

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Колина Тамара Петровна, к. т. н., доцент;

Бедарев Валерий Сергеевич, доцент

ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет»,

Калининград, Россия

Аннотация: Повышенный спрос на электрические реактивные двигатели малой тяги (ЭРД МТ) приводит к ужесточению условий эксплуатации – достаточно высокие температуры, повышенные напряжения, агрессивные среды и т. д. Повышение условий эксплуатации ограничивается выбором материалов высокотемпературной керамики. В настоящее время многие специалисты считают, что глинистые минералы (смектиты) и продукты их модификации определены как материалы двадцать первого столетия. Это напрямую связано с огромными перспективами применения композиционных и наноструктурных материалов. Ведущее положение среди таких материалов занимает керамика.

Ключевые слова: конструкционная керамика, смектиты, карбиды, нитриды, многофазные, гетерогенные, полидисперсные системы.

ADVANCED REFRACTORY CERAMIC AND COMPOSITE MATERIALS

Tamara Petrovna Kolina, PhD, Associate Professor.

Valery Sergeyevich Bedarev, Associate Professor

Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, Russia

Abstract: The increased demand for electric thrusters (ET) leads to more stringent operating conditions, high temperatures, increased stress, aggressive environments, etc. These increased operating conditions are limited by the choice of high-temperature ceramics. Currently, many experts believe that clay minerals (smectites) and their modifications are the materials of the 21st century. This is directly related to the enormous potential for the application of composite and nanostructured materials. Ceramics occupy a leading position among such materials.

Keywords: structural ceramics, smectites, carbides, nitrides, multiphase, heterogeneous, polydisperse systems.

В данной статье рассматривается конструкционная керамика на основе глин и кремнистых пород. Отличительной особенностью таких керамик является повышенная сложность строения – это многофазные, многокомпонентные, гетерогенные полидисперсные системы. На рис. 1 представлено многофазное строение керамического материала, состоящее из различных зерен.

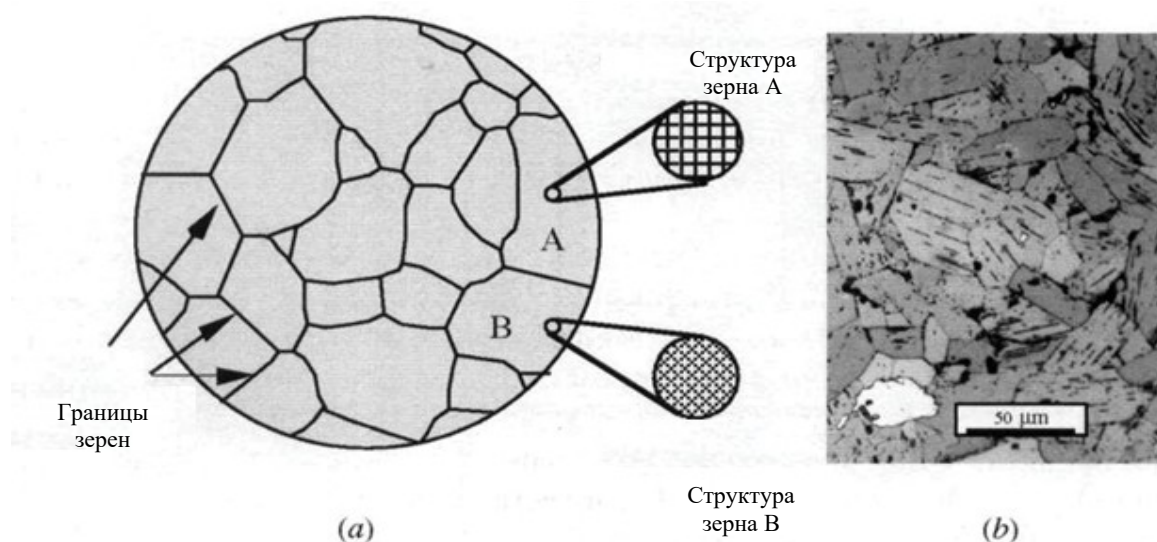


Рис. 1. Строение керамического материала, состоит из различных зерен (А и В), разделенных границами: а - схематическое изображение зерен керамики, б- микроструктура керамики.

Присутствие различных фаз в керамике связано с разнообразием исходного сырья.

Для производства стационарных плазменных двигателей используется керамика на основе гексагонального нитрида бора. При работе разрядной камеры двигателя одинаково важным является соотношение температуры плавления, теплоемкости, теплового расширения. Причем два последних параметра являются определяющими для материала противостоящего тепловому удару

Далее, в табл. 1 будут представлены температуры плавления некоторых типичных угнеупорных керамических материалов, которые применяются для производства технических керамик. Температуры стеклообразования и спекания составляют обычно 2/3 от температуры плавления оксидов, карбидов и нитридов.

Таблица 1. Температуры плавления карбидов, оксидов и нитридов

| Оксиды | $T_{пл}^{\circ C}$ | Карбиды | $T_{пл}^{\circ C}$ | Нитриды и бориды | $T_{пл}^{\circ C}$ |
|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| MgO | 2800 | B ₄ C | 2450 | BN | 3000 |
| Al ₂ O ₃ | 2050 | SiC | 2700 | AlN | 2200 |
| SiO ₂ | 1780 | Al ₄ C ₃ | 2800 | Si ₃ N ₄ | 1900 |
| ZrO ₂ | 2600 | TiC | 3250 | TiN | 2940 |
| Cr ₂ O ₃ | 2260 | ZrC | 3500 | SiB ₆ | 1950 |
| CeO ₂ | 2730 | HfC | 3900 | TiB ₂ | 2980 |
| ThO ₂ | 3300 | VC | 2800 | ZrB ₂ | 3060 |
| HfO ₂ | 2789 | NbC | 3500 | HfB ₂ | 3250 |

| | | | | | |
|--|------|-----|------|------------------|------|
| MgAl ₂ O ₄ | 2135 | TaC | 3900 | NbB ₂ | 3000 |
| 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ | 1810 | MoC | 2700 | TaB ₂ | 3100 |
| ZrSiO ₄ | 1775 | WC | 2770 | CrB ₂ | 2760 |

Вместе с тугоплавкостью очень важным значением и способностью материала является изменение размеров готового изделия под воздействием температуры – коэффициент термического расширения (КТР). Значения КТР керамических огнеупорных материалов, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты температурного расширения некоторых керамических материалов

| Соединение | КТР, 10 ⁻⁶ К | Соединение | КТР, 10 ⁻⁶ К |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| BeO | 9,0 | Y ₂ O ₃ | 9,3 |
| MgO | 13,5 | SiO ₂ стекло | 0,5 |
| Al ₂ O ₃ | 8,8 | Na - Ca стекло | 9,0 |
| Муллит | 5,3 | Цемент | 6,0 |
| MgAl ₂ O ₄ | 7,6 | B ₄ C | 4,5 |
| ThO ₂ | 9,2 | SiC | 4,7 |
| ZrSiO ₄ | 4,2 | TiC | 7,4 |
| ZrO ₂ | 10,0 | | |

На микроуровне композиционный материал состоит из непрерывной фазы, называемой матрицей, и наполнителя, который вводят для модификации свойств матрицы. Композиты могут состоять из полимерной, металлической или керамической матрицы, соответственно свойства этих трех видов композитов будут значительно отличаться друг от друга. Приняв во внимание то, что у значительной части композитов конструкционное назначение (космическая, ядерная техника, машиностроение, изоляционные материалы), самое важное значение для них имеют механические свойства, в первую очередь при высоких температурах, которые обеспечиваются в основном керамической матрицей. Наряду с этим наполнители тоже могут быть керамическими и использоваться как с керамическими, так и с металлическими матрицами, что позволяет широко использовать технические керамики и композиты на ее основе в электротехнике, оптике, ракетостроении и двигателестроении, лазерной технике.

Высокие прочностные свойства керамических конструкционных материалов реализуется лишь в особых условиях. Особенно важными из них являются - отсутствие внутренних трещин и гладкая, свободная от надрезов, ступенек и других неровностей поверхность. К примеру, алюминий выдерживает поверхностные трещины глубиной до 0,4 мм, а стекло катастрофически разрушается уже при надрезе 0,0025 мм. Такие же нагрузки относятся к карбидной, оксидной и многим другим видам керамики. Это явление связано с тем, что керамические материалы характеризуются ориентированными и насыщенными

химическими связями. Таким образом, керамику целесообразно в определённых случаях использовать в виде небольших по размерам включений, что исключает возможность прохождения трещин разрушения через весь материал.

Современную керамику с плотной структурой (техническую керамику) можно разделить по функциям, свойствам, областям применения и составу.

Химико-биологические функции. Свойства: абсорбция, катализ, коррозионная стойкость, биологическая совместимость.

Области применения: абсорбенты, катализаторы химических реакций в промышленности и природе, электроды МТД – реакторов, высокотемпературные реакторы, сенсоры газов и жидкостей, протезы и имплантаты.

Состав: SiO_2 , MgO , BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaS , CeS , TiB_2 , ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , цеолиты, апатиты.

Биектропазитные функции. Свойства: электрические изоляторы, полупроводники, диэлектрические и магнитные свойства, электропроводность, сверхпроводимость, пьезоэлектрические свойства.

Области применения: антенны для радио и видеочастот, записывающие головки, магнитная память для компьютеров, высокочастотные проводники и антенны, осцилляторы, проводники, магнитные пьезоэлектрические фильтры, нагревательные элементы, полупроводники, высоковольтные конденсаторы.

Состав: BaNiO_3 , CaTiO_3 , CrTiO_3 , ZnO , B_{12}C_3 , TiC , SiC , BeO , Al_2O_3 , ферриты.

Оптические функции. Свойства: поляризация, оптическая трансляция, флуоресценция, транспарентность.

Области применения: лазерные и светоизлучающие диоды, волоконно-оптические коммуникации, оптическая память, высокотемпературные линзы, лампы.

Состав: Al_2O_3 , MgO , CdS , ZnS , Y_2O_3 , ThO_2 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 .

Ядерные функции. Свойства: огнеупорность, защита от радиации, механическая прочность при высоких температурах.

Области применения: облицовка, защита, ядерное топливо.

Состав: Al_2O_3 , BeO , B_4C , SiC , C , ThC , UC , P_4O_2 .

Термические функции. Свойства: теплоемкость, теплоизоляция, теплопроводность, сопротивление термическому удару, огнеупорность.

Области применения: материалы для электродов, облицовка печей, термическая изоляция для электроники.

Состав: Al_2O_3 , BeO , ZrO_2 , MgO , BaS , CeS , Si_3O_4 , TiB_2 , TiC , B_4C , ZrB_2 , SiC .

Механические функции. Свойства: механическая прочность, твердость, сопротивление скольжению, абразивная устойчивость.

Области применения: детали двигателей, лопасти турбин, точные приборы, инструменты, абразивы, твердые смазки.

Состав: Si_3O_4 , SiC , ZrO_2 , TiB_2 , TiC , B_4C , WC , TiN , Al_2O_3 , C .

При работе над созданием новых материалов исследователи в 70-х годах прошлого века установили, что нитрид кремния обладает способностью образовывать твердые растворы с большим количеством ковалентных и ионных соединений, наиболее популярной из них является система $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$, которую назвали сиалон. Сиалон (рис. 2) имеет не только хорошие механические свойства, приближенные к свойствам нитрида кремния, но и имеет стойкость к окислению и очень высокое сопротивление к пластической деформации.



Рисунок 2 - Зерна сиалона – β в окружении стекло фазы – g.

Для обеспечения экономичной и интенсивной эксплуатации машин от материалов требуется стабильная работа при повышенных температурах, напряжениях и скоростях. Решение этой задачи связано с перспективой создания новых жаропрочных, жаростойких и износостойких материалов. К таким материалам относятся керамико-металлические композиты или кемреты.

Кемреты – это материалы, представляющие собой гетерофазные композиции одной или нескольких керамических фаз с металлами и сплавами, обладающие комплексом свойств, интегрирующих характеристики нескольких компонентов.

Как известно, стеклообразное вещество имеет более высокую энергию по сравнению с кристаллическим состоянием, и поэтому оно является метастабильным. При определённых условиях стекло может кристаллизоваться и образовывать стеклокерамику.

Стеклокерамиками называют мелкозернистые поликристаллические материалы, которые образуют при высокотемпературной обработке стекла. Однако, далеко не все стёкла могут переходить в стеклокерамику, поскольку некоторые стёкла слишком устойчивы и не кристаллизуются, а другие, наоборот,

кристаллизуются слишком легко. Только некоторые сплавы поддаются контролируемой кристаллизации.

Типичная степень кристаллизации стеклокерамик составляет от 50 до 98 процентов. Характеристики материала зависят от свойств и объёмных долей стеклообразной и кристаллической фаз. Стеклокерамики имеют повышенную прочность по сравнению с исходным стеклом и могут обладать необычными физическими свойствами.

Достоинством стеклокерамики является то, что из стекла можно формовать изделия относительно недорогими технологическими методами, после чего путём термообработки это изделие можно подвергать кристаллизации. Это стандартный метод производства стеклокерамики, но в некоторых случаях используют и порошковый метод, как и при производстве технической керамики. Порошкообразное стекло прессуют, после чего заготовку подвергают высокотемпературной обработке, в результате которой происходит обжиг и кристаллизация.

Керамическая промышленность – одна из самых наукоемких отраслей, при дальнейшем развитии технологий производства керамики можно ожидать технологический прорыв, переход экономики страны на инновационный путь развития.

Промышленное освоение новых технологий в керамики, разработка новых материалов для машиностроения нуждаются в приходе молодых и амбициозных специалистов, которым в современной России предстоит серьезная работа. Россия была и остается лидером в аэрокосмической отрасли, в ядерной энергетике, эти традиции должны быть продолжены. Керамическая промышленность страны находится на подъеме, однако еще очень много материалов завозится из дальнего зарубежья.

Только освоение современных технологий позволит стране самой производить необходимые изделия и материалы, окончательно и бесповоротно решить проблему импортозамещения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакунов В.С. Оксидная керамика и огнеупоры. Спекание и ползучесть: учебное пособие по курсу «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» //В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е.С. Лукин, У.С. Шаяхметов, под ред. В. С. Бакунова /Министерство образования и науки РФ, М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. -584с.
2. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение: Учебное пособие. М.: Высшая школа. 2003. -701 с.

3. Gian Paolo Emiliani, Francesco Corbata, TECNOLOGIA CERAMICA. Le materie prime. Faenza Editrice. 2001. 198 p.
4. Giovanni Biffi BOOK FOR THE PRODUCTION OF CERAMIC TILES Faenza Editoriale. 2003. 376 p.
5. Jean SIGG Les produits de terra cuite. Paris. Editions SEPTIMA, 1991. 495 p.