля H . Між цими величинами існують такі співвідношення:

$$I = \chi \cdot H; B = (1 + \chi) \cdot H; \mu = 1 + \chi, \quad (3.30)$$

де χ – магнітна сприйнятливість; μ – магнітна проникність.

Речовини, що мають позитивну сприйнятливість, називають *парамагнетиками*, а негативну – *діамагнетиками*. Діамагнетик і більшість парамагнетиків мають незначну ($10^{-4} - 10^{-7}$) сприйнятливість. Межа значення магнітної проникності при напруженості магнітного поля, що прагне до нуля, називається початковою магнітною проникністю μ_p . При певній напруженості поля вона досягає максимуму μ_m і знижується до 1 при дуже високих полях. *Магнітна проникність* істотно залежить від температури. Температурний коефіцієнт початкової магнітної проникності повинен бути по можливості невисоким в інтервалі робочих температур. Намагніченість феромагнетика при збільшенні температури зменшується. При досягненні певної температури феромагнітні властивості різко погіршуються, і при критичній температурі, так званій температурі або точці Кюрі (T_C), феромагнетик перетворюється в парамагнетик. Важливою характеристикою іонів, що визначають наявність феромагнітних

властивостей, є ефективні числа неспарених електронів (n_{ef}), які разом з T_C наведені в табл.3.15.

З хімічної точки зору всі ферити є типовими сполуками змінного складу, який в загальному випадку виражається формулою $A_xB_y\dots Fe_nO_m$, А, В –будь-які фероутворюючі елементи. За структурними характеристиками розрізняють: ферошпінелі – зі структурою шпінелі; гексаферити – ферити зі структурою магнеплюмбіта; ферогранати – зі структурою граната; ортоферити – зі структурою перовскіта.

Таблиця 3.15 – Ефективні числа неспарених електронів та точка Кюрі

Матеріал	n_{ef}	T_C	Матеріал	n_{ef}	T_C
Fe	2,22	1043	MnFe ₂ O ₄	5,0	783
Co	1,72	1395	Fe ₃ O ₄	4,2	848
Ni	0,61	631	CoFe ₂ O ₄	3,3	793
Fe _{0,8} Co _{0,2}	2,4	–	NiFe ₂ O ₄	2,3	863
MgFe ₂ O ₄	1,1	583	CuFe ₂ O ₄	1,3	583

3.2.6 Оптичні властивості

Фізичні процеси, які виникають при електромагнітному випромінюванні в оптичному діапазоні довжин хвиль дуже різні. Взаємодію світла з твердим тілом можна розділити на два типи: взаємодія зі збереженням кванта світла; взаємодія з перетворенням енергії кванта світла. До першого типу відноситься пропускання, відбиття і розсіювання світла, обертання площини поляризації і т.д. Збереження енергії кванта світла (фотона) значить, що при взаємодії з твердим тілом відсутній ефект передачі енергії. При взаємодії другого типу енергія фотона передається твердому тілу, у результаті чого можуть генеруватися різні квазічастки. Ці взаємодії можна розділити на електричні та неелектричні. Неелектричні взаємодії – явища, в результаті яких при взаємодії фотонів з твердими тілами зароджуються квазічастки, які не мають електричного заряду – фотона. Теоретичні основи забарвлення хромофорними домішками або спеціальними барвниками як для гомогенних

матеріалів (скло) та гетерогенних (кераміка) єдині. Їх сутність полягає в забарвленні склоподібних та кристалічних фаз та базується на сучасних поняттях про природу забарвлення з урахуванням теорії молекулярних орбіталей та кристалічного поля. Як відомо, найвищий енергетичний рівень, який може зайняти електрон, називається енергією Фермі. Для міді різниця енергії потоку $3d$ – зони і поверхні Фермі відповідає довжині хвилі 544 нм. Відповідно, мідь поглинає випромінювання в блакитній та зеленій області спектра, а відбите світло має помаранчево-червоний колір.

Тема 3.3 Хімічна, радіаційна та біологічна стійкість керамічних матеріалів. Біологічна сумісність керамічних матеріалів

План

- 3.3.1 Хімічна стійкість керамічних матеріалів
- 3.3.2 Радіаційна стійкість керамічних матеріалів
- 3.3.3 Біологічна стійкість керамічних матеріалів
- 3.3.4 Біологічна сумісність керамічних матеріалів

3.3.1 Хімічна стійкість керамічних матеріалів

Керамічні футерування різних високотемпературних агрегатів працюють в умовах градієнту температур по товщині стінки. Поєднання хімічного впливу з температурним градієнтом найчастіше призводить до зонального переродження кераміки. У результаті цього в окремих зонах відбуваються значні зміни механічних і термомеханічних властивостей кераміки, що призводить до її деформації, сколювання футерування і навіть до руйнування конструкції. Взаємодія кераміки з рідинами, що призводить до зміни їх складу, є найважливішим і розповсюдженим процесом. Рідкі продукти можуть, в свою чергу, взаємодіяти з керамікою. Цим пояснюється той факт, що переважна

частина досліджень в галузі хімічної стійкості кераміки присвячена вивченню взаємодії кераміки з рідинами.

Хімічною (корозійною) стійкістю називають здатність керамічних матеріалів протистояти руйнівній дії агресивних середовищ.

Хімічну стійкість кераміки за видом кородієнту поділяють на кислотостійкість, лугостійкість, склостійкість, металостійкість, шлакостійкість і т. д. Хімічна стійкість визначається властивостями кородієнту, хімічним складом і мікроструктурою кераміки, а також умовами процесу корозії, особливо які відбуваються на границі кераміки з агресивним середовищем. Агресивні речовини, що діють на кераміку, часто представлені рідинами (розчини кислот, основ, солей; розплави солей, стекло, шлаки, метали). Особливо велике значення для вогнетривів має шлакостійкість. Основна частка втрат в металургійних агрегатах складає руйнування вогнетривів рідкими шлаками. Корозія рідкими агресивними середовищами має місце також в хімічних реакторах, в доменних, мартенівських, скловарних печах, в конвертерах тощо.

Кородієнтами для керамічних матеріалів можуть бути також різні гази, в тому числі, іонізовані (плазма): пари води, продукти згоряння палива (CO , CO_2), SO_2 , HCl , пари летких оксидів і солей та ін. Безкиснева кераміка та кермети можуть, крім того, окиснюватися.

Тверді речовини при підвищених температурах також можуть взаємодіяти з керамікою. Цей вид корозії зустрічається, коли в гарячій зоні високотемпературних агрегатів контактують один з одним різні за хімічним складом види вогнетривів. Корозія агресивними газоподібними середовищами відбувається в хімічних реакторах, металургійних і скловарних печах, рекуператорах, у каналах МГД-генераторів, в керамічних двигунах тощо

Взаємодія кераміки з рідинами та газами відноситься до гетерогенних процесів і може відбуватися в дифузійній, кінетичній або змішаній областях.

Взаємодія кераміки з агресивними речовинами залежить від хімічної природи агресивного середовища та кераміки. Кераміка з кислотних оксидів

легко руйнується агресивними речовинами основного характеру і навпаки. Так, кераміка з MgO і CaO взаємодіє з парами води, з HCl, SO₂, CO₂, кислими шлаками. Кераміка на основі SiO₂ взаємодіє з парами і розчинами лугів, з основними розплавами. Можливість тих чи інших хімічних реакцій між керамікою й агресивним середовищем можна оцінити за потенціалом Гіббса, але для багатокомпонентного розплаву при високих температурах це зробити дуже складно.

Досить часто продукти взаємодії бувають твердими. Вони можуть стати твердими в процесі охолодження або зміни інших умов процесу. Тверді продукти, з одного боку, повинні стримувати подальшу взаємодію, формують своєрідний ізолюючий шар між керамікою і агресивним агентом, але з іншого – зміна фізичних і хімічних властивостей часто викликає необхідність заміни кераміки.

Хімічна стійкість кераміки залежить не тільки від її хімічного складу, але і від макро- і мікроструктури: кількості, форми і розміру пор, кількості і складу міжзернової фази, розміру і дефектності зерен. Найбільш інтенсивно взаємодія кераміки з агресивною речовиною йде по відкритих порах. Дифузія компонентів агресивної речовини в кераміку на поверхні пор інтенсивніше, ніж на міжзерновій фазі. Глибина просочення пористої кераміки рідиною збільшується разом зі збільшенням відкритої пористості.

Корозію кераміки можуть прискорювати хімічні реакції, змочування поверхні, розчинення і просочення пор, об'ємні зміни в кераміці. При корозії зазвичай відбувається взаємна дифузія іонів (атомів) кераміки та агресивного середовища. Дифузія може і не супроводжуватися руйнуванням керамічного виробу, але властивості можуть змінитися настільки, що їх подальша експлуатація в даній конструкції стане неможливою. Із підвищенням температури вплив пористості зростає. Корозія при цьому визначається спільним впливом форми пор, їх орієнтації і розподілу за розмірами і досить добре корелює з газопроникністю. Під дією неоднорідного температурного поля і в результаті просочення багатокомпонентними розплавами керамічний

матеріал може набувати зональної будови з різним розподілом компонентів, що залежать, в першу чергу, від розподілу температури, швидкості дифузії компонентів розплаву на поверхні пор, віддаленості від поверхні контакту з розплавом і часу взаємодії.

Розчинення стінок капілярів, що відбувається при цьому, може призводити до шлакової усадки. Якщо в порах утворюються нові продукти з великим об'ємом, то виникають механічні напруги, які можуть викликати відколи. Завдяки твердофазним окиснювально-відновним реакціям іноді можуть виникати механічні напруги, що призводять до тріщин і утворення великих порожнин.

Для підвищення хімічної стійкості кераміки в першу чергу необхідно зменшувати її пористість, особливо відкрити. Іншим ефективним способом є просочення кераміки спеціальними речовинами, які в подальшому підвищують в'язкість агресивної рідини, яка просочує, зменшують змочування поверхні пор рідиною, збільшують хімічну стійкість поверхневих шарів пор і т. д.

Хімічна взаємодія агресивного середовища з керамікою протікає не тільки на порах, а й між зернами, в ході якої розчиняються границі зерен, що полегшує ерозію кераміки. Коефіцієнт дифузії атомів або іонів агресивної речовини на межах зерен зазвичай значно (іноді на 2–3 порядки) перевищує такий в об'ємі зерна. Якщо в основній речовині домішок багато, то в кераміці утворюється яскраво виражена міжзернова фаза.

Спостерігається кореляція хімічної стійкості кераміки зі зменшенням вмісту в ній плавнів. Міжзернова фаза і границі зерен, які є менш термодинамічно стійкими, ніж кристалічні зерна, легше піддаються хімічній дії. Оскільки найбільші відкриті пори знаходяться між зернами, то рідина або газ, які проникають по них розчиняють міжзернову фазу в тілі кераміки.

На межі газ – рідина – кераміка, наприклад на межі дзеркала розплаву скла в скловарній печі, розчинення кераміки йде більш інтенсивно, аніж в глибині. Основною причиною цього явища вважають зміну поверхневого натягу на кордоні з керамікою, що може посилювати конвекцію. У поверхневі

шари розплаву можуть витіснятися його найбільш агресивні компоненти (в склі – луги), що викликають інтенсивне розчинення.

Поверхневий натяг σ агресивної рідини також впливає на хімічну стійкість кераміки. Оксидні розплави зазвичай добре змочують оксидну кераміку. Зменшення змочуваності призводить до зменшення глибини просочення кераміки. Збільшення поверхневого натягу на межі рідина – газ зазвичай зменшує просочення і сприяє корозії тільки з поверхні.

При взаємодії шамотних вогнетривів з агресивними різними розплавами найчастіше їх поверхневий натяг підвищується, що призводить до незначного просочення і тонкого реакційного шару. Динасові вогнетриви при розчиненні дещо знижують σ розплаву, що призводить до інтенсивного просочення і селективного проникнення у вогнетрив компонентів розплаву.

Для підвищення хімічної стійкості кераміки необхідно зменшити кількість міжзернової фази, що досягається підвищенням чистоти основного матеріалу. Ефективним є використання спеціальних добавок, що призводить до розвитку в вогнетривах під час їх випалу прямого зв'язку кристал – кристал, що буде перешкоджати вимиванню зерен агресивною рідиною.

Окремі кристали (щільні зерна) зазвичай є найбільш стійкими елементами мікроструктури кераміки до хімічного впливу, проте вони іноді можуть вимиватися агресивним середовищем, ще повністю не розчинившись.

3.3.2 Радіаційна стійкість керамічних матеріалів

Розвиток космічної та лазерної техніки, атомної енергетики, прискорювачів елементарних частинок, використання радіоактивних ізотопів, рентгенівських випромінювань і т. д. вимагають розробки матеріалів, в тому числі керамічних, що характеризуються радіаційною стійкістю. Чим коротше довжина хвилі, тобто чим більше енергія кванта випромінювання E ($E = hf$, де h – стала Планка, f – частота випромінювання), тим більше її вплив на матеріали.

Найбільше на матеріали впливає іонізуюче випромінювання високої частоти, яке, проходить крізь речовину, взаємодіє з електронними оболонками і ядрами атомів, викликає порушення структури і інші пошкодження матеріалів. Характер пошкодження при опроміненні залежить від дози радіації та властивостей матеріалів, зокрема від їх радіаційної чутливості, яку можна оцінити величиною зміни якої-небудь властивості залежно від потужності поглиненої дози.

Оскільки майже всі властивості керамічних матеріалів залежать від їх структури, то зміни останньої можуть бути одним з важливих показників радіаційної стійкості кераміки при опроміненні.

Радіаційна стійкість неорганічних речовин, в тому числі в складі кераміки, залежить від їх хімічного складу, типу хімічного зв'язку, кристалічної структури, а у виробках – також від щільності упаковки. Енергія випромінювання, як і інші види енергії, наприклад теплова, підводиться з навколишнього середовища до керамічного матеріалу, який можна розглядати в якості відкритої системи, тобто системи, що обмінюється з навколишнім середовищем енергією, речовиною та інформацією.

У відкритих системах утворюються структури, що сприяють розсіюванню (дисипації) енергії в навколишнє середовище (дисипативні структури). Частина енергії, яку система не може розсіяти в навколишнє середовище (наприклад, не встигає це зробити), вона змушена акумулювати в собі на формування різних структур, які часто є дефектами. Чим більше швидкість підведення енергії з навколишнього середовища і менше здатність системи до її розсіюванню, тим більшу частину енергії вона змушена акумулювати. Акумулювання енергії при впливі іонізуючого випромінювання відбувається в основному на атомарному рівні в першу чергу при утворенні електронних дефектів, точкових дефектів кристалічної решітки – вакансій (переважно за Френкелем, а для поверхневих атомів – за Шотткі) і їх асоціатів. Збільшення енергії кванта і потужності потоку призводять до виникнення більших і відповідно енергоємних дефектів. Можливість системи розсіювати

енергію, що підводиться, залежить від типу хімічного зв'язку сполук, що її складають. Високосиметричні кристали з високою часткою іонності хімічних зв'язків мають багато напрямків для розсіювання енергії, що підводиться. У них акумулюється менше енергії і відповідно виникає менше дефектів. На відміну від них кристали з високою часткою ковалентності хімічного зв'язку, що характеризується високою спрямованістю, можуть розсіювати енергію по меншому числу напрямків. Ці структури змушені акумулювати значно більшу частину енергії, що підводиться, на утворення дефектів.

Найбільш стійкими завдяки симетричності електростатичних зв'язків між частинками є іонні структури. При цьому зі зменшенням ступеня іонності хімічного зв'язку, наприклад, в ряду Be—O, Al—O, Zr—O, Si—O падає стійкість до впливу нейтронів.

Встановлено, що в результаті фазових переходів під дією опромінення утворюються більш симетричні структури. Перехід в фазу з більш високою симетрією підвищує можливості кристала розсіювати енергію, яка підводиться з навколишнього середовища з різних напрямків. Збільшення параметру елементарної комірки при опроміненні вказує на акумулювання деякої частини енергії у вигляді вакансій. Поліморфні переходи при підведенні теплової енергії відбуваються при більш високій температурі, ніж при опроміненні, і більш висока рухливість атомів перешкоджає акумулюванню енергії у вигляді вакансій. Збільшення параметрів елементарної комірки при цьому не спостерігається.

Встановлено також, що у матеріалів типу силікатів при опроміненні потужним потоком нейтронів зменшується ступінь їх аморфізації відповідно до їх будови в ряду: острівні, ланцюгові, каркасні. Відзначено також, що зміна щільності опромінених мінералів однакової будови пропорційна вмісту в них SiO₂. Тому оксиди більш стійкі, ніж відповідні силікати. Це пов'язано з високою часткою ковалентності зв'язку —Si—O—. Для аморфізації необхідно зруйнувати хімічні зв'язки в кристалі. При відносно невеликих потужностях потоку в першу чергу будуть розриватися слабші хімічні зв'язки, тобто в

острівному силікаті. Для силікатів при порівнянні з оксидами є зв'язки —Si—O— і відповідно вище ймовірність акумулювання енергії у вигляді точкових дефектів, аж до втрати стійкості кристалічної решітки і аморфізації. При впливі опромінення керамічні матеріали в значній мірі багатофазні. При впливі опромінення окремі фази поведуться по-різному, при цьому зміни в сполуках різні при їх знаходженні в кераміці або у вільному стані. У багатофазних матеріалах відповідні фази можуть сприяти або перешкоджати розсіюванню (або акумулюванню) енергії, що підводиться. Збільшення потужності дози (інтенсивності потоку випромінювання) змушує систему шукати оптимальне поєднання між розсіюванням і акумулюванням енергії, що підводиться.

Діелектричні матеріали, що характеризуються в звичайних умовах мізерно малою електричною провідністю, дуже чутливі до впливу радіації. Вплив проникаючого випромінювання (γ -квантів, рентгенівського випромінювання, електронів) на речовину визначається, головним чином, процесами взаємодії між первинним квантом або електроном і електронами, що знаходяться в оболонках атомів матеріалу, який опромінюється.

У результаті іонізації атомів і молекул в речовині утворюються додаткові електрони і позитивні іони. У зовнішньому електричному полі утворена пара зарядів бере участь в процесах електричної провідності, якщо складові її позитивний іон і електрон не рекомбінують один з одним. Встановлено, що іонізаційна провідність діелектричних матеріалів пов'язана з потужністю дози випромінювання. Це пов'язано з утворенням електронних дефектів і переходом електронів з валентної зони в зону провідності. При збільшенні енергії квантів і потужності потоку з'являються точкові дефекти – вакансії і міжвузлові атоми. Нагрівання в процесі опромінення сприяє не тільки додатковому підводу енергії до матеріалу, а й полегшує її розсіювання за рахунок підвищення рухливості атомів. При деяких умовах настає динамічна рівновага.

Зміна міцності властивостей керамічних матеріалів після опромінення потоком $2 \cdot 10^{20}$ нейтрон/см² порівняно невелика. Це пов'язано з тим, що при такому потоці утворюються переважно точкові дефекти, які мало впливають на

міцність. Зі збільшенням дози міцність знижується, що вказує на появу більших дефектів, які виступають в ролі концентратора напружень.

Здатність до акумулювання потоку енергії іонізуючого випромінювання залежить від орієнтації до нього кристалів кераміки, наявності домішок, склофази, пор і т. д. У результаті в кераміці виникають нерівномірні внутрішні механічні напруги. Цим пояснюють деякі зрушення максимумів і мінімумів на кривій залежності електричної провідності від температури. Відомо, що склофаза характеризується більш високою енергією Гіббса, ніж кристалічна фаза. При не дуже великій енергії квантів і потужності потоку випромінювання її підведення до склофази дозволяє системі розсіювати її частину на створення більш упорядкованих дисипативних структур, аж до утворення зародків кристалічної фази. При цьому склофаза стискається, а її щільність зростає.

У порівнянні зі склофазою кристалічна фаза вже є впорядкованою. В таких умовах вона змушена більшою мірою акумулювати енергію у вигляді точкових дефектів, в першу чергу вакансій, які зменшують щільність матеріалу і призводять до збільшення його об'єму. Величина локальних об'ємних змін в матеріалі буде залежати від виду кристалічної і склоподібних фаз і їх вмісту. У кераміці формуються локальні області розтягування і стиснення. В результаті може виникнути таке співвідношення стискаючих і розтягуючих напруг, які призводять навіть до збільшення міцності кераміки в цілому.

3.3.3 Біологічна стійкість керамічних матеріалів

Біокорозія силікатних матеріалів

Захист від біопошкоджень є глобальною науково-практичною проблемою. Ця нагальна проблема, яку людство вирішує з часів існування, особливої актуальності набула в сучасному світі. Цьому в значній мірі сприяють масова, інтенсивна урбанізація та зростаючі масштаби забруднення навколишнього середовища. В сучасних містах склалися умови, що викликають трансформацію природних екосистем, що сприяє активізації та зміні механізму дії організмів. Для неживої природи найнебезпечнішими руйнівниками є

мікроскопічні гриби – сапрофіти. Вони пошкоджують всі природні, синтетичні матеріали і навіть сталеві і залізобетонні конструкції, а також пам'ятники культури і мистецтва.

Підходи до вирішення комплексної проблеми біологічних пошкоджень повинні базуватися на законах біології і хімії, матеріалознавчих і природознавчих дисциплін. Вибір раціональних способів захисту від біокорозії повинен проводитися з урахуванням екології організмів-деструкторів, фізико-хімічних властивостей матеріалів і умов експлуатації споруд і техніки з урахуванням питань природокористування та необхідності захисту навколишнього середовища від забруднень.

Причинами біокорозії за участю мікроорганізмів є три основних процеси біодеградації: механічний, асиміляційний (матеріали є для мікроорганізмів джерелом живлення й енергії), дисиміляційний (взаємодія матеріалів з агресивними метаболітами мікроорганізмів, наприклад, кислотами і ферментами). На силікатних матеріалах, що містять мінеральні компоненти, здатні розмножуватися мікроорганізми, які продукують окиснювальні ферменти – пероксидазу та каталазу, глюкозооксидазу та поліфенолоксидазу.

Найчастіше біокорозії підлягають тугоплавкі неметалеві силікатні матеріали (ТНСМ). На поверхні кам'яних будівельних матеріалів переважають представники родів *Penicillium*, *Aspergillus*, *Trichoderma*, *Cephalosporium*, *Raecilomyces*, *Cladosporium*. З уражених оптичних деталей в різних кліматичних районах ідентифікований вельми різноманітний видовий склад мікроскопічних грибів: *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium luteum*, *Penicillium spinulasum*, *Mucor sp.* та ін., всього 23 види.

Біокорозія силікатних матеріалів різного складу та структури має свої особливості. Так керамічні будівельні силікатні матеріали з розвиненою поруватою структурою найбільш схильні до біокорозії. Силікатні стекла, які мають нульову пористість, підлягають незначному біоруйнуванню поверхні матеріалу за рахунок високої структурної міцності. Однак в умовах негативного атмосферного впливу (кислотні дощі) віконні стекла підлягають біокорозії та

втрачають свої експлуатаційні властивості такі як блиск, світлопроникність, механічну міцність.

Біоцидні керамічні матеріали. На сьогодні головним засобом боротьби із біоураженнями є обробка керамічних матеріалів біоцидвмісними препаратами. Найбільш ефективними є полімерні антимікробні препарати, а саме сполуки, що містять у своїй структурі вільний азот. Так, Д. А. Светловим теоретично та експериментально обґрунтовано отримання біостійких композиційних матеріалів з біоцидними добавками, які містять гуанідин, та встановлено склади ефективних біоцидних препаратів.

Антибактеріальні керамічні порошки, в тому числі і як захист від біоуражень, знайшли широке застосування як інгібуючі компоненти у складі різних видів матеріалів. Перспективність використання антибактеріальних керамічних порошоків як біоцидних агентів визначається їх виключно довготривалою дією відносно широкого спектру патогенних мікроорганізмів.

Відомі антибактеріальні керамічні порошки на основі фосфатів кальцію, глинозему та кварцу з іонами аргентуму. Продукт має свідоцтво безпеки FDA, як нетоксичний матеріал, характеризується високим антибактеріальним ефектом (99 %) та довготривалістю, оскільки стабілізований при високій температурі.

В таблиці 3.16 наведено характеристику антибактеріальних матеріалів: неорганічної (*Biocera A Series*) та органічної (*Biocera MB*) природи. Застосування та характеристики різних видів продукту *Biocera A* та антибактеріальний ефект чистого матеріалу у порівнянні з продуктом *Biocera A* наведено в табл. 3.17 та 3.18.

Таблиця 3.16– Характеристики антибактеріальних керамічних матеріалів

Тип	<i>Biocera A Series</i>	<i>Biocera MB</i> Антибактеріальний <i>Master Batch</i>
Властивості	Антибактеріальність, усунення запахів, протигрибковий ефект	Антибактеріальність, стабільність проти ІЧ-променів, тепловий опір пластмасових продуктів
Компоненти	CaO, MgO, P ₂ O ₅ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZnO та Ag ⁺ .	Пластики PP, PE, ABS, GPPS, PVC etc.
Форма випуску	Біла пудра з розміром часток 3×4нм	Піддони

Порошки CaO, MgO показали значний бактерицидний ефект проти дії вищенаведених грибів. Порошок ZnO також гальмував ріст грибів, однак, такий ефект вимагав його значної кількості більше ніж 100 мг на мл.

Відомо також використання фосфатів кальцію, цинку та купруму як бактерицидних агентів, які вводяться у вигляді нанопорошків на помел готової фрити при виготовленні емалей. Отже, створення нетоксичних бактерицидних керамічних порошків на основі фосфатів кальцію, оксидів кальцію, магнію, алюмінію, кремнію, цинку та аргентуму дозволить вирішити проблеми біостійкості неорганічних та органічних матеріалів та біоцидного захисту біоти.

Таблиця 3.17– Характеристика керамічних порошків серії *Biocera A*

Назва продукту	Тип	Властивості	Використання	Кількість порошку, мас.ч. на 100 г матеріалу
Biocera AC	Порошок	Біоцидний ефект	Текстиль, гума, різні види пластику	1–3
Biocera AV	Порошок	Антибактеріальний ефект, усунення запаху	Конструкційні матеріали	2–4
Biocera AO	Рідина	Біоцидний ефект	Латекс, текстиль	0,5–1

Таблиця 3.18 - Антибактеріальний ефект керамічних порошків

Вид бактерії	Вид матеріалу	Кількість бактерій до контакту з матеріалом	Кількість бактерій після контакту з матеріалом
<i>Escherichia coli</i> O-157	Контрольний матеріал	$2,5 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$
	<i>Biocera A</i>	$2,5 \times 10^5$	< 1
<i>Staphylococcus aureus</i>	Контрольний матеріал	$1,2 \times 10^6$	$1,3 \times 10^6$
	<i>Biocera A</i>	$1,2 \times 10^6$	< 1
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Контрольний матеріал	$1,0 \times 10^6$	$1,2 \times 10^7$
	<i>Biocera A</i>	$1,0 \times 10^6$	< 1
<i>Salmonella arizonae</i>	Контрольний матеріал	$1,5 \times 10^6$	$6,8 \times 10^5$
	<i>Biocera A</i>	$1,5 \times 10^6$	< 1

Біоцидні скломатеріали. Ще на початку ХХ сторіччя вчені звернули увагу на те, що руйнування кристалічних та склоподібних силікатів обумовлено у ряді випадків не лише хімічними, а і біохімічними факторами. При розробці

біоцидних стекел знайшли використання катіони металів, які за зростанням антибактеріального ефекту розміщуються у наступному порядку: $\text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Au}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Окрім вищезазначених іонів при одержанні антибактеріальних покриттів золь-гель методом можуть бути використані іони магнію, стануму, феруму, кобальту та церію.

На сьогоднішній час відомі антибактеріальні стекла *Glaverbel* виробництва *AGC Flat Glass Europe*, які усувають мікроорганізми від початку контакту з поверхнею скла. Антимікробна дія скла заснована на бактерицидних властивостях аргентума.

Відомі антибактеріальні покриття для скляних пластинок з плівками на основі TiO_2 та $\text{AgO} - \text{TiO}_2$. Фотокаталітично-активні покриття з плівкою на основі $\text{AgO} - \text{TiO}_2$ показали бактерицидну дію проти *Staphylococcus aureus* (NCTC 6571), *E.Coli* (NCTC 10418) та *Bacillus cereus* (CH70-2). Дані покриття потенційно корисні для облаштування обладнання та інтер'єру лікарень, завдяки стабільності, надійності, легкості очищення, можливості повторного використання та антибактеріальному ефекту.

3.3.4 Біологічна сумісність керамічних матеріалів

Серед загальної номенклатури біосумісних матеріалів біокераміка істотно і найбільш інтенсивно розвивається, оскільки значною мірою її застосування розширює можливості хірургії при відновленні багатьох порушених функцій живого організму. У порівнянні з металами біокерамічні матеріали характеризуються більш широким діапазоном біохімічних, механічних та інших властивостей, а також можливістю регулювання в широких межах функціональними можливостями і терміном служби в організмі, також повністю виключаючи можливість прояву гальванозу.

Кераміка в медицині може виконувати різні функції: при протезуванні з неї виготовляють елементи кісткових протезів; при виконанні металевих

імплантатів кераміку застосовують як покриття; у стоматології кераміку використовують для металокерамічних зубних протезів, фарфорових зубів..

Удосконалення керамічних матеріалів дозволило розглядати їх як деяку альтернативу металевим сплавам, а за деякими своїми характеристиками, насамперед, трибологічними, пара кераміка-кераміка має унікальні властивості. Перевагами керамічних пар тертя є висока зносостійкість і більш висока чистота обробки поверхні, висока біоінертність, стійкість до корозії.

Напрямок розробки керамічних біоінертних матеріалів для кісткового ендопротезування почав розвиватися з 1960 років, після того як з'ясувалося, що металеві та полімерні біоматеріали мають істотні недоліки. Згідно з сучасною класифікацією, кераміка – це оксиди силіцію та деяких матеріалів (алюмінію, титану, цирконію, ітрію та інших), карбіди (SiC), нітриди (Si₃N₄), або бориди .

На сьогоднішній час при створенні кісткових ендопротезів застосовуються такі види кераміки:

1. На основі оксидів Al, Zr, Ti (Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂): біоінертні, з високою біологічною сумісністю і поверхневою міцністю, застосовувані при створенні пар тертя кераміка-поліетилен і кераміка-кераміка. Цирконієва кераміка за рахунок домішки ітрію характеризується деякою токсичністю.

2. Карбонова кераміка (C з різною структурою, SiC): біоінертна, з біологічною сумісністю і поверхневою міцністю. Застосовується для покриття ніжок і чашок протезів, а також при створенні пар тертя.

3. Кальцію фосфати і алюмінати (Cryst-Ca₅(PO)₃(O), CaAl₂O₃): біоактивні, небіодеградуючі. Можуть забезпечувати взаємодію між кісткою та іншими біоматеріалами, бути носіями лікарських і біологічно активних речовин (короткого терміну дії, поверхневе вивільнення). Застосовується для біоматеріал-індукованої і біоматеріал-залежної остеоінтеграції.

4. Кальцію сульфати, алюмінати і фосфати (CaSO₄, CaAl₂O₃, Amorph-Ca₅(PO₄)₃(OH)): біодеградуючі, з різним терміном заміщення, можуть бути носіями лікарських і біологічно активних речовин (тривалого терміну вивільнення). Аналогічна роль у створенні ендопротезів.

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

- здатність експлуатуватися в біологічно несприятливих умовах впродовж багатьох років;
- гарантована механічна стабільність і міцність кераміки, сталість цих характеристик впродовж тривалого часу;
- високе зчеплення з м'якими і твердими тканинами організму, що забезпечує надійне закріплення керамічного імплантату;
- досить висока хімічна чистота матеріалу.

Хімічна інертність та висока міцність роблять кераміку привабливою як матеріал для виготовлення імплантатів. Але ці переваги мають свій зворотній бік. Біоінертна кераміка підлягає слабкій дії з боку натуральних тканин в умовах довготривалого перебування у живому організмі і залишається майже незмінною. Хоча біохімічний вплив виключається, імплантати з біоінертної кераміки приймають участь у контактній взаємодії з організмом. Наприклад, у капіляри імплантату може вросати колаген з враженої ділянки, у результаті чого буде забезпечуватися його механічна стабільність у скелеті. Таким чином, стійкість кераміки по відношенню до середовища організму призводить до того, що кістка може вросати в імплантат і місце контакту заповнюється волокнистою сполучною тканиною, яка механічно охоплює інородне тіло, але такий контакт не може бути міцним. Міцнісні характеристики кераміки можуть викликати проблеми при механічних навантаженнях. Оскільки кістка м'який матеріал, а кераміка жорсткий, то при навантаженні більшу частину візьме на себе кераміка. При відсутності певного навантаження клітини кісткової тканини починають розчинятися, що призводить до розвитку остеопорозу – хвороби, при якій зменшується маса кісток за рахунок розвитку їх поруватості. Внаслідок чого існує вірогідність перелому.

Поява керамічного дебрису призводить до катастрофічно зростаючого зносу пари тертя (як кераміка-поліетилен, так і кераміка-кераміка), підвищеного утворення продуктів руйнування з індукцією процесів остеолізу у

кісткових ложах імплантатів і фіброзування в м'яких тканинах. При ревізійних операціях окремою проблемою є неможливість повного видалення залишків керамічних частинок від первинного ендопротезу, що підвищують знос вже ревізійної пари тертя.

Одна з основних переваг біокераміки – біосумісність – прямий результат її хімічного складу, що складається з іонів, які містяться в фізіологічному оточенні (таких як Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} та Na^+) і інших іонів, що мають низьку токсичність (таких як Al^{3+} і Zr^{4+}). У порівнянні з іншими біоінертними матеріалами (за винятком сапфіру, у якого біосумісність вище) керамічні матеріали більш сумісні з живим організмом, оскільки мають менший вплив на імунну систему. Тому дослідження, розробка і виробництво біокерамічних матеріалів складає істотний сегмент сучасного ринку наукомістких технологій.

Доцільність застосування біоактивних і біодеградуючих керамічних покриттів дискусійна. З одного боку, вони покращують процес остеоінтеграції, мають остеокондуктивний ефект, з іншого, при товстошаровому нанесенні не відбувається повного кісткового заміщення кераміки, і її залишки при тривалих циклічних навантаженнях, відшаровуючись від металевої поверхні імплантату, можуть ініціювати утворення продуктів зносу і остеоліз. Слід зазначити ще один недолік, властивий керамічним матеріалам – їх підвищена крихкість, тобто, нездатність витримувати помітні деформації без руйнування. Це явище особливо помітно при динамічному навантаженні: ударах, поштовхах і т. д. Таким чином, не тільки зона контакту кераміка-кістка, а й сам керамічний імплантат при певних умовах може бути областю ймовірного перелому.

Незважаючи на перераховані недоліки, існують області травматології і ортопедії, в яких керамічним імплантатам на сьогодні немає альтернативи. В першу чергу, це відноситься до протезування кульшового суглобу. Для цього використовують кераміку з оксиду алюмінію (Al_2O_3) з домішкою MgO у дуже малих кількостях менше 0,5 % для отримання дрібнозернистого полікристалічного матеріалу.

Основними перевагами пар тертя кераміка-поліетилен у порівнянні з іншими доступними парами є міцність, стійкість до подряпин, більш низький коефіцієнт тертя, підвищена змочуваність і висока зносостійкість. У присутності зносу третього тіла їх стійкість до дряпання дає додаткову перевагу над кобальтхромовими головками. Недоліками пар тертя кераміка-поліетилен, в першу чергу, є ризик перелому керамічного компонента і складність ревізійної процедури. Існують дані, що через контакт з металом під час відновлення кульшового суглобу, може мати місце переміщення металу до кераміки; таке переміщення може збільшувати шорсткість поверхні, ймовірно приводячи до підвищеного зносу поліетилену.

Алюмооксидні головки і головки з діоксиду цирконію довгий час використовуються у поєднанні з НВМПЕ через їх стійкість до подряпин. Дослідження на модельній установці продемонстрували приблизно на 50 % менший знос пари алюмооксидних керамічних головок з крос-лінк поліетиленом у порівнянні з парою метал-поліетилен. Порівняно нещодавно вийшов на ринок композит з керамічної матрицею (системи $Al_2O_3 - ZrO_2$), відомий під торговою маркою *Biolog delta*, завдяки своїм перевагам (а саме, стійкості до подряпин, міцності на розрив) може бути багатообіцяючою альтернативою у парі з крос-лінк поліетиленом.

Оскільки на довговічність штучних суглобів впливає, головним чином, швидкість зношування ацетабулярних чаш на основі НВМПЕ в шарнірній парі, кераміку використовують як матеріал для зменшення розміру продуктів зношування. Заміна металу керамікою приблизно на порядок зменшує коефіцієнт тертя і знос пари тертя, при цьому утворюються продукти зносу, які є вельми дисперсними і можуть виводитися з організму через нирки. З цієї причини більш ніж удвічі збільшується термін служби ендопротезів кульшових суглобів при заміні металевих головок керамічними. Таким чином, використання керамічних елементів є одним з перспективних напрямів удосконалення ендопротезів суглобів.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Охарактеризувати роль структурних складових в кераміці.
2. Дати визначення поняттям «текстура» та «макроструктура» кераміки.
3. Проаналізувати типи мікроструктури кераміки.
4. Навести особливості будови грубокерамічних і тонкокерамічних виробів.
5. Навести основні характеристики типів структур кераміки.
6. Навести приклади використання діаграм фазового стану при проектуванні складів керамічних матеріалів.
7. Навести особливості кристалічного стану стекол.
8. Особливості склоподібного стану.
9. Охарактеризувати технологічний зміст інтервалу склування.
10. Охарактеризувати температурну залежність зміни властивостей кристалу та скла.
11. Навести особливості структури стекол.
12. Назвати катіони-склоутворювачі та катіони-модифікатори і визначити їх роль у структурі скла.
13. Проаналізувати основні характеристики катіонів та аніонів сполук, які використовуються при одержанні керамічних та скломатеріалів.
14. Навести комплекс енергетичних характеристик іонів різних елементів, які систематизовані Дітцелем.
15. Проаналізувати характеристику ступеня зв'язності структурної сітки силікатних стекол.
16. Навести гіпотези будови скла.
17. Проаналізувати структуру лугоалюмоборосилікатних стекол.
18. Провести порівняльну оцінку структури фосфатних та силікатних стекол.
19. Дати визначення поняттю «алюмоборна аномалія».
20. Проаналізувати структурний стан алюмінію та бору в стеклах та їх вплив на властивості.

21. Проаналізувати механізм розшарування в стеклах.
22. Проаналізувати макроліквацію в оксидних системах.
23. Визначити області можливої підсолідусної метастабільної ліквації.
24. Проаналізувати мікроліквацію в оксидних системах.
25. Навести схематичне зображення процесу ліквації в натрійборосилікатному склі типу «вікор».
26. Проаналізувати вплив фазового розподілу на кристалізацію стекол.
27. Навести схему вторинного розшарування в мікрофазах під впливом радіально діючих напруг, які виникають при охолодженні стекол.
28. Чим визначаються розміри мікрофаз за Фогелем?
29. Навести схему процесу ліквації при термообробці скла.
30. Чому стекла схильні до кристалізації?
31. Які параметри використовують для оцінки кристалізаційної здатності стекол?
32. Навести залежність швидкості утворення центрів кристалізації і швидкості росту кристалів від температури.
33. Визначити фізичний зміст в'язкості склорозплавів.
34. Проаналізувати в'язкість рідини відповідно до закону Ньютона
35. Охарактеризувати температурну залежність в'язкості стекол.
36. Проаналізувати вплив хімічного складу стекол на їх в'язкість.
37. Визначити фізичний зміст поверхневого натягу стекол.
38. Навести розрахунок величини поверхневого натягу стекол.
39. Проаналізувати оксиди, які впливають на величину поверхневого натягу стекол.
40. Проаналізувати вплив пористості на властивості керамічних матеріалів.
41. Як визначають закриту пористість? Від чого вона залежить?
42. Навести основні характеристики відкритої пористості.
43. Як проводиться оцінка пористої структури кераміки?
44. Навести класифікацію пор за К. К. Стреловим.
45. Навести характеристику водопоглинання керамічних матеріалів.

46. Як визначають водопоглинання та пористість керамічних матеріалів?
47. Дати визначення справжній, уявній та відносній щільності.
48. Навести щільність різних видів керамічних матеріалів
49. Як розраховується величина пружної деформації відповідно до закону Гука?
50. Проаналізувати залежність модуля пружності і зсуву.
51. Навести механізм крихкого руйнування кераміки.
52. Як визначається питомий модуль пружності для керамічних матеріалів?
53. Визначити роль тріщин Гріффітса при руйнуванні керамічних матеріалів.
54. Навести критерії крихкого руйнування кераміки.
55. Навести показники, які визначають міцність керамічних матеріалів.
56. Проаналізувати залежність пористості та міцності деяких видів кераміки.
57. Дати визначення поняттю «коефіцієнт Вейбулла».
58. Проаналізувати важливість оцінки ударної в'язкості керамічних матеріалів.
59. Визначити фізичний зміст ударної в'язкості та в'язкості руйнування керамічних матеріалів.
60. Від чого залежить в'язкість руйнування керамічних матеріалів?
61. Охарактеризувати твердість та абразивостійкість кераміки.
62. Навести критичний коефіцієнт інтенсивності напруг для керамічних матеріалів.
63. Охарактеризувати теплопровідність керамічних матеріалів.
64. Навести зміну коефіцієнту теплопровідності кераміки від температури.
65. Яким чином розраховується коефіцієнт температуропровідності кераміки?
66. Охарактеризувати теплоємність керамічних матеріалів.
67. Навести питому теплоємність деяких видів кераміки залежно від температури.
68. Навести термічні характеристики керамічних матеріалів.
69. За якими показниками визначається ТКЛР керамічних матеріалів?
70. Охарактеризувати вогнетривкість керамічних матеріалів

71. Навести групи керамічних матеріалів за вогнетривкістю або температурою розплавлення.
72. Як визначається вогнетривкість керамічних матеріалів?
73. Визначити залежність вогнетривкості від швидкості нагріву, тисноти подрібнення матеріалу, характеру газового середовища печі.
74. Навести температуру плавлення чистих кристалічних речовин.
75. Проаналізувати значення вогнетривкості керамічних матеріалів.
76. Навести критерії для теоретичної оцінки термостійкості кераміки.
77. Визначити залежність швидкості поширення тріщин та термічну стійкість керамічних матеріалів.
78. Навести термостійкість та ТКЛР різних керамічних матеріалів
79. Охарактеризувати питомий та об'ємний поверхневий опір керамічних матеріалів.
80. Від чого залежить електропровідність керамічних матеріалів?
81. Охарактеризувати діелектричні властивості керамічних матеріалів.
82. Як визначають відносну діелектричну проникність керамічних матеріалів?
83. Яка поляризація є характерною для кристалічної кераміки?
84. Навести типи керамічних діелектриків за величиною діелектричної проникності.
85. Навести діелектричну проникність сегнетоелектричних фаз на основі кераміки.
86. Охарактеризувати п'єзо- та сегнетоелектрики.
87. Охарактеризувати температурний коефіцієнт діелектричної проникності.
88. Чим обумовлені діелектричні втрати керамічних та скло матеріалів?
89. Як пов'язані дійсна та уявна діелектрична проникність і тангенс кута діелектричних втрат керамічних та скломатеріалів?
90. Як обчислюються діелектричні втрати, що пов'язані з наскрізною електропровідністю.
91. Від чого залежить загальний рівень втрат в іонному діелектрику?

92. Охарактеризувати електричну міцність діелектрика.
93. Проаналізувати фізичний зміст пробою діелектрика.
94. Проаналізувати магнітні властивості керамічних матеріалів.
95. Які речовини називають феромагнетиками, антиферомагнетиками, парамагнетиками, діамагнетиками?
96. Як визначається намагніченість керамічних матеріалів?
97. Як розрізняють ферити за структурними характеристиками?
98. Навести ефективні числа неспарених електронів та точку Кюрі для магнітних матеріалів.
99. Охарактеризувати оптичні властивості керамічних матеріалів.
100. Що визначає хімічна стійкість керамічних матеріалів і від чого вона залежить?
101. Як поділяють хімічну стійкість кераміки за видом кородієнту?
102. Які чинники прискорюють хімічні реакції при корозії кераміки?
103. Охарактеризувати взаємодію кераміки з агресивними речовинами.
104. Проаналізувати способи підвищення хімічної стійкості кераміки.
105. Від чого залежить радіаційна стійкість керамічних матеріалів?
106. Охарактеризувати дисипативні структури з точки зору розсіювання енергії в навколишнє середовище.
107. Проаналізувати здатність до акумулювання потоку енергії іонізуючого випромінювання керамікою.
108. Визначити механізм зміни складу та структури силікатів при опроміненні потужним потоком нейтронів.
109. Описати механізм біокорозії силікатних матеріалів.
110. Визначити методи забезпечення біоцидних властивостей керамічних та скломатеріалів.
111. Навести приклади біоцидних керамічних матеріалів.
112. Які показники забезпечують біологічну сумісність керамічних матеріалів?

113. Які види кераміки застосовуються при створенні кісткових ендопротезів?
114. Які вимоги пред'являються до кераміки при розробці матеріалів для медичних цілей?
115. Які переваги та недоліки при застосуванні біосумісних керамічних матеріалів для кісткового ендопротезування?
116. Які особливості структури кераміки та стекел визначають їх виняткову механічну, термічну, хімічну та біологічну стійкість?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Семченко Г. Д. Современные процессы в технологии конструкционной керамики : учеб. пособие / Г. Д. Семченко. – Харьков : Гелиос, 2011. – 275 с.
2. Семченко Г. Д. Конструкционная керамика и огнеупоры / Г. Д. Семченко. – Харьков : Штрих, 2000. – 304 с.
3. Ситали: структура, властивості, технологія та застосування : навчальний посібник / О. В. Саввова, Л. Л. Брагіна, О. В. Бабіч, Ю. О. Смирнова, О. І. Фесенко. – Харків : НТУ «ХПШ», 2018. – 264 с.
4. Голеус В. І. Основи хімічних технологій скла, скловиробів та скло покриттів : навч. посіб. для студентів ВНЗ / В. І. Голеус ; ДВНЗ УДХТУ . – Дніпропетровськ : Літограф, 2016. – 192 с.
5. Ящишин Й. М. Технологія скла у трьох частинах : Фізика і хімія скла Ч.І. Підручник / Й. М. Ящишин. – Львів : Видавництво «Бескид Біт», 2008. – 204 с.
6. Хоменко О. С. Хімічна технологія кераміки та вогнетривів / О. С. Хоменко, Я. І. Кольцова. – Дніпропетровськ : ДВНЗ УДХТУ, 2014. – 192 с.
7. Технология эмали и защитных покрытий : учебное пособие / Л. Л. Брагина [и др.] ; ред.: Л. Л. Брагина, А. П. Зубехин ; Харьковский политехнический ин-т, нац. техн. ун-т, ЮРГТУ (НПИ). – Харьков : НТУ ХПИ, 2003. – 484 с.
8. Матренин С. В. Техническая керамика : учебное пособие / С. В. Матренин, А. И. Слосман. – Томск : Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.
9. Дятлова Е. М. Химическая технология керамики и огнеупоров. В 2 ч. / Е. М. Дятлова, Ю. А. Климош. – Минск : БГТУ, 2014., Ч. 1 : Тексты лекций для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 09 «Технология тонкой функциональной и строительной керамики». – 224 с
10. Салахов А. М. Современные керамические материалы : учеб. пособие / А. М. Салахов. – Казань : КФУ, 2016. – 407 с.

Навчальне видання

САВВОВА Оксана Вікторівна

**СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ
КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ**

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. І. Фесенко*

План 2020, поз. 55 Л.

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

Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 6,4.

Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач :

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

Електронна адреса : rectorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи :

ДК № 5328 від 11.04.2017.