

Керамические материалы

Керамические материалы

- Керамические материалы достаточно сложны как по химическому составу, так и по структуре.
- По химическому составу – это оксиды, карбиды, нитриды, бориды, сульфиды или их смесь.
- По структуре в их составе всегда есть:
 1. кристаллическая составляющая;
 2. аморфная (стекло-фаза);
 3. газовая составляющая (поры в керамике, определяющие ее теплоизоляционные свойства и химические свойства)

Керамика в современном мире

В настоящее время керамика относится к основным композиционным материалам, оказывающим определяющее влияние на уровень и конкурентоспособность промышленной продукции

Она дополнительно революционно вошла в технику и технологию многих областей техники в 60 годах прошлого века и стала третьим промышленным материалом после металла и полимеров.

При постоянном развитии традиционных областей ее применения.

Керамические материалы имеют два основных недостатка: хрупкость и сложность изготовления деталей и их обработки.

В то же время им присущи свойства, которые зачастую отсутствуют у металлов:

- *Жаропрочность;*
- *Отличная коррозионная стойкость;*
- *Малая теплопроводность;*
- *Хорошие оптические свойства.*

Жаропрочность керамики такова, что при температурах порядка 1000°C она прочнее любых сплавов и даже суперсплавов.

Вид керамики	Материал основы	Свойства				Применение керамики			
		Температура плавления, °C	Предел прочности, МПа			Твердость по Моосу	Конструкционной	Инструментальной	Электротехнической
			при растяжении	при изгибе	при сжатии				
Оксидная	Al ₂ O ₃ (корунд)	2050	260	150	3000	9	Детали насосов, сопла	Волокна, пластинки ЦМ-332	—
	ZrO ₂	2700	150	230	2100	7—8	Покрывания металлов для защиты от коррозии, тигли	—	—
	TiO ₂	—	—	100— 130	—	—	—	—	Керамические конденсаторы низкой и высокочастотные
	CaTiO ₃	—	—	—	—	—	—	—	
Бесоксидная	SiC	2600	155	—	2250	9—9,5	—	Абразивные инструменты	Трубки для намотки сопротивлений в эл. печах
	TiB ₂	2980	140	246	1350	—	Покрывания, повышающие твердость, износо- и химическую стойкость металлов	—	—


Классификация керамических материалов

Керамика стала первым конкурентоспособным по сравнению с металлами классом материалов для использования при высоких температурах.

Известны следующие виды керамических материалов:

- Электрокерамика;
- Магнитокерамика;
- Оптокерамика;
- Хемокерамика;
- Биокерамика;
- Термокерамика;
- Механокерамика;
- Ядерная керамика;
- Сверхпроводящая керамика.

Характеристика основных видов керамики

Функциональный тип керамики	Используемые свойства	Применение	Используемые соединения
<p>Электрокерамика</p> 	<p>Электропроводность, электроизоляционные, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства</p>	<p>Интегральные схемы, конденсаторы, вибраторы, зажигатели, нагреватели, термисторы, транзисторы, фильтры, солнечные батареи, твердые электролиты</p>	<p>BeO, MgO, Y₂O₃, ZnO, Al₂O₃, ZrO₂, SiC, B₄C, TiC, CdS, титанаты, Si₃N₄</p>
<p>Магнетокерамика</p>	<p>Магнитные свойства</p>	<p>Головки магнитной записи, магнитные носители, магниты</p>	<p>Магнитно-мягкие и магнитно-твердые ферриты</p>



Оптокерамика



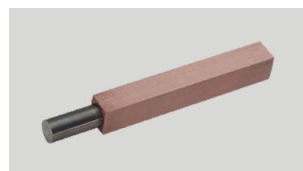
Прозрачность, поляризация, флуоресценция



Лампы высокого давления, ИК-прозрачные окна, лазерные материалы, световоды, элементы оптической памяти, экраны дисплеев, модуляторы

Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , ThO_2 , ZnS , CdS

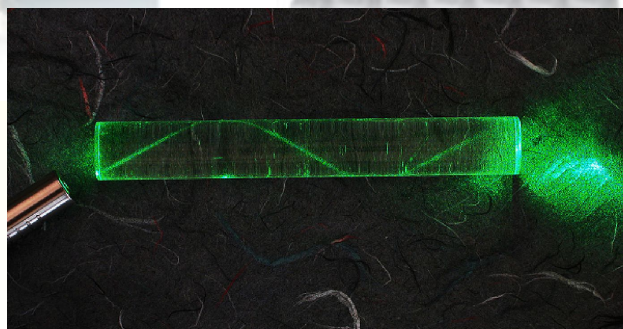
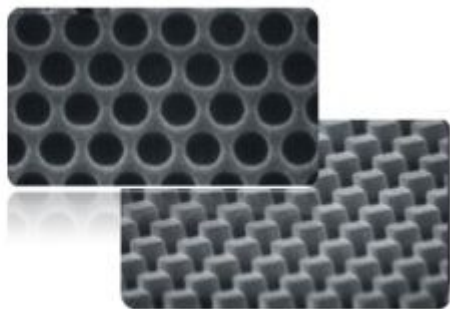
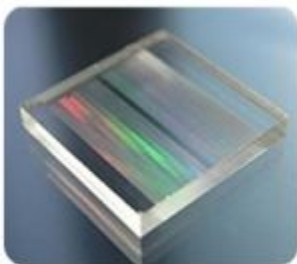
Хемокерамика

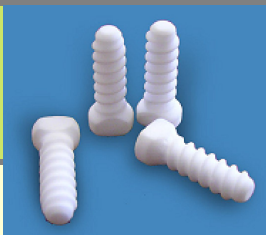


Абсорбционная и адсорбционная способность, каталитическая активность, коррозионная стойкость

Сорбенты, катализаторы и их носители, электроды (например, топливных элементов), датчики влажности газов, элементы химических реакторов

ZnO , Fe_2O_3 , SnO , SiO_2 , MgO , BaS , CeS , TiB_2 , ZrB_2 , Al_2O_3 , SiC , титаниды





Биокерамика



Биологическая совместимость, стойкость к биокоррозии



Протезы зубов, суставов



Системы оксидов

Термокерамика

Жаропрочность, жаростойкость, огнеупорность, теплопроводность, коэффициент термического расширения (КТР), теплоемкость

Огнеупоры, тепловые трубы, футеровка высокотемпературных реакторов, электроды для металлургии, теплообменники, теплозащита

SiC, TiC, B₄C, TiB₂, ZrB₂, Si₃N₄, BeS, CeS, BeO, MgO, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, композиты

Механокерамика

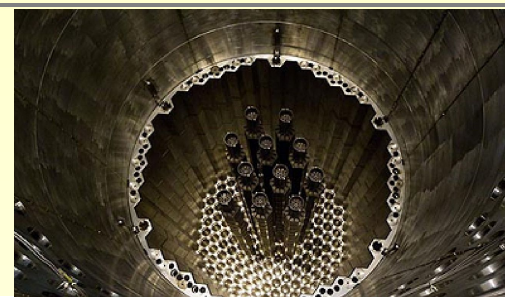


Твердость, прочность, модуль упругости, вязкость разрушения, износостойкость, триботехнические свойства, КТР, термостойкость

Керамика для тепловых двигателей, уплотнительная, антифрикционная и фрикционная керамики, режущий инструмент, пресс-инструмент, направляющие и другие износостойкие детали

Si₃N₄, ZrO₂, SiC, TiB₂, ZnB₂, TiC, TiN, WC, B₄C, Al₂O₃, BN, композиты





Ядерная керамика

Радиационная стойкость, жаропрочность, жаростойкость, сечение захвата нейтронов, огнеупорность, радиоактивность

Ядерное горючее, футеровка реакторов, экранирующие материалы, поглотители излучения, поглотители нейтронов

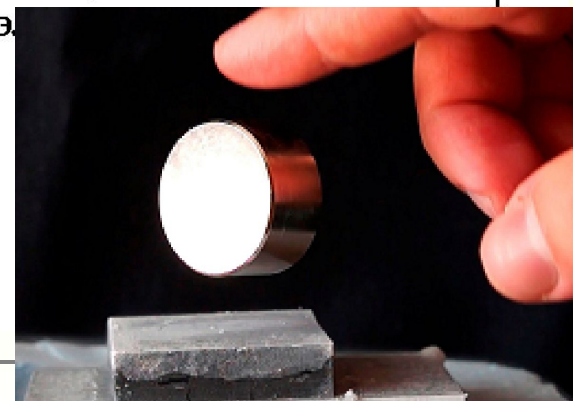
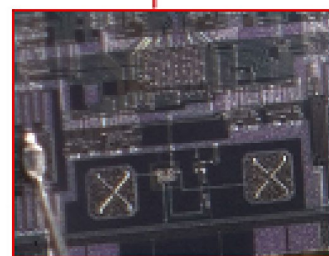
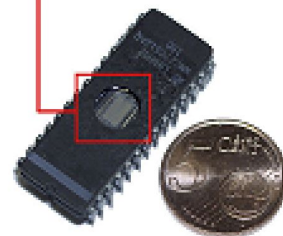
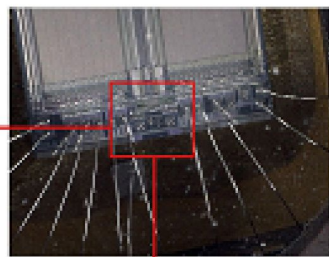
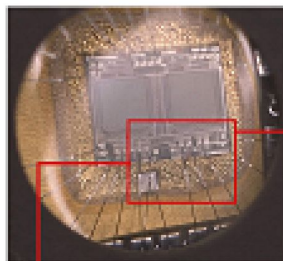
UO_2 , UO_2-PuO_2 , UC, US, ThS, SiC, B_4C , Al_2O_3 , BeO

Сверхпроводящая керамика

Электропроводность

Линии электропередач, МГД-генераторы, накопители энергии, интегральные схемы, железнодорожный транспорт на магнитной подвеске, электромобили

Оксидные системы:
La-Ba-Cu-O
La-Sr-Cu-O
Y-Ba-Cu-O

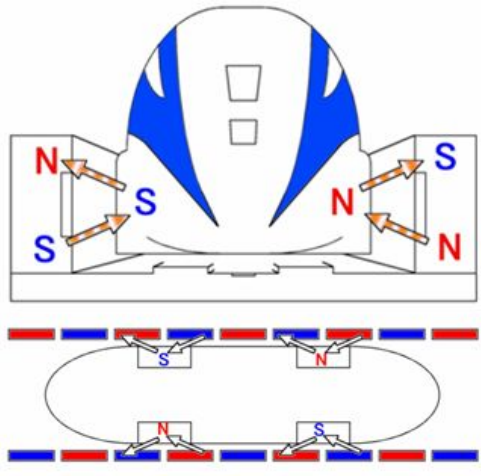
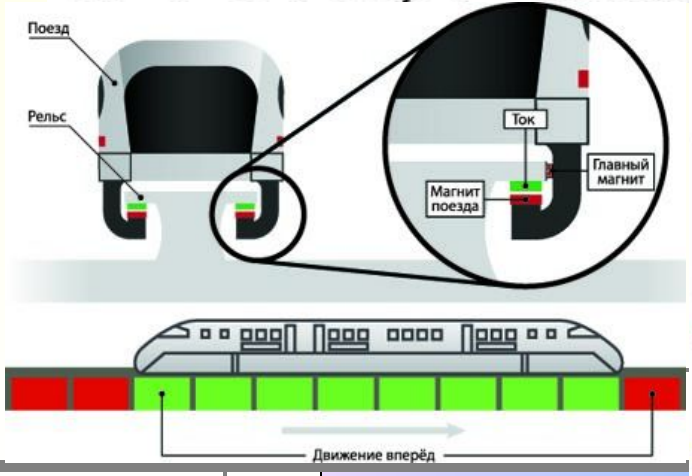
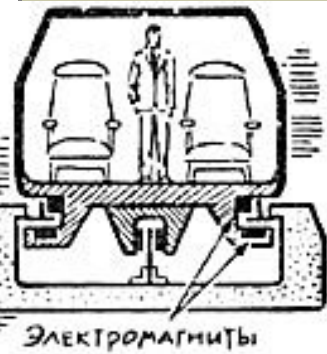




Подвеска на постоянных магнитах



Подвеска на электромагнитах



В настоящее время в основном керамика применяется в следующих областях:

- Изготовление режущего инструмента;
- Детали двигателей (керамические двигатели);
- Специальное назначение:
 - Хранение радиоактивных отходов;
 - Тепловая защита головных частей ракет;
 - Изготовление броневой защиты военной техники и бронежилетов.
 - В связи и компьютерной технике.
 - В строительстве: кирпич, плитки, черепица

Химическое сопротивление керамических материалов

- Одно из достоинств керамических материалов – это **высокая их коррозионная стойкость**. Но эта стойкость конечно не является абсолютной и при взаимодействии с различными жидкими и газообразными средами, особенно при повышенных температурах керамика разрушается.
- Отличие любой керамики даже самой плотной от металлов в том, что в керамике всегда присутствуют поры, в которые и проникают активные жидкости и газы, вступая в химические реакции с составляющими керамики.
- Если сравнить коэффициент водопроницаемости металлов с самой плотной керамикой (стеклами) при 20 С:
Металл - $10^{-17} - 10^{-14}$
Неорганическое стекло - $10^{-14} - 10^{-10}$

Химическое сопротивление керамических материалов

- Поэтому в отличие от металлов взаимодействие активных веществ с керамикой идет не только **на поверхности**, но в основном, и внутри керамики. И поэтому величина пор и транспортные процессы доставки реагента и отвода продуктов взаимодействия здесь приобретают первостепенное значение.
- Устойчивость керамики прежде всего будет определяться химической устойчивостью соединений входящих в состав керамики и структурой керамики, т.е. ее плотностью и величиной пор.
- Если основой керамического материала является кислотообразующий диоксид кремния **SiO₂**, то такой материал будет обладать высокой химической стойкостью к действию кислот, в том числе концентрированных.

Химическое сопротивление керамических материалов

- Исключение составляет плавиковая кислота активно разрушающая диоксид кремния:



Ряд материалов, содержащих SiO_2 , разрушается при воздействии на них кремнефтористоводородной и фосфорной кислоты, но это взаимодействие имеет место при высоких температурах и протекает с меньшей скоростью.

Как кислотный оксид SiO_2 более активно взаимодействует со щелочами



Na_2SiO_3 достаточно хорошо растворима в воде, что делает невозможным замедление во времени реакции взаимодействия.

Химическое сопротивление керамических материалов

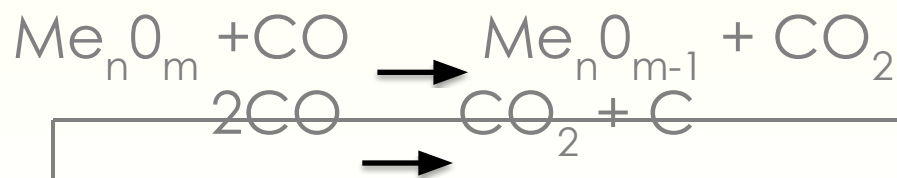
- В керамических материалах всегда присутствуют силикаты: соединения оксид металла-оксид кремния. Химическая стойкость силикатов растёт в ряду: $Me_2O \cdot SiO_2$ $MeO \cdot SiO_2$ $Me_2O_3 \cdot SiO_2$
- Исходя из активности силикатообразующих оксидов силикаты группы **$MeO \cdot SiO_2$** располагают по степени возрастания их химической стойкости в следующий ряд: $PbO \cdot SiO_2$ $BaO \cdot SiO_2$ $CaO \cdot SiO_2$ $MgO \cdot SiO_2$
 $ZnO \cdot SiO_2$ $FeO \cdot SiO_2$ $MnO \cdot SiO_2$

Химическое сопротивление керамических материалов

- Керамические материалы к воде обычно **устойчивы**.
- Но поскольку все они пористые материалы и способны в той или иной мере поглощать воду, поэтому применительно к строительной керамике (керамический и дорожный кирпичи, плитки облицовочные и дорожные) вводится понятие **морозостойкости – т.е.** способности керамического материала выдерживать циклы замораживания оттаивания в насыщенном водой состоянии.
- Морозостойкость зависит прежде всего от величины пор и от их открытости или закрытости, т.е. соединяются они друг с другом или разделены слоем керамики. Закрытость или открытость пор влияет на водопоглощение керамического материала, а, следовательно, и на его морозостойкость.

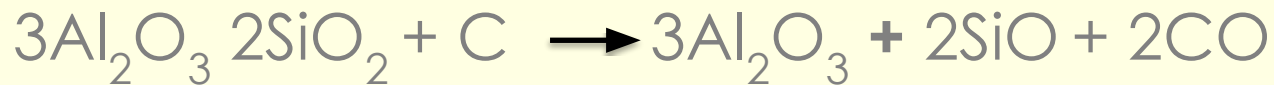
Взаимодействие керамических материалов с газами

- Газы, выделяющиеся при проведении различных процессов в металлургии, химии, нефтехимии, ядерной энергетике при повышенных температурах и давлениях оказывают на керамические материалы разрушающее воздействие. К таким газам относятся: пары воды, оксиды углерода, водород, углеводороды, хлор, сероводород.
- Сильнейшее агрессивное действие оказывает монооксид углерода CO . Под его воздействием **восстанавливаются оксиды**, входящие в состав керамического материала и **выделяется** сажистый углерод, который создает большие распирающие усилия в порах огнеупора.



Взаимодействие керамических материалов с газами

- Сажистый углерод кроме того может взаимодействовать с составляющими керамики, например муллитом ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)



Монооксид кремния SiO также приводит к растрескиванию керамического материала.

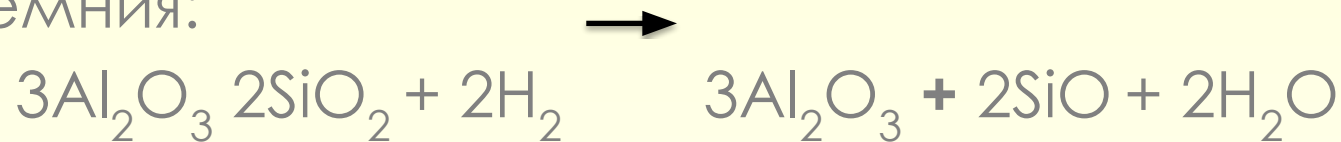
- Углеводороды, метан, этан и природный газ как и CO могут способствовать выделению сажистого углерода.

Наиболее устойчивы к действию CO и углеводородов являются высокоглиноземистые огнеупоры.

- В среде водорода восстанавливаются многие оксиды TiO_2 , MgO , SiO_2 и др.

Взаимодействие керамических материалов с газами

- Например, **муллит** водород разлагает с образованием корунда и летучего монооксида кремния:



- **Хлор** разрушает многие огнеупоры, так как с большинством тугоплавких оксидов дает легкоплавкие или летучие соединения, плавление или испарение которых вызывает снижение прочности материала.
- К действию **водорода** и **хлора** более устойчивы высокоглиноземистые (с содержанием Al_2O_3 85% и более) корундовые огнеупоры.