ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КЕРАМИКИ

Под редакцией проф. И.Я. Гузмана

Допущено
Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности «Химическая технология
тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»



Москва 2003

ББК 35.41
Х 46

Химическая технология керамики: Учеб. пособие для вузов / Под ред. проф. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с., ил.

Рецензенты: кафедра химической технологии тонкой технической керамики Санкт-Петербургского технологического института (технического университета);

кафедра химической технологии огнеупоров Санкт-Петербургского технологического института (технического университета);

д. т. н., проф. Б. С. Черепанов

В пособии освещены вопросы современного состояния технологии основных видов керамических изделий строительного, хозяйственно-бытового и технического назначения, а также различных видов огнеупоров.

Поскольку книга соответствует программе общего курса химической технологии керамики и огнеупоров при наличии также курсов соответствующих специализаций, то в ней главное внимание уделено основным процессам технологии керамики и ее свойствам. Подробно изложены характеристика различных видов сырья, проблемы подготовки керамических масс различного вида и их формование различными методами, особенности механизмов спекания, а также дополнительные виды обработки керамики: металлизация, глазурование, декорирование, механическая обработка.

Детально описаны свойства керамических изделий – механические, деформационные, теплофизические, электрофизические, в том числе при высоких температурах.

Разделы, связанные с технологией конкретных изделий различного назначения, изложены без подробностей с учетом того, что это относится к курсам специализаций.

Учебное пособие рассчитано на студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и может быть использовано также специалистами, работающими в области технологии керамики и огнеупоров.

Руководитель издательского проекта
Е.И. Юмашева

Редактор
к.т.н. И.П. Рублевский

Корректор
И.П. Морозова

Верстка
А.В. Фесенко, Л.П. Шкурихина

Фундаментальная СПб Г Технологич. ин-т библиотека

ISBN 5-94026-004-7

ББК 35.41

© РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003
© ООО РИФ «Стройматериалы», 2003

Предисловие

Учебное пособие соответствует программе общего курса «Химическая технология керамики и огнеупоров». Оно состоит из двух частей. В первой части представлены классификация керамики, сведения о сырье для ее производства и наиболее подробно все основные переделы технологии, включая подготовку порошков, керамических масс, процессы формования и спекания. Дано также краткое описание структуры керамики и более детальное рассмотрение ее основных свойств. Во второй части представлена технология основных видов керамических изделий, классифицированных по областям их применения, что представляется наиболее рациональным.

Такое построение книги позволило устранить неизбежный параллелизм при изложении технологии конкретных видов керамики. По этой же причине в пособии отсутствуют материалы, описанные в специальных курсах (оборудование керамических заводов, тепловые процессы, физическая химия тугоплавких неметаллических материалов). С учетом конкретных видов керамики отдельные главы преднамеренно изложены неединообразно. Например, техническая керамика и огнеупоры, отличающиеся большим разнообразием по исходному сырью, физико-химическим основам технологии, фазовому составу и т. п., описаны по видам изделий. Напротив, хозяйственно-бытовая керамика, где различия в технологии отдельных видов невелики, рассмотрены по технологическим переделам. Для класса пористых изделий подробнее изложены методы порообразования и структура, поскольку свойства зависят не только и не столько от исходных материалов, сколько от их пористости и строения.

При написании учебного пособия авторы стремились учесть развитие и совершенствование методов керамической технологии и углубление ее научных основ, с тем чтобы объективно отразить их современное состояние. С этой целью включено описание техногенного сырья, химических методов получения высококачественных активных порошков, деформационно-механических и электрофизических свойств керамических изделий, столь важных при их использовании.

В настоящем пособии написаны: Н.Т. Андриановым – гл. 2, разд. 5.2.3 и 5.2.4; В.Л. Балкевичем – разд. 3.7.6, 5.1.1, 5.1.5 и 5.2.1–5.2.2, гл. 7; А.В. Беляковым – разд. 3.2, 4.6, 4.7, 7.3; А.С. Власовым – разд. 4.2–4.4, 9.3; И.Я. Гузманом – гл. 1, разд. 3.7.2, 3.7.3, 4.1.6, разд. 9.1, 9.2 и 9.4; Е.С. Лукиным – разд. 3.6, гл. 8; Ю.М. Мосиным – разд. 3.1, 3.3–3.5, Б.С. Скиданом – разд. 3.7.1, 3.7.4, 3.7.5, 4.5.

Доработку разделов, написанных В.Л. Балкевичем, выполнили А.С. Власов и И.Я. Гузман.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензентам — кафедрам химической технологии тонкой технической керамики и химической технологии огнеупоров Санкт-Петербургского технологического института, а также профессору Б.С. Черепанову — за ценные критические замечания.

Слова особой признательности — генеральному директору ЗАО НТЦ «Бакор» Б.Л. Красному, генеральному директору ЗАО «Кировский стройфарфор» В.В. Михалеву, заместителю директора ООО НТПО «Керам» У.Ш. Шаяхметову, генеральному директору ОАО «Гжельский завод «Электроизолятор» А.Л. Резникову и директору А.А. Резникову, генеральному директору ОАО «Подольскогнеупор» С.С. Саркисяну, генеральному директору ООО «Дмитровская плитка» П.К. Гуревичеву, генеральному директору кинешемского завода ОАО «Поликор» Б.А. Морозову, без финансовой поддержки которых издание учебного пособия было бы невозможно.

Авторский коллектив

Глава первая

ВВЕДЕНИЕ

1.1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИКИ

Первоначально термином «керамика» (от греческого «керамос» — глина, гончарное искусство) называли изделия, изготовленные из природных глин. Это определение не отвечает современным представлениям и может считаться лишь одним из частных случаев.

В настоящее время керамику можно определить как совокупность изделий, обладающих общими признаками. Керамические изделия изготовляют из одного либо нескольких природных или техногенных неорганических неметаллических материалов путем их предварительного дробления, измельчения и перемешивания с добавлением при необходимости связующих и иных компонентов. Далее следуют формование полуфабриката из полученных масс (порошкообразных, тестообразных или жидкотекучих) и завершающая термическая обработка, обеспечивающая получение готовых изделий с заданной структурой, фазовым составом и свойствами.

Производство керамики насчитывает многие тысячи лет. Уникальные свойства глин — пластичность и плохая водопроницаемость — известны уже на заре существования человека; однако обжиг, придававший глиняной массе камневидность, водо- и огнеустойчивость, стали применять лишь в раннем неолите (около 5-го тысячелетия до н. э.). С тех пор керамические изделия применяют во всех областях жизни — в быту (утварь, художественные изделия), строительстве (кирпич, черепица, изразцы, плитки, трубы, архитектурные детали), металлургии (всевозможные виды огнеупоров) и других областях техники (электротехника, радиотехника, электроника, машиностроение, химия, авиация, ракетостроение, атомная энергетика и др.).

Первоначально основным видом керамических изделий была посуда, которую лепили вручную и украшали ленточным орнаментом. Для керамики неолита характерны крупные толстостенные сосуды с острым дном, служившие для хранения и приготовления пищи.

Важной вехой в производстве керамики было изобретение гончарного круга, появившегося в различных местах в разное время: в 4-м тысячелетии до н. э. в Передней Азии у шумеров, 3-м тысячелетии до н. э. у древних египтян, в VII—V вв. до н. э. в Европе, Древней Греции и Риме. С применением гончарного круга, резко повысившего производительность труда и качество изделий, по-

явилась специальность гончара, который стал изготовлять утварь не только для себя, но и для обмена и продажи.

К концу бронзового века (2-е тысячелетие до н. э.) сосуды изготовляют плоскодонными, что указывает на распространение плоского стола и плоского печного пода, т. е. на преобладание оседлого образа жизни.

Помимо посуды стали изготовлять различные изделия, в том числе глазурованные, – печати, серпы, саркофаги, таблички, на которых запечатлена клинопись – первые следы письменности (4-е тысячелетие до н. э., Ассирия), скульптуру и предметы украшения, покрытые цветными глазурями (XV–XIII вв. до н. э., Древний Египет), а несколько позднее (XI–X вв. до н. э., Ассирия, Вавилон) появились фритты, синтетические краски, глухие (непрозрачные) глазури с использованием в качестве глушителя цирконийсодержащих минералов.

Постепенно керамические изделия стали заменять труднообрабатываемый камень в строительстве. Первоначально изготовляли необожженные кирпичи (Древний Египет), затем их стали обжигать, покрывать рельефными изображениями и многоцветными глазурями для лицевой кладки зданий. Керамику широко применяли в качестве строительного материала в Китае. Уже в III в. до н. э. была облицована кирпичом Великая Китайская стена, получило развитие производство черепицы, покрытой цветными глазурями.

Особое место в развитии производства керамики занимают Древняя Греция, Рим и прилегающие районы (крито-микенская культура), где оно достигло высокого совершенства. Производимые разнообразные изделия уже в VII в. до н. э. вывозились далеко за пределы этих стран. Ведущее место занимало производство терракоты – разнообразной по размерам и совершенной по форме, с превосходной дошедшей до нашего времени черной и красной росписью (амфоры, вазы, скульптуры). Там же появилась кровельная черепица и водопроводные керамические трубы.

С началом переработки металлов керамические изделия стали необходимым элементом этого процесса (плавильные огнеупорные тигли, литейные формы, детали футеровки печей и т. п.).

Высокого развития производство керамики достигло в Китае. Древняя китайская керамика (чаши, кувшины, вазы, блюда, чайники, курильницы, садовые табуреты, аквариумы, скульптурные изображения) отличалась разнообразием, богатством и самобытностью форм, мастерством художников. Особенно славились изделия с рельефной орнаментацией, покрытые зеленой глазурью нежных красивых оттенков, получивших в Европе название «селадон»; изделия с ярко-красной глазурью (европейское название «бычья кровь»), изделия с синей подглазурной кобальтовой краской. Во второй половине XV в. появляется многоцветная роспись, а в XVII–XIX вв. – надглазурная роспись красками и цветными легкоплавкими эмалями.

Наиболее значительны заслуги Китая в открытии и совершенствовании производства фарфора, характеризующегося выдающимися декоративными и техническими свойствами. По китайским источникам, фарфор известен с периода Хань (206 г. до н. э.–221 г. н. э.). Периоды производства фарфоровых изделий, отличающихся, как правило, по цвету, обычно приурочены к династиям императоров: Тан (618–907 гг. н. э.), Сун (960–1279 гг.), Мин (1336–1644 гг.), Цин (XVII–XIX в.).

Центром фарфоровой промышленности Китая была провинция Цзян-си, обладавшая большими запасами так называемого фарфорового камня (нан-кан), который весьма упрощал составление фарфоровой массы: на 3 ч. «камня» добавляли 1 ч. каолина, название которого также китайского происхождения («као» – белая, «лин» – гора). В минералогическом отношении «фарфоровый камень» представляет собой серицитовый песчаник следующего состава (%): SiO_2 – 75,06; Al_2O_3 – 16,01; TiO_2 – 0,05; Fe_2O_3 – 0,41; CaO – 0,28; MgO – 0,60; Na_2O – 1,27; K_2O – 3,33; п.п.п. – 2,22.

В Европу китайский фарфор был привезен в начале XVI в. (1508 г.) португальскими купцами, назвавшими его porcellan по сходству с блестящей морской раковиной.

В эпоху средневековья значительно развилось производство керамики в районах Средней Азии и Закавказья. Высокого совершенства достигла техника кладки кирпича, проявившаяся в строительстве мавзолеев, мечетей, медресе (Самарканд, Бухара), украшенных разноцветной плиткой и архитектурными деталями.

В Америке в VII–XV вв. производство керамики достигло высокого уровня в искусстве инков (сосуды с богатой росписью, скульптура и т. д.).

В Западной Европе после падения Римской империи производство керамики на долгие годы приходит в упадок. Новый толчок в развитии ремесел связан с ростом городов и оживлением связей с Востоком в результате крестовых походов. Рост керамического производства начинается с XV в. первоначально в Италии, в городах Фаэнца (давшего название фаянсовым изделиям), Сиена, Урбино; во Франции стали производить тончайшие гончарные изделия, блюда, вазы; в Германии (г. Ахен) развивается производство печных изразцов и тонкокаменной посуды, покрытой соляной глазурью. Керамика завоевала ведущее положение и среди строительных материалов: кирпич почти полностью вытеснил каменные блоки, черепица стала универсальным кровельным материалом. В Испании, на острове Мальорка начинается производство своеобразных изделий, получивших впоследствии название «майолики».

Однако фарфоровых изделий в Европе не производили. Во Франции на Севрской мануфактуре удалось создать лишь подделку китайского фарфора («старый севрский фарфор»), но это

было белое матовое стекло, только внешне напоминавшее знаменитые восточные изделия.

Подлинный европейский фарфор был создан в 1709 г., в известной мере случайно, саксонским алхимиком и аптекарем Иоганном Беттером. Спустя два года в г. Мейсене была открыта мануфактура, прославившая саксонский фарфор (замечательная глазурованная расписная скульптура, посуда, вазы и т. д.).

В последующие годы в Австрии (Вена) освоили производство высококачественных изделий, разработали новые формы и декоративные приемы (позолоту с рельефным орнаментом, роспись, копирующую картины). Во Франции производили мягкий фриттовый фарфор, главным образом предметы роскоши с богатой яркой росписью. Севрская мануфактура, сохранившая свое значение и поныне, выделялась замечательной росписью посуды, например знаменитый сервиз — подарок Наполеона Александру I, хранящийся в Оружейной палате, и превосходной скульптурой из бисквитного (неглазурованного) фарфора.

В Англии с середины XVIII в. производили изделия из костяного фарфора с добавкой фосфорных соединений кальция, полученных при сжигании костей животных (Веджвудская мануфактура). Достижением явилась разработка в конце XIX в. в Дании стойкой подглазурной росписи блеклыми розовыми и голубыми красками с мягкими нежными переходами тонов (копенгагенский фарфор).

В начале XIX в. в Германии были построены первые крупные фарфоровые фабрики, чему способствовало наличие хорошего сырья, древесного топлива, дешевая рабочая сила и использование энергии небольших рек.

В России в раннем средневековье, начиная с X в. преобладало производство керамики с использованием гончарного круга. В XI—XII вв. в Киевской Руси посуду стали покрывать непрозрачными цветными глазурями. Храмы и княжеские дворцы (Псков, Новгород и др.) возводились из плинфы (обожженных керамических плит). Однако монгольское нашествие, разорившее в XIII в. русские земли, губительно сказалось и на производстве керамики — на несколько веков в южнорусских районах в связи с запрещением строить каменные сооружения прекратилось производство кирпича, возродившееся лишь в XV в. Производство поливной посуды возобновилось в XVII в.

В XV в. расширяется производство керамики в центральных районах, центром его становится Москва с ее гончарной слободой, где изготавливают посуду, игрушки, музыкальные инструменты и многочисленные строительные изделия. В XVIII в. керамическое производство существовало в Петербурге, Москве, на Украине, в Белоруссии, майоликовые изделия выпускали в Гжели.

В России китайский фарфор был известен с XVII в. Петр I положил начало длительным поискам секрета его производства.

Над изысканием рецептов новых керамических масс трудились известные ученые М.В. Ломоносов и Д.И. Виноградов. И.А. Гребенщиков под Москвой в 1727 г. построил завод, производивший изделия, близкие к современному фаянсу. Первый завод по производству фарфора — императорский в Петербурге (ныне завод им. М.В. Ломоносова) был построен в 1744 г. Большой вклад в разработку отечественных составов фарфора внес Д.И. Виноградов, который в результате научно поставленных экспериментов предложил в 1747 г. оригинальную технологию твердого фарфора и разработал соответствующие составы глазурей. В 1756 г. был построен первый горн для обжига крупных изделий.

Состав фарфоровых масс, разработанный Д.И. Виноградовым, отличался от китайского и саксонского фарфоров. В качестве исходных материалов использовали отечественное сырье: кремень, гжельскую глину, а в качестве плавня — алебастр. Свои научные изыскания в этой области ученый обобщил в монографии «Обстоятельное описание чистого порцелина». Великолепные образцы виноградовского фарфора ныне хранятся в Эрмитаже, Русском музее, в Кусково под Москвой и других местах.

Первым частным предприятием по производству фарфора России был построенный в 1766 г. Ф.Я. Гарднером завод в с. Вербилки (ныне знаменитый Дмитровский завод), специализировавшийся по выпуску парадных «орденских сервизов», первоклассной посуды, бытовой скульптуры. Затем были созданы небольшие частные заводы в крупных помещичьих имениях (князя Юсупова в Архангельском и др.)

Большой вклад в производство фарфоровых изделий внесли М.С. Кузнецов и его потомки, с именами которых связана история становления крупнейших в Европе Дулевского фарфорового и Конаковского фаянсового заводов. Кузнецовы к концу XIX в. монополизировали почти все частные предприятия по производству фарфора и фаянса в стране. Качество кузнецовского фарфора было достаточно высоким, хотя художественно-декоративная сторона не всегда была на высоте. Классический стиль грубеет, начинается подражание различным стилям, появляется слишком много позолоты, фарфору без нужды придается вид бронзы, дерева и т. п. Вместо отечественного сырья стали применять преимущественно импортное, изделия теряли национальный колорит и оригинальность. Однако это не исключало появления великолепных изделий, выполненных в Петербурге талантливыми художниками (знаменитые «Фарфоровый букет», «Фигура танцовщицы» и др.). Этому способствовала причастность к «искусству глины» на рубеже XIX—XX вв. крупнейших художников страны: М. Врубеля, И. Репина, В. и Е. Поленовых, В. и А. Васнецовых, И. Левитана, С. Коненкова и многих других.

Одновременно с совершенствованием технологии повышался уровень механизации, во второй половине XIX в. появились первые туннельные, кольцевые и газокамерные печи. Начало XX в. связывают с систематическим проведением научных работ в области силикатов, в том числе по керамике (Зегер, Эйтель, Брегг, Захариазен, Боуэн и др.). Особо следует отметить А.М. Соколова – основателя первой в России кафедры керамической технологии и автора первого учебника в этой области (1904 г.).

Развитие автомобильной и электротехнической промышленности, а затем радиотехники и авиации дало толчок к производству технической керамики – электрофарфора, стеатита, титанатов, более эффективных огнеупорных изделий.

В годы Первой мировой войны производство керамических изделий резко упало, в 1921 г. из имевшихся заводов работало лишь шесть, выпуск изделий бытового назначения с 163 млн шт. (1912 г.) снизился до 15 млн шт.

В годы советской власти развитие тонкокерамической промышленности было направлено на восстановление, реконструкцию и механизацию имевшихся заводов, а также на организацию производства технических видов продукции. Начинается использование вакуумных массомялок, формовочных полуавтоматов, конвейерных сушилок, непрерывнодействующих туннельных печей и другого высокопроизводительного оборудования.

Большим достижением был переход на использование отечественного сырья, чему способствовали работы Государственного научно-исследовательского института керамической промышленности (ГИКИ). Большой вклад в развитие научных основ изыскания новых составов масс, глазурей, красителей внесли К. Келер, Н. Качалов, С. Туманов, Е. Орлов, П. Будников и многие другие ученые.

В последующие годы наращивание мощности керамической промышленности велось за счет реконструкции старых и строительства новых заводов, в том числе связанных с производством технических видов керамики – оксидной, бескислородной и др., основанных на использовании особо чистых, главным образом синтетических материалов.

Главным направлением в научной деятельности стало установление взаимосвязи между технологией производства, строением и свойствами изделий с целью создания новых видов керамики с заранее заданными показателями. Решению этих проблем посвящены теоретические и экспериментальные работы зарубежных (У.Д. Кингери, Р.Л. Кобла, Д.Е. Бурке и др.) и отечественных (П.П. Будников, А.С. Бережной, И.С. Кайнарский, И.Н. Францевич, Г.В. Самсонов, К.К. Стрелов, Я.И. Френкель, Б.Я. Пинес, Я.Е. Гегузин и др.) ученых, в том числе сотрудников РХТУ им. Д.И. Менделеева (Д.Н. Полубояринов, Р.Я. Попильский, В.Л. Балкевич, А.С. Власов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин, А.В. Беляков и др.).

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Единой общепризнанной классификации, охватывающей все многочисленные виды керамики, нет. Керамику принято подразделять, независимо от ее химического и фазового состава, по характеру структуры на два больших класса: грубую и тонкую, а по областям применения – на строительную, хозяйственно-бытовую, техническую, огнеупоры. При этом строительная керамика и огнеупоры относятся преимущественно к классу грубых изделий, хозяйственно-бытовая и техническая – к классу тонких изделий, хотя имеются исключения, которые и являются свидетельством недостаточности такой классификации.

Строительная керамика включает производство как грубозернистых (кирпич, черепица, канализационные и дренажные трубы), так и тонкозернистых (глазурованные плитки, плитки для полов, санитарные изделия) изделий.

Изготовление строительной керамики – это многотоннажное производство, в котором используют исключительно природное сырье – глины, кварцевый песок и др., а в последнее время также шлаки, золы и другие отходы промышленности.

Хозяйственно-бытовая керамика включает разнообразные фарфоровые, фаянсовые, майоликовые, гончарные, тонкокерамические и другие изделия. Для производства большинства из них характерно применение природных материалов – глин, каолинов, кварца, полевого шпата, пегматита, некоторых искусственных плавней. Для их производства используют достаточно сложные многооперационные технологические схемы, включая двукратный, а в некоторых случаях и трехкратный обжиг, обусловленный необходимостью закрепления глазурей и декоров.

Техническая керамика наиболее разнообразна по своему составу, свойствам и применению. Это изделия электротехнического назначения (разнообразные изоляторы), для электронной техники (конденсаторы, вакуум-плотная керамика для различных узлов приборов), конструкционного назначения (детали для эксплуатации в условиях воздействия высоких механических нагрузок, температуры, агрессивных сред). К технической относят также пьезо- и ферромагнитную керамику, оптически прозрачную керамику, твердые керамические электролиты, проводящую и сверхпроводящую керамику, биокерамику и некоторые другие.

Для производства изделий используют разнообразное по составу тонкоизмельченное сырье преимущественно искусственного, в том числе синтетического, происхождения. Это разнообразные оксиды, в том числе редкоземельных элементов (РЗЭ), титанаты, цирконаты, ниобаты, ферриты; бескислородные соединения – карбиды, нитриды и др. К исходному сырью обычно предъявляют

высокие требования по химическому составу (чистоте). Для получения необходимых свойств иногда приходится производить предварительный синтез, а также химическую, термическую и электрическую обработку, что существенно усложняет технологию.

Изделия технической керамики должны обладать точными размерами и комплексом разнообразных специфических свойств, что обеспечивается совершенством технологии и тщательностью контроля качества полуфабриката и готовой продукции.

Огнеупоры, выделяемые в некоторых странах в отдельный класс, по технологии, оборудованию, структуре практически являются также керамическими изделиями, предназначенными для использования при высоких температурах преимущественно в тепловых агрегатах. Поскольку условия их эксплуатации (температура, механические нагрузки, газовые среды) весьма различны, их состав отличается большим разнообразием, обусловленным главным образом видом и чистотой исходного сырья.

Для производства огнеупоров используют различные виды природного и искусственного сырья. Это огнеупорные глины и каолины, кварциты, магнезит, доломит, хромиты, а также искусственно полученное сырье — глинозем, другие оксидные материалы, карбид и нитрид кремния и т. п.

Кроме штучных формованных изделий (кирпич, блоки, фасонные детали) производят также неформованные материалы для жаропрочных бетонов, обмазок, торкрет-масс, которые упрочняются и приобретают окончательные свойства непосредственно в ходе эксплуатации при высокой температуре, широко используют также пористые теплоизоляционные и высокоплотные плавленолитые огнеупоры. Последние изготовляют не обжигом, а плавлением соответствующей шихты с последующей кристаллизацией при охлаждении. Однако по своему строению, свойствам и применению они мало отличаются от огнеупоров, полученных спеканием при обжиге.

Что касается так называемых безобжиговых огнеупоров, то они почти не отличаются от обжиговых. Различие заключается лишь в том, что у первых обжиг протекает непосредственно в службе при высоких температурах.

Глава вторая

СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИКИ

Широкий ассортимент керамических изделий, отличающихся по структуре, свойствам и назначению, определяет разнообразие используемого сырья.

Сырье для производства керамики условно подразделяют на основное и вспомогательное. Основное преобладает по содержанию и в значительной степени определяет технологические свойства перерабатываемой массы, внешний вид и технические данные готового изделия. Вспомогательное регулирует отдельные свойства исходных масс, способствует оптимизации технологических процессов, снижает температуру обжига, улучшает отдельные характеристики готового продукта. Сырье может быть основным компонентом или вспомогательным в зависимости от технологии конкретного изделия. Например, кварцевый песок в производстве многих изделий строительной керамики является отощающей добавкой, а в технологии кварцевой керамики играет основную роль. Глины являются главным, иногда даже единственным компонентом керамических масс в производстве, например, строительного кирпича, фасадной керамики, различных плиток, канализационных труб, шамотных огнеупоров; в то же время глины используют как добавку в производстве карбидокремниевых огнеупоров, муллитокорундовой, стеатитовой, форстеритовой, кордиеритовой и других видов керамики.

В качестве основного сырья может быть использован как один материал, например глинозем для изготовления корундовой керамики, так и несколько компонентов, например глина, кварцевый песок и полевой шпат для производства фарфоровых изделий.

Сырье для производства керамики по происхождению можно подразделить на три группы: природное, искусственное и техногенное. Природное сырье после добычи направляют непосредственно в производство, при необходимости его предварительно сортируют, усредняют, обогащают. Искусственное сырье, отличающееся повышенным качеством и чистотой, получают в результате существенной, в первую очередь химической, переработки природных либо других искусственных материалов. К техногенному сырью относят различные отходы и побочные продукты других отраслей промышленности. В настоящее время их активно используют в производстве керамики, расширяя тем самым сырьевую базу керамической промышленности и улучшая охрану окружающей среды.

2.1. ПРИРОДНОЕ СЫРЬЕ

2.1.1. Глины

Глинами называют тонкодисперсные осадочные горные породы, состоящие в основном из гидроалюмосиликатных минералов и способные при замачивании водой образовывать легко деформируемую пластичную массу, которая при высыхании сохраняет приданную ей форму, а после обжига приобретает камнеподобное состояние. Кроме гидроалюмосиликатов в глинах присутствуют различные примеси.

Образование глинистых минералов связано с длительными сложными геологическими процессами. Полагают, что образованию гидроалюмосиликатов способствовали механическое выветривание горных пород, биохимическое разложение под влиянием жизнедеятельности «силикатных» бактерий и химическое воздействие горячих растворов фторидов, хлоридов, боридов, сернистых и других соединений. На примере механического выветривания полевых шпатов — основной составной части магматических пород (гранитов, базальтов) — можно представить образование некоторых глинистых минералов, в частности каолинита:

$$R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4SiO_2 + R_2CO_3.$$

Наряду с глинистыми минералами и кремнеземом в продуктах разложения могут содержаться поташ, магнезит, гематит, лимонит и другие минералы, а также примеси материнских пород.

Продукты выветривания магматических пород подразделяют на первичные (элювиальные), находящиеся на месте образования, и вторичные (осадочные), перенесенные на другие места. Среди вторичных месторождений различают три вида в зависимости от условий переноса продуктов выветривания. Дождевые и талые воды, смывая породы, образовали делювиальные месторождения глин, которые располагаются вблизи местонахождения материнской породы. Для них характерны слоистые напластования, неоднородный состав и наличие многочисленных примесей.

При переносе пород ветрами по окраинам пустынь образовались месторождения лессовидных глин, обладающих пористым строением и значительной дисперсностью (пылеватостью). В результате движения и таяния ледников возникли ледниковые месторождения глин, которые характеризуются линзообразным залеганием и сильной засоренностью каменистыми включениями.

Наряду с отложениями глинистых минералов формировались и другие осадочные породы, отличающиеся по составу. При движении земной коры породы сминались, перемешивались, покрывались морем или, напротив, выходили из него. При высыхании морей осаждались растворимые и малорастворимые соли, в частности карбонаты кальция и магния, а также тонкодисперсный кремнезем. Древние леса служили источником образования углей, довольно часто перемешанных с глинами.

Это объясняет различный характер строения глинистых минералов, присутствие в глинах многочисленных и разнообразных примесей, а также неоднородность состава глин не только разных районов, но и в пределах одного месторождения.

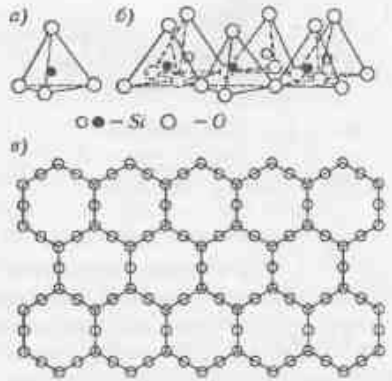
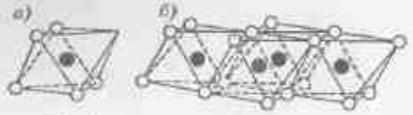


Рис. 2.1. Тетраэдрический кремнекислородный слой: *а* — отдельный тетраэдр; *б* — сетка (лист) тетраэдров в перегибе; *в* — лист тетраэдров в проекции на плоскость основания тетраэдров

Среди глинистых минералов наиболее распространены каолинит, галлуазит, монтмориллонит, гидрослюды, хлорит. Минералы глин имеют преимущественно слоистое (листовое) строение. Относительно небольшую группу представляют ленточные глинистые минералы, например палыгорскит. Кристалличность минералов глин колеблется от совершенных кристаллов до структурно неупорядоченных фаз, вплоть до аморфных (аллофан). В зависимости от преобладания того или иного глинистого минерала глины подразделяют на семь групп: каолинитовые, гидрослюдистые, монтмориллонитовые, гидрослюдисто-каолинитовые, монтмориллонито-каолинитовые, монтмориллонито-гидрослюдистые и полиминеральные, содержащие три и более глинистых минерала.

В соответствии с общими представлениями основной структурный мотив слоистых глинистых минералов — это двух-, трех- или четырехслойные пакеты, состоящие из тетраэдрических и октаэдрических слоев (листов). Тетраэдрический слой образован кремнекислородными тетраэдрами SiO_4, в которых ионы кислорода (r_o=0,132 нм) окружают сравнительно малые (r_{Si}=0,039 нм) ионы кремния (рис. 2.1,а). Тетраэдры сгруппированы так, что создают повторяющуюся гексагональную сетку, образующую плоский лист толщиной 0,493 нм, причем все вершины тетраэдров обращены в одну сторону, а основания лежат в одной плоскости (рис. 2.1,б, в).

Другой характерный слой образуют октаэдры из двух рядов плотноупакованных ионов кислорода или гидроксила с ионами алюминия либо магния, реже железа, расположенными на равном расстоянии от шести ионов кислорода (или гидроксила) (рис. 2.2). В случае заполнения октаэдрических пустот алюминием или другими трехзарядными катионами



● – Al, Mg ○ – OH или O

Рис. 2.2. Октаэдрический слой: *а* — отдельный октаэдр; *б* — сетка (лист) октаэдров

при образовании слоя должно быть занято только 2/3 их части, чтобы сбалансировать по зарядам структуру. По аналогии со строением гидраргиллита $[Al(OH)_3]$ такие слои называют гидраргиллитовыми (гиббситовыми). Их классифицируют как диоктаэдрические и обозначают символом 2/3. Если октаэдрические пустоты заполнены магнием или другими двухзарядными катионами, то для компенсации зарядов необходимо заполнение всех возможных позиций аналогично строению минерала брусита $[Mg(OH)_2]$. Такие слои называют бруситовыми, а структуры с пакетами, содержащими бруситовые слои, называют триоктаэдрическими и обозначают 3/3. Поскольку отношение ионных радиусов алюминия (r_{Al}=0,057 нм) и кислорода равно 0,43, что близко к граничному между октаэдрическим и тетраэдрическим окружением значению (0,414), то ион алюминия в глинистых минералах может находиться как в шестерной, так и в четверной координации: в первом случае в гидраргиллитовых слоях, во втором — изоморфно замещая кремний в кремнекислородных тетраэдрах. Для иона магния (r_{Mg}=0,078 нм) в соответствии с отношением r_{Mg}/r_O=0,59 наиболее характерна шестерная координация и размещение в бруситовых слоях. Толщина октаэдрического слоя в структурах глинистых минералов составляет 0,505 нм.

Тетраэдрический и октаэдрический слои могут чередоваться в глинистых минералах различным образом, образуя несколько характерных групп. Отсюда и главный классификационный признак глинистых минералов — определенное сочетание слоев. По этому признаку в соответствии с представлениями Грима различают несколько структурных групп глинистых минералов.

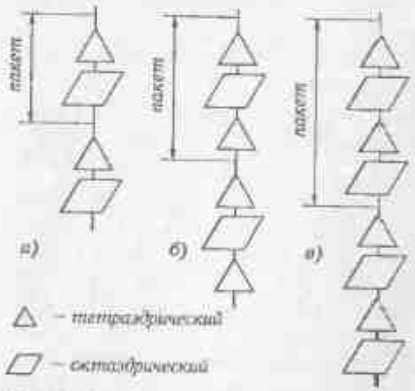


Рис. 2.3. Схематическое изображение структур слоистых силикатов со строением: *а* — диформным; *б* — триформным; *в* — тетраформным

Кристаллические минералы

1. Двухслойные — один тетраэдрический и один октаэдрический слой (диформное строение, обозначают 1:1; условное изображение дано на рис. 2.3,а). Их подразделяют на группы каолинита (каолинит, диккит, накрит) и галлуазита (галлуазит, энделлит).

2. Трехслойные — два тетраэдрических и между ними один октаэдрический слой (триформное; 2:1; рис. 2.3,б), подразделяющиеся на следующие группы: монтмориллонита (монтмориллонит, бейделлит, нонтронит, вермикулит) — минералов, способных набухать, и иллита — минералов, не способных набухать.

3. Четырехслойные — пакеты типа 2:1 чередуются со слоями брусита или гиббсита (тетраформное; 2:1:1; рис. 2.3,в) — группа хлорита.

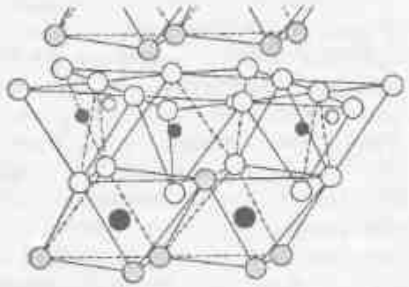
4. Слоисто-ленточные (группа сепиолита, палыгорскита).

Аморфные минералы (группа аллофана)

Периодически закономерно повторяющиеся слои и листы в элементарном сочетании образуют пакет, толщина которого (или межпакетное расстояние) является характерной для каждого глинистого минерала величиной, позволяющей их различать рентгенографически. Видимые под микроскопом пластинки глинистых минералов состоят из нескольких таких пакетов.

Каолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) — один из самых распространенных глинистых минералов, непременная составная часть многих глин, а также их особой белой разновидности — каолина, в котором из гидроалюмосиликатов он представлен практически как единственный. Структурный мотив — пакеты типа 1:1 с диоктаэдрическими слоями, при этом пустоты на 2/3 заселены ионами алюминия (рис. 2.4). Электростатические заряды сбалансированы, и пакеты теоретически нейтральны, в силу чего каолинит не содержит обменных катионов. Толщина пакета составляет 0,715 нм. Размеры пластинок каолинита от 0,1 до 3 мкм при толщине от 0,05 до 2 мкм, форма — обычно шестиугольная, плоская, удлиненная, с нередко скошенными краями (рис. 2.5,а). Каолинитовые глины в основном белые, мягкие, пластичные, плотные, огнеупорные, плохо присоединяют воду при увлажнении и легко отдают ее при сушке.

Галлуазит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$) — минерал, близкий по химическому составу, структуре и внешнему виду каолиниту, с которым часто встречается совместно. В отличие от каолинита кристаллы галлуазита имеют трубчатую форму, хорошо видимую под электронным микроскопом (рис. 2.5,б). Изоморфные замещения в кристаллической решетке галлуазита, подобно каолиниту, не характерны, поэтому на поверхности его



● O – Si ● – Al ○ – O ○ – OH

Рис. 2.4. Строение пакета каолинита (по Гроссеру)

частиц заряды отсутствуют и он мало способен к ионному обмену. Глины, содержащие галлуазит, достаточно пластичны, легче распускаются в воде, чем каолинитовые глины, но в производстве считаются неудобными, так как малосвязны и чувствительны к сушке.

Монтмориллонит – главная составная часть бентонитовых глин. Основной структурный мотив – пакеты типа 2:1 со слабой ван-дер-ваальсовой связью между собой, чем и объясняется совершенная спайность, легкая расщепляемость на тонкие чешуйки и своеобразная мылкость бентонитовых глин при растирании их пальцами. В октаэдрических слоях могут быть как ионы алюминия, так и ионы магния. Изоморфные замещения характерны также для тетраэдрической подрешетки, которая содержит в структуре монтмориллонита различные катионы, внешние по отношению к решетке и выполняющие роль электростатических компенсаторов возникающего при изоморфных замещениях отрицательного заряда пакета (кроме Na^+ могут быть K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}). Эти катионы способны к обмену, в водной среде они гидратированы. Между пакетами в зависимости от влажности воздуха и вида межпакетного катиона может находиться различное число молекул воды (nH_2O), поэтому межпакетное расстояние монтмориллонита колеблется от 0,95 до 1,9 нм и кристаллическая решетка монтмориллонита способна разбухать. Монтмориллонит встречается преимущественно в виде равноразмерных пластинчатых тонкодисперсных частиц (в поперечнике около 30 нм), обычно с неправильными краями (рис. 2.5,в), они склонны к слипанию, хорошо набухают в воде. Бентонитовым глинам монтмориллонит придает высокие сорбционные свойства, пластичность и способность к набуханию при увлажнении.

Иллит (гидрослюда) имеет такой же структурный пакет типа 2:1, что и монтмориллонит, но в отличие от него в тетраэдрическом слое всегда содержатся ионы алюминия, изоморфно замещающие ионы кремния, а образующийся заряд пакета компенсируется ионами калия. Толщина пакета примерно 1 нм. Кроме K^+ в межпакетном пространстве могут находиться в небольших количествах Mg^{2+}, Ca^{2+}, H_3O^+ (гидроксоний). Эти катионы достаточно прочно связывают пакеты между собой, фиксируя их настолько, что полярные молекулы не могут внедряться между ними и вызывать набухание. Ионообменная способность иллита также невелика – в обмене могут участвовать лишь катионы, находящиеся на краю пакета. Иллит представлен мелкими плохо ограненными чешуйками размером 0,1–0,3 мкм (изредка до нескольких мкм), часто объединяющимися в неправильные агрегаты (рис. 2.5,г). В воде частицы иллита хорошо распускаются. Дезагрегация осуществляется по плоскостям спайности. Природные иллиты обычно залегают совместно с другими глинистыми минералами, образуя совместные смешанослойные построения. Иллит – наиболее распространен-

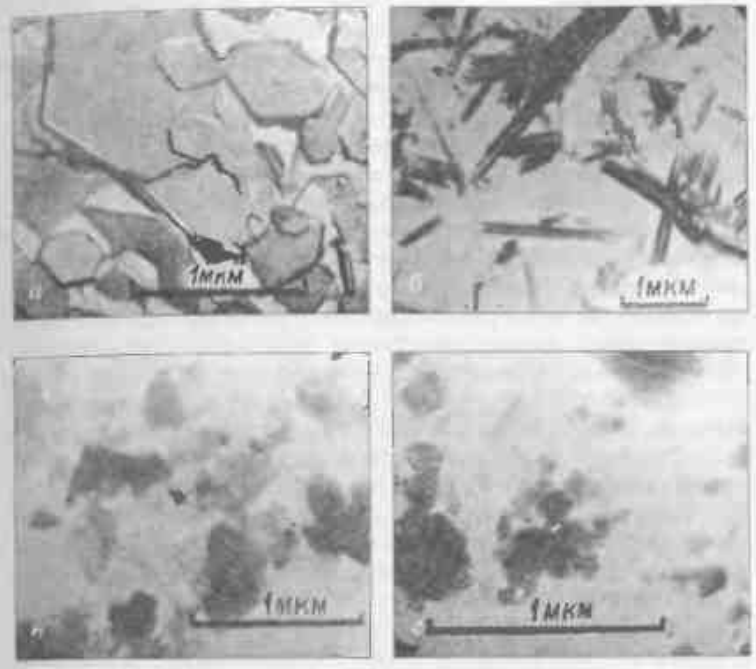


Рис. 2.5. Электронно-микроскопические фотографии некоторых глинистых минералов:
а – каолинит; *б* – галлуазит; *в* – монтмориллонит; *г* – иллит

ный минерал глинистых сланцев и аргиллитов, в которых содержатся также примеси полевого шпата, слюды, кварца, рутила, гидроксидов железа и др. Иллитовые глины легкоплавки (огнеупорность 1100–1150°С), среднепластичны, чувствительны к сушке; являются основным сырьем в производстве кирпича, черепицы, а некоторые – в производстве керамзита.

Хлорит $[Mg_{6-x-y}Fe^{2+}_yAl_x(Si_{4-x})O_{10}(OH)_8]$ – слюдоподобный минерал, состоящий из чередующихся слюдо- и бруситоподобных слоев (тетраформный пакет типа 2:1:1). Хлоритовые минералы преимущественно триоктаэдрические, иногда диоктаэдрические. Из-за особенностей связи внутри и между пакетами обычно хлориты в воде не набухают. Глинистые хлориты тонкозернисты и относительно плохо окристаллизованы. Встречаются они всегда в смеси с другими глинистыми минералами. По размеру частиц хлориты аналогичны иллитовым глинистым минералам.

Смешанослойные минералы образуются вследствие сходства пакетов различных глинистых минералов, что дает возможность многократного их переслаивания. Для одной группы смешанослойных структур характерно закономерное чередование пакетов двух

типов, образующих самостоятельный минеральный вид. Так, монотермит, слагающий известные беложгущиеся часов-ярские глины, может быть расшифрован как смешаннослойный минерал, состоящий из слоев каолинита и гидрослюды. Для другой группы смешаннослойных минералов характерна крайне не регулярная последовательность слоев без всякого порядка и периодичности. Такие смеси могут состоять из двух и более типов пакетов и характеризуются широкими и асимметрично распределенными максимумами на рентгенограмме, не согласующимися с последовательностью чисел в уравнении Брэгга из-за различной толщины образующихся новых пакетов, что затрудняет изучение таких структур. Чередование различных слоев в смешаннослойных минералах вызывает определенное ослабление связи между глинистыми частицами, и они могут легко распадаться на отдельные составляющие при распускании глины в воде, особенно если один из пакетов смешаннослойной структуры представляет набухающий минерал.

Примеси в глинах могут быть тонкодисперсными и в виде грубых включений, к которым относят зерна крупнее 0,5 мм (для строительной керамики зерна более 2 мм). В качестве примесей в глинах присутствуют кварц, полевые шпаты, карбонаты кальция и магния, железистые минералы, гипс, растворимые соли — сульфаты и хлориды, органические вещества.

Кварц — наиболее распространенная примесь большинства глин — входит в их состав в количестве от нескольких процентов до 60% и более. Кварцевые примеси уменьшают пластичность и связующую способность глины, ухудшая тем самым формовочные свойства. Тонкозернистая кварцевая пыль (шлюф) к тому же сильно повышает чувствительность глин к сушке. Крупный кварцевый песок улучшает сушильные свойства глин, снижает их усадку в сушке и поэтому в производстве кирпича, черепицы, канализационных и дренажных труб является желательным компонентом. В обжиге кварц до 1000—1100°С не вступает в химические реакции, претерпевая лишь модификационные превращения. При 1200°С и выше кварц, растворяясь в силикатных расплавах, существенно изменяет их свойства — повышает вязкость, тугоплавкость, снижает термическое расширение. При охлаждении изделий несвязанный кремнезем отрицательно влияет на свойства изделий (прочность, морозостойкость) из-за обратимых полиморфных превращений, сопровождающихся объемными изменениями. По количеству свободного кварца глинистое сырье делят на три группы: с низким (до 10%), средним (10—25%) и высоким (свыше 25%) содержанием.

Полевошпатовые минералы содержатся в глинах сравнительно редко, ведут себя как отощители при сушке, способствуют спекаемости глин, снижая температуру обжига и повышая плотность и прочность изделий.

Карбонаты кальция и магния часто содержатся в глинах, особенно в низкокачественных, их количество может достигать 25—30%. Тонкодисперсные примеси карбонатов, разлагаясь при обжиге до оксидов, повышают пористость изделий и несколько снижают их прочность (для кирпича, дренажных труб первое не вредно, а для облицовочных плиток даже желательно). При более высоких температурах обжига (выше 1000°С) оксиды кальция и магния, действуя как сильные плавни, образуют маловязкие расплавы, что может вызвать деформацию изделий. Крупные включения карбонатов особенно вредны, так как, не успев прореагировать при обжиге с глинистыми и другими минералами, остаются после обжига в виде оксидов, которые поглощают воду из атмосферы, образуют гидроксиды и, увеличиваясь в объеме, могут разрушить изделие (порок, получивший название «дутик»). Обычно карбонаты снижают огнеупорность и интервал спекшегося состояния глин.

Примеси соединений железа встречаются в глинах в виде пирита и марказита (FeS_2), лимонита [$FeO(OH) \cdot nH_2O$], сидерита ($FeCO_3$), гематита (α-Fe_2O_3), магнетита ($FeFe_2O_4$). В тонкодисперсном состоянии они придают глине окраску от желтой до слабо-красной, после обжига в окислительной среде — от кремовой и слабо-розовой до густо-красной, а в восстановительной — до сине-зеленоватой и при большом содержании железа даже черной. Примеси соединений железа снижают огнеупорность глин, особенно в восстановительной среде, что связано с возникновением, например, фаялита (Fe_2SiO_4), образующего легкоплавкие эвтектики с другими компонентами керамической массы. Железистые силикатные расплавы способствуют спеканию керамических изделий. Включения соединений железа в виде пирита или марказита вызывают появление на изделиях черных выплавок шлака или так называемой мушки — точечных пятен с желтой каймой. Наличие тонкодисперсных железистых примесей в глинах благоприятно для изделий, которым необходим товарный цвет (строительный кирпич), для плотноспеченных изделий (канализационные трубы, плитки для полов), для керамзита и аглопорита, при получении которых соединения железа участвуют в газообразовании. Однако большое содержание железистых примесей в глинах недопустимо для огнеупоров и беложгущихся керамических изделий (фарфор, фаянс, фасадная керамика светлых тонов). Примеси железа в виде крупных включений неблагоприятны для всех керамических изделий и материалов, за исключением, пожалуй, заполнителей для бетонов.

Гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) часто содержится в легкоплавких глинах в виде отдельных и крупных сдвойникованных скоплений. При обжиге гипс сплавляется с глиной в прозрачное зеленоватое стекло в виде выплавок и является поэтому вредной примесью.

Растворимые соли содержатся в глинах в виде сульфатов, хлоридов, карбонатов Na, K, Mg и Ca в количестве от долей процента до 3% и более. Растворимые примеси, мигрируя при сушке изделия на его поверхность, после обжига образуют выцветы — белесые трудно удаляемые неравномерные разводы и пятна, ухудшающие не только внешний вид изделия, но и сцепление поверхности со строительными растворами. Соединения Na и K являются сильными плавнями, снижающими огнеупорность и температуру спекания глин.

Органические вещества присутствуют в большинстве глин в виде гумусовых соединений, глиноорганических (преимущественно монтмориллонитовых) комплексов, мелких углистых частиц, торфа, обугленной древесины и придают им окраску от серого до черного цвета. При значительных количествах (для угля, например, более 2%) органических примесей оказывается достаточно для поддержания температуры обжига изделий без сжигания топлива. При обжиге органические вещества выгорают, незначительно повышая пористость изделий, а при быстром подъеме температуры способствуют неблагоприятному образованию черной сердцевины, прыщей и наколов в глазури, а также вспучиванию (что, например, благоприятно в производстве керамзита). Создание внутри изделий восстановительной среды за счет ограниченного сгорания органических примесей дает возможность в случае использования глин, содержащих соединения железа, снизить температуру обжига.

Из других примесей, встречающихся в некоторых глинах в достаточно больших количествах, следует отметить рутил (TiO_2) и слюды. Содержание рутила в глинах редко превышает 1% (лишь в латненской оно более 2%). В присутствии соединений железа рутил при обжиге образует ильменит ($FeTiO_3$), который, в свою очередь, дает непрерывные твердые растворы с Fe_2O_3, что придает изделиям окраску от желтой до коричневой. Слюды, содержание которых обычно невелико, уменьшают связность глин.

Вид и содержание глинистых минералов и примесей определяют все свойства глин. Как правило, чем больше глинистого минерала, тем выше пластичность, связность глины, ее усадка в сушке и часто в обжиге, а также прочность обожженных изделий.

Содержание основных минералов и примесей в глинах тесным образом связано с их химическим составом, зная который можно приближенно выявить минеральный состав, предсказать некоторые технологические свойства глин, произвести необходимые технологические расчеты (шихтовой состав). Химические составы некоторых типичных каолинов и глин, применяемых в технологии различных керамических изделий, приведены в табл. 2.1.

Классификация глинистого сырья по химическому составу основана на содержании Al_2O_3 и красящих оксидов. В зависимости от содержания Al_2O_3 (на прокаленное вещество) глины разделяют на пять

Таблица 2.1

Усредненный химический состав некоторых глин

Массовая доля, %									
SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	п.п.п.*	Al_2O_3 по прокал.
Каолин просяновский обогащенный (каолинит)									
47,35	37,5	0,52	0,25	0,06	0,25	0,06	0,38	13	43,1
Каолин алексеевский обогащенный (каолинит)									
48,1	36,85	0,55	0,7	0,4	0,32	0,08	1	12	41,88
Глина латненская ЛТ-1 (каолинит)									
49,14	34,74	1,74	0,76	0,62	0,22	0,18	0,28	12,32	39,62
Глина часов-ярская ЧО (каолинит, иллит)									
50,63	32,8	0,9	1,75	1,45	0,37	0,75	2,7	8,65	35,9
Глина печорская (иллит, каолинит)									
62,9	21,15	0,9	4,65	0,6	1,3	0,79	4,11	3,6	21,94
Глина ланозовская (иллит, монтмориллонит, каолинит)									
67,92	15,55	0,74	5,81**	1	2,28	0,98	1,52	5,47	16,45
Бентонит огланлинский (монтмориллонит)									
70,8	14,5	0,27	1,3	2,55	3	1,9	0,48	5,2	15,3

* — потери при прокаливании; ** — совместно с FeO

групп: высокоглиноземистые (Al_2O_3 более 45%), высокоосновные (38–45%), основные (28–38%), полукислые (14–28%), кислые (менее 14%). По содержанию красящих оксидов глины делят на четыре группы: от весьма низкого ($Fe_2O_3 + TiO_2$ не более 1%) до высокого содержания (Fe_2O_3 свыше 3% и TiO_2 свыше 2%).

Зная химический состав глин, можно дать им примерную оценку. Высокое содержание Al_2O_3 свидетельствует о большом количестве глинистых минералов, сравнительной чистоте сырья и повышенной огнеупорности. Теоретически возможное максимальное содержание Al_2O_3 в каолините составляет 39,5%. В природных каолинах и глинах глинозема всегда меньше. Малое содержание Al_2O_3 при большом количестве SiO_2 может свидетельствовать о запесоченности сырья или о том, что глинообразующим минералом

является монтмориллонит, в чистых разновидностях которого содержание Al_2O_3 колеблется от 11 до 25%, а SiO_2 – от 48 до 56%.

Глины, содержащие мало Al_2O_3 и много оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, легкоплавки и могут быть использованы лишь в производстве строительной керамики. Высокое содержание Al_2O_3 при значительном количестве оксидов щелочных металлов и небольшом – других плавней (CaO, MgO) обусловливает высокую температуру спекания, широкий интервал спекающегося состояния и одновременно высокую огнеупорность глины (например, часов-ярская). Такое сырье особенно ценно, оно позволяет изготовлять изделия различного назначения: фаянс, фарфор, кислотоупоры, шамотные огнеупоры.

Химический состав глин в значительной степени определяет их пригодность для производства тех или иных изделий. Сделана попытка (диаграмма Августинника) сгруппировать глины по их назначению в зависимости от соотношения основных оксидов (рис. 2.6). Диаграмма дает ориентировочную оценку возможных областей использования различных глин. Некоторые сведения диаграммы устарели. Так, например, в производстве плиток для полов в связи с переходом на новую технологию значительно расширена сырьевая база (ориентируясь на местные глины), и поэтому тугоплавкие сравнительно чистые глины, как показано на диаграмме, используют крайне редко.

Зерновой состав глин наряду с минеральным и химическим также является одной из важнейших их характеристик. По дисперсности глинистого сырья ориентировочно оценивают его водозатворение, пластичность, связность, спекаемость, засоренность примесями и, как следствие, возможную область применения (табл. 2.2).

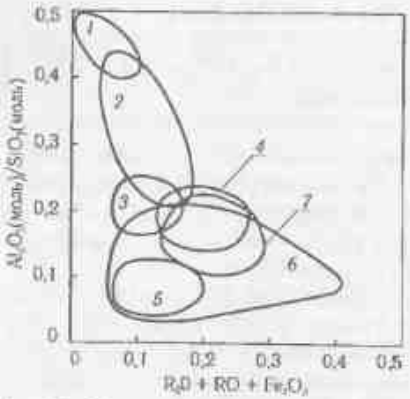


Рис. 2.6. Области промышленного назначения глин: *1* – шамотные огнеупоры; *2* – плитки для полов, канализационные трубы; *3* – тончайшие и терракотовые изделия; *4* – черепица; *5* – местный кирпич; *6* – кирпич строительный; *7* – керамзит

Учитывая, что частицы глинистых минералов в основном имеют размер менее 1–2 мкм, и сравнивая разные глины по содержанию этой фракции, можно с большой долей уверенности сказать, что чем больше частиц менее 1 мкм содержится в глинистом сырье, тем оно пластичнее, обладает большим водозатворением, связностью и лучше спекается. Для характеристики количества и вида засоряющих примесей определяют крупные фракции (последовательно более 50, 500 и 1000 мкм).

Таблица 2.2

Усредненный зерновой состав, основные свойства и назначение некоторых глин

Массовая доля, %, для различных фракций (мкм)					Огнеупорность, °С	Пластичность	Температура спекания до водопоглощения 2 %, °С
>50	50–10	10–5	5–1	<1			
Каолин просяновский обогащенный (фарфор, фаянс, огнеупоры)							
2,6	12,2	11,8	36,7	36,7	1770–1790	Малая	1370
Каолин алексеевский обогащенный (фарфор, фаянс, огнеупоры)							
11	8	9,5	30	41,5	1770–1740	Малая	1340
Глина латненская ЛТ-1 (огнеупоры)							
2,5	4,1	8,8	16,8	67,8	1740	Средняя	1200
Глина часов-ярская ЧО (огнеупоры, фарфор, фаянс)							
0,1	0,3	9	12	78,6	1710–1750	Высокая	1100
Глина печорская (кислотоупоры, фасадные и облицовочные плитки, канализационные и дренажные трубы)							
3,5	8,5	12,3	32,5	43,2	1350–1410	Умерен.	1050
Глина ланозовская (керамзит)							
10,1	13,4	13,6	18,6	44,3	1250–1300	Умерен.	не спек.
Бентонит огланлинский (для повышения пластичности)							
–	0,3	7,2	10,4	82,1	1300–1410	Высокая	1100

Условность отнесения к глинистой фракции частиц определенного размера вызывает значительные неудобства из-за различия этих размеров. В производстве фарфора и фаянса глины обычно оценивают по содержанию шести фракций (мкм): 1000–250, 250–50, 50–10, 10–5, 5–1 и менее 1, относя к глинистому веществу только последнюю фракцию. В производстве стеновых и других изделий грубой строительной керамики используют трехчленную классификацию, считая частицы менее 5 мкм глинистой фракцией, от 5 до 50 мкм – пылевидной и от 50 до 2000 мкм – песчаной. Более крупные зерна (2 мм) относят к включениям.

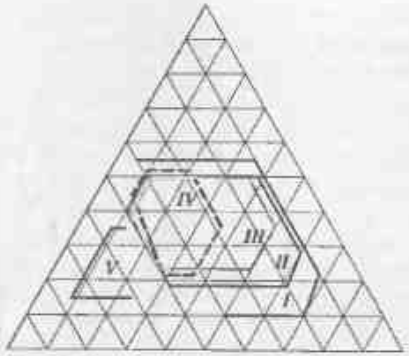


Рис. 2.7. Зерновой состав промышленных глин для изготовления: *I* — кирпича керамического; *II* — кирпича пустотелого; *III* — черепицы; *IV* — дренажных труб; *V* — гончарных изделий

Трехчленная классификация позволяет наглядно представить зерновой состав глинистой породы при помощи треугольной диаграммы (рис. 2.7). Нанесенные на диаграмму области составов, пригодных для изготовления отдельных видов керамических изделий, позволяют получить представление о возможности использования глин в конкретном производстве. Согласно ГОСТ 9169–75 глины по содержанию тонкодисперсных фракций делят на четыре группы, выделяя два классификационных признака: содержание частиц менее 10 мкм и менее 1 мкм. Частицы менее 1 мкм представляют главную реагирующую часть как в системе глина–вода, так и при спекании. Глины, содержащие свыше 85% частиц менее 10 мкм, в том числе свыше 60% частиц менее 1 мкм, считают высокодисперсными. К грубодисперсным относят глины, имеющие указанные фракции соответственно менее 30 и 15%. Среднедисперсные и низкодисперсные глины занимают промежуточное положение.

Таким образом, минеральный, химический и зерновой составы, определяющие все технологические свойства глин, играют главную роль при их выборе для конкретного производства.

2.1.2. Кремнеземное сырье

Основными разновидностями природного кремнеземного сырья для различных керамических производств являются кварцит, кварц жильный, кварцевый песок, трепел, диатомит, маршаллит. Кварцевые отходы при отмучивании каолинов и си-штоф (отходы при извлечении глинозема из каолинов и некоторых глин) хотя и являются кремнеземными, однако скорее относятся к техногенным материалам, чем к природным.

Кремнезем является самым распространенным веществом в природе. Он служит своеобразным скелетообразующим компонентом в структурах силикатных расплавов и стекол, образующихся при обжиге керамических изделий. В пирохимических реакциях с другими оксидами кремнезем несет кислотное начало, образуя новые кристаллические фазы. При использовании кремнеземного сырья особенности производства связывают прежде всего с полиморфными превращениями кремнезема.

Кварцит — плотная твердая метаморфическая горная порода, состоящая в основном из зерен кварца (95–100% SiO_2). Основные примеси в кварците — мусковит, хлорит, гематит, графит и др. По микроструктуре кварциты делят на цементные, представляющие конгломерат кварцевых зерен различной формы и размера с кремнеземистым веществом в качестве цемента, и кристаллические, состоящие из сравнительно однородных и крупных зерен кварца. Кварциты являются основным сырьем в производстве динаса.

Кварц жильный — магматическая метасоматическая горная порода, залегающая в жилах, мощность которых обычно невелика, нередко с другими минералами. Жильный кварц является хорошим сырьем для глазурей и производства изделий из плавленного кварца.

Кварцевый песок — рыхлое сыпучее образование, состоящее из мелких обломков и зерен. По составу пески могут быть мономинеральными (только кварц) или содержать примеси других минералов — халцедона, кремня, глины, полевых шпатов, слюды и др. Чистые кварцевые пески являются основным сырьем для получения непрозрачного кварцевого стекла, глазурей и отощающими материалами в производстве фарфора и фаянса, при этом они не должны содержать более 0,2% оксида железа. Менее чистые пески применяют в качестве отощающих добавок в производстве кирпича, черепицы, плиток для полов, дренажных труб и др.

Трепел — тончайшие (0,005–0,02 мм) слабосвязанные зерна аморфного кремнезема (опала) вулканического происхождения; содержит примеси глины, оксидов железа. Используют для производства теплоизоляционных изделий.

Диатомит (кизельгур, горная мука) — рыхлая пористая осадочная горная порода, образованная из остатков микроскопических панцирей диатомовых водорослей и скелетов радиолярий, содержит (в %): 75–90 SiO_2, до 5 Al_2O_3, до 7 Fe_2O_3 и до 7 оксидов щелочных металлов. Это тонкодисперсный, легкоплавкий и малопрочный материал. Назначение то же, что и у трепела.

Маршаллит (мучнистый или пылевидный кварц) — тонкозернистая рыхлая или слабоуплотненная осадочная порода, состоящая в основном из кварца, иногда с примесью халцедона.

Запасы кремнеземного сырья огромны. Из месторождений кварцитов можно отметить Овручское и Антоновское (Украина), Первоуральское (Урал), Анджеро-судженское (Сибирь). Белые кварциты Медвежьегорского месторождения (Карелия) пригодны в производстве фарфора. Весьма значительно Чупинское месторождение жильного кварца в Карелии. Высококачественные пески располагаются в основном в Центральном районе Европейской части России, на Украине, в Среднем и Нижнем Поволжье. В Донецкой области расположено крупное Авдеевское месторождение,

в Харьковской — Глебовское и Новоселовское, в Ульяновской — Ташлинское (самые большие запасы), под Москвой — Егановское и Люберецкое. Многочисленны и месторождения трепелов — Жиздринское, Добужское, Инзенское, Ирбитское, Камышловское и др. Из месторождений диатомитов выделяется крупное месторождение в Кисатиби (Грузия). Химический состав некоторых кремнеземных материалов приведен в табл. 2.3.

2.1.3. Полевошпатовое сырье и его заменители

Полевые шпаты, используемые в производстве керамических изделий, предназначены для снижения температур спекания различных масс и растекания глазурей, то есть они являются эффективными плавнями. Земная кора более чем наполовину состоит из полевошпатовых пород, однако месторождения для промышленной разработки из-за присутствия нежелательных примесей очень малочисленны и в значительной степени исчерпаны.

Полевые шпаты — калиевый ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ — ортоклаз и микроклин), натриевый ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ — альбит) и кальциевый ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — анортит) в виде чистых минералов встречаются редко. Помимо калия и натрия, полевые шпаты иногда содержат до 2–3% рубидия и цезия. Примеси железа, изоморфно замещающие атомы алюминия, почти всегда присутствуют в составе полевых шпатов. Плавятся полевые шпаты по-разному: альбит и анортит — конгруэнтно, соответственно при 1118°С и 1550°С, ортоклаз — инконгруэнтно, примерно при 1150°С, с образованием лейцита ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), имеющего температуру плавления 1686°С, и вязкого кремнеземсодержащего стекла. Калиевый полевой шпат вследствие этого в расплавленном состоянии обладает большей вязкостью, чем натриевый, что снижает деформируемость изделий при обжиге. Кальциевый полевой шпат имеет высокую температуру плавления, что ограничивает его применение в качестве плавня в технологии керамики.

Полевые шпаты обычно залегают в виде твердых растворов ортоклаза с альбитом и альбита с анортитом. Для фарфорового производства наилучшим сырьем являются калиево-натриевые шпаты с преобладанием ортоклаза (отношение K_2O:Na_2O не менее 2), так как они наряду с невысокой температурой плавления характеризуются широким интервалом размягчения. Натриево-кальциевые полевые шпаты — плагиоклазы — малопригодны в производстве из-за короткого интервала и высокой температуры плавления.

Поскольку запасы чистых полевых шпатов весьма ограничены, их используют преимущественно в производстве фарфора. В настоящее время в качестве плавня используют также пегматиты — природные смеси полевых шпатов с кварцем. Наибольшее значение для керамического производства имеют гранитные пегмати-

Таблица 2.3

Химический состав некоторых видов природного сырья

Массовая доля, %								
SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	ппп
Кварцит первоуральский								
98,18–99,1	0,17–0,75	–	до 0,42	0,06–0,5	следы	–	–	0,07–0,2
Кварц чупинский								
92,14–97,7	1,12–4,52	0,02–0,11	0,03–0,14	0,22–1,22	0,03–0,57	0,18–0,84	0,14–0,74	0,29–0,3
Песок люберецкий								
98,68–99,5	0,28–0,02	0,06–0,5	0,02–0,01	до 0,3	до 0,25	0,7		0,13–0,05
Полевой шпат белгорский								
65,97	18,2	0,03	0,06	0,08	0,1	12	3,1	0,12
Пегматит чупинский								
65,3–73,1	15,8–22,2	–	0,16	0,8–2,8	0,22	2,4–6,1	3,9–7,1	0,08–0,12
Нефелин-сиенит (оз. Имандра)								
58	23,9	0,38	0,96	0,85	0,23	6,53	8,25	0,9
Перлит арагацкий								
72,32–74,76	13,39–14,76	до 0,3	0,14–1,41	0,1–1,1	0,39–0,61	4,79–8,21		2,33–4,51
Мел белгородский								
1,64	0,6	–	0,17	54,4	0,12	–	–	42,3
Магнезит саткинский								
0,5–2,5	1,3–3,5	–	0,1–0,9	0,2–2	45–47,5	–	–	49,5–52
Тальк алтуйский								
67,4	0,2	–	0,42	0,1	27,5	–	–	4,5
Пирофиллит суранский								
64,98–66,62	20,33–28,6	0,75–1,2	0,04–0,19	до 0,57	до 0,06	–	–	5,27–5,63

ты, содержащие 60–70% полевого шпата, 25–30% кварца, примеси слюды и других минералов.

Основные отечественные источники полевошпатового сырья сосредоточены в Карелии и на Кольском полуострове. Полевошпатовые породы представлены микроклином и плагиоклазом в разных соотношениях. Эти месторождения обеспечивают почти 70% потребности фарфоро-фаянсовой промышленности в полевошпатовом сырье. Из других месторождений можно отметить Белогорское вблизи Усть-Каменогорска (микроклин и альбит), Лингарское в Самаркандской области (лейкократовые граниты), Мамско-Чуйское севернее Байкала (микроклин) и др. Химический состав некоторых представителей полевошпатового сырья приведен в табл. 2.3.

Наряду с полевыми шпатами и пегматитами в качестве плавней используют и другие породы, в составе которых преобладают алюмосиликаты щелочных металлов: нефелиновые сиениты, граниты, альбитофиры, перлиты и т. д. Основные эксплуатируемые месторождения нефелиновых сиенитов, состоящих из полевых шпатов (55–70%), нефелина ($K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$) (около 20%) и цветных минералов, расположены на Кольском полуострове, Урале (Вишневогорское), Красноярском крае (Среднетатарское). Граниты Кольского полуострова содержат до 70% микроклина. Альбитофиры – кварцево-полевошпатовые породы, плавящиеся в интервале 1250–1380°С, могут быть использованы после обогащения в производстве фарфора. Перлиты – весьма распространенные породы в виде вулканического стекла, могут быть использованы как заменители полевых шпатов и как вспучивающийся материал для теплоизоляционных и термостойких изделий. Химический состав некоторых плавней приведен в табл. 2.3.

2.1.4. Карбонаты кальция, магния, бария и стронция

В производстве керамики широко применяют карбонатные породы – мел, мрамор, известняк, доломит, магнезит – в качестве плавней в плиточных массах и в составе глазурей; кроме того, доломит – как основной компонент доломитовых огнеупоров и как добавку в небольших количествах в производстве санитарно-строительных изделий, а магнезит – как главную часть магнезитовых и периклазошпинелидных огнеупоров.

Известняки – осадочные горные породы белого или светло-серого цвета, весьма твердые и плотные, состоящие в основном из кальцита ($CaCO_3$) и некоторых примесей (доломит, кварц, глинистые минералы, оксиды и другие соединения железа и марганца, гипс, фосфаты, органические вещества). Известняки с примесью глин до 25% называют глинистыми известняками, а до 50% – мергелями. Более мягкая и чистая разновидность известняка –

природный мел, состоящий на 96–99% из $CaCO_3$. Карбонатная часть мела состоит в основном из остатков микроорганизмов, порошковатого кальцита (в среднем 30–40%) и кристаллов кальцита. Более твердая кристаллического строения метаморфическая карбонатная порода – это мрамор.

Доломит – осадочная порода, состоящая в основном из минерала доломита [$CaMg(CO_3)_2$]. Доломиты со значительными примесями кальцита (свыше 50%) называют доломитизированными известняками. В природе доломит встречается в виде крупно- (>0,25 мм), средне- (0,1–0,25 мм) и мелкокристаллических (<0,1 мм) агрегатов.

Магнезит – горная порода, состоящая почти исключительно из кристаллического минерала магнезита ($MgCO_3$) белого цвета с сероватым или желтоватым оттенком. Кристаллический магнезит – продукт изменения известняков или доломитов. Известны и так называемые аморфные (точнее, мелкокристаллические) магнезиты – продукты разрушения гидросиликатов или силикатов магния, например, Халиловское месторождение.

При нагревании карбонаты разлагаются: диссоциация $CaCO_3$ происходит легко, и уже при 900°С упругость пара достигает почти атмосферного давления; разложение магнезита начинается около 350°С и активно протекает выше 640°С; из доломита при 735°С необратимо образуются MgO и твердый раствор $MgCO_3 \cdot nCaCO_3$, около 900°С – MgO и CaO. Оксиды кальция и магния способствуют спеканию глинистых масс, выступая как плавни благодаря образованию легкоплавких эвтектик, прежде всего с кремнеземом. При этом MgO незначительно сокращает интервал спекшегося состояния, а CaO – существенно, что может вызывать деформацию изделий при обжиге.

Большая часть крупных разрабатываемых месторождений известняков, мела, мрамора и доломита расположена в Европейской части страны (Белгородское, Шидловское и др.). Восточные районы разведаны недостаточно, однако отдельные месторождения активно осваиваются. Промышленные запасы магнезита имеются на Урале и в Сибири, наиболее известным является Саткинское месторождение в Челябинской области. Химический состав некоторых карбонатных пород приведен в табл. 2.3.

Витерит ($BaCO_3$) содержит 77,7% BaO и 22,3% CO_2, относится к ромбической системе, его плотность 4,27–4,35 г/см^3, твердость по минералогической шкале – 3–3,5, в воде нерастворим, весьма токсичен. При нагревании (811°С) витерит переходит в гексагональную форму, а затем (982°С) в кубическую, которая плавится при 1740°С. Его применяют для производства глазурей в качестве частичного или полного заменителя свинцовых соединений, для изготовления эмалевых фритт, цельзиановой керамики, а также различных видов конденсаторной керамики. В природе встречается редко, обычно в виде сплошных кристаллических масс белого или сероватого цвета, за-

легает в жилах иногда совместно со свинцовым блеском и цинковой обманкой, с кальцитом образует изоморфную смесь — альстонит и баритокальцит. Наиболее известны месторождения Ольстон-Мур (Англия), на Алтае и в Туркменистане. Чистый карбонат бария получают искусственно химической переработкой сульфатов.

Стронцианит ($SrCO_3$) содержит 70,2% SrO и 29,8% CO_2, кристаллизуется в ромбической системе, образует обычно удлиненные, нередко игольчатые кристаллы; его плотность 3,6—3,8 г/см³, твердость 3,5—4. При нагревании (925°С) гексагональный $SrCO_3$ переходит в ромбический, плавится при 1497°С; при атмосферном давлении диссоциирует при 1250°С. Находит применение в производстве глазурей, для синтеза титаната стронция, используемого при изготовлении технической керамики для радиоэлектроники.

В природе встречается редко в жилах вместе с кальцитом и баритом в осадочных породах (Карелия, Крым, Урал). Чистый карбонат стронция получают химической переработкой сульфата стронция.

2.1.5. Другие природные материалы

Тальк ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) — минерал, в котором часть ионов магния может быть изоморфно замещена Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}. В виде отдельных кристаллов тальк почти не встречается, обычно образует скрытокристаллические листовидные плотные или чешуйчатые агрегаты. Плотную породу со скрытокристаллической структурой и жирным блеском называют стеатитом. При нагревании тальк легко отдает конституционную воду при 900—1100°С и переходит в метасиликат магния с выделением избытка кремнезема.

Тальк широко используют в качестве основного компонента при изготовлении форстеритовой, клиноэнстатитовой (стеатитовой) и кордиеритовой керамики. Умеренные добавки талька в керамические массы для облицовочных плиток, электроизоляционного фарфора, технической и бытовой посуды, шамотного огнеприпаса способствуют повышению термостойкости изделий благодаря образованию кордиерита, характеризующегося малой величиной термического коэффициента линейного расширения.

Эксплуатируют месторождения талька — Онотское (Иркутская обл.), Шабровское (Свердловская обл.), Сыростанское (Челябинская обл.), Тетри-миндорское и Квашавское (Южная Осетия). Перспективное значение имеет тальк Киргитейского (Красноярский край) и Алгуйского (Кемеровская обл.) месторождений. В качестве примера в табл. 2.3 приведен усредненный химический состав алгуйского талька.

Пирофиллит ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) структурно подобен тальку, когда вместо ионов магния в октаэдрической подрешетке размещены ионы алюминия. При прокаливании выделение конституционной воды происходит при 600—700°С, однако столь значительной

Таблица 2.4

Характеристика гидроксидов алюминия

Минерал	Состав	Массовая доля Al_2O_3, %	Плотность, г/см³	Изменение при нагревании, °С
Гиббсит	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	65	2,3—2,4	290—340 → в бемит
Бемит	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	85	3,01	290—550 → в γ-Al_2O_3
Диаспор	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	85	3,3—3,4	460—500 → в α-Al_2O_3

деструкции решетки, как в каолините, при этом не происходит. Образование муллита при нагревании пирофиллита происходит в интервале 1000—1100°С. Добавка пирофиллита в керамические массы повышает огнеупорность и термостойкость изделий.

Крупные мономинеральные скопления пирофиллита встречаются редко. Обычно в пирофиллитовых породах представлены и другие минералы — каолинит, кварц, диаспор, алунит, магнезит. Известные месторождения пирофиллита находятся в Казахстане (Спасское и Суранское), Азербайджане (Кырвакарское), Волыни (на границе Украины и Белоруссии). В табл. 2.4 приведен химический состав суранского пирофиллита.

Гидроксиды алюминия в природе встречаются в форме гидраргиллита (гиббсита), бемита и диаспора, различающихся составом и плотностью (табл. 2.4).

Природные породы, содержащие гидроксиды алюминия (боксит и др.), обычно значительно засорены примесями (каолинит, кварц, кальцит, железистые минералы), что не позволяет использовать их без обогащения.

Сравнительно чистые разновидности боксита с высоким (60—70% на прокаленное вещество) содержанием Al_2O_3 при малом (2—3%) количестве плавней характерны для Аркалыкского месторождения.

Практическое значение для производства огнеупоров представляют и диаспоровые породы. Например, обогащенный акташский концентрат диаспора содержит 70—72% Al_2O_3 при сумме плавней 3—3,5%.

Минералы силлиманитовой группы — кианит (дистен), андалузит и силлиманит, имеющие общую молекулярную формулу — $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (62,9% Al_2O_3 и 37,1% SiO_2), при нагревании до соответствующих температур переходят в муллит и кремнезем в форме кристобалита или стекла. При этом теоретический выход муллита составляет 86%. Минералы силлиманитовой группы различаются по кристаллическому строению и по плотности. При обжиге их плотность снижается, что является следствием увеличения объема изготавливаемых изделий (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Свойства минералов силлиманитовой группы

Минерал	Кристаллографическая система	Плотность, г/см³	Увеличение объема при обжиге, %	Температура начала кристаллизации муллита, °С
Кианит	Триклинная	3,5–3,6	16–18	1300–1350
Андалузит	Ромбическая	3,1–3,2	3–5	1350–1400
Силлиманит	Ромбическая	3,2–3,75	7–8	1500–1550

Основной породой, содержащей указанные минералы вместе с другими примесями (мусковитом, серицитом), является кварцит. Содержание минералов силлиманитовой группы в горных породах обычно невелико, поэтому исходное сырье требует обогащения. Для производства высокоглиноземистых муллитокремнеземистых материалов содержание Al_2O_3 в обогащенном концентрате должно быть не менее 60%, а сумма примесей не должна превышать 3%. Трудности при достижении такой степени обогащения ограничивают применение такого сырья.

Месторождение кианита, не требующего обогащения, находится в Якутии (Чайнытское). Остальные месторождения – на Урале, в Казахстане и Карелии – требуют обогащения.

Волластонит, или дощатый шпат ($CaSiO_3$ или $Ca_3Si_3O_9$) относится к цепочным силикатам с кольцевым радикалом Si_3O_9. Существует в двух модификациях: α-форме – псевдоволластонит (псевдогексагональной сингонии) и β-форме – собственно волластонит (триклинной сингонии). При 1125°С β-волластонит необратимо переходит в α-форму с незначительным изменением объема. В природе встречаются обе модификации. В небольшом количестве в волластоните присутствуют примеси Al_2O_3, MnO, MgO, TiO_2, K_2O и Na_2O. Главная технологическая ценность волластонита состоит в его способности уменьшать влажностное расширение фаянсовых масс после обжига. Кроме того, добавка волластонита в керамические массы уменьшает их усадку при спекании и увеличивает прочность изделий, что связывают с реакцией

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + CaO \cdot SiO_2 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2,$$

идущей с образованием тугоплавкого анортита и кристобалита. Благодаря игольчатой форме кристаллы волластонита способствуют лучшему увлажнению и перемешиванию керамической массы, повышают прочность сырца и способствуют более быстрому удалению воды при сушке. Волластонит вводят в состав фарфоровых масс для производства столовой посуды, санитарно-технических и художественных изделий, а также в глазури для улучшения их разлива, придания им блеска и прочности.

Особо рекомендуют вводить волластонит в массы скоростного обжига в производстве облицовочных плиток, бытовой посуды. Хорошие электрофизические свойства волластонита позволяют использовать его для изготовления изделий технической керамики электро- и радиотехнического назначения. В этом случае применяют сырье высокой чистоты. Природные запасы волластонита достаточно велики. Перспективны месторождения в Средней Азии, Казахстане и Молдове.

Циркон ($ZrSiO_4$) встречается в природе в виде минерала такого же названия. Теоретическое содержание ZrO_2 в цирконе 67,03%, однако в природных минералах его количество редко превышает 60–62%. Наиболее частой примесью является HfO_2 (до 4%), почти всегда присутствуют Fe_2O_3, CaO, Al_2O_3. Циркон не залегает в земной коре в виде концентрированных скоплений, а встречается в виде отдельно вкрапленных кристаллов в нефелин-сиенитах, гранитах, пегматитах, гнейсах, диоритах. Цирконовую руду обязательно обогащают, получая при этом цирконовый концентрат. Выпускают концентрат марки КЦ3 (ОСТ 48-82-74) с размером частиц 0,1–0,15 мм состава (%): ZrO_2>65; Fe_2O_3<0,1; TiO_2<0,4; Al_2O_3<2,0; CaO<0,1; MgO<0,1; P_2O_5<0,15; влажность <0,5.

Благоприятные свойства циркона – небольшой ТКЛР, низкая теплопроводность, сравнительно высокое электросопротивление при повышенных температурах, достаточная прочность – обусловливают его применение в производстве технической керамики. Особенно широко его используют в качестве добавок в специальных видах фарфора, авто- и авиасвечных массах, обмазках, глазурях. Дефицит и высокая стоимость циркона сдерживают расширение областей его применения.

Литийсодержащее сырье в природе представлено алюмосиликатами – эвкриптитом ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), сподуменом ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), петалитом ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$) и др. Наиболее распространен сподумен. Литиевые минералы используют как основной компонент в производстве керамики, обладающей исключительно высокой термостойкостью благодаря уникальному свойству – отрицательному ТКЛР в области температур 20–400°С. Литиевые минералы и продукты их химической переработки, например Li_2CO_3, используют также в качестве добавок для снижения температуры спекания фарфора и фаянса, повышения их термостойкости, улучшения разлива глазурей.

2.2. ИСКУССТВЕННОЕ СЫРЬЕ

Природное сырье при известных своих преимуществах (доступность, сравнительная дешевизна, существенные запасы) обладает серьезным недостатком – загрязненностью и неоднородностью, что не позволяет получать изделия с высокими стабильными свойствами. Поэтому повышение качества изделий должно основываться на

использовании чистого сырья, в большинстве случаев получаемого искусственно. Для этого могут быть использованы различные методы: разложение соединений прокаливанием или плавлением, окисление или восстановление металлов и металлоидов, синтез в твердой фазе, гидротермальный синтез, кристаллизация из стекла, совместное осаждение и др. По химическому составу искусственное сырье, используемое в технологии керамики, представлено простыми оксидами, бескислородными соединениями (карбиды, нитриды, бориды, силициды) либо соединениями сложного состава (муллит, цельзиан, кордиерит, сподумен, титанаты и др.).

2.2.1. Оксиды металлов

Оксид алюминия, выпускаемый промышленностью в виде технического глинозема и электрокорунда, — основное сырье для производства корундовой и высокоглиноземистой керамики. Оксид алюминия имеет три основные кристаллические модификации. В природе встречается только α-форма в виде минералов корунда, рубина, сапфира. При термической обработке гидроксидов алюминия образуется γ-форма. При 1100–1200°С γ-Al_2O_3 начинает необратимо переходить в α-форму. В отсутствие минерализаторов процесс совершается медленно, для его полного завершения в приемлемые сроки требуется температура 1400–1450°С. Превращение γ-Al_2O_3 в α-форму сопровождается уменьшением объема на 14,3%, что необходимо учитывать при построении технологического процесса. Третья модификация — β-Al_2O_3 — это группа алюминатов, химический состав которых может быть представлен формулами: $MeO \cdot 6Al_2O_3$ и $Me_2O \cdot 11Al_2O_3$ (MeO = CaO, BaO, SrO и др., Me_2O = Na_2O, K_2O, Li_2O и др.). При 1600–1700°С β-Al_2O_3 разлагается на α-Al_0O_3 и соответствующий оксид, выделяющийся в виде пара.

Технический глинозем, представляющий смесь α, β, γ модификаций Al_2O_3, в качестве примесей содержит SiO_2 (до 0,2%), Fe_2O_3 (до 0,08%), $Na_2O + K_2O$ (до 0,6%), TiO_2, V_2O_5 Cr_2O_3, MnO, SnO_2 (в сумме до 0,06%). В зависимости от чистоты и соотношения модификаций Al_2O_3 ГОСТ регламентирует 11 марок глинозема, пять из которых предназначены для производства различных видов керамики.

Технический глинозем получают преимущественно из бокситов — горной породы, состоящей в основном из гидроксидов алюминия, по методу Байера. Полученный чистый гидроксид алюминия очищают, освобождают от маточного раствора и направляют на кальцинацию во вращающиеся барабанные печи. После прокаливания при 1150–1200°С получают однородный сыпучий белый порошок — технический глинозем, содержащий не менее 25–30% α-Al_2O_3. Увеличение температуры прокаливания, введение в шихту небольшого количества минерализаторов (MgF_2, AlF_3, B_2O_3 и др.) позволяют получать более чистый технический глинозем с по-

вышенным (до 95%) содержанием α-формы. Для получения специальных марок глинозема вводят добавки, например, при изготовлении марки ГЛМК добавляют 0,2–0,3% MgO.

Электрокорунд получают плавкой технического глинозема или боксита в электрических дуговых печах. В первом случае образуется белый электрокорунд, во втором — так называемый нормальный (черный). В белом содержание Al_2O_3 не менее 98%, в нормальном — 91–95%. В производстве керамики используют только белый электрокорунд, представляющий собой α-Al_2O_3.

В исследовательской практике для получения чистого высокодисперсного порошка оксида алюминия используют термическое разложение различных солей (нитрата и хлорида алюминия, алюмоаммиачных квасцов и др.). Растворимые соли алюминия применяют при получении активных порошков методом соосаждения с последующим прокаливанием.

Оксид бериллия в природе встречается очень редко в виде минерала бромеллита, поэтому для изготовления керамики применяют искусственно полученный порошок BeO, сырьем для которого служат содержащие бериллий минералы, в первую очередь берилл ($3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$). В качестве примесей в природных минералах содержатся Na_2O, K_2O, Li_2O, Rb_2O, Cs_2O. Для повышения содержания берилла руды обогащают. Разложение берилла с целью выделения гидроксида бериллия проводят в основном фтористым или сульфатным методами. Оксид бериллия получают прокаливанием при 1000°С осажденного гидроксида. Промышленность выпускает четыре марки порошка с содержанием BeO не менее 99,5%.

Следует отметить, что соединения бериллия обладают значительной токсичностью, проявляющейся в заболевании кожи (дерматиты), дыхательных путей (пневмония), желудочно-кишечного тракта и нервной системы. Поэтому ПДК соединений бериллия не должны превышать 1 мкг/м^3. Для этого предусматривают комплекс мер по технике безопасности.

Диоксид циркония (минерал бадделеит) имеет температуру плавления около 2700°С, характеризуется низкой теплопроводностью, малой смачиваемостью жидкими металлами и стеклами, устойчивостью в кислых средах, высокой термической прочностью.

Диоксид циркония имеет кристаллическую решетку, относящуюся к моноклинной сингонии, переходящую при нагревании в интервале 1000–1200°С в тетрагональную модификацию, которая при охлаждении снова переходит в моноклинную с уменьшением объема на 3–4%. Это обычно вызывает разрушение изделий на основе ZrO_2. Для исключения этого явления вводят стабилизирующие добавки — CaO, MgO, Y_2O_3, CeO_2 и др., образующие с ZrO_2 устойчивый твердый раствор замещения кубической модификации со структурой типа флюорита.

Диоксид циркония получают химической переработкой обогащенных руд, содержащих цирконий, главным образом циркона ($ZrSiO_4$). Поскольку все циркониевые минералы содержат трудно отделимую примесь HfO_2, она почти всегда присутствует в диоксиде циркония.

Для получения диоксида циркония из цирконовых концентратов используют различные способы, которые можно разделить на две группы: без перевода соединений циркония в раствор (прямые способы) и с их растворением. По степени очистки от примесей (кроме HfO_2 могут присутствовать SiO_2, Fe_2O_3, CaO, MgO, P_2O_5) различают диоксид циркония трех видов: технический (содержание $ZrO_2 + HfO_2$ не менее 97,5%), чистый (ZrO_2 не менее 99,5%, в том числе 1,5–2% HfO_2) и особо чистый (очищенный от HfO_2 с содержанием ZrO_2 не менее 99,5%).

Промышленность выпускает также порошки стабилизированного и частично стабилизированного диоксида циркония. Для этого стабилизирующие добавки в виде соответствующих гидроксидов вводят в гидроксид циркония с последующим прокаливанием. Электроплавленный ZrO_2 со стабилизирующими оксидами получают плавкой в дуговых печах технического диоксида циркония с определенным количеством соответствующего стабилизатора.

Диоксид кремния, получаемый искусственно (кварцевое стекло, аморфный и синтетический кремнезем), применяют в производстве кварцевой керамики. Кристаллический (природный) кремнезем для производства кварцевой керамики используют чрезвычайно редко из-за технологических трудностей.

Кварцевое стекло получают плавлением природных разновидностей кремнезема: непрозрачное – высококачественных кварцевых песков, прозрачное – горного хрусталя, жильного кварца и обогащенных кварцитов, высокочистое – аморфного кремнезема. При этом содержание SiO_2 в песке должно быть не менее 99,6–99,7%, в горном хрустале и кварцитах – не менее 99,96–99,98%; в синтетическом кремнеземе примесей должно быть еще меньше, чем в природных материалах. Синтетический кремнезем получают гидролизом или прямым окислением в высокотемпературном пламени соединений кремния: CH_3SiCl_4, $SiCl_4$ и др.

Оксид магния – одно из наиболее тугоплавких соединений, его температура плавления около 2800°С, кристаллизуется в кубической сингонии, не имеет полиморфных превращений, характеризуется высокой химической стойкостью к основным средам, в частности к воздействию оксидов железа и металлургических шлаков. Это предопределяет его широкое использование в производстве огнеупоров для металлургической и цементной промышленности, а также для изготовления периклазовой, форстеритовой, клиноэнстатитовой керамики.

Таблица 2.6

Методы получения порошков некоторых оксидов

Оксид	Исходное сырье	Схема получения порошка
CaO	Известняк, мел	Прокаливание при 1000–1200°С
Y_2O_3	Монацит $(Ce, La, Y, Th)PO_4$	Отделение элементов иттриевой подгруппы от цериевой, выделение иттриевых соединений, прокаливание
	Оксалат иттрия	Прокаливание при 800–900°С
Sc_2O_3	Отходы производства урана, шлаки от плавки олова и ферровольфрама	Выделение соединений скандия многократным избирательным растворением и осаждением, прокаливание
ThO_2	Торит $ThSiO_4$, Торогуммит $Th(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	Химическая переработка
UO_2	Урановая смолка, фосфаты и арсенаты урана	Химическая переработка
TiO_2	Рутил TiO_2, ильменит $FeTiO_3$, сфен $CaTiSiO_5$, перовскит $CaTiO_3$	Химическая переработка

Промышленность выпускает несколько разновидностей технического оксида магния, получаемых различными методами: химической переработкой магнийсодержащих минералов, главным образом магнезита, из морской воды (рапы), сжиганием металлического магния в токе кислорода при 1200°С.

В зависимости от химической и термической предыстории MgO существенно отличается по своим свойствам, прежде всего по размерам и форме кристаллов, что оказывает влияние на активность при спекании. Наиболее активный оксид магния в виде «иголок» получают при обжиге гидрокенда магния в неподвижном слое. Обжиг во вращающейся печи приводит к получению округлых частиц оксида магния и снижению его активности. Порошок, получаемый окислением магния и особенно прокаливанием хлорида магния, имеет сравнительно крупные плотные кристаллы и спекается очень трудно. Промышленность характеризует оксид магния только по степени чистоты – «чистый» и «чистый для анализа», не отражая других показателей, что может создавать технологические

трудности при использовании порошков одной квалификации, но полученных разными методами.

Из технического оксида магния в электрических дуговых печах получают плавленый MgO, широко используемый для получения огнеупоров.

Оксиды некоторых других металлов кроме широко используемых оксидов алюминия, бериллия, циркония, кремния, магния также находят применение в технологии керамики, прежде всего технической. Методы получения порошков оксидов зависят от исходного сырья и во многом определяют их чистоту и активность. В табл. 2.6 приведены краткие сведения о получении некоторых оксидов, используемых в технологии керамики.

2.2.2. Бескислородные тугоплавкие соединения

В технологии керамики находят применение различные карбиды, нитриды, бориды, силициды. В природе этих соединений, как правило, не существует, и их получают искусственно. Наиболее распространенными методами получения порошков тугоплавких соединений являются: синтез из простых веществ (I), взаимодействие оксидов, солей или других соединений металлов с неметаллами или их соединениями (II), взаимодействие газообразных или легколетучих соединений металлов и неметаллов с осаждением из газовой фазы (III), металлотермическое восстановление оксидов (IV). Некоторые методы не имеют широкого промышленного распространения и используются лишь в лабораторной практике. Наиболее распространенные представлены в табл. 2.7.

2.3. ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ

В результате активной хозяйственной деятельности человека в природе накапливаются огромные отходы. В мире ежегодно извлекается около 100 млрд т различного минерального сырья, значительная часть которого после выделения полезных компонентов идет в отвал. Только в нашей стране уже накоплено несколько млрд т различных шлаков и зол.

Источниками различных отходов являются тепловая энергетика и топливная промышленность (золы и шлаки); угледобыча и углеобогащение (пустые породы, угольный шлам, хвосты флотации); горно-добывающие отрасли (вскрышные и попутно добываемые породы); черная и цветная металлургия (доменные, ферросплавные, сталеплавильные шлаки, нефелиновые шламы); химическая промышленность (фосфорные шлаки, пиритные огарки, фосфогипс); промышленность строительных материалов (отходы от обогащения каолинов, переработки асбестовых, тальковых и других руд, бой кирпича, стекла и других изделий, отходы от пиления и об-

Таблица 2.7

Методы получения порошков некоторых бескислородных соединений

Соединение	Метод	Исходные вещества	Условия получения
Карбид кремния (SiC)	I	Кремний, сажа	Ступенчатый нагрев при 1150–1200°С и 1250–1350°С смеси расчетного состава
	II	Кварцевый песок, нефтяной кокс	Нагрев в электрической печи с добавкой в шихту древесных опилок и поваренной соли по методу Ачесона
Карбиды циркония, гафния, ниобия, тантала (ZrC, HfC, NbC, Ta_2C)	I	Порошки металлов, сажа	Нагрев при 1600–1900°С брикетов из смеси расчетного состава
	II	Оксиды металлов, сажа	Нагрев при 1700–1950°С в циклическом виброперемешивании или в среде H_2 (вакууме)
	III	Хлориды металлов, метан, водород	Нагрев парогазовой смеси до 350–400°С в графитовой трубке или синтез при 1250–1450°С
Нитрид алюминия (AlN)	I	Порошок алюминия, азот или аммиак	Нагрев в токе азота или аммиака при 1000–1300°С
	II	Оксид алюминия, сажа, азот	Нагрев смеси расчетного состава в токе азота при 1500–1800°С
Нитрид бора (BN)	I	Бор, азот	Нагрев порошка аморфного бора в токе азота при 2000°С
	II	Борный ангидрид (кислота), сажа, азот	Нагрев шихты расчетного состава при 1500–1700°С
	III	Хлорид бора и аммиак или боразин и азот	Нагрев при 1000–1500°С
Нитрид кремния (Si_3N_4)	I	Порошок кремния, азот или аммиак	Азотирование кремния по двухступенчатому режиму: при 1300–1350°С и 1450–1550°С
	II	Кварцевый песок, сажа, азот	Нагрев шихты расчетного состава при 1250–1300°С в токе азота
	III	Хлорид кремния, азот, водород (или аммиак)	Нагрев при 1000–1560°С
Дисилицид молибдена ($MoSi_2$)	I	Молибден, кремний (избыток 5%)	Нагрев расчетной смеси при 1350–1400°С

работки камня и керамических изделий); лесная и деревообрабатывающая промышленность (опилки, сульфитно-спиртовая барда) и др. В соответствии с ГОСТ 25916-83 к отходам производства относят такие остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, которые при производстве продукции утратили полностью или частично исходные потребительские свойства. Отходы производства часто называют техногенным сырьем. Вместе с отходами потребления — изделиями и материалами, утратившими свое первоначальное предназначение в результате физического или морального износа, — отходы производства составляют вторичные материальные ресурсы. Те из них, которые в настоящее время можно рационально использовать, относят ко вторичному сырью, остальные — к неиспользуемым отходам, применение которым будет найдено в будущем, по крайней мере для заполнения оврагов, выработок и т. п.

По химическому составу отходы различных производств весьма разнообразны (табл. 2.8). Они в основном представлены силикатами и алюмосиликатами элементов первой и второй групп периодической системы, что делает их весьма перспективными для производства строительных материалов, в том числе керамических, однако непосредственное использование такого сырья весьма затруднено из-за нестабильности состава и свойств.

Для предварительного выбора возможных путей применения техногенного сырья можно использовать классификацию твердых (Т) и жидких (Ж) продуктов, предложенную П.И. Боженовым (табл. 2.9).

Наибольший объем занимают продукты класса А, сохранившие природные свойства соответствующих горных пород. Их легче всего использовать для производства строительной керамики при обеспечении необходимой чистоты и соответствующего зернового состава. Особый интерес представляют твердые, реже жидкие продукты I и II групп классов А и Б, не требующие предварительного измельчения (порошки, суспензии, шламы). Однако надежных технологий для использования шламов пока нет.

Продукты класса В, накопленные в отвалах, крайне не стабильны по составу, поэтому могут быть использованы для производства керамических изделий лишь в ограниченном количестве.

Основные технические требования к отходам для изготовления керамики в общем виде следующие: высокое содержание силикатов и алюмосиликатов, ограниченное содержание карбонатов и других соединений, разлагающихся при нагревании с выделением газов; низкое (менее 1%) в пересчете на SO_3 содержание серы; отсутствие хлоридов, фторидов и других соединений, выделяющих при нагревании токсичные газы; ограниченный (менее 1,5–2 мм) размер грубодисперсных зерен.

Использование отходов производства и различных побочных продуктов, особенно с учетом заметного истощения эксплуатируемых

Усредненный химический состав некоторых отходов

Массовая доля, %							
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3+FeO	CaO	MgO	Na_2O+K_2O	SO_3	п.п.п.
Зола ТЭЦ							
49,5	15,6	28,9	1,1	0,9	0,4	1,5	1,3
Зола ГРЭС							
15,3	5,7	13,6	36,9	5,6	0,5	0,4	22,9
Шлак доменный							
41,5	11,5	1,6	42,9	–	2,5	–	–
Шлак медеплавильный							
44,5	11,5	32,3	7,7	1,1	2,8	–	–
Шлам бокситовый							
17,4	7,6	22,1	35,7	1,2	1,9	0,3	11,8
Формовочная земля							
95,3	–	1,7	следы	–	–	–	2,4
Хвосты обогащения никелевого производства							
46,1	13,1	14,2	7,6	9,8	2,9	2,2	3,2

месторождений разведанного кондиционного сырья, имеет большое экономическое значение. При этом исключаются затраты на геологоразведку, строительство карьеров, значительно уменьшаются затраты на топливо, так как многие отходы содержат горючие компоненты. Попутно решаются важные экологические проблемы.

Имеющийся опыт свидетельствует о том, что в настоящее время промышленность строительных материалов, в силу специфики производства и требуемых свойств готовой продукции, является практически единственной отраслью народного хозяйства, способной эффективно и в больших масштабах использовать отходы других производств.

Уже использованы миллионы тонн отходов горно-рудной промышленности, доменных, топливных и других шлаков, а также золы

Таблица 2.9

Классификация побочных продуктов по П.И. Боженову

Отличительный признак продукта	Группа	Условия образования	Агрегатное состояние	Характеристика продукта
Класс А				
Сохранившие природные свойства	I	Карьерные остатки	Т	Порошки (<0,5 мм), пески (< 5 мм), щебень (< 100 мм), крупные камни (> 100 мм)
	II	Остатки после извлечения полезных продуктов	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии
			Т	Порошки, пески, щебень, камни
Класс Б				
Изменившие в ходе переработки в результате глубоких физико-химических процессов	I	Обработка ниже температуры спекания	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии (шламы), остатки после выщелачивания
			Т	Порошки – остатки от сепарации, осажденная пыль, остатки после выщелачивания, отмучивания или сепарации; дробленые спеки и плавки, щебень, камни
	II	Полное или частичное расплавление после обработки	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии
			Т	Продукты измельчения, осажденная пыль; пески и щебень – плотные, пористые, гранулированные; застывшие глыбы расплава и шлаков
	III	Осажденные из растворов	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии
			Т	Порошки, пески, щебень
Класс В				
Образовавшиеся в отвалах		Длительное хранение	Ж	Растворы, эмульсии, суспензии
			Т	Порошки, пески, щебень, крупные камни

электростанций. На основе зол и шлаков ТЭС выпускают более 15 видов строительных материалов, таких как кирпич, керамзит, аглопорит и др. При этом содержание золы в кирпиче доведено до 85%, а за счет наличия углерода в золе расход топлива сокращен в 1,5–4 раза. Разработана технология кирпича и аглопорита с использованием масс, состоящих на 70–100% из отходов углеобогащения, что наполовину может заменить добываемые в карьерах глинистые породы и снизить себестоимость изделий на 20–25%. Разработаны также технологии кирпича с использованием золы-уноса, бытовых отходов, красного шлама (отхода глиноземного производства) и других техногенных продуктов.

Большой интерес представляют вскрышные породы при разработке угольных шахт и карьеров, в которых может встречаться каолин, вспучивающиеся глины и др. Известен опыт получения сиалонов при обжиге некоторых отходов угледобычи в среде азота.

И все же нынешние масштабы использования техногенного сырья пока явно недостаточны, они гораздо меньше имеющихся ресурсов, что создает неисчерпаемые резервы для их вовлечения в производство в первую очередь строительных керамических изделий и материалов.

Глава третья

ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ

Изготовление керамических изделий состоит из нескольких стадий, на которых материал претерпевает различные физико-химические превращения. При этом последовательно изменяется дисперсная система, твердой фазой которой является исходный материал*. Исходная сыпучая порошкообразная система газ — твердое с атомными контактами между частицами на стадии формования переходит в конденсированное состояние твердое — жидкость или твердое — газ — жидкость с коагуляционными контактами. Последние при высушивании полуфабриката превращаются в конденсационные. Консолидированное состояние материала с развитыми межфазными и межкристаллическими контактами достигается в обжиге.

Технология керамических изделий включает ряд основных переделов: подготовку исходных материалов, измельчение, смешение, формование, удаление временной связки (сушку), обжиг, дополнительную обработку. Для конкретных изделий эти стадии могут меняться местами, совмещаться или отсутствовать.

Подготовка природного сырья предусматривает добычу, иногда обогащение; синтетического — получение, переработку, иногда предварительный обжиг для синтеза новых фаз.

Сырье измельчают для повышения дисперсности, однородности и активности на стадиях формования и обжига. Далее исходные компоненты смешиваются для достижения однородности химического, минерального и зернового составов формовочной массы. Иногда в массу вводят временные технологические связки, которые обеспечивают необходимые формовочные свойства и получение прочных безлефектных заготовок. При формовании масса превращается в полуфабрикат, имеющий определенные форму и размеры. Основными методами формования керамических изделий являются: прессование, пластичное формование, литье из водных суспензий и горячее литье из суспензий на основе термопластичных или термореактивных связок. В некоторых случаях используют также осаждение из газовой фазы, газоплазменное и дуговое напыление, литье из расплавов, золь-гель-процессы и др.

Удаление временной технологической связки, в том числе воды, проводят в ходе сушки и начального периода обжига.

* Под твердой фазой, за исключением особых случаев, подразумевается вся минеральная составляющая керамической массы.

При обжиге протекают процессы образования керамического изделия: его уплотнение, упрочнение, синтез новых фаз и их перераспределение, создание необходимой структуры.

Виды дополнительной обработки керамики зависят от конкретных требований к изделиям. Механической обработкой изделию придают точные размеры и заданную чистоту поверхности, глазурованием улучшают санитарно-гигиенические, а декорированием – эстетические свойства.

В технологии керамики используют несколько понятий, характеризующих различные состояния материала.

Массой называют материал, предназначенный для формования изделий или непосредственного использования. Она состоит из нескольких компонентов и является многофазной системой. Кроме основных компонентов, определяющих фазовый состав обожженного изделия, масса может содержать разнообразные добавки: спекающие – для интенсификации уплотнения и снижения температуры обжига; стабилизирующие – для управления модификационными превращениями; порообразующие – для повышения при необходимости пористости материала; отощающие – для снижения усадки в сушке и обжиге и формировании необходимой структуры; клеящие, пластифицирующие и др.

Шихтой называют состав массы определенного вида, содержания и зернового состава исходных компонентов.

Сформованный полуфабрикат, предназначенный для последующей термической обработки, называют *сырцом*, или *заготовкой*.

3.1. ЗЕРНОВОЙ СОСТАВ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ

По дисперсности используемых частиц различают два вида масс: тонко- и грубозернистые.

Керамику вакуумно-плотную, электроизоляционную, конденсаторную, конструкционную, хозяйственную, санитарно-техническую получают из тонкодисперсных порошков с размером частиц менее 100 мкм (преимущественно менее 20–40 мкм). Такие изделия имеют однородную мелкокристаллическую структуру и мелкие поры.

Керамику особо ответственного назначения с улучшенными прочностными и электрофизическими свойствами получают из масс на основе так называемых ультрадисперсных порошков с частицами менее 1 мкм.

Грубозернистые массы наряду с тонкодисперсными частицами, содержат значительные (свыше 30%) количества зерен крупнее 0,5 мм. Такие зерна создают в заготовке жесткий каркас, благодаря которому полуфабрикат незначительно изменяет свои размеры

в сушке и обжиге. Эти массы используют для получения огнеупоров, некоторых видов строительной керамики и бетонов. Изделия этого вида отличаются пористой зернистой структурой и повышенной термической стойкостью.

3.1.1. Характеристика зернового состава порошков

Порошкообразный материал состоит из частиц разного размера. Его характеризуют зерновым (фракционным) составом, определяющим содержание частиц данного размера, выраженное в процентах. Фракция – это диапазон размеров частиц между заданными минимальным и максимальным значениями. Обычно используют содержание (по массе или объему) частиц данной фракции.

Порошки, представленные частицами одного размера, называют монофракционными, или монодисперсными, а порошки, в которых размер частиц изменяется в широком интервале, полидисперсными.

Зерновой состав характеризуют распределением частиц по размерам, их средним размером, интервалом размеров (разностью между максимальной и минимальной величинами), а также значением удельной поверхности, т. е. отношением межфазной поверхности порошка к его объему или массе. Между удельной поверхностью порошка и средним диаметром его частиц при их сферической форме имеется соотношение $D_{ср} = 60000/(\rho_{ист} \cdot S_{уд})$, где $S_{уд}$ – удельная поверхность порошка, $см^2/г$; $D_{ср}$ – средний диаметр частиц, мкм; $\rho_{ист}$ – истинная плотность материала, $г/см^3$.

Распределение по размерам описывают содержанием частиц: а) меньших или равных данному размеру (выход по минусу); б) бо́льших или равных данному (выход по плюсу); в) или дифференциальной кривой, характеризующей содержание частиц отдельных фракций (рис. 3.1).

Для определения размера частиц используют: при крупности более 45 мкм – ситовой анализ, в интервале 0,5–60 мкм – седиментационный и микроскопический методы; менее 0,5 мкм – электронную микроскопию.

Определение удельной поверхности порошков менее 1 $м^2/г$ проводят турбодиметрическим методом или по газопроницаемости слоя порошка, а в интерва-

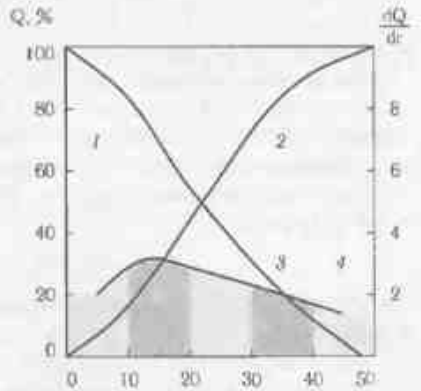


Рис. 3.1. Распределение частиц по размерам: *1* – выход по плюсу; *2* – выход по минусу; *3* – дифференциальная кривая; *4* – гистограмма распределения

ле 0,3–1000 м²/г – сорбционными методами. В производственных условиях дисперсность порошков оценивают ориентировочно по величине их остатка на сите с ячейкой заданного размера.

Дополнительными характеристиками порошков являются насыпная плотность, численно равная массе единицы объема, занимаемого порошком при свободной засыпке либо после виброуплотнения. Последняя плотность на 20–50% выше. Эти показатели зависят от истинной плотности материала, его фракционного состава, формы частиц и состояния их поверхности. Используют также коэффициент упаковки, равный отношению объема твердой фазы к общему объему, занимаемому порошком. Важной характеристикой порошка является его сыпучесть, которую оценивают углом естественного откоса или коэффициентом внутреннего трения.

3.1.2. Принципы подбора зернового состава

При выборе фракционного состава порошка, обеспечивающего максимальное содержание твердой фазы в системе, пользуются моделью, описывающей укладку монофракционных сферических частиц. Плотность упаковки порошка зависит от числа контактов между частицами (координационного числа) и не зависит от их размера (рис. 3.2). В реальных условиях после уплотнения пористость порошка составляет при свободной засыпке 45%, при вибрационном уплотнении – 37% и при послойном утрамбовывании – 36%, что соответствует координационным числам 6,92; 9,14 и 9,51 соответственно. Хотя реально используемые порошки обычно полидисперсны и несферичны, плотность их упаковки удовлетворительно совпадает с получаемыми для модельных систем. В порошках наибольшую (70–72%) плотность упаковки получают при отношении размеров 1:2, например для фракции 100–200 мкм. При более широких интервалах размеров частиц плотность упаковки уменьшается до 50%.

Для получения огнеупоров, набивных масс и бетонов плотность упаковки твердой фазы должна быть выше. Это достигается заполнением промежутков между крупными зернами более мелкими при условии сохранения контактов между крупными зернами.

Плотность упаковки смеси двухфракционного состава описывают формулой

$$K_{уп}^{см} = K_{уп}^{кр} + (1 - K_{уп}^{кр}) K_{уп}^{т}, \qquad (3.1)$$

где $K_{уп}^{см}$, $K_{уп}^{кр}$ и $K_{уп}^{т}$ – коэффициенты упаковки смеси, крупной и тонкой фракций.

Вводя в пустоты между крупными и мелкими зернами еще более тонкие частицы, можно дополнительно повысить плотность упаковки.

Максимальная плотность упаковки двухфракционных составов составляет 86%, а трехфракционных – около 94%. Важнейшими факторами, определяющими достижение максимальной плотности, являются соотношение размеров частиц разных фракций и их относительные количества. Для двухфракционных порошков отношение размера зерен должно составлять от 1:7 до 1:10 при содержании мелких и крупных частиц 30 и 70% соответственно. Для трехфракционных составов наибольшая плотность достигается при соотношении фракций, равном (60:65):(25:30):10 и размеров частиц 100:10:1.

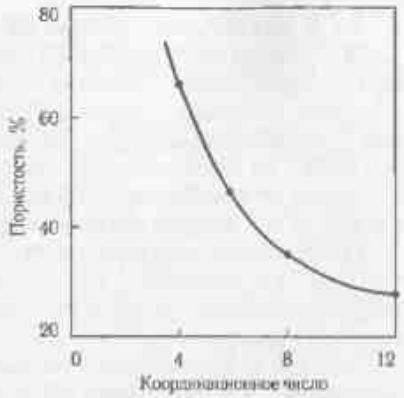


Рис. 3.2. Зависимость пористости монофракционного порошка от координационного числа

В практических условиях применяют двухфракционные составы с соотношением крупных и мелких фракций 65:35 и трехфракционные составы с соотношением зерен 55:30:15 (рис. 3.3). Плотность упаковки таких смесей составляет обычно 84–85 и 90–91%.

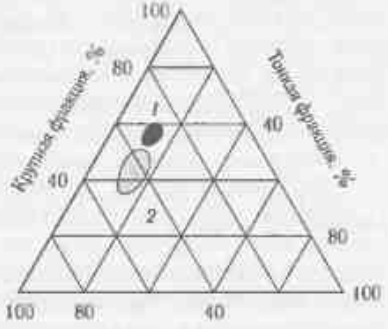


Рис. 3.3. Области наибольшей плотности упаковки масс трехфракционных составов: *1* – теоретическая; *2* – типовая для многокомпонентных масс

Порошки ступенчатого зернового состава с большими разрывами в размерах отдельных фракций используют для особо ответственных огнеупорных изделий. Изделия рядового назначения формуют из порошков, в которых присутствуют зерна всех размеров. При этом выход по минусу каждой фракции должен находиться в геометрической прогрессии по отношению к максимальному размеру частиц

$$Q_i = (d_i/d_{max})^n \cdot 100, \qquad (3.2)$$

где Q_i – суммарный выход по минусу фракции с размером частиц менее d_i, %; d_{max} – максимальный размер частиц; n – показатель, зависящий от формы и состояния поверхности зерен, равный 1/3:1/2.

Максимальный размер зерен определяет качество поверхности готовых изделий. Обычно он ограничен 3 мм, а для особо сложных изделий 1,5–2 мм. В набивных массах и бетонах максимальный размер зерен составляет 5 мм и более.

3.1.3. Измельчение материалов

В производстве керамики используют порошки с размером частиц от 1 мкм до 3 мм, поэтому исходные природные материалы необходимо измельчать. В зависимости от крупности исходного сырья и требуемого размера зерен различают: грубое (первичное) дробление от максимального размера до 40–100 мкм; мелкое дробление от 40–100 до 5–30 мм; грубый помол до размера частиц 0,1–3 мм; тонкий помол до размера частиц менее 0,1 мм.

Измельчение характеризуют отношением максимального размера частиц материала до и после измельчения, называемого степенью измельчения, и затратами энергии на получение единицы конечного продукта.

Для измельчения используют различные агрегаты, эффективно работающие в определенной области размеров частиц конечного продукта (табл. 3.1).

Для дробления хрупких материалов применяют конусные, щековые и валковые дробилки, для грубого помола – бегуны с тяжелыми катками. В этих агрегатах материалы подвергаются кратковременному воздействию измельчающих органов и быстро удаляются, что повышает количество крупных (более 0,5 мм) зерен, но требует многократной обработки порошка для измельчения.

Пластичные, мягкие, влажные материалы (глины, каолины) дробят в глинорезках (стругачах), зубчатых валковых дробилках, высушивают до влажности 8–13% и измельчают в дезинтеграторах или молотковых мельницах при многократных ударах движущихся с большой скоростью рабочих деталей машин. Эффективен также помол в шахтных мельницах, совмещающих измельчение, сушку и разделение частиц по крупности.

Молотые порошки глины обычно содержат свыше 80% частиц менее 0,5 мм при максимальном размере 1–2 мм, что удовлетворяет требованиям производства огнеупоров и строительной керамики.

В производстве фарфорово-фаянсовых изделий влажные глины и каолины после дробления в глинорезке распускают в пропеллерных мешалках или машинах непрерывного роспуска при интенсивном перемешивании подогретой до 30–50°С суспензии.

В производстве огнеупоров для тонкого помола твердых материалов используют шаровые мельницы непрерывного действия с самоотсевом, дающие порошок необходимого зернового состава в одну стадию. Производительность мельниц и зерновой состав порошка регулируют количеством и размером мелющих тел, размером сит и скоростью подачи материала.

Для тонкого помола непластичных материалов в производстве технической и хозяйственной керамики используют шаровые и вибрационные мельницы периодического действия. В шаровых мельницах помол проводят по сухому и мокрому способу. По мокрому способу интенсивность измельчения увеличивается за счет расклинивающего действия воды при проникновении ее в микротрещины материала, меньшего демпфирующего действия суспензии по сравнению со слоем сухого порошка и дезагрегации тонких частиц в воде.

Таблица 3.1

Некоторые характеристики дробильно-помольного оборудования

Агрегат	Размер конечного продукта, мм	Степень измельчения	Механизм разрушения	Вид измельчаемого материала
Дробилки: щековые	15–80	3–10	раскалывание	любые твердые, хрупкие: шамот
конусные	3–80	6–15	То же	хромит, кварцит
валковые	3–10	3–4	То же	полевой шпат
зубчатые	10–20	8–10	разрезание	влажная глина, каолин
Бегуны	0,8–2	3–15	раздавливание, истирание	любые твердые, хрупкие
Дезинтеграторы	0,5–2	до 40	удар	сухая глина
Мельницы: молотковые	0,5–10	10–15	то же	малоабразивные, сухая глина, тальк
шаровые			удар, истирание	твердые: оксиды, шамот и другие
вибрационные			то же	то же
струйные			то же	то же

При сухом помоле обычно используют стальные шары или цилиндры. Для интенсификации помола добавляют жирные кислоты или их эфиры в количестве 0,02–0,2% от массы измельчаемого материала.

При мокром помоле глиносодержащих масс материал, воду и шары загружают в соотношении 1:1(1,2:1,8), используя керамические мелющие тела или кремневую гальку. В суспензию вводят 10–15% глины для повышения ее седиментационной устойчивости.

Вибрационное измельчение масс для производства технической керамики проводят сухим способом при соотношении материал : стальные шары от 1:5 до 1:10. При этом с целью сохранения чистоты измельчаемого материала камеры мельниц иногда покрывают слоем резины и используют керамические мелющие тела того же состава, что и измельчаемый материал.

Наиболее эффективен помол в струйных мельницах, обеспечивающий высокую дисперсность порошков при минимальном загрязнении, однако эти мельницы характеризуются высокими энергозатратами.

высокой чистотой поверхности; прочной связью (адгезией) с поверхностью защищаемого материала; механической, термической и химической совместимостью с материалом основы; технологичностью и безвредностью процесса их нанесения.

Для обеспечения высокого качества покрытий необходима предварительная подготовка покрываемой поверхности. Для получения покрытий используют различные методы: нанесение кистью, окунание, пульверизацию, электрофорез; газотермические; вакуумные и другие способы.

Существенными достоинствами обладает способ нанесения покрытий электрофоретическим осаждением, главными преимуществами которого являются равнотолщинность покрытия на изделиях сложной формы и равномерная плотность.

Для нанесения покрытия на легкоплавкие материалы используют методы газотермического (газопламенного, плазменного и детонационного) напыления, позволяющие получать тугоплавкие плотные покрытия из оксидных и бескислородных соединений.

Процесс напыления включает три стадии: 1) нагревание распыляемого материала; 2) полет этих разогретых частиц с большой скоростью в направлении изделия; 3) соударение горячих частиц с основой, в результате чего они сцепляются с поверхностью и друг с другом, образуя покрытие.

При газопламенном нанесении напыляемые материалы подают в горячую зону распылители в виде стержня или порошка. Они попадают в пламя или в дугу, разогреваются и направляются к объекту. Плазменное покрытие по принципу подобно газопламенному, однако высокие ($10^4 - 2 \cdot 10^4$ К) температуры, возникающие в низкотемпературной плазме плазмотрона, обеспечивают расплавление частиц любых веществ и, следовательно, улучшение качества покрытия. Плазменным способом можно распылять любой материал, плавящийся без разложения и даже окисляющийся, так как в качестве плазмообразующих применяют нейтральные газы. Покрытия получаются гораздо более плотными (пористость <5%), что обусловлено более высокими (200–300 м/с) скоростями потока частиц.

Современные безэлектродные высокочастотные и сверхвысокочастотные плазмотроны позволяют использовать любой плазмообразующий газ и получать высокую чистоту получаемых покрытий.

Фракционный состав наносимых частиц можно регулировать изменением температуры плазменной струи, сечением сопла и диаметром стержня (размером частиц порошка). Практически используют монофракционные порошки с размером частиц 20–150 мкм (диаметр проволоки до 3 мм), получая покрытие, состоящее в основном из частиц размером 50–150 мкм. Разогретые в высокотемпературной среде частички при ударе интенсивно деформируются, отдают тепло локальному участку материала под-

ложки и мгновенно (через $10^{-10} - 10^{-9}$ с) затвердевают в виде тонкого плоского слоя диаметром, близким к диаметру частицы (рис. 3.43). В зоне соударения возникает значительное давление, которое способствует очистке поверхности подложки и приводит материал частицы и подложки в физический контакт.

Детонационное напыление заключается в получении покрытия из порошка под воздействием взрыва газовой смеси. При этом резко растет температура, дисперсные частицы расплавляются под действием детонационной волны продуктов сгорания, движущейся со сверхзвуковой (до 3200 м/с) скоростью, высокой (4500°С) температуры и давления (до 450 МПа). Кинетическая энергия частиц в сотни раз выше, чем при плазменном методе. Напорное давление сильно растет, что приводит к повышению прочности сцепления. Пористость таких покрытий минимальна (до 1–2%). Для напыления используют модернизированные газопламенные установки, в камеру которых подают смесь ацетилена с кислородом и порошок, затем периодически осуществляют взрыв. Однако производительность такой установки небольшая – 0,025 мм/с в радиусе 25 мм.

За рамки лабораторных исследований вышли вакуумно-дуговой и ионно-плазменный методы нанесения покрытий, обеспечивающие их высокую плотность и чистоту. Способы заключаются в нанесении покрытий в вакууме или при определенном парциальном давлении газа, при этом покрытие образуется за счет химической реакции или за счет конденсации материала покрытия из парообразной фазы. Производительность при этом очень низка (несколько мкм/мин), однако получают покрытия с теоретической плотностью. Примером использования парообразной фазы может служить получение покрытий на графитовых изделиях. При нагревании графита в восстановительной среде в присутствии кремнезема образуются пары монооксида кремния, которые реагируют с графитом с образованием тонкого однородного карбидокремниевого покрытия.

Качество покрытий оценивают по прочности сцепления, механической прочности, химической устойчивости и т. п.

Независимо от способа нанесения покрытия образование прочного сцепления между покрытием и основой зависит от механического взаимодействия, взаимного смачивания или растворения компонентов на поверхности раздела,

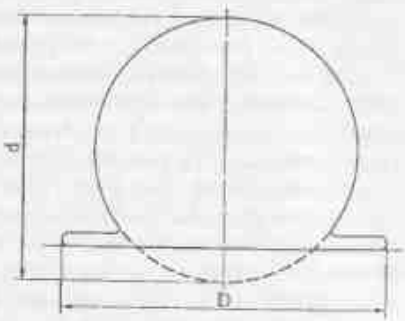


Рис. 3.43. Схема упругой деформации расплавленной частицы на подложке

3.2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ И БЕСКИСЛОРОДНЫХ ПОРОШКОВ

Химическими называют методы приготовления порошков, не требующие механического дробления, грубого и среднего помола. Такое разделение условно, поскольку без химических процессов не обходится и традиционная технология керамики. В то же время помол широко используют для дезагрегации порошков, получаемых химическими методами. Химические методы все шире применяют для улучшения физико-химических свойств изделий. Известны следующие методы: осаждение и соосаждение; золь-гель-технология; гетерофазный синтез; гидротермальный, осаждение из газовой фазы; гетерофазное взаимодействие твердых частиц с газовой фазой; плазмохимический; самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС); электроэрозионный; криохимический; разложение. Химические методы отличаются от традиционных, при этом требуется оборудование, типичное для химических, а не керамических производств. Они позволяют получать монофракционные неагрегированные порошки с размером частиц менее 1 мкм, в том числе с частицами сферической формы. Керамика из них обладает высокими физико-химическими свойствами и спекается при пониженных температурах. Химическими методами можно получать нанопорошки с размером частиц менее 100 нм.

Химические методы классифицируют по среде, в которой происходит основной химический процесс. В жидкой фазе осуществляют осаждение, гетерофазный синтез, золь-гель и гидротермальные методы; в газовой фазе — газофазный синтез, взаимодействие твердого тела с газом; в плазме получают порошки методом плазмохимическим, ударно-волновым синтезом, самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС), электроэрозионным. В твердой фазе проводят разложение порошков — солей, гидроксидов, элементоорганических соединений и т. д. Обычно в процессе синтеза одновременно участвуют твердая фаза и жидкость, газ или плазма (гетерофазный синтез, золь-гель-технология, методы осаждения и т. д.). Выбор основного процесса достаточно условен и, как правило, определяется автором метода получения порошка. Условность такого деления усугубляется тем, что большинство процессов являются гетерофазными. В них чаще всего твердая фаза взаимодействует с жидкостью, газом или плазмой, и только условно можно говорить о том, что основным является процесс, происходящий в окружающей среде, а не в твердой фазе.

Методы получения порошков подразделяют также по виду основных исходных веществ: водорастворимых солей, соответствующих растворов осадителей (аммиачный, оксалатный), элементоорганических соединений (алкогольный), металлов (окисление металлов) и т. д.

Химические методы основаны на двух типах зарождения новой фазы — гомогенном и гетерогенном. Причиной выделения новой фазы может быть собственно химическая реакция и другие процессы, приводящие к пересыщению исходной фазы относительно интересующего вещества, например при изменении температуры, давления и т. д. Зарождение новой фазы в гомогенных условиях может происходить при осаждении из жидкой и газовой фаз, из плазмы, при выделении из твердой фазы. В гетерогенных условиях зарождение новой фазы происходит на границах контактирующих фаз — твердой, жидкой, газообразной и плазмы.

Гетерогенные реакции, в которых одно из исходных веществ и продукт реакции являются твердыми, называют топохимическими. Их отличительной особенностью является возможность «наследования» получаемым продуктом формы, а иногда частично и кристаллической структуры исходного твердого вещества, что используют во многих методах получения керамических порошков.

К топохимическим реакциям относят реакции синтеза, когда твердая фаза присоединяет компоненты жидкости или газа с образованием новой твердой фазы, например оксида, нитрида, карбида и т. д., реакции разложения или деструкции веществ-предшественников (солей, гидроксидов, элементоорганических соединений), приводящие к получению необходимых порошков; процессы обмена ионами или радикалами между высокодисперсной твердой фазой исходного порошка и окружающей средой, приводящие к получению высокодисперсного порошка нового вещества.

Для гетерогенного зарождения твердой фазы требуется обычно меньше энергии, чем для гомогенного, поэтому присутствующие в системе твердые частицы и стенки сосуда могут служить центрами зародышеобразования. Для гомогенного зародышеобразования необходимо тщательно очищать исходные вещества от твердых включений и принимать меры для исключения образования зародышей на стенках сосуда.

Движущей силой процессов зарождения новой фазы является различие в потенциалах Гиббса вещества в исходной среде и в виде новой твердой фазы. В конкретных условиях движущая сила может быть равна различию в химических потенциалах. Часто она пропорциональна различию в концентрациях в исходной среде и при насыщении или различию в температурах кристаллизации и окружающей среды. Если непрерывно не подводить исходные вещества и не отводить продукты реакции, то движущая сила процесса будет уменьшаться во времени.

Движущая сила процесса является термодинамической характеристикой. Чем она значительнее, тем больше может возникнуть зародышей твердой фазы, что является предпосылкой получения высокодисперсного порошка с дефектной кристаллической струк-

турой. В противном случае получается меньше зародышей твердой фазы, но они вырастают до крупных размеров и их структура более совершенна.

Конкретная реализация движущей силы зависит от кинетических характеристик системы. Гетерогенные процессы могут происходить в диффузионной, кинетической или переходной областях. В диффузионной области они контролируются кинетикой диффузионных процессов, зависящих от гидродинамических режимов движения окружающей среды относительно твердой фазы. Определяющую роль здесь играют толщина и свойства диффузионного слоя.

В кинетической области процессы определяются кинетикой химической реакции на поверхности, не зависят от гидродинамики, но ускоряются с ростом температуры интенсивнее, чем в диффузионной области. Следует отметить, что изменение гидродинамического режима может приводить к такому уменьшению толщины диффузионного слоя, что процесс переходит в кинетическую область. Переходная область сочетает в себе особенности диффузионной и кинетической.

При гомогенном зародышеобразовании можно создать такие условия, при которых зародыши будут возникать практически одновременно во всем объеме. Если условия роста частиц твердой фазы будут в объеме почти одинаковы, то и скорости их роста будут очень близкими. Это создает предпосылки для получения близких к монофракционным высокодисперсных порошков. Для этого при гетерогенных процессах необходимо иметь тонкодисперсные и почти монофракционные частицы исходной твердой фазы и обеспечить близкие значения скорости их взаимодействия с окружающей средой.

При использовании химических методов можно достаточно равномерно распределить модифицирующие добавки по сечению частиц. Если компоненты выделяются в виде отдельных фаз, то добавка обычно концентрируется у поверхности. Для равномерного распределения добавок необходимо быстро проводить процессы, при которых такое выделение фаз может произойти. Тогда компоненты не успевают выделиться в виде отдельных фаз.

Порошки с размером частиц менее 1 мкм стремятся понизить свою поверхностную энергию путем агрегации. Этому способствуют силы Ван-дер-Ваальса, электростатические силы, поверхностное натяжение в присутствии жидкой фазы, клеящее действие органических веществ, твердотельные мостики.

Различают прочные и непрочные агрегаты. Наиболее прочны агрегаты, соединенные твердотельными мостиками. Они могут возникнуть при низких температурах в результате процессов растворения — кристаллизации и полимеризации, при высоких — благодаря спеканию. Присутствие в порошке даже 3–5% агрегатов заметно ухудшает свойства спеченной керамики из-за образования крупных

кристаллов, а иногда пор. Поэтому в процессе получения порошков необходимо исключить образование крупных прочных агрегатов либо создать условия, чтобы агрегаты имели примерно одинаковый размер, не превышающий 1 мкм. Предотвратить возникновение в водной среде крупных и прочных агрегатов можно путем уменьшения поверхностного натяжения на границе газ—жидкость. Для этого используют замещение воды органической жидкостью, органические ПАВ, переводят воду в лед, проводят процесс при сверхкритических условиях, когда исчезает граница между жидкостью и газом.

Наиболее широко используют процессы получения порошков в жидкой фазе: в водных или неводных растворах и расплавах.

Метод осаждения порошков в жидкой фазе (схема 1) является одним из наиболее распространенных. Для введения добавок или получения сложных соединений используют соосаждение, т. е. их одновременное осаждение. Проведение процесса в сильно неравновесных условиях позволяет получать достаточно равномерное распределение компонентов в осадке. Например, из смеси растворов оксихлорида циркония и оксида иттрия осаждают смесь гидроксидов, прокаливая которую синтезируют диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия.

Схема 1

Получение керамического порошка методами осаждения



На процесс соосаждения влияют вид, температура и концентрация исходных веществ в жидкостях, давление, гидродинамика, наличие ПАВ и др. Для получения мелкодисперсного осадка и обеспечения полноты осаждения осаждаемое вещество приливают к избытку осадителя при непрерывном перемешивании.

В водных растворах в качестве осаждаемых веществ используют хорошо растворимые соли азотной, соляной, уксусной и других кислот, в качестве осадителей – растворы аммиака, углекислый аммоний, щавелевую кислоту или оксалат аммония. Эти осадители с большинством катионов образуют нерастворимые осадки. Если из осадков предварительно удалить побочные продукты и непрореагировавшие исходные вещества, то термообработка приводит к выделению воды и углекислого газа, что почти не причиняет вреда окружающей среде. Соосаждение нитратов солей избытком аммиака позволяет утилизировать побочные продукты (NH_4NO_3, NH_4OH) в качестве минеральных удобрений.

Контакт осадка с жидкой фазой приводит к его старению. Это влияет на характеристики частиц и агрегатов, которые могут упрочняться, уплотняться и вырастать в крупные кристаллы. Необходимо подбирать такие условия старения, чтобы частицы или агрегаты имели примерно одинаковые размеры (<1 мкм) и дефектную кристаллическую решетку.

Особенно интенсивно процессы старения идут в водных растворах, чему способствует присутствие исходных веществ и побочных продуктов реакции. При сушке осадков с ростом температуры старение ускоряется. Использование вакуумной сушки позволяет понизить температуру и интенсивность старения.

При старении осадков гидроксидов происходят реакции оляции и оксоляции, приводящие к отщеплению воды, уменьшению соотношения OH^-/Me (Me – катион металла) и к образованию в гидроксидах химических связей, характерных для оксидов. Фактически это известный в химии полимеров процесс полимеризации путем поликонденсации (полимеризация с выделением воды). Это закрепляет структуру гидроксида и создает предпосылки для сохранения (наследования) габитуса частиц после их термообработки и перевода в оксиды.

Для предотвращения образования крупных и прочных агрегатов удаляют непрореагировавшие исходные вещества и продукты реакции, используют ПАВ, регулируют pH среды, замещают маточный раствор другой жидкостью, в которой старение происходит медленнее. Водные маточные растворы замещают водорастворимыми органическими (спирты, ацетон и т. д.). Для удаления воды и облегчения сушки воду замещают несколькими взаимно ратворимыми органическими жидкостями, например в последовательности ацетон-толуол-ацетон.

Осаждение в неводных органических средах значительно замедляет старение осадков, исключает необходимость замещения воды органической жидкостью, облегчает сушку, что позволяет получать непрочно агрегированные высокодисперсные порошки. Однако выбрать хорошо растворимые в органических жидкостях дешевые исходные вещества и осадитель весьма сложно. К тому же большинство органических жидкостей токсично и огнеопасно, что требует специальных мер по технике безопасности. Поэтому методы осаждения в неводных средах не получили широкого применения.

При **осаждении в расплавах** солей, металлов и других веществ после образования осадка смесь охлаждают, а растворитель, побочные продукты и непрореагировавшие вещества удаляют растворением их в воде, кислоте или другой подходящей среде, что весьма затруднительно. При этом осадок растворяться, естественно, не должен. Основной проблемой является исключение захвата синтезируемым порошком компонентов растворителя и побочных соединений. Исходные вещества и растворитель выбирают так, чтобы уменьшить вероятность образования твердых растворов с синтезируемым веществом. Наиболее сложно подобрать инертный тигель, в котором осуществляют процесс. Избежать этой проблемы можно при проведении синтеза в брикете, в котором небольшое количество жидкой фазы удерживается за счет поверхностного натяжения.

Осаждение **из расплава металла** реализовано в **методе Lanxide**. Суть его заключается в окислении металлов или сплавов газами. Например, при пропускании воздуха по окончании процесса получают материал с частицами оксидов и остатками металла. Метод Lanxide позволяет получать керметы с различным содержанием металлической фазы.

К методам осаждения можно отнести *гидролиз* солей слабых кислот или оснований ($SiCl_4$, $TiCl_4$) и *элементорганических соединений*, например алкоголятов кремния. Образование зародышей твердой фазы можно вызвать уже после смешивания исходных компонентов, т.е. осуществить его гомогенно. Для этого гидролиз проводят не в воде, а в растворах воды в подходящей органической жидкости, например спирте, ацетоне и др.

Гидролизом элементорганических соединений в водных растворах этилового спирта получают порошки оксидов размером от 0,05 до 0,7 мкм. Регулированием старения, в частности, предотвращением коагуляции за счет изменения pH среды, дезагрегацией с помощью ультразвука приготавливают неагрегированные, близкие к монофракционным порошки с частицами сферической формы.

Если необходимо равномерно распределить по поверхности частиц порошка (например, SiC, Si_3N_4) небольшое количество оксидных добавок при синтезе сложного соединения или один из компонентов не имеет подходящих растворимых солей, то используют

осаждение осадков на дисперсную твердую фазу. При этом могут быть использованы все указанные выше методы, осуществляющие гетерогенное зародышеобразование на поверхности частиц. Различные области поверхности частиц исходного порошка обладают разной поверхностной энергией и способностью облегчать зародышеобразование. Это различие проявляется при небольшой движущей силе процесса осаждения, например при приближении к равновесию. Для получения равномерного слоя осадка на частицах порошка необходимо увеличивать движущую силу процесса осаждения, но не настолько, чтобы зародышеобразование началось в объеме жидкости, а не на поверхности частиц.

Для нанесения добавок на поверхность частиц оксидного порошка весьма эффективным является **метод молекулярного наслаивания.** Поверхность оксидов обычно покрыта слоем гидроксильных групп. Монослой из гидроксильных групп получают удалением физически сорбированной воды путем нагревания порошка при 773 К в течение не менее 6 ч в потоке осушенного азота. Пропуская над такой поверхностью пары хлорида металла, например $SiCl_4$, $TiCl_4$ и др., в токе осушенного азота можно при 473 К осуществить реакцию присоединения хлорида металла к поверхности при удалении HCl (подобные реакции широко известны в органической химии). Избыток хлорида и HCl удаляют последующим пропусканием осушенного азота. Так, при нанесении слоя TiO_2 на поверхность Al_2O_3 будет происходить реакция

$$n(\equiv Al\text{-}OH) + TiCl_4 \rightarrow (+Al\text{-}O)_nTiCl_{4-n} + nHCl, \text{ где } 0<n\leq 2.$$

Замещение ионов хлора на гидроксильные группы проводят пропусканием влажного воздуха при температуре 473–773 К по реакции

$$(+Al\text{-}O)_nTiCl_{4-n} + (4-n)H_2O \rightarrow (\equiv Al\text{-}O\text{-})_nTi(OH)_{4-n} + (4-n)HCl.$$

Избыток воды и HCl также удаляют в токе осушенного азота.

Повторяя эти операции, можно наносить на поверхность частиц оксидного порошка не один, а несколько мономолекулярных слоев одного и того же или различных оксидов.

Для отделения осадка от жидкой фазы обычно используют фильтрование, центрифугирование, распылительную сушку. Фильтрование – наиболее экономичный способ, но для его ускорения осадки должны состоять из достаточно крупных непрочных агрегатов. Центрифугирование позволяет отделить неагрегированные осадки, но требуется применение дорогостоящего оборудования. Распылительная сушка – наиболее энергоемкий процесс, но его можно объединить с гранулированием порошка, в том числе с введением временной технологической связки, а также с термообработкой вещества-предшественника. Необходимо подобрать такие

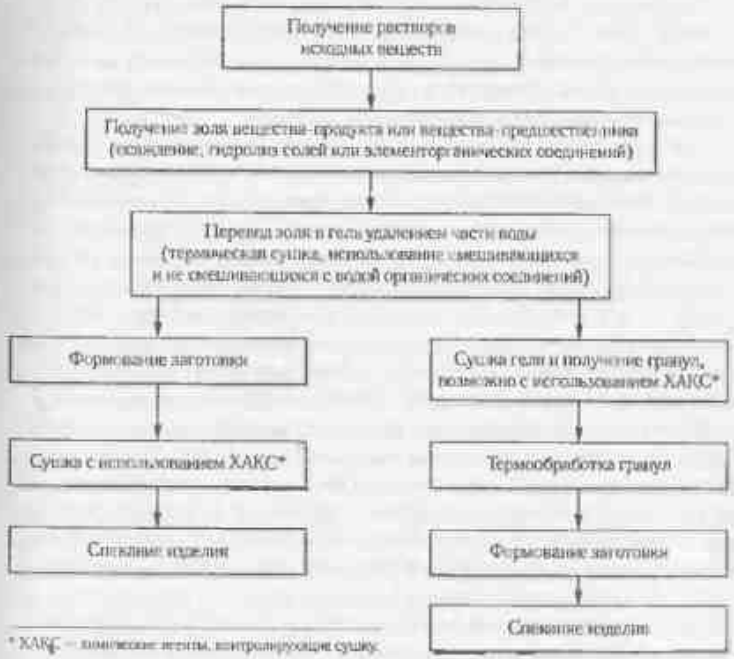
условия распылительной сушки, чтобы не произошло образования слишком крупных и прочных агрегатов.

В последние годы для получения керамических порошков широкое использование находят методы, в которых специально создают условия для образования гелей, получившие название **«золь-гель-методов»** (схема 2). При этом гель можно непосредственно использовать для изготовления изделий, в том числе сложной формы, или пленок, которые затем сушат и обжигают. Сушка и обжиг таких изделий весьма трудны из-за больших усадок, достигающих 70%. Гель можно использовать также в качестве технологической связки, которая не только облегчает формование, но и способствует спеканию керамики.

По другому способу гель сушат, диспергируют, а затем полученный ксерогель используют для формования изделий, плазменного напыления и т. д. Сушка заготовок облегчается, но возникает проблема их неравноплотности. Высокая дисперсность способствует тому, что возникают более плотные области (локальные уплотнения), между которыми располагаются менее плотные.

Схема 2

Технологическая схема получения изделий с использованием золь-гель-технологии



* ХАКС – химические агенты, контролирующие сушку.

Для получения геля сначала необходимо получить концентрированный и стабильный водный золь с низким соотношением аниона к катиону. Малый размер частиц гидрозоля (<50 нм) способствует прохождению в них процессов оляции и оксоляции, уменьшая соотношение OH^-/Me. В частицах золя образуются связи $-Me-O-Me-$, характерные для оксидов.

Образуются коллоидные частицы, близкие по составу к оксидам и окруженные сольватными (гидратными) оболочками.

При получении золя используют те же методы, что и при осаждении из жидкой фазы – гидролиз солей слабых оснований ($SiCl_4$, $TiCl_4$ и т. д.) или элементорганических соединений (алкоголятов, алкоксидов и т. д.). В золь-гель технологии стараются на первом этапе создать такие условия (концентрация, pH, порядок смешивания), чтобы избежать образования гелеобразных осадков, состоящих из коллоидных частиц.

Для получения осадков в виде золей необходимо, чтобы процессы старения не успели привести к образованию крупных и прочных агрегатов. При гидролизе солей металлов для получения золя с низким содержанием OH^-/Me образующуюся кислоту быстро экстрагируют не смешивающейся с водой жидкостью, например органическими аминами типа R_3C-NH^{2-}, где $C_{18}<R<C_{22}$.

Непрочные агрегаты разрушают при помощи химических реагентов (пептизаторов), например, HCl, CH_3COOH, HNO_3 и т. д. В результате получают прозрачный водный низковязкий золь. Анионы пептизатора сорбируются на частицах золя, что препятствует их слипанию и повышает устойчивость золя.

Перевод золя в гель осуществляют удалением лишней воды. Коллоидные частицы твердой фазы при этом сближаются и образуют трехмерную пространственную сетку геля. Лишнюю воду удаляют различными методами, например с помощью сушки. При этом важно не нарушить микроструктуру геля за счет старения, ускоряющегося с повышением температуры. Для замедления старения золь можно быстро заморозить, а образовавшийся лед удалить сублимацией под вакуумом. Лишнюю воду из золя можно удалить, экстрагируя ее соответствующими растворителями. Распыление раствора золя в избыток водорастворимой органической жидкости приводит к образованию геля.

Другим способом является удаление лишней воды из капель золя через границу раздела в не смешивающуюся с водой жидкость, например в нагретый керосин. Для регулирования свойств границы раздела двух несмешивающихся жидкостей – водного раствора золя и органической жидкости – используют специальные органические вещества, изменяющие поверхностное натяжение и проницаемость границы для воды.

Вариантом золь-гель метода считают распределение водорастворимых солей в матрице из геля поливинилового спирта. При регулировании pH его получают перемешиванием с нагреванием водных растворов поливинилового спирта и соответствующих солей. Последующее прокаливание приводит к разложению солей и образованию ксерозолей соответствующих оксидов.

Золи получают электролизом растворов солей. Так, например, электролизом раствора четыреххлористого титана получен золь гидратированного диоксида титана с размером частиц 10 нм.

Весьма удобно в золь-гель методе использование гидролиза алкоксидов металлов. Они хорошо растворимы в спиртах, и их достаточно просто получить при взаимодействии соответствующих спиртов и металлов. Особенно важно, что можно использовать не очень чистые и поэтому недорогие металлы и в дальнейшем очистить алкоксиды дистилляцией. При гидролизе спирт препятствует агрегации и экстрагирует воду, обеспечивая переход золя в гель. Примеси органических веществ удаляют во время термообработки порошков при переводе гидроксидов в оксиды. При синтезе сложных оксидов значительную часть компонентов можно вводить вместе с водой, используемой для гидролиза алкоксида.

Золь-гель технология позволяет получать беспористую керамику, керамические пленки при весьма низких температурах обжига.

Золи различных веществ при близости значений pH их устойчивости можно смешивать между собой и получать гели с равномерным распределением компонентов. Частицы золя и геля имеют очень малый размер, форму, близкую к сферической, и весьма равномерно распределены по объему, что создает предпосылки для получения плотной мелкокристаллической керамики с примерно одинаковым размером кристаллов.

Наиболее сложным процессом является сушка отформованных из геля заготовок, так как усадка достигает 70%, что может привести к возникновению больших напряжений и к растрескиванию. Для уменьшения брака при сушке используют добавки, называемые химическими агентами, контролирующими сушку (ХАКС), – глицерин, формамид и т. д.

К процессам получения высокодисперсных порошков в жидкой фазе относят и *гетерофазный синтез*. Высокодисперсный порошок исходного вещества помещают в жидкую фазу. В результате гетерофазной, точнее топохимической реакции происходит внедрение ионов из жидкой фазы в твердую или обмен ионами между фазами. Чаще всего используют водорастворимые соли, которые помещают в концентрированные растворы осадителей, например в водный раствор аммиака. Обычно быстро (в течение не более 20–30 мин) идет замена аниона соли на анион осадителя, например OH^--группу. Процесс сопровождается очень малым захватом молекул растворителя твердым телом. В отличие от обычных методов осаждения здесь получают малогидратированные осадки, легко

3. Заказ № 1692

отделяемые от жидкой фазы. Так, в таких условиях в гидроксидах в результате процесса поликонденсации происходит образование связей $-Me-O-Me-$. Порошки малогидратированы (меньше соотношение OH^-/Me) и легче фильтруются, чем порошки, получаемые осаждением.

Диффузионное замещение ионов в твердой фазе приводит к наследованию формы и даже частично кристаллического строения исходной соли. Подбор размера, формы и состава исходного порошка открывает широкие возможности для синтеза фаз с заданным размером и формой частиц. С помощью гетерофазного синтеза получают, например, волокна из $BaTiO_3$, замещая ионы калия на ионы бария в K_2TiO_3.

Вариантом гетерофазного метода является распыление горячих насыщенных растворов солей в холодный осадитель. В полете капли раствора кристаллизуются, образуя твердые близкие к сферическим частицы. Для получения монофракционного неагрегированного порошка с частицами сферической формы и размером менее 1 мкм необходимо иметь такой же исходный порошок. Для этого используют специальные конструкции форсунок и режимы распыления. Можно получать такие частицы, подбирая условия их зародышеобразования и роста из жидкой или газовой фазы. Так, капли почти одинакового размера получают при использовании ультразвуковых распылителей.

Широкие возможности открывает метод при синтезе метастабильных соединений, когда структура исходных веществ после замены ионов облегчает синтез необходимого соединения с требуемой кристаллической структурой.

В технологической схеме получения порошков гетерофазный синтез легко объединяется с другими методами, становясь одной из стадий процесса, например при распылении насыщенных исходных растворов в раствор осадителя. Все это делает гетерофазный синтез исключительно перспективным для получения керамических порошков.

Высокодисперсные порошки можно получать в гидротермальных условиях, т. е. при высоких (часто выше 1000°С) температурах и давлениях (до 100 МПа и выше) в воде или водных растворах солей, кислот и оснований за счет процессов окисления, кристаллизации, разложения и др.

Обычно медленно протекающие процессы в гидротермальных условиях проходят в десятки и сотни раз интенсивнее. В частности, растворяются или окисляются вещества, которые в обычных условиях инертны по отношению к воде и к водным растворам. Например, гидротермальное окисление порошка алюминия при 500°С и давлении 100 МПа за 3 ч привело к образованию кристаллов α-Al_2O_3 размером 1 мкм.

При гидротермальной кристаллизации в качестве исходных используют порошки, полученные осаждением, золь-гель технологией и т. д. Например, из гидроксида циркония, изготовленного осаждением из $ZrCl_4$ в растворе аммиака, в гидротермальных условиях (300°С, 100 МПа, 24 ч, раствор с массовой долей 15% LiCl) получен порошок моноклинного ZrO_2 с размером кристаллов 0,05 мкм.

Вариантом гидротермального метода является **RESS-технология.** Водорастворимые соли растворяют в гидротермальных условиях, а затем помещают на короткое время (5—10 с) в линию со сверхкритическими условиями и распыляют через сопло 50—100 мкм. В сильнонеравновесных условиях происходит гидролиз, но твердые продукты не успевают выделиться и не забивают сопло. Капли мгновенно застывают в гранулы размером 8—20 мкм. Частицы в гранулах имеют размер 0,2—0,5 мкм.

Гидротермальные процессы осуществляют в автоклавах, способных выдерживать высокие температуры и давления. Жидкость нагревают, а давление устанавливается в автоклаве в зависимости от температуры и степени заполнения автоклава жидкостью.

Увеличение температуры и времени процесса обычно приводит к росту размеров получаемых кристаллов. Основной особенностью гидротермальных процессов является отсутствие при сверхкритических условиях границы раздела *жидкость — газ*, что приводит к нулевому значению поверхностного натяжения на этой границе, исключает действие капиллярных сил и предотвращает образование агрегатов и крупных кристаллов. Это обеспечивает получение высокодисперсных (до 0,02—0,03 мкм), близких к монофракционным, неагрегированных порошков. Используемые реактивы позволяют сделать гидротермальный процесс достаточно экологически чистым. В то же время высокая стоимость и сложность эксплуатации автоклавов, периодичность процесса сдерживают его широкое применение.

Высокодисперсные порошки оксидов, нитридов и др. соединений получают в газовой фазе осаждением или с помощью гетерофазных процессов, осуществляемых при повышенном, пониженном или атмосферном давлении газа.

Осаждение из газовой фазы может быть следствием химической реакции или конденсации газовой фазы, например при снижении температуры. И в том, и в другом случаях процесс зародышеобразования можно осуществить гомогенно, что создает предпосылки для получения монофракционных порошков, размер которых близок к коллоидным.

Однако высокая дисперсность и повышенные температуры процесса способствуют росту и агрегации частиц. Для замедления этого явления частицы из зоны реакции быстро перемещают в области с более низкой температурой.

Основным недостатком метода является необходимость использования больших объемов исходных газов для получения небольшого количества твердой фазы. Это увеличивает габариты оборудования и снижает его производительность. Увеличение давления газов уменьшает объем, но усложняет конструкцию установки.

Сложной задачей является выделение высокодисперсного порошка из горячей газовой фазы. Для этой цели используют циклоны, рукавные фильтры, электрофильтры. При получении бескислородных соединений необходимо принимать специальные меры для предотвращения их окисления кислородом воздуха и реакции с парами воды. С этой целью на поверхность порошка можно наносить соответствующие органические или неорганические покрытия. Роль такого покрытия могут выполнять оксидные добавки, способствующие последующему спеканию, например нанесение слоя оксида иттрия на поверхность частиц порошка Si_3N_4.

Для получения порошка конденсацией газа часто используют снижение температуры, происходящее при расширении газа после выхода из сопла.

Гетерофазные взаимодействия твердых частиц с газовой фазой являются типичными топохимическими реакциями. Этим методом получают порошки оксидов, карбидов, нитридов и т. д. Например, из элементного кремния получают порошки SiC и Si_3N_4.

Для получения высокодисперсного монофракционного порошка необходимо иметь подобный порошок исходного вещества, что является весьма сложной задачей. Гетерофазное взаимодействие по производительности предпочтительнее, чем метод соосаждения из газовой фазы, поскольку только один компонент находится в газовой фазе. Чтобы ускорить реакцию и предотвратить спекание частиц в агрегаты, порошки перемешивают или дезагрегируют, например, проведением процесса в кипящем слое, во вращающейся печи с одновременным помолом и т. д.

Высокодисперсные порошки оксидных и бескислородных соединений получают **плазмохимическими методами**, которые напоминают процессы в газовой фазе. Зародышеобразование может быть гомогенным и гетерогенным.

Высокая температура и активность плазмы способствуют ускорению не только химической реакции, но и процессов старения частиц. Это заставляет проводить процесс очень быстро. При этом повышается производительность, но весьма затрудняется управление процессом.

Подвод энергии для образования плазмы осуществляют с помощью электрической дуги, высокой частоты, лучистой энергии, например луча лазера, теплоты химической реакции и т. д. Регулировать параметры электрической дуги из-за выгорания электродов трудно. Кроме того, материал электродов может загрязнять получаемый порошок. Параметрами дуговой плазмы сложнее управлять, чем высо-

кочастотной, но ее проще получить. Комбинация этих способов позволяет объединить их достоинства. Полагают, что перспективным для улучшения управления процессом является луч лазера.

Регулирование плазмохимических процессов затруднено также тем, что в реакторе температура обычно резко уменьшается от центра к периферии. Например, в факеле температура плазмы падает от нескольких тысяч или десятков тысяч градусов в центре до близкой к комнатной на периферии.

Порошки, полученные в разных условиях, обладают различными свойствами. Для их выравнивания за счет диффузионных процессов используют дополнительную термообработку порошка. Другим путем является использование точно регулируемых плазмохимических реакторов, обладающих зоной с почти постоянной температурой. Создание таких реакторов является исключительно трудной задачей.

Плазмохимическим методом порошки чаще всего получают в реакторах, называемых плазмотронами. Это обычно горелки сложной конструкции, в факеле которых происходят плазмохимические процессы. Плазму можно создавать в газе, не принимающем участия в реакции, чаще всего инертном. Тогда он передает энергию исходным веществам. Плазмообразующим газом может быть и само исходное вещество. Исходные вещества, подаваемые в плазмотрон, могут быть газообразными, твердыми или жидкими. Плазмотроны компактны, обеспечивают высокую производительность, но управлять процессом в факеле весьма сложно.

При плазмохимическом методе даже кратковременное пребывание частиц в зоне высоких температур приводит к заметному испарению из них летучих компонентов, что создает проблемы для введения летучих добавок, но в то же время может быть использовано для дополнительной очистки порошка.

Комбинируя плазмохимический метод с гетерофазным, можно получать различные покрытия, которые предохраняют высокодисперсные частицы бескислородных соединений от окисления, гидратации, агрегации и т. д. Этот способ позволяет вводить добавки на поверхность частиц порошка.

Плазму и порошки в ней можно получать *в процессе взрыва (ударно-волновой синтез)*. При взрыве давление во фронте ударной волны может достигать десятков ГПа. Поэтому он особенно эффективен для получения порошков, состоящих из фаз высокого давления (алмаз, кубический BN и др.).

Взрывая органические вещества с высоким содержанием углерода и низким содержанием кислорода, получают частицы алмаза размером 4—5 нм. Добавляя во взрывчатые вещества различные металлы, методом ударно-волнового синтеза получали нанопорошки Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, MgO, ZnO, SiO_2 и др.

Взрыв, как правило, осуществляют в закрытом сосуде – бомбе. Проведение ударно-волнового синтеза требует специальных помещений и оборудования, предназначенного для проведения взрывов, наличия взывчатых веществ, а также особых мер безопасности.

Порошки металлов и соединений можно получать при *распылении проводников импульсами тока большой мощности* в инертных или химически активных средах. Его можно рассматривать как вариант ударно-волнового синтеза. В результате электровзрыва при мгновенном нагревании и образовании электрической дуги возникают частицы размером менее 1 мкм. Так получают порошки металлов, а из них непосредственно при взаимодействии с окружающим газом или на последующих стадиях – оксидов, нитридов и др.

Близок к плазмохимическому *метод СВС*, разработанный впервые в нашей стране. Высокодисперсный порошок получают обычно при взаимодействии металла с другим веществом или газовой фазой. Этим методом можно получать порошки высокоогнеупорных оксидов, карбидов, нитридов, боридов и т. д. В методе СВС часто реализуется процесс горения, т. е. образуется плазма, которая самопроизвольно поддерживается за счет теплоты реакции, если ее экзотермический эффект достаточен для осуществления самораспространяющегося процесса.

Условия процесса СВС подбирают так, чтобы профиль фронта реакции и скорость его движения можно было контролировать. Чаще всего цилиндрическую заготовку из исходного вещества или смеси исходных веществ поджигают сверху для инициирования экзотермической реакции, которая в дальнейшем распространяется самопроизвольно.

Быстрое движение фронта реакции позволяет получать мелкокристаллические порошки. Гетерофазный метод открывает возможность для наследования некоторых свойств исходных порошков. Используя исходные вещества, например металлы, в виде монофракционных порошков, методом СВС можно получать близкие к монофракционным порошки продуктов, однако изготовление субмикронных монофракционных металлических порошков является сложной проблемой. Порошки, получаемые методом СВС, находятся в зоне высоких температур значительно дольше, чем при плазмохимическом процессе, что приводит к нежелательному совершенствованию кристаллической структуры частиц порошка и снижению их активности к спеканию. Термические условия синтеза и охлаждения частиц неодинаковы, что приводит к их разной активности к спеканию. Регулируя условия процесса СВС, можно не завершать реакцию и получать соединения с отклонением от стехиометрии и повышенной активностью при спекании.

Достоинствами метода являются его простота, достаточная экологическая чистота, высокая производительность, возможность синтеза многих бескислородных соединений, получение которых другими методами исключено или затруднительно.

Электроэрозионный (электроискровой) метод получения порошков также происходит с участием плазмы. Из исходного электропроводного материала, обычно металла, изготовляют электроды, между которыми в соответствующей среде (жидкой или газообразной) осуществляют искровые (микродуговые) разряды, приводящие к электроэрозионному диспергированию электродов.

Высокая температура частиц диспергируемого материала (состояние плазмы) способствует их химическому взаимодействию с окружающей средой. Например, в среде воды, используя электроды из алюминия, можно получить порошок гидроксида алюминия.

Достоинством метода является возможность получения чистых порошков благодаря использованию электродов из высокочистых металлов. Недостаток метода – трудность точного управления параметрами искровых разрядов, что приводит к различию условий зародышеобразования и старения и, как следствие, размеров и свойств частиц получаемого порошка.

Порошки можно получать *механохимическим методом*. Поскольку измельчение сопровождается разрывом и образованием химических связей, то происходит взаимодействие с окружающей средой – твердой, жидкой или газообразной. Для интенсификации процессы проводят в высокоэнергетических мельницах (вибрационных и планетарных мельницах, аттриторах и др.). Например, сухим помолом смеси солей можно получать соответствующие соединения и использовать их в гетерофазном синтезе.

К методам получения сверхтонких порошков, в том числе с равномерным распределением добавок, относится **криохимичеекий метод**, заключающийся в очень быстром замораживании распыляемых растворов солей, гликолей и золей. Быстрота замораживания должна обеспечивать распределение компонентов и добавок, близкое к их распределению в исходном растворе. После этого лед удаляют, не допуская его расплавления, чаще всего возгонкой. Дальнейшая термообработка таких порошков в соответствующих газовых средах приводит к получению очень мелких и активных к спеканию частиц с равномерным по сечению распределением добавок.

Криохимический метод является многостадийным (схема 3). Все стадии процесса обычно проводят так, чтобы сохранить распределение компонентов на молекулярном уровне, свойственное исходному раствору солей, что является сложной задачей. Для быстрого замораживания распыление растворов солей проводят в жидкий азот с помощью форсунки, позволяющей получать очень мелкие капли почти одинакового размера.

Наиболее длительной стадией является удаление льда возгонкой. Для ее ускорения с помощью гетерофазных реакций при обязательном сохранении льда замещают ионы соли на другие ионы, которые образуют нерастворимые в воде соединения. Например,

обрабатывают аммиаком для получения нерастворимых в воде гидроксидов. Затем проводят обычную, а не сублимационную сушку. Можно при низких температурах заместить твердый лед без плавления подходящим органическим растворителем, например спиртом или ацетоном, причем остальные компоненты не должны в них растворяться. Надежнее эти методы применять совместно, что облегчает последующую сушку и уменьшает старение порошка.

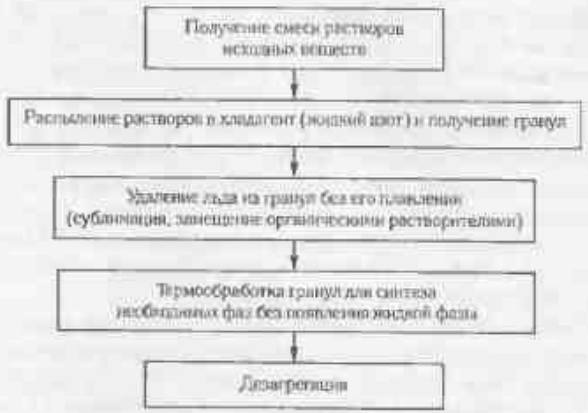
Термообработка обезвоженных солей является весьма важным этапом для сохранения равномерного распределения компонентов. На начальных ее стадиях обычно термодинамически выгоднее выделение компонентов в виде отдельных фаз. Особенно этому способствует появление жидкой фазы при использовании кристаллогидратов или конгруэнтно плавящихся солей.

Если применяют обычную сублимационную сушку для удаления льда, то выбирают соли, не образующие кристаллогидратов и разлагающиеся без плавления. Использование замещения в криогенных условиях льда и ионов соли часто позволяет снять эти ограничения. Процесс нагревания следует проводить настолько быстро, чтобы компоненты провзаимодействовали между собой прежде, чем они выделятся в виде отдельных фаз.

Многостадийность создает предпосылки для надежного управления структурой и свойствами получаемого порошка. Это делает метод весьма перспективным для получения порошков с заданными размером и свойствами. Недостатком метода является его сложность, высокая стоимость получаемого порошка, в ряде случаев его чрезмерная активность при спекании, что приводит к образованию прочных агрегатов на начальных стадиях обжига.

Схема 3

Технологическая схема получения порошка криохимическим методом



При получении тонкодисперсных порошков широко используют **реакции термического разложения**. Они часто являются одной из стадий других методов, например разложения гидроксидов, оксалатов или карбонатов, получаемых методом осаждения, криохимическим, электроэрозионным и другими методами.

Обычно разлагают исходные вещества, предварительно диспергированные помолом или распылением. При синтезе сложного вещества желательно, чтобы исходные соли образовывали соединение либо твердый раствор и по крайней мере чтобы температуры разложения исходных солей были близки между собой и к температуре возможного взаимодействия оксидов друг с другом.

Важно, чтобы образующиеся оксиды за счет агрегации, роста кристаллов, совершенствования кристаллической структуры не теряли своей активности за счет образования собственной фазы, а вступали бы в химическое взаимодействие друг с другом. При этом необходимо учитывать экологические последствия выделения газообразных веществ, создавать устройства для их улавливания.

Поскольку выбор исходных веществ, удовлетворяющих приведенным выше требованиям, не всегда возможен, часто применяют другой способ, предусматривающий ускорение подъема температуры настолько, чтобы получаемые при разложении вещества не успевали потерять свою активность для химического взаимодействия между собой. Например, распыляют растворы или суспензии исходных веществ в горячую печь или высокотемпературную распылительную сушилку. Для снижения энергетических затрат в качестве жидкой фазы вместо воды используют горючие органические жидкости. Весьма эффективным является проведение разложения в специальных агрегатах, где подогрев совмещается с перемешиванием или с помолом, высокочастотным или другим воздействием, интенсифицирующим химические реакции.

Химические методы получения порошков, как правило, требуют специальных мер по охране окружающей среды. К ним применимы все принципы создания безотходных технологий, разработанные для химических производств. Химические методы находят все более широкое применение, поскольку позволяют получать высококачественную керамику. Методы с гомогенным зародышеобразованием твердых частиц и специальные способы распыления позволяют получать порошки с размером менее 1 мкм, близкие к монофракционным. Используя такие порошки в методах, где имеют место гетерофазные реакции, можно наследовать форму частиц и их распределение по размерам. Существуют способы, позволяющие исключить образование крупных, прочных и плотных агрегатов. Важно на последующих стадиях технологии сохранить и эффективно использовать активность керамических порошков к спеканию для создания микроструктуры, обеспечивающей требуемые свойства керамики.

Выбор метода получения керамического порошка должен осуществляться с учетом необходимого уровня свойств порошка, производительности и экономики. Основное внимание при получении порошков химическими методами должно уделяться созданию безотходных экологически чистых технологий.

3.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ФОРМОВОЧНОЙ МАССЫ

Эта стадия технологии включает смешивание компонентов шихты, введение временной технологической связки и создание массы с заданной структурой и свойствами.

Роль технологических связок в зависимости от способа формования могут выполнять: вода, водные растворы полимеров (производные целлюлозы, поливиниловый спирт, сульфитно-спиртовая барда, сульфитно-дрожжевая бражка), растворы высокомолекулярных веществ (каучук, фенолформальдегидные смолы) в неводных растворителях (бензин, ацетон, бензол, толуол); термопластичные (парафины, церезины, полистирол, полиэтилен) и термореактивные органические вещества (бакелит, фенолформальдегидные и эпоксидные смолы).

В массах, содержащих глину, формовочные свойства проявляются при увлажнении их водой. Связкой в этом случае принято называть не воду, а глинистую составляющую шихты.

В формовочные массы также вводят добавки, придающие им специальные свойства: клеящие для повышения прочности полуфабриката, смазки или пластификаторы, повышающие подвижность массы, диспергаторы, пеногасители и т. п. Отдельные компоненты связки могут выполнять несколько функций. Например, сульфитно-спиртовая барда является диспергатором глинистых частиц и клеящей добавкой.

Важнейшим условием качественной подготовки является достижение необходимой однородности массы. Распределение компонентов в смеси подчиняется нормальному закону распределения случайной величины. Качество смешивания оценивают величиной среднеквадратичного отклонения σ или коэффициентом вариации v концентрации одного из компонентов. Для этого используют любые показатели, связанные с концентрацией компонентов (потери при прокаливании, содержание временной технологической связки, влажность, остаток на сите и т. п.). Расчет ведется по формулам:

$$\sigma = ((\Sigma(x_i - x_{cp})^2/(N-1))^{1/2} \text{ и } v = \sigma/x, \qquad (3.11)$$

где x_{cp} и x_i — среднее арифметическое и текущее значения случайной величины; N — число проб.

Однородность массы зависит от вида смесителя и времени смешивания. Она тем больше, чем ближе величина дисперсности, истинная плотность и концентрация смешиваемых компонентов.

Особую сложность представляет введение малых количеств добавок. В этом случае применяют такие специальные приемы, как введение добавки в виде разбавленного раствора, смешивание суспензий с последующим высушиванием, метод половинных долей.

Кинетику смешивания рассматривают как процесс увеличения поверхности раздела фаз компонентов и описывают уравнением, аналогичным уравнению Фика в дифференциальной (3.12) и интегральной формах (3.13):

$$dS/d\tau = k(S_m - S_\tau); \qquad (3.12)$$

$$S_\tau = S_{cp}[1 - \exp(-k\tau)]. \qquad (3.13)$$

где S_τ и S_m, — текущая и предельно достижимая поверхности раздела фаз, τ — время смешивания, k — коэффициент пропорциональности.

При малых содержаниях одного из компонентов используют распределение этого компонента по объему смеси. Вероятность Pt его попадания в достаточно малый объем смеси составляет

$$P_\tau = 1 - \exp\{kS_m[1 - \exp(-C\tau)]\}. \qquad (3.14)$$

где k и C — постоянные.

Определив экспериментально k и C, можно рассчитать время достижения требуемой (0,9–0,95) однородности смеси. Вместо поверхности раздела фаз можно использовать концентрацию компонента в пробе.

3.3.1. Приготовление пресс-порошков

Формовочную массу для прессования получают в бегунах, бегунковых смесителях или двухвальных смесителях с Z-образными лопастями. Высокая сыпучесть достигается, если пресс-порошок состоит из изометричных гранул, в которых крупные зерна покрыты слоем мелких. Для этого вначале в смеситель загружают крупную фракцию, затем средние фракции и временную технологическую связку. После некоторого времени смешивания частями добавляют тонкомолотую фракцию. Массу выгружают, продавливая через сито или специально обрабатывая на растирочном сите с размером отверстий 5–10 мм.

Наиболее плотные гранулы получают в бегунах с тяжелыми катками. Широко распространено также смешивание на легких смесительных или центробежных бегунах, которые не обеспечивают высокой плотности гранул, но в меньшей степени разрушают крупные зерна. Длительность смешения составляет 4–8 мин.

Тонкодисперсные массы для технической керамики можно смешивать в двухвальных смесителях, но эти агрегаты малоэффективны. Поэтому для получения плотного гранулированного пресс-порошка применяют брикетирование. Для этого смесь порошка с

технологической связкой пропускают через сито, прессуют брикеты, которые затем измельчают до размера гранул 0,8–1 мм.

Широко распространено приготовление масс смешиванием тонкодисперсных порошков при совместном сухом или мокром помолах компонентов шихты или смешиванием раздельно приготовленных суспензий с последующим обезвоживанием, преимущественно на фильтр-прессах с последующей досушкой или в башенных сушилках. Так готовят массы с большим количеством пластичных компонентов для изготовления фарфоровых, стеатитовых и других видов изделий.

Для обезвоживания наиболее эффективно использование башенных распылительных сушилок. Суспензию под давлением через форсунку или с помощью дискового распылителя подают в замкнутый объем сушила. Влага удаляется при полете капли в потоке теплоносителя. Получаемые гранулы по форме приближаются к сферическим и имеют достаточно узкий фракционный состав.

Влажность и размер гранул регулируют режимом работы распылительного устройства сушила, температурой и скоростью теплоносителя. Размер капли, образующейся при распылении струи, определяется отношением сил инерции и поверхностного натяжения и характеризуется критерием Вебера:

$$Wb = \rho_r d(v_r - v_k)/\sigma, \qquad (3.15)$$

где ρ_r – плотность газа; d – размер капли; v_r и v_k – скорости газового потока и капли; σ – поверхностное натяжение.

Распад струи на капли происходит при $Wb = 6 \pm 1$.

В последнее время для приготовления пресс-порошков из тонкодисперсных масс разработаны непрерывно действующие турбогрануляторы, формирование гранул в которых происходит под действием центробежных сил из увлажненного порошка с последующей частичной досушкой до технологически необходимого уровня влажности.

3.3.2. Приготовление суспензий для литья

Литейные суспензии (шликеры) для производства фарфоровых и фаянсовых изделий, содержащие глинистые и непластичные компоненты, готовят, как правило, раздельным способом. Глину и каолин распускают в воде в устройствах непрерывного роспуска или периодически действующих пропеллерных мешалках. Непластичные материалы измельчают мокрым способом в шаровых мельницах, добавляя небольшое количество глины. Раздельно полученные суспензии смешивают в пропеллерных мешалках, их свойства корректируют введением различных добавок.

Литейные суспензии из оксидов приготовляют мокрым помолом в шаровых мельницах. Иногда применяют суспензирование порошков сухого помола.

3.3.3. Получение пластичных масс

Грубозернистые массы готовят в лопастных смесителях непрерывного или периодического действия. В первую очередь смешивают сухим способом грубодисперсные порошки и молотую глину, затем добавляют воду. При смешивании часто используют прогрев массы паром, что интенсифицирует набухание глинистых частиц и улучшает формовочные свойства массы. Далее массу гомогенизируют и вакуумируют на глиномялках или вакуум-прессах.

Тонкодисперсные пластичные массы из глинистых и каменистых компонентов получают частичным обезвоживанием суспензий на фильтр-прессах при давлении до 2 МПа. Влажность массы при этом снижается с 55–65 до 19–25%.

Основными агрегатами для механического обезвоживания суспензий являются камерные фильтр-прессы. Методы электрофоретического обезвоживания находятся в стадии разработки.

Получаемый после фильтр-прессования осадок (корж) отличается неравномерным распределением воды и глинистых частиц по объему, поэтому его обязательно обрабатывают на вакуумных ленточных прессах для гомогенизации и удаления воздуха.

Воздух в пластичной массе адсорбирован на поверхности твердой фазы, растворен в жидкости и механически захвачен в порах. Основным механизмом его удаления является разрыв пленок массы под действием перепада давления в газовом пузырьке и объеме вакуумной камеры. Наиболее затруднено удаление адсорбированного воздуха. Остаточное давление в вакуумной камере должно быть около 3–5 кПа. Уменьшение содержания воздуха с 5–10% до 1–2% улучшает формовочные свойства массы, повышает прочность заготовок и снижает усадки в сушке и обжиге.

3.4. ФОРМОВАНИЕ

Формованием называется процесс придания массе заданных форм и размеров, т. е. получения заготовки (полуфабриката) изделия. Структура заготовки в значительной мере определяет строение и свойства изделий после обжига. При формовании стремятся максимально увеличить содержание твердой фазы, чтобы снизить усадки в сушке и обжиге.

3.4.1. Строение формовочной массы

В технологии керамики наиболее широко используют системы с водной дисперсионной средой. Дипольное строение воды предопределяет сильное межмолекулярное взаимодействие, образование водородных связей, ассоциацию молекул, их взаимодействие с твердой фазой.

По характеру связи с материалом различают следующие виды воды: химически связанная, входящая в состав твердой фазы в виде гидроксильных ионов (в гидратах) или молекул (в кристаллогид-

ратах), прочносвязанная, адсорбированная на поверхности раздела фаз мономолекулярным слоем; рыхлосвязанная, имеющая ограниченную подвижность молекул, удаленных на расстояние десятков молекулярных слоев от поверхности твердой фазы; механически связанная, защемленная в порах; свободная, не взаимодействующая с твердой фазой. Прочно- и рыхлосвязанную воду называют также физически связанной водой.

Количество и соотношение свободной, физически и механически связанной воды определяют деформационные свойства массы, усадку заготовки в сушке и ее плотность.

При малых содержаниях жидкости масса является сыпучим порошком. При увеличении содержания жидкой фазы (временной технологической связки) масса приобретает пластичную, а затем текучую консистенцию.

Большой практический интерес представляет строение масс на основе глин. Особенности строения глинистых минералов определяют специфические свойства системы глина – вода, к которым относятся:

- набухание – способность существенно увеличивать объем при взаимодействии с водой;
- пластичность – способность менять свою форму (течь) без нарушения под действием механической нагрузки и сохранять полученную форму после снятия нагрузки;
- способность образовывать агрегативно и седиментационно устойчивые суспензии в воде;
- способность глинистых частиц к обменной адсорбции катионов на поверхности, характеризуемая емкостью поглощения (количеством ионов, выраженным в миллимолях и сорбированных 100 г сухой глины).

Глина в воздушно-сухом состоянии адсорбирует воду, смачивается и увеличивает свой объем за счет проникновения молекул воды в промежутки между частицами и отдельными элементарными пакетами глинистого минерала.

В результате расклинивающего действия воды от крупных частиц отделяются более мелкие размером 0,01–0,1 мкм, окруженные прослойками воды толщиной в несколько молекулярных слоев. При увеличении количества воды толщина прослоек растет и система приобретает жидкотекучее состояние.

В воде глинистая частица несет электрический заряд – отрицательный на плоской поверхности и положительный на ребрах. Появление заряда связывают с изоморфным замещением в кристаллической решетке ионов кремния Si^{4+} на ионы алюминия Al^{3+}. Согласно другой теории заряд возникает при разрыве связей –Al–O–H, выходящих на поверхность частицы, и появлении H^+. Третья возможная причина появления отрицательного заряда – частичный переход в раствор катионов из глинистого минерала.

Таблица 3.2

Ряд Гоффмейстера и изменение характеристик системы глина–вода

Показатель	Li^+ Na^+ K^+ NH^{4+} Mg^{2+} Ca^{2+} Al^{3+} H^+
ξ-потенциал	Уменьшается
Толщина двойного слоя	Уменьшается
Вязкость	Уменьшается
Пластичность	Растет
Плотность осадка	Уменьшается

Отрицательный заряд на поверхности частицы нейтрализуется в прилегающем слое воды с образованием двойного электрического слоя. Согласно теории Штерна слой положительно заряженных противоионов состоит из адсорбционного слоя малой толщины, непосредственно примыкающего к поверхности частицы, и диффузного слоя значительной протяженности. Важное значение для управления свойствами суспензий имеет электрокинетический потенциал, возникающий на поверхности скольжения при отрыве части диффузного слоя во время перемещения частицы.

Свойствами суспензий управляют, меняя pH среды, добавляя электролиты и поверхностно-активные вещества. Емкость поглощения катионов зависит от природы глинистого минерала и его дисперсности и составляет 5–15 ммоль/100 г для каолинов и 75–150 ммоль/100 г – для бентонитов. По способности к обмену катионы располагаются в ряду Гоффмейстера (табл. 3.2).

Наиболее легко вытесняется Li^+, труднее всего вытеснить H^+. Замена щелочно-земельных ионов, присутствующих в глине, на щелочные (обычно Na^+) несколько увеличивает количество физически связанной воды.

При увеличении концентрации ионов Na^+ в связи с уменьшением степени диссоциации солей натрия рыхлосвязанная вода переходит в свободную. Одновременно снижается число контактов между частицами, они «раздвигаются», освобождая механически связанную воду.

Дальнейшее повышение концентрации электролита снижает величину ξ-потенциала и толщину двойного электрического слоя, вызывает коагуляцию частиц.

Вязкость суспензии увеличивается из-за перезарядки двойного электрического слоя и возрастания доли механически захваченной воды. Коагуляция связана со слипанием частиц при сжатии двойного электрического слоя ниже некоторого предела.

Ионный обмен является обратимым, поэтому для управления свойствами суспензий глин (разжижения) используют соли натрия

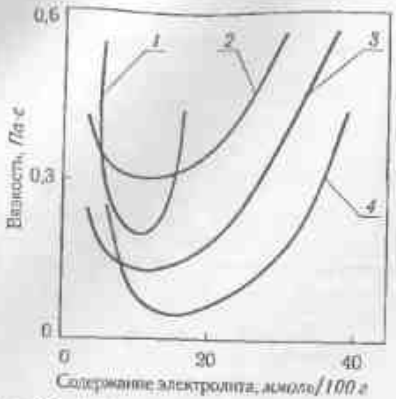


Рис. 3.5. Изменение вязкости каолиновой суспензии в зависимости от содержания различных электролитов: *1* — едкий натр; *2* — оксалат натрия; *3* — карбонат натрия; *4* — силикат натрия

с анионами, образующими нерастворимые соединения с катионами щелочноземельных металлов (карбонат, силикат, полифосфат, оксалат) (рис. 3.5).

В суспензиях оксидных материалов, не содержащих глину, структурообразование связано главным образом с частичным растворением твердой фазы. Свойствами таких суспензий управляют, изменяя pH среды (рис. 3.6) и вводя поверхностно-активные вещества.

Агрегативную устойчивость повышают, вводя высокомолекулярные вещества дифильной природы (производные целлюлозы, эфиры жирных кислот, сульфитно-спиртовую барду и т. п.), которые, сорбируясь на поверхности частиц, препятствуют их сближению. Строение пластичных масс на основе глин подобно строению суспензий. Отличие заключается в более высоком содержании твердой фазы (75–81% по массе) по сравнению с 50–69% для литейной суспензии, меньшем расстоянии между отдельными частицами. В такой массе вода является в основном физически связанной. Количество свободной воды минимально. Пластичность в значительной степени определяется дисперсностью частиц. Частицы глины находятся под действием сил капиллярного стягивания,

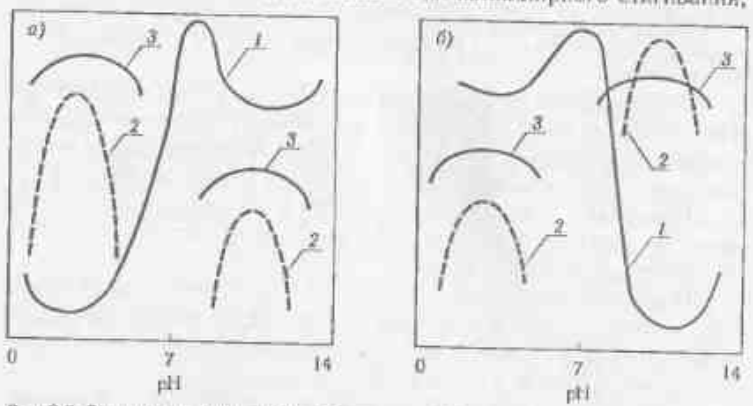


Рис. 3.6. Зависимость вязкости (*1*), ξ-потенциала (*2*) и плотности заготовки (*3*) от pH шликера основных (*а*) и кислых (*б*) материалов

поверхностного натяжения и электростатических сил отталкивания. Водные пленки облегчают взаимное проскальзывание частиц. При прекращении деформирования система приобретает некоторую прочность.

3.4.2. Основные характеристики формовочных масс и полуфабриката

Формовочная масса и полуфабрикат содержат твердую фазу и временную технологическую связку, поэтому для их характеристики важны не только общая плотность $\rho_{об щ}$ (отношение массы заготовки к ее геометрическому объему), но и содержание твердой фазы без учета временной технологической связки.

Для характеристики масс и полуфабриката используют ряд соотношений.

1. Массовое содержание временной связки (в %), равное отношению массы связки $m_ж$ к массам твердой фазы $m_{тв}$ и связки $m_ж$

$$W = (m_ж/(m_{тв} + m_ж)) \cdot 100. \qquad (3.16)$$

2. Объемное содержание временной связки, равное отношению объема жидкой фазы $V_ж$ к объемам твердого материала $V_{тв}$ и жидкости

$$L = W_ж/V_{тв} + V_ж = [W \cdot \rho_{тв}/W \cdot \rho_{тв} + (1 - W) \cdot \rho_ж] \cdot 100, \qquad (3.17)$$

где $\rho_{тв}$ и $\rho_ж$ — плотности твердой и жидкой фаз в г/см^3.

3. Плотность заготовки (г/см^3 или кг/м^3), пересчитанная на содержание твердой фазы и равная отношению массы твердой фазы к габаритному объему $V_{об щ}$ заготовки

$$\rho = m_{тв}/V_{об щ} = \rho_{об щ} (100 - W)/100. \qquad (3.18)$$

4. Объемная доля твердой фазы, или относительная плотность $K_{тв}$ материала, равная отношению объема твердой фазы к объему заготовки

$$K_{тв} = V_{тв}/V_{об щ} = \rho/\rho_{тв} = (\rho_{об щ}/\rho_{тв}) \cdot (100 - W)/100. \qquad (3.19)$$

5. Истинная пористость (в %), равная отношению объема всех пустот (Vпор), включая заполненные связкой, к общему объему

$$П = V_{пор}/V_{об щ} = 100 \cdot (1 - K_{тв}). \qquad (3.20)$$

Относительный объем жидкой и газовой фазы в системе может быть рассчитан по формулам:

$$K_ж = V_ж/V_{об щ} = K_{тв} \cdot L \cdot (100 - L) = (\rho_{об щ} W/\rho_ж) \cdot 100 \qquad (3.21)$$

$$K_{газ} = V_{газ}/V_{об щ} = 1 - (K_{тв} + K_ж) = 1 - (\rho_{об щ}[(100 - W)\rho_ж + W \rho_{тв}])/100 \rho_ж \rho_{тв}. \qquad (3.22)$$

В технологической практике обычно используют массовые показатели: плотность, влажность, содержание связки. Для сравне-

ния полуфабриката и масс из разных материалов применяют объемное содержание связки, относительные объемы твердой, жидкой и газообразной фаз, пористость.

Обычно полуфабрикат имеет относительную плотность $K_{тв}$ от 0,5 до 0,85. Наибольшее содержание твердой фазы (0,75–0,85) характерно для заготовок зернистых огнеупоров полусухого прессования, а меньшее (0,5–0,6) – для заготовок из высокодисперсных порошков. Плотность заготовок зависит от зернового состава твердой фазы и количества временной технологической связки.

Неравноплотность полуфабриката, неравномерное распределение компонентов по его объему и наличие внутренних напряжений приводят к неравномерной усадке заготовок в сушке и обжиге, их деформации и появлению трещин. Полуфабрикат должен иметь прочность (не менее 0,5 МПа), достаточную для транспортирования и дальнейшей обработки.

3.4.3. Полусухое прессование

Полусухим прессованием называют метод получения заготовок из порошкообразных формовочных масс под действием механического усилия. Пресс-порошок в зависимости от плотности твердой фазы содержит 10–40 об. % (2–15 мас. %) жидкой фазы. Наибольшие количества временной технологической связки содержат массы из высокодисперсных порошков, а минимальные – грубозернистые непластичные огнеупорные массы.

Насыпная плотность пресс-порошков зависит от истинной плотности твердой фазы, содержания связки и фракционного состава (обычно $K_{тв}$=0,3–0,45; $K_{ж}$=0,05–0,15 и $K_г$=0,45–0,65). Заготовки формуют в замкнутых формах при различных (от 20 до 1000 МПа) давлениях.

Методы прессования различают по способу приложения и направлению действия нагрузки, скорости и температурным условиям нагружения.

I. **Статическое прессование** (по длительности воздействия нагрузки – 0,1–100 с) подразделяют:
   1. По режиму нагружения – однократное, многократное и ступенчатое.
   2. По направлению приложения нагрузки – одностороннее, двустороннее и изостатическое (гидростатическое, квазистатическое).
   3. По температурным условиям – обычное, термопластическое (200–800°С) и горячее (выше 800°С)

II. **Динамическое прессование** (длительность приложения нагрузки менее 0,1 с) – взрывное и гидродинамическое.

III. **Вибрационное прессование** (моно- и поличастотное) – виброуплотнение и вибропрессование.

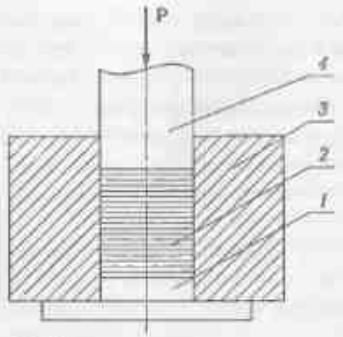


Рис. 3.7. Схема полусухого прессования заготовок

В простейшем случае при одностороннем одноступенчатом статическом прессовании (рис. 3.7) пресс-порошок (2) загружают в полость матрицы пресс-формы (3) на поверхность нижнего пуансона (1). При опускании верхнего пуансона (4) и повышении давления объем порошка уменьшается. Гранулы заполняют крупные пустоты в объеме засыпки. Поверхность контактов увеличивается незначительно. При давлении 1–10 МПа происходит деформация отдельных гранул и увеличивается число контактов между индивидуальными частицами. Частицы твердой фазы переориентируются, располагаясь широкими плоскостями параллельно плоскости прессования, что приводит к анизотропии структуры и некоторых свойств изделий (проницаемости, теплопроводности, ТКЛР и др.).

При давлениях свыше 10 МПа происходит разрушение гранул и частичное разрушение крупных частиц твердой фазы. Кроме необратимых деформаций возникают обратимые (упругие) деформации, доля которых растет с увеличением давления. Эти деформации исчезают после снятия давления, что приводит к увеличению размеров заготовки (упругому расширению). Основными факторами, вызывающими упругое расширение, являются сжатие газовой фазы, перераспределение жидкой фазы и упругая деформация частиц твердой фазы. Общее увеличение объема заготовки может достигать 9%.

При уплотнении пресс-порошка воздух вытесняется через проницаемые поры и зазоры между матрицей и пуансонами. По мере уплотнения эвакуация воздуха затрудняется. Он частично растворяется в жидкой связке и остается в закрытых порах. Количество оставшегося («запрессованного») воздуха может составлять 30–70% от первоначального. Оно уменьшается с увеличением количества крупных частиц, снижением содержания связки и толщины изделия, при замедленных или ступенчатых режимах прессования. В некоторых случаях давление запрессованного воздуха может явиться причиной разрушения заготовки после извлечения из формы.

Временная технологическая связка участвует в передаче давления на порошок и по мере уплотнения занимает все бóльшую долю пор, затрудняя удаление воздуха. Жидкость частично выжимается из тонких капиллярных прослоек между частицами в крупные поры. Так как количество жидкости постоянно, то после заполнения ею всех пор дальнейшее уплотнение возможно только при условии ее час-

тичного удаления. Такое состояние заготовки называется критическим и характеризуется критическими давлением и плотностью, соответствующими переходу заготовки в двухфазное состояние.

После достижения заданного давления и выдержки под нагрузкой давление плавно снижают, извлекают верхний пуансон. Подъемом нижнего пуансона удаляют отформованную заготовку.

Основные закономерности прессования. Уплотнение заготовки с ростом давления замедляется. Степень уплотнения характеризуют пористостью или плотностью, достигнутой при данном давлении, а также коэффициентом сжатия $K_{сж}$, равным отношению плотности заготовки к насыпной плотности пресс-порошка

$$K_{сж} = \rho_{заг} / \rho_{нас}. \qquad (3.23)$$

При прессовании в жесткой форме $K_{сж}$ равен отношению высоты засыпки к высоте заготовок и составляет обычно 1,3–2.

Зависимость плотности заготовки от давления прессования описывают разными способами, в частности уравнениями А.С. Бережного:

$$П = a - b \lg P; \qquad (3.24)$$

$$\rho = A + B \lg P; \qquad (3.25)$$

где P – давление прессования, a, b, A, B – константы.

Они хорошо описывают экспериментальные данные в интервале давлений 10–200 МПа (до достижения критической плотности), но при условиях $P \to 0$ и $P \to \infty$ теряют физический смысл. Обычно коэффициенты a и b лежат в пределах 23–80 и 3–10 соответственно. Чем меньше отношение этих параметров, тем выше способность масс к уплотнению.

Предложен ряд степенных и логарифмических уравнений, наиболее строгим из которых является уравнение В.Е. Верниковского

$$\rho = \rho_{пред} - (\rho_{пред} - \rho_{нас}) \cdot \exp(-aP^n), \qquad (3.26)$$

где $\rho_{пред}$ – предельное достижимое значение плотности; $\rho_{нас}$ – насыпная плотность пресс-порошка; a, n – экспериментально определяемые постоянные.

Предельная (критическая) плотность заготовки в пересчете на твердую фазу может быть вычислена из условия $K_{тф} + K_{ж} = 1$:

$$\rho_{пред} = ((100 - W)\rho_т \rho_ж) / ((100 - W)\rho_ж + W\rho_т) \qquad (3.27)$$

Из уравнений (3.24) – (3.26) можно определить работу, затрачиваемую на получение заготовки заданной плотности. При прессовании от начальной высоты h_0 до конечной высоты h_k работа прессования A для изделия площадью S составляет

$$A = \int_{h_0}^{h_k} P\,dh. \qquad (3.28)$$

Давление прессования является важнейшим технологическим фактором. Наиболее точно усилие, создаваемое прессом, и давление прессования регулируют на гидравлических прессах, однако неточности дозирования пресс-порошка могут вызвать колебания в размерах формуемого изделия. При прессовании на коленно-рычажных прессах сближение пуансонов происходит на постоянное расстояние и заготовка имеет постоянный объем. В этом случае давление прессования регулируют косвенно, изменяя глубину засыпки пресс-порошка, а неточности его дозирования могут приводить к колебаниям плотности заготовок.

Влияние длительности прессования. Зависимость пористости заготовки от времени выдержки при максимальном давлении имеет вид

$$П_\tau = П_0 - A \lg(B\tau + 1), \qquad (3.29)$$

где $П_0$ и $П_\tau$ – начальное и текущее значения пористости; A, B – постоянные; τ – время. Увеличение времени выдержки целесообразно до 8–10 с.

Влияние зернового состава пресс-порошка. Основные положения, касающиеся подбора зернового состава твердой фазы, сохраняются и для пресс-порошков. Однако фракционный состав последних отличается от зернового состава твердой фазы, так как при смешивании со связкой частицы агрегируются, гранулы уплотняются и приобретают форму, близкую к сферической, обеспечивая высокую насыпную плотность пресс-порошка. При прессовании гранулы разрушаются, поэтому конечная плотность заготовки зависит от зернового состава твердой фазы, а не пресс-порошка.

Сыпучесть (текучесть) пресс-порошка оценивают по углу естественного откоса и по времени высыпания порции порошка через калиброванное отверстие. Она должна обеспечить быстрое (менее 1 с) заполнение пресс-формы. Сыпучесть увеличивается с уменьшением влажности пресс-порошка и содержания тонких фракций.

Содержание временной технологической связки. Увеличение содержания связки снижает трение между частицами и повышает их подвижность, но одновременно снижает относительную плотность заготовки. Заготовки из по-

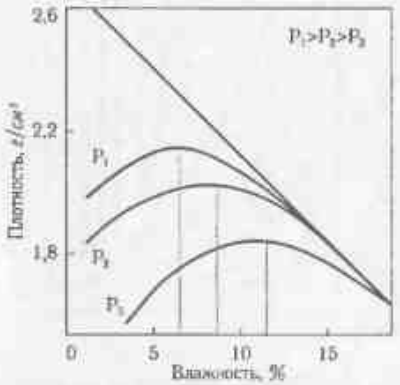


Рис. 3.8. Зависимость плотности глиняного пресс-порошка от влажности при разных давлениях прессования

рошков большей влажности достигают наибольшего уплотнения при меньших давлениях (рис. 3.8), однако их плотность ниже, чем для масс с малой влажностью. Существует некоторая область оптимальных значений влажности, обеспечивающих максимальную плотность при данном давлении. Чем выше давление прессования, тем эта влажность ниже. Зависимость пористости прессовок от давления и влажности представлена диаграммой (рис. 3.9). Заштрихованная область соответствует переходу трехфазной системы твердое — жидкость — газ в двухфазную твердое — жидкость и достижению критической плотности. Пунктирная линия представляет зависимость оптимального давления от влажности.

При подборе давления прессования и содержания связки следует учитывать плотность твердой и жидкой фаз. Максимальное содержание связки для заданного значения $K_{тв}$ составляет:

$$W = (1 - K_{тв}) \cdot [K_{тв}((\rho_{тв}/\rho_{ж}) - 1) + 1]^{-1} 100. \qquad (3.30)$$

Распределение давления и плотности по высоте заготовки. При одноосном одностороннем прессовании усилие, передаваемое от верхнего пуансона, уравновешивается усилием на нижнем пуансоне и силой трения массы о боковую поверхность матрицы. Усилие, передаваемое массой, снижается при удалении от верхнего пуансона, поэтому действующее на массу давление зависит от давления верхнего пуансона и размеров заготовки:

$$P_h = P_0 \cdot \exp(-2\xi f (h/R_г)), \qquad (3.31)$$

где P_h и P_0 — давление на глубине h и на верхней плоскости массы; ξ — коэффициент бокового давления, равный отношению давления массы на боковую стенку к нормальному давлению в слое; f — коэффициент внешнего трения массы о стенку формы; $R_г$ — гидравлический радиус заготовки, равный отношению удвоенной площади сечения к ее периметру.

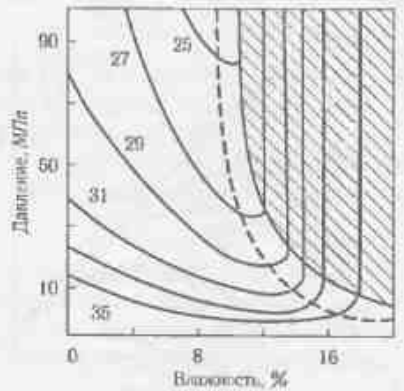


Рис. 3.9. Положение линий равной пористости на диаграмме влажность–давление для глиняного порошка. Числа у кривых — значения пористости в %

Коэффициенты ξ и f для керамических масс лежат в пределах 0,4—0,8 и 0,2—0,7 соответственно.

Из уравнения (3.31) следует, что при постоянных размерах заготовки относительное уменьшение давления $(P_0 - P_h)/P_0$ не зависит от приложенного давления P_0, при одинаковом соотношении $h/R_г$ перепад давления не зависит от абсолютных размеров заготовки, а определяется только соотношением высоты, периметра и площади ее сечения.

Уменьшение действующего давления по высоте вызывает увеличение пористости заготовки. Из совместного решения уравнений (3.31) и (3.24) следует, что

$$\Pi_h = \Pi_0 + C \cdot (h/R_г), \qquad (3.32)$$

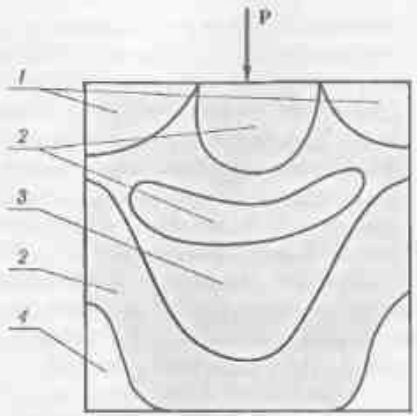


Рис. 3.10. Положение линий равной пористости на диаграмме влажность–давление для глиняного порошка. Числа у кривых — значения пористости в %

где Π_h и Π_0 — значения пористости на глубине h и на верхней плоскости заготовки; C — коэффициент пропрессовываемости.

Коэффициент C находится в пределах 0,5—3, увеличивается с ростом влажности массы и размера частиц крупных фракций, снижением коэффициента внешнего трения, например при смазке поверхности формы гидрофобными жидкостями.

Плотность заготовки может быть повышена при введении поверхностно-активных веществ (жирных кислот и их эфиров) за счет снижения твердости частиц и межчастичного (внутреннего) трения и уменьшения упругого расширения.

Неравномерность распределения плотности наблюдается и в плоскости, параллельной плоскости прессования (рис. 3.10).

Основным способом повышения равноплотности полуфабриката является двухстороннее прессование. В этом случае давление на заготовку передается как верхним, так и нижним пуансоном, что позволяет снизить перепад давления по высоте в 1,5—2 раза (рис. 3.11). Для двустороннего прессования

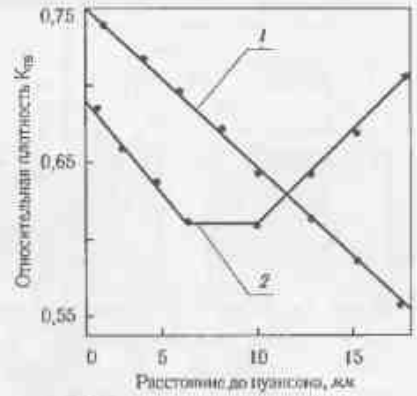


Рис. 3.11. Изменение относительной плотности $K_{тв}$ по высоте заготовки при одностороннем *(1)* и двухстороннем *(2)* прессовании

применяют прессы с плавающим механизмом, в которых пуансоны связаны штангами, перемещающимися в вертикальном направлении, или прессы с гидравлическим противодавлением.

Эффективным способом является использование плавающих форм. При движении вниз верхнего пуансона под действием сил трения матрица опускается (надвигается) на пуансон. Происходит относительное перемещение матрицы и нижнего пуансона, саморегулирование давления, передаваемого верхним и нижним пуансонами, и двустороннее уплотнение заготовки (рис. 3.12).

Неравноплотность частично снижают путем уменьшения коэффициента трения массы о стенки пресс-формы при использовании смазок. Двустороннее прессование и смазка пресс-формы обязательны при прессовании изделий с отношением h/R_r больше 1.

Неравноплотность может возникнуть из-за неблагоприятной конфигурации формуемой заготовки. При разной высоте отдельных частей полуфабриката коэффициент сжатия пресс-порошка в этих частях оказывается различным, следовательно, будут различны и плотности этих частей.

При прессовании могут возникнуть перепрессовочные трещины, связанные с упругим расширением при выходе из формы, недостаточной прочностью заготовки и малой жесткостью формы.

После снятия давления и отрыва верхнего пуансона размеры заготовки в радиальном направлении уменьшаются, а в осевом растут, но она остается сжатой стенками пресс-формы. Сдвиговые напряжения, способные вызвать образование трещин или разрушение полуфабриката, возникают при отрыве верхнего пуансона или при движении заготовки под давлением нижнего пуансона, особенно в момент выхода ее из формы (рис. 3.13). Дополнительными факторами, увеличивающими эти напряжения, являются: несоосность сил трения и

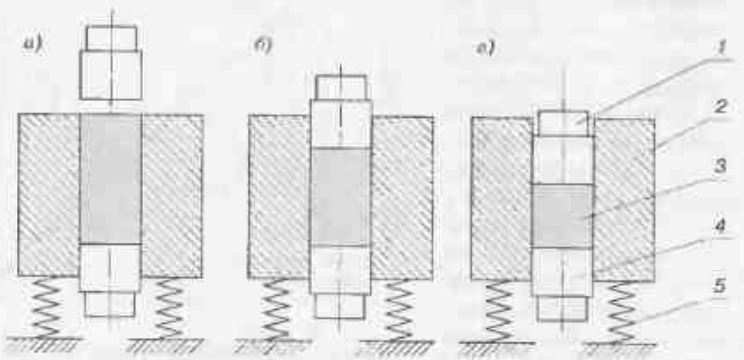


Рис. 3.12. Стадии прессования в плавающей форме: *а* — загрузка пресс-порошка; *б* — начало перемещения формы; *в* — стадия наибольшего давления; *1* — нижний пуансон; *2* — матрица; *3* — пресс-порошок; *4* — верхний пуансон; *5* — прокладка

выталкивания (появление изгибающего момента), неодновременный выход заготовки из формы, дефекты прессовой оснастки (неравномерный износ стенок формы, несоосности).

Упругое расширение снижается при уменьшении давления и скорости прессования, оптимальной влажности массы, введении гидрофобных добавок, укрупнении зернового состава. Эффективно прессование со ступенчатым приложением давления и выдержкой при давлениях 0,2—0,3 от конечного, вакуумирование пресс-порошка.

Изостатическое прессование. Полусухое прессование в жесткой металлической форме не обеспечивает получения качественных заготовок при неблагоприятном соотношении геометрических размеров (h/R_r более 10) и сложной конфигурации, при значительном различии в коэффициентах сжатия массы в разных частях, например тиглей, трубок.

Метод изостатического прессования заключается в приложении всестороннего давления к порошку, помещенному в эластичную оболочку. Основным его преимуществом по сравнению с прессованием в жесткой форме является уменьшение отношения h/R_r, создание в прессуемой заготовке напряженного состояния со значениями нормальных напряжений, превышающими величины, достигаемые при обычном прессовании, а также одновременное снятие давления. Это обеспечивает бо́льшую плотность и лучшую прессовываемость заготовок. Из рис. 3.14 видно, что с увеличением давления прессования разность в плотности $\Delta\rho$ заготовок сначала линейно растет, а затем уменьшается (кривая 1). Кривая 2 показывает, насколько необходимо уве-

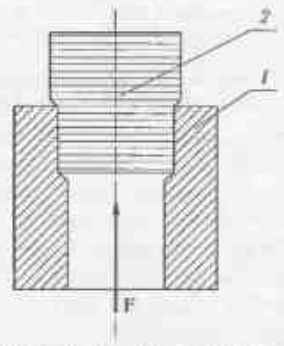


Рис. 3.13. Схема изменения размеров заготовки и матрицы при выпрессовывании: *1* — матрица; *2* — заготовка

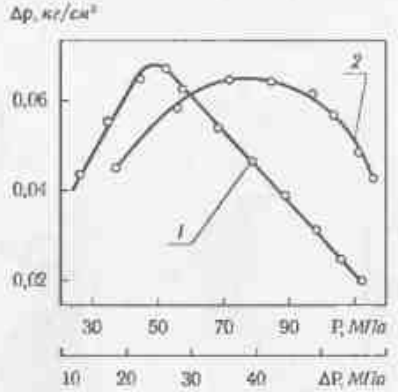


Рис. 3.14. Эффективность изостатического прессования по сравнению со статическим: *1* — по степени уплотнения ($\Delta\rho$); *2* — по давлению (ΔP) для достижения того же приращения плотности

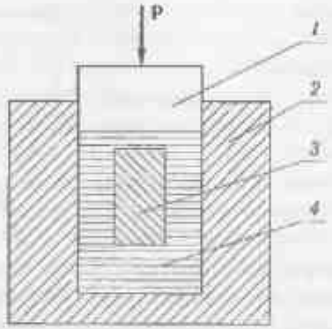


Рис. 3.15. Схема гидростатического прессования: *1* — прессующий пуансон; *2* — гидроцилиндр; *3* — заготовка; *4* — рабочая жидкость

личить давление при обычном прессовании, чтобы получить тот же прирост плотности, что и при изостатическом прессовании. Наибольший выигрыш достигается при давлении около 70 МПа.

Различают два варианта изостатического прессования. При *гидростатическом прессовании* (рис. 3.15) пресс-порошок или отформованную при небольших давлениях заготовку помещают в резиновую или полиуретановую тонкую оболочку, вакуумируют, затем переносят в сосуд высокого давления и повышают давление рабочей жидкости (вода, глицерин, машинное масло). После прессования давление медленно снижают до атмосферного. Рабочую камеру открывают и извлекают отпрессованную заготовку из оболочки.

Квазизостатическое прессование проводят на воздухе. Роль рабочей среды, передающей давление, выполняет толстостенная эластичная оболочка, которая ведет себя подобно несжимаемой жидкости, что обеспечивает всестороннее нагружение заготовки (рис. 3.16) и придает ей требуемую форму. При этом виде прессования отпадает необходимость в аппаратах, работающих при высоких давлениях, и может быть использован гидравлический пресс.

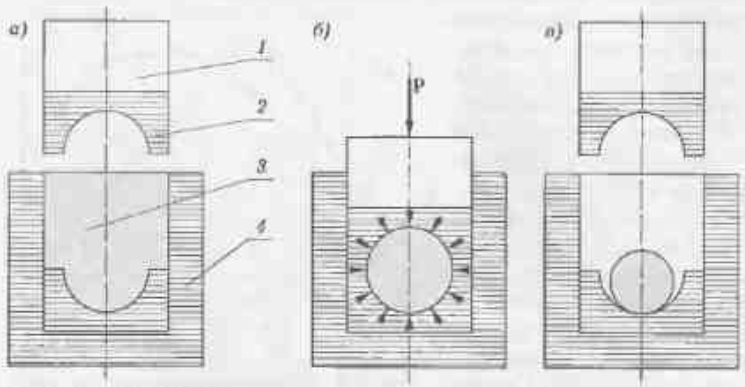


Рис. 3.16. Схема квазизостатического прессования сферической заготовки: *а* — загрузка пресс-формы; *б* — стадия прессования; *в* — возврат пуансона в исходное положение; *1* — металлический штамп; *2* — эластичные пресс-буферы; *3* — пресс-порошок; *4* — матрица

Вибрационное уплотнение. При сообщении зернам или гранулам пресс-порошка механических колебаний с частотой свыше 50 Гц связи между ними нарушаются, снижается внутреннее трение в массе и облегчается перераспределение частиц, что обеспечивает отформованной заготовке равноплотность. Бо́льшая степень уплотнения достигается при меньших, чем при прессовании, механических напряжениях (рис 3.17).

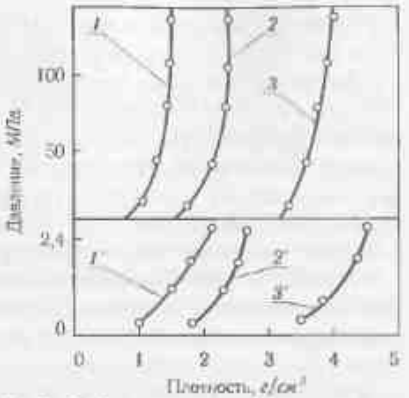


Рис. 3.17. Зависимость средней плотности заготовки от давления статического прессования (*1–3*) и вибропрессования (*1'–3'*): *1*, *1'* — карбид бора; *2*, *2'* — карбид кремния; *3*, *3'* — карбид титана

Существует два способа виброформования: виброуплотнение без дополнительного механического воздействия и вибропрессование, при котором колебания массе сообщают вибрируемыми матрицей и пуансонами при воздействии давления от 0,1 до 10 МПа (рис. 3.18).

Виброформование и виброуплотнение используют как самостоятельные методы изготовления изделий и как вспомогательные операции заполнения формы при гидростатическом прессовании.

Виброформованием получают изделия высокой плотности с $K_{пл}$ до 0,9 и сложных форм. Метод не требует тяжелого прессового оборудования. Послойным вибротрамбованием изготавливают крупноразмерные изделия объемом до

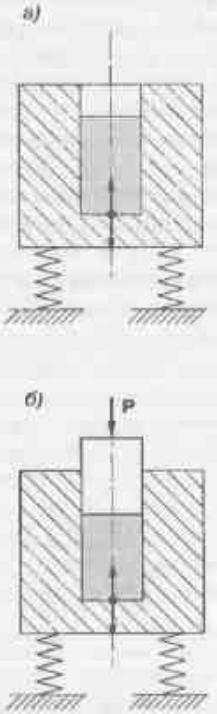


Рис. 3.18. Схемы виброуплотнения (*а*) и вибропрессования (*б*)

0,1–0,5 м^3, а также отдельные элементы или монолитные футеровки больших агрегатов, например сталеразливочных ковшей.

Динамическое прессование отличается малой продолжительностью (10^{-1}–10^{-3} с) и высокой (до 3000 м/с) скоростью перемещения порошка. При этом на фронте глубиной около 100 нм возникают давления, достигающие 40 ГПа. Интенсивное механическое воздействие сопровождается уплотнением заготовок до $K_{уп}$=0,95–0,98, диспергацией и аморфизацией частиц твердой фазы, что существенно снижает температуру спекания.

Источником энергии при динамических методах прессования служит энергия взрыва или ударная волна, возникающая при электрическом разряде в жидкости (электрогидравлический эффект). В первом случае уплотнение порошка происходит под воздействием газов, образующихся при взрыве через металлический пуансон, песок, воду или резину. Адиабатическое сжатие порошка сопровождается повышением температуры до 1000°С. В некоторых случаях энергию взрыва передают на рабочую жидкость гидростата массивным телом *(вариант взрывного гидростатического прессования)*.

При *электрогидроимпульсном прессовании* заготовке передается энергия ударной волны с амплитудой давления от 10 до 100 МПа, возникающей при высоковольтном электрическом разряде в жидкости.

В настоящее время эти методы имеют ограниченное распространение, но представляют большой интерес для изготовления керамики со специальными свойствами, особенно из ультрадисперсных и плохо спекающихся порошков.

3.4.4. Пластическое формование

Этот метод формования применяют для изготовления посуды, электроизоляторов, канализационных труб, строительного кирпича, то есть для масс, содержащих глину.

Пластичность глин предопределяет наличие специфических деформационных свойств – малой вязкости и достаточно высокого предела текучести. На кривой зависимости вязкости и скорости деформации пластичной массы от напряжения сдвига (рис. 3.19) выделяют условный статический предел текучести P_{k1}, ниже которого деформации не происходит. Между P_{k1} и условной границей практически неразрушенной структуры P_r масса течет с весьма малой скоростью. Ее течение характеризуется максимальной пластической вязкостью η_0^*

$$d\varepsilon/d\tau = (1/\eta_0^*)(\sigma - P_{k1}). \qquad (3.33)$$

где $d\varepsilon/d\tau$ – скорость деформации; σ – касательное напряжение.

Выше значения P_r вязкость определяется динамическим равновесием между числом разрушенных и восстановленных коагуляционных контактов в системе. При напряжениях выше условного динамического предела текучести P_{k2} течение происходит с наименьшей пластической вязкостью η_m^*

$$d\varepsilon/d\tau = (1/\eta_m^*)(\sigma - P_{k2}). \qquad (3.34)$$

При напряжениях, превышающих условную предельную границу разрушенной структуры Рпр, вязкость становится постоянной и имеет наименьшее значение η_m.

Кроме показателей пластической вязкости, остающихся постоянными в достаточно широком интервале действующих напряжений, течение массы описывают структурной (истинной, эффективной) вязкостью η^*, значения которой изменяются от вязкости предельнонеразрушенной структуры η_0 до вязкости предельно разрушенной структуры η_m.

Для описания течения систем, подобных пластичной массе, иногда используют зависимость

$$\sigma - P_k = \eta (d\varepsilon/d\tau)^n, \qquad (3.35)$$

где P_k – предел текучести; n – показатель или индекс течения.

Показатель n характеризует форму кривой течения. Для тиксотропных систем, к которым относится большинство суспензий и растворов полимеров, n<1. При n>1 системы относятся к дилатантным, скорость течения которых падает с ростом действующего напряжения. Такое поведение характерно для высококонцентрированных суспензий и суспензий с малой устойчивостью.

При малых скоростях деформирования в области, близкой к условному статическому пределу текучести P_{k1}, заметную роль в деформации пластичной массы играют обратимые (упругие и замедленные) деформации. Зависимость общей деформации от напряжения и времени представлена на рис. 3.20 и имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_0 = \sigma/E_1 + (\sigma/E_2)[1 - \exp(-E_2\tau/\eta_0^*)] + (1/\eta_0^*)(\sigma - Pk)\tau. \qquad (3.36)$$

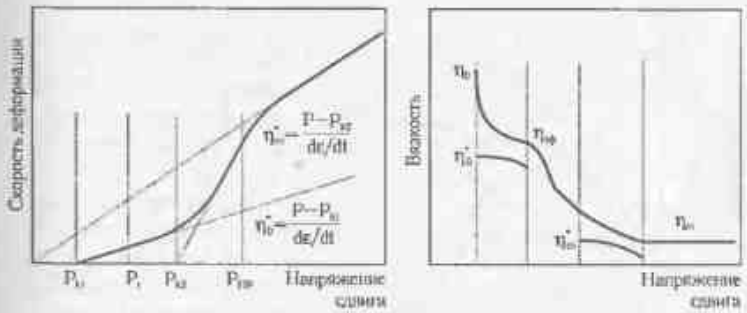


Рис. 3.19. Зависимость скорости деформации *(а)* и вязкости *(б)* пластичной массы от приложенного напряжения сдвига Р

где ε_1 и ε_2 — быстрая и замедленная обратимые деформации; ε_3 — пластическая деформация; $\eta_{пл}$ — пластическая вязкость; σ — напряжение; τ — время; E_1 и E_2 — модули быстрой и замедленной обратимой деформации.

Пригодность массы для формования оценивают соотношением отдельных видов деформаций. Для этого используют предложенную С.П. Нечипоренко диаграмму (рис. 3.21), разделенную на шесть областей, соответствующих шести структурно-механическим типам. Лучшими формовочными свойствами обладают массы с преимущественным развитием замедленных обратимых деформаций (I и II структурно-механические типы).

С той же целью используют критерии, характеризующие соотношения между различными видами деформации: суммарный модуль деформации $E_m = E_1E_2/(E_1+E_2)$; эластичность $\lambda=E_1/(E_1+E_2)$; период релаксации $\theta=\eta_0^*/(E_1+E_2)$; пластичность по Воларовичу $Пл=P_{k1}/\eta_0^*$. Их значения для некоторых масс представлены в табл. 3.3.

Другим показателем формовочных свойств масс является соотношение между внешним и внутренним трением. Считают, что формование возможно, если внутреннее трение массы (когезия) больше, чем трение о формующий орган машины (аутогезия). Для оценки формовочных свойств используют коэффициенты внутреннего трения и сцепления массы. Из уравнения Кулона-Мора (3.37) следует, что сопротивлением массы $\sigma_{пр}$ сдвигу а определяется коэффициентом внутреннего трения f, сцеплением С и действующим сжимающим напряжением σ:

$$\sigma_{пр} = \sigma f + C. \qquad (3.37)$$

Основные свойства пластичной формовочной массы зависят от минерального состава, формы и размеров частиц твердой фазы, вида и количества временной технологической связки, интенсивности образования гидратных слоев на поверхности частиц. С увеличени-

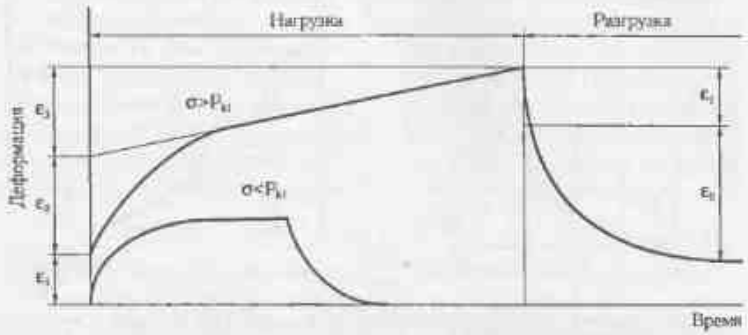


Рис. 3.20. Диаграммы развития и спада деформации пластичной массы во времени

Таблица 3.3

Критерии деформации пластичных масс разных типов

Масса	Эластичность	Пластичность, Пл×10⁵, с⁻¹	Время релаксации, с
Глины	0,35–0,45	1–4	1000–1500
Каолины	0,5–0,6	1–3	2000–3000
Строительная керамика	0,6	4–6	300–4000
Хозяйственный фарфор	0,62–0,64	6–14	550–700
Электроизоляционный фарфор	Более 0,5	1–2	1000–1500
Корундовая тонкозернистая	0,53–0,54	3–4	4000–6000

ем содержания жидкой фазы (рис 3.22) коэффициент внутреннего трения растет, проходя через максимум. Другие показатели уменьшаются монотонно, но с разной интенсивностью. Это позволяет для каждой массы выбрать оптимальное значение формовочной влажности. Лучшие формовочные свойства имеет масса с максимально развитыми слоями физически связанной воды при минимальном содержании свободной воды в системе.

Возрастание дисперсности твердой фазы увеличивает количество контактов между частицами в единице объема и прочность. Одновременно растут оптимальная формовочная влажность, предел текучести, вязкость, модули деформации, коэффициент внутреннего трения и связность массы, повышается пластичность.

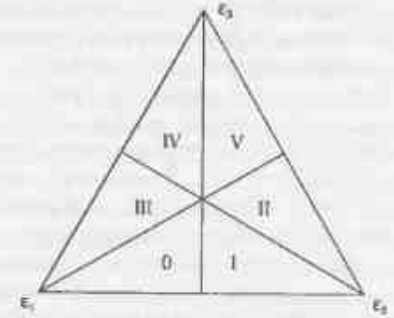


Рис. 3.21. Диаграмма С.П. Нечипоренко и структурно-механические типы масс: *0* — $\varepsilon_1>\varepsilon_2>\varepsilon_3$; *I* — $\varepsilon_2>\varepsilon_1>\varepsilon_3$; *II* — $\varepsilon_2>\varepsilon_3>\varepsilon_1$; *III* — $\varepsilon_1>\varepsilon_3>\varepsilon_2$; *IV* — $\varepsilon_3>\varepsilon_1>\varepsilon_2$; *V* — $\varepsilon_3>\varepsilon_2>\varepsilon_1$

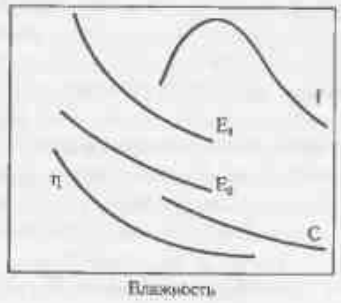


Рис. 3.22. Влияние влажности на основные параметры пластичной массы: *f* — коэффициент внутреннего трения; E_1 и E_2 — модули быстрой и замедленной обратимой деформации; *C* — сцепление; η — вязкость

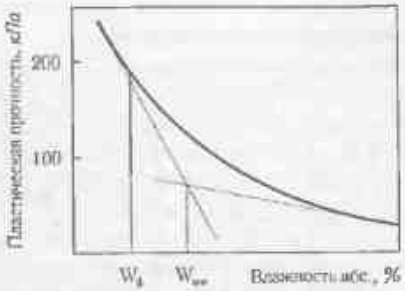


Рис. 3.23. Зависимость пластической прочности от влажности по П.А. Ребиндеру

Чрезмерное повышение дисперсности увеличивает усадки в сушке и обжиге, поэтому оптимальный зерновой состав должен обеспечивать создание каркаса из сравнительно крупных зерен для повышения предела текучести и уменьшения усадок. Введение электролитов снижает формовочную влажность.

Пластическое формование осуществляют тремя способами: выдавливанием, допрессовкой и раскаткой. Во всех случаях механические напряжения не превышают 1–30 МПа, масса содержит 30–60% жидкости по объему. Заготовка сохраняет форму благодаря наличию предела текучести.

Важнейшей задачей при пластическом формовании является подбор оптимальной формовочной влажности. Для оценки формовочной влажности $W_ф$ по П.А. Ребиндеру используют зависимость пластической прочности структуры P_m, от влажности $W_{абс}$ (рис. 3.23). Пластической прочностью называют механическое напряжение, которое способна выдерживать масса без нарушения сплошности. Считают, что формовочной влажности соответствует точка перехода зависимости P_m – влажность от прямолинейного участка. В заводской практике формования на вакуумных прессах ведут обычно при влажности на 1–3% меньше.

Чем сложнее форма изделия, тем при более высокой влажности проводят формование. Для его облегчения иногда в массы добавляют высокопластичные монтмориллонитовые глины.

Для пластического формования изделий в массы, не содержащие глину, вводят водные растворы полимеров или высоковязкие органические жидкости. Используют, как правило, ионогенные (производные целлюлозы, альгинаты, акрилаты) или дифильные (поливиниловый спирт, диэтиленгликоль) высокомолекулярные соединения, обеспечивающие необходимые формовочные свойства массы.

Выдавливание является окончательной операцией формования изделий грубой строительной керамики (кирпич, канализационные трубы) и промежуточным этапом переработки тонкокерамической пластичной массы перед раскаткой и допрессовкой. Выдавливание может быть горизонтальным и вертикальным. По последнему варианту формуют тонкостенные и длинномерные трубы. Его осуществляют на шнековых вакуумных прессах, реже используют поршневые прессы.

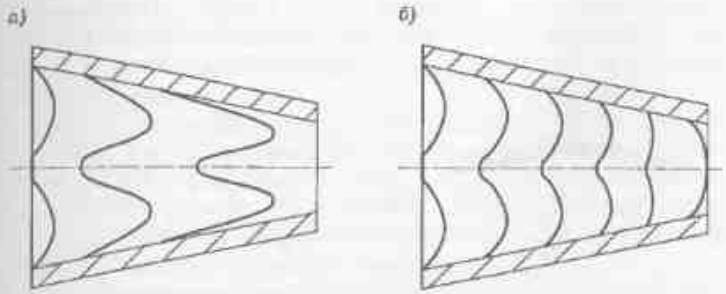


Рис. 3.24. Распределение скоростей течения пластической *(а)* и тощей *(б)* масс в головке шнекового пресса

В шнековом прессе при движении массы возникает сложное объемно-напряженное состояние. Лопасти шнека сообщают массе поступательное и вращательное движение, а стенки корпуса пресса замедляют перемещение массы в прилегающим к ним слоям. По мере продвижения массы к головке пресса ее вращение замедляется, но периферийные слои движутся с большей скоростью. Окончательно уплотняет массу последний виток шнека. Он выжимает массу из цилиндра в головку пресса с различными по сечению скоростями, сообщая ей частичное вращение.

Шнековые (ленточные) вакуумные прессы имеют высокую производительность и являются агрегатами непрерывного действия, однако требуют «мягких» масс. В заготовке могут возникать дефекты, связанные с неравномерным движением массы.

Под действием бокового давления линейная скорость массы у стенки меньше, а окружная выше, чем в центре. В массе образуются два параболоидальных потока, скорости которых в мундштуке постепенно выравниваются. Более пластичные массы характеризуются большим градиентом скоростей по сравнению с жесткими (рис. 3.24). Для снижения неравномерности течения используют шнеки с переменным шагом винта и двухзаходной выпорной лопастью. Крупнозернистые включения снижают склонность массы к расслаиванию.

Поршневые прессы создают бóльшие усилия, обеспечивают практически равномерное по сечению течение масс, но являются периодически действующими агрегатами. Их используют для изготовления изделий из зернистых масс, содержащих глину, и масс из непластичных материалов.

Выдавливание сопровождается образованием анизотропной структуры масс, так как пластинчатые частицы глины ориентируются своей тонкой гранью в направлении максимальной скорости течения. Анизотропия проявляется в неравномерной усадке и различной прочности образцов в разных направлениях.

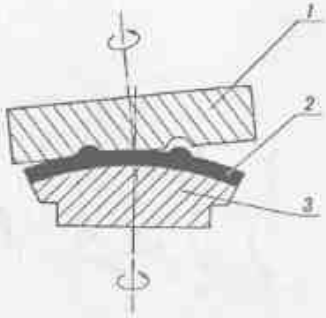


Рис. 3.25. Схема формования изделий раскаткой: *1* — формующий ролик; *2* — заготовка; *3* — пористая форма

При неблагоприятных условиях возможно появление дефектов. S-образные трещины образуются при нарушении сплошности массы из-за разной продольной и окружной скорости ее течения. Уменьшение скорости течения в углах а или на поверхности керна для слабосвязанных масс приводит к образованию «драконова зуба» и «малых надрезов».

Дефекты устраняют подбором размеров головки пресса и мундштука (отношение длины к диаметру должно быть не менее 4, увеличиваясь для сильно пластичных и жестких масс), конусности мундштука, смазкой головки и мундштука. Эффективно применение вибрирующих головок или вставок и ультразвуковое разжижение масс.

Допрессовка предназначена для придания предварительно сформованной пластичной массе точных форм и размеров и аналогична полусухому прессованию. Сформованную на вакуумном прессе заготовку помещают в металлическую форму, где под давлением придают необходимые форму и размеры.

Основные отличия допрессовки от полусухого прессования заключаются в следующем. Пластичная масса является практически несжимаемой, поэтому при допрессовке плотность заготовки не повышается. Давление формования благодаря высокой подвижности массы невелико (менее 1 МПа) и не регулируется.

Допрессовку проводят по двум вариантам. В первом случае заготовка имеет несколько больший объем, чем формуемое изделие, пуансоны сближают на постоянное расстояние, а излишек массы удаляют через специальные зазоры формы. По второму варианту используют плавающую форму, избыток массы не удаляют, а высота полуфабриката колеблется в зависимости от объема заготовки. Для допрессовки используют массы с влажностью 8—19%.

Раскатка массы в виде заготовок круглой формы является основным методом формования посуды и основана на постепенной деформации вращающейся заготовки при воздействии формующего органа (рис. 3.25). Заготовку (2) с влажностью 19—22% помещают на пористую форму (3), сообщают ей вращательное движение и постепенно прижимают к форме вращающимся в том же направлении шаблоном (1). Излишек массы после формования при необходимости срезают.

За счет разности скоростей вращения ролика и шпинделя (от 80 до 160 об/мин в зависимости от размера изделия) возникает

тангенциальная разность линейной скорости заготовки и ролика, увеличивающаяся от центральной оси к краю. Абсолютная скорость вращения заготовки зависит от ее прочности на разрыв и сцепления с формой.

Для формования используют ролики из гидрофобной пластмассы или подогреваемые металлические ролики с целью уменьшения трения на границе раздела массы — ролик. Формы изготавливают из гипса, эпоксидных смол с наполнителем или из поливинилхлорида. Пластмассовые формы имеют оборачиваемость свыше 5000 циклов и позволяют сушить полуфабрикат при температуре 80—85°С.

Отформованную заготовку вместе с формой сушат до влажности 16—18%, после чего снимают с формы.

Обточку применяют для обработки заготовок изоляторов. Полученную выдавливанием цилиндрическую или коническую заготовку подсушивают до влажности 16—18%, после чего обтачивают керамическими или петлевыми резцами из износостойкой стали на токарно-копировальных станках.

3.4.5. Литье из водных суспензий

Шликерным литьем называют метод формования изделий из концентрированных суспензий с использованием пористых форм. Содержание жидкости в суспензии составляет 50—70% (по объему).

Метод заключается в приготовлении литейной суспензии (шликера), заполнении ею формы с последующей выдержкой для набора слоя осадка на стенках формы, извлечении заготовки и ее сушки. Полуфабрикат образуется при удалении кинетически свободной воды из слоев суспензии, примыкающих к поверхности формы. Движущей силой является разность влажностей суспензии и формы. Перемещаясь к форме под действием сил капиллярного всасывания, жидкость переносит частицы твердой фазы. Концентрация последних у поверхности формы увеличивается, одновременно растет толщина слоя осадка. Снижение влажности слоя сопровождается повышением прочности заготовки.

После удаления излишка шликера массоперенос воды из слоя осадка продолжается. Происходит дополнительное упрочнение и усадка заготовки, что облегчает ее извлечение из формы.

Скорость отложения осадка (набор массы) зависит от скорости всасывания жидкости в форму и замедляется в связи с ростом гидравлического сопротивления осадка

$$V = (2(KS\Delta P / \alpha \eta c)\tau)^{1/2}, \qquad (3.38)$$

где V — объем фильтрата; S — площадь фильтра; τ — время фильтрования; К — коэффициент проницаемости осадка и фильтра; η — вязкость жидкости; с — концентрация жидкости в суспензии; ΔР — перепад давления; α — коэффициент, учитывающий пористость осадка.

Для изготовления изделий методом литья необходимо обеспечить оптимальные условия процесса. Шликер должен иметь высокую текучесть (малую вязкость) без сильно выраженных тиксотропных и дилатантных свойств, не содержать газовых включений, обладать седиментационной устойчивостью, достаточно высокими скоростями набора массы и фильтрации через слой осадка (проницаемостью осадка). Заготовки должны иметь возможно более высокую плотность и прочность.

Влияние основных факторов на свойства шликера. Шликер образуется при отсутствии химического взаимодействия и растворения частиц в жидкости. Необходимо, чтобы твердая фаза смачивалась жидкостью. При плохом смачивании суспензия захватывает воздух и плотность заготовки уменьшается. Улучшение смачивания достигается введением ПАВ.

Другим параметром, определяющим свойства суспензий, является ионизационный потенциал катионов твердой фазы, равный отношению заряда иона к его радиусу. При его высоких значениях максимально возможная концентрация твердой фазы в суспензии увеличивается, уменьшается доля связанной воды и толщина гидратно-адсорбционных оболочек на поверхности частиц, снижается седиментационная устойчивость и скорость набора массы.

Для веществ с высоким ионизационным потенциалом (диоксид кремния, глины) применяют мокрое измельчение при 40–60°С и стабилизирующее перемешивание в течение 6–20 ч. Литьевые суспензии из материалов с низким ионизационным потенциалом (оксиды магния, циркония) готовят суспендированием относительно грубодисперсных порошков сухого помола, используют электролиты и вибрационные методы литья. В первом случае комплекс мероприятий направлен на развитие двойного электрического слоя, а во втором — на его уменьшение.

Предложен ряд зависимостей вязкости суспензий от содержания твердой фазы. В наиболее широком интервале концентраций твердой фазы применима формула Ю.Е. Пивинского

$$\eta = \eta_0 [1 - (K_S C_{тв} / (1 - C_{тв}/C_{тв}^{пр}))]^2, \qquad (3.39)$$

где η_0 — вязкость дисперсионной среды; $C_{тв}$ — объемная концентрация твердой фазы в суспензии; $C_{тв}^{пр}$ — предельно достижимая концентрация твердой фазы; K_S — коэффициент формы, зависящий от кривизны струи, обтекающей частицу, и равный 0,3–6.

Дисперсность частиц твердой фазы определяет седиментационную устойчивость суспензии, ее вязкость, скорость фильтрации и плотность осадка. В соответствии с уравнением Стокса (3.10) скорость оседания снижается с уменьшением размера частиц. Реальная скорость оседания частиц в суспензиях всегда ниже рассчитанной по уравнению Стокса из-за повышения вязкости и плотности суспензии в присутствии твердой фазы, уменьшения плотности

частиц и увеличения их размера за счет образования сольватных оболочек, наличия предела текучести, возникновения восходящих потоков дисперсионной среды при оседании частиц. Полидисперсность твердой фазы дополнительно увеличивает седиментационную устойчивость суспензий.

Максимальный размер седиментационно-устойчивых частиц в суспензии можно определить по формуле

$$d_{max} = 6 P_k / K_S (\rho_{тв} - \rho_{шл}), \qquad (3.40)$$

где P_k — предел текучести; $\rho_{тв}$ и $\rho_{шл}$ — плотность частиц и суспензии; K_S — коэффициент.

Повышенная устойчивость суспензии позволяет увеличить иногда размер частиц до 1–2 и даже 10 мм и производить литье высоконаполненных суспензий с величиной $C_{тв}$ 0,8–0,9 при использовании порошков ступенчатого фракционного состава.

Плотность заготовок определяется особенностями упаковки порошков. Следует отметить, что капиллярное стягивание повышает плотность полуфабриката из тонкодисперсных порошков по сравнению с полуфабрикатом полусухого прессования, тогда как плотность заготовок из порошка ступенчатого состава, полученных обоими методами, почти одинакова.

Наибольшая плотность заготовок достигается при литье суспензий на основе сферических частиц.

Природа жидкой фазы. При шликерном литье используют воду, спирты, органические растворители. Они должны иметь низкое парциальное давление паров, малую вязкость, не должны взаимодействовать с материалом форм, быть нетоксичными, взрыво- и пожаробезопасными. Основным способом регулирования свойств литейных суспензий, не содержащих глину, является изменение pH среды, достигаемое обычно добавлением кислоты, так как в щелочной среде возможно загрязнение материала.

Введение в суспензии ПАВ и образование сорбционного слоя на межфазной границе в определенной степени снижает плотность осадка и скорость фильтрации. Введение таких веществ, как сульфитно-дрожжевая бражка, карбоксиметилцеллюлоза повышает прочность заготовок и высушенного полуфабриката.

Наиболее распространены литейные формы из гипса. Нормальная оборачиваемость гипсовых форм составляет несколько десятков циклов. Недостатком гипсовых форм является низкая допустимая температура (65–70°С) сушки заготовки в форме из-за опасности дегидратации полуводного гипса и выхода форм из строя.

Для литья изделий хозяйственной керамики гипсовые формы остаются основными. При литье изделий из оксидов положительно зарекомендовали себя также бумажные, пластмассовые и металлические пористые формы.

Различают методы сливного и наливного литья (рис. 3.26). *Сливное литье* применяют для изготовления тонкостенных полых изделий (чашки, тигли). После заполнения формы шликером и набора массы необходимой толщины на гипсовой форме излишки шликера сливают или отсасывают, а заготовку после подвялки извлекают из формы. *Наливным литьем* формуют толстостенные изделия (санитарно-техническую керамику, элементы футеровки). Шликер выдерживают в форме до тех пор, пока полость формы не заполнится осадком полностью. Периодически в форму добавляют новые порции шликера.

Шликерное литье позволяет получать изделия сложной формы различных размеров и высокой равноплотности, не требует значительных капитальных затрат. К недостаткам метода относятся низкая производительность, потребность в больших производственных площадях, мощном сушильном оборудовании. В производственных условиях для массового литья крупногабаритных изделий используют литейные конвейеры и механизированные стенды.

Основными факторами повышения качества и производительности литья являются: вакуумирование шликера и заполнение формы шликером под вакуумом; нагрев шликера до 40–50°С. Процесс ускоряется также при приложении избыточного давления к шликеру (до 7 МПа), создании разряжения с внешней стороны формы и использования метода центробежного литья. Эффективно применение вибрации.

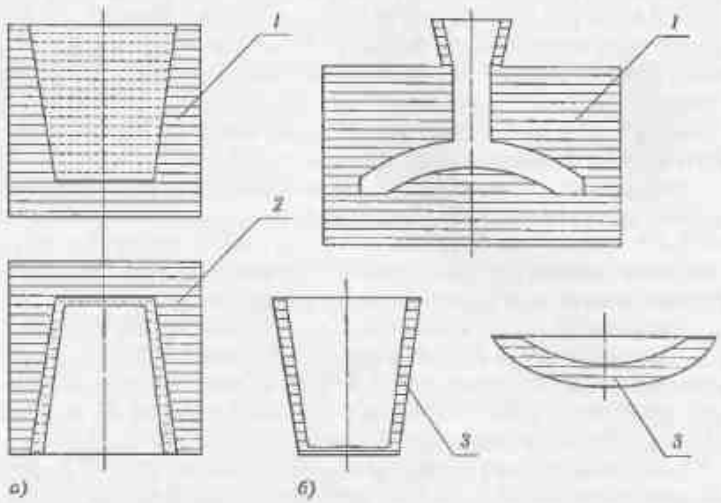


Рис. 3.26. Схема сливного (*а*) и наливного (*б*) шликерного литья: *1* – заполнение шликером формы; *2* – перевернутая форма; *3* – заготовка

Пленочное литье применяют для формования деталей электронной техники: конденсаторов, плат интегральных схем и т. п. Технология включает приготовление связки, смешение ее с керамическим порошком, литье пленки толщиной 0,3–2 мм из щелевой фильеры на движущуюся подложку, сушку, формирование многослойного пакета, обработку пакета давлением на вальцах, вырубку (вырезание) заготовок. Временной технологической связкой служат водные растворы поливинилового спирта, растворы некоторых полимеров (производных целлюлозы, поливинилбутираля и др.) в ацетоне, спирте, бензине. Для улучшения свойств пленок вводят добавки дибутилфталата и многоатомных спиртов. Состав связки должен обеспечить высокую прочность и эластичность заготовок при минимальной усадке в сушке. Толщину пленки регулируют, меняя вязкость шликера, размер щели фильеры и скорость движения ленты.

Электрофоретическое литье основано на явлении электрофореза – перемещении частиц дисперсной фазы суспензии под действием постоянного электрического тока.

Через шликер пропускают постоянный электрический ток плотностью 3–40 мА/см^2 при напряженности поля 2–30 В/см. Анодом служит пористая форма из металла или металлизированной пластмассы. Катод подбирается таким образом, чтобы обеспечить равномерную напряженность поля. Если частицы твердой фазы в суспензии заряжены отрицательно, то используют катод-форму.

Основной характеристикой процесса является скорость перемещения частиц твердой фазы V.

$$V = \varepsilon I \xi / 4\pi 9 \times 10^5 \eta \chi, \qquad (3.41)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость, χ – электрическая проводимость, η – вязкость жидкости; ξ – дзета-потенциал; I – сила тока.

Скорость набора осадка сохраняется практически постоянной и не зависит от толщины слоя. Она превышает среднюю скорость набора массы на гипсовые формы в 3–6 раз. Метод эффективен для получения заготовок больших размеров толщиной до 65–80 мм.

3.4.6. Литье термопластичных шликеров

Технология литья термопластичных шликеров, называемая также горячим литьем и инжекционным формованием, была разработана в 40–50-е гг. И.Д. Абрамсоном и П.О. Грибовским для формования изделий из оксидных материалов.

Метод основан на получении термопластичного шликера, состоящего из твердой фазы и термопластичной связки, которая переходит в жидкотекучее состояние при повышенных температурах и последующем заполнении шликером полой металлической формы. Приобретение заготовкой заданной формы и прочности происходит при изменении агрегатного состояния связки после охлаждения.

Метод используется для формования изделий технической керамики, в том числе очень сложной конфигурации, с высокой точностью размеров и чистотой поверхности при минимальном загрязнении исходных материалов примесями.

С коллоидно-химической точки зрения термопластичный шликер является гидрофобной дисперсной системой. Течение шликера характеризуется пределом текучести и пластической вязкостью, заготовка имеет тот же состав, что и шликер, пустоты между частицами твердой фазы заполнены временной технологической связкой.

Из-за малой лиофильности оксидных материалов перед приготовлением термопластичного шликера обязательна предварительная термическая обработка исходного порошка при 250–300°С для удаления сорбированной влаги. При влажности около 0,5% свойства шликера резко ухудшаются, а при влажности свыше 1% литье невозможно.

Основу термопластичной связки составляют парафины, твердые жиры, полиэтилен и некоторые смолы. Такие связки должны образовывать в смеси с порошком твердой фазы шликер при минимальном содержании, иметь невысокую (60–110°С) температуру размягчения, смачивать твердую фазу и мало изменять свой объем при плавлении и отвердевании. Так как объемное изменение парафина при плавлении составляет около 13%, то для литья заготовок изделий конструкционной керамики с особо точными размерами в последнее время применяют связки на основе полиэтилена, полистирола и других высокомолекулярных соединений, имеющих объемные изменения менее 5%. Прочность заготовок при изгибе должна быть не ниже 4,5 МПа.

Наибольшее распространение получили связки на основе парафина и воска. В качестве ПАВ для улучшения смачивания используют жирные кислоты: олеиновую, пальмитиновую, стеариновую, а также пчелиный воск. Количество ПАВ зависит от дисперсности твердой фазы и обычно составляет 0,05–0,2% от массы твердой фазы.

Шликер готовят смешиванием предварительно измельченной твердой фазы и связки при нагревании выше температуры плавления связки или помолом твердой фазы в расплавленной связке. Помол проводят в обогреваемых шаровых и вибрационных мельницах.

Смешивание предварительно измельченного порошка с расплавленной связкой распространено шире. Предпочтителен сухой помол материала в присутствии ПАВ. Нагретый до ~60°С измельченный материал вводят в связку небольшими порциями. При полифракционных составах в первую очередь вводят тонкомолотую составляющую, шихты.

Обязательным является вакуумирование шликера при остаточном давлении 1,3–2 кПа, так как высокая вязкость и низкая смачивающая способность связки препятствуют самопроизвольному удалению воздуха. Разгрузку смесителя и транспортировку шликера проводят вакуумным всасыванием. Интенсивное перемешивание снижает вязкость и повышает коэффициент упаковки твердой фазы. Эффективным приемом повышения качества шликера является многократное охлаждение и плавление. Шликер готовят в шаровых мельницах или пропеллерных мешалках, оборудованных системами вакуумирования и подогрева. Готовый шликер оценивают по нескольким приведенным ниже параметрам.

Температура плавления зависит главным образом от вида связки и составляет для парафинового шликера 60–65°С. Вязкость определяется природой твердой фазы, ее дисперсностью, видом и количеством связки и температурой шликера. Важнейшей характеристикой является способность шликера заполнять объем формы в условиях теплоотдачи стенкам. *Литейная способность* зависит от вязкости и теплофизических свойств шликера и повышается с уменьшением теплопроводности твердой фазы и вязкости шликера, повышением температуры и давления при литье.

Устойчивость шликера – способность сохранять постоянную концентрацию дисперсной фазы по высоте емкости при длительном хранении в нагретом виде.

Коэффициент наружной усадки (литейная усадка) – отношение размеров формы к размерам заготовки. Изменение размеров является результатом изменения объема связки при затвердевании и охлаждении и обычно составляет 3–5% по объему. *Коэффициент внутренней усадки* представляет собой относительное изменение

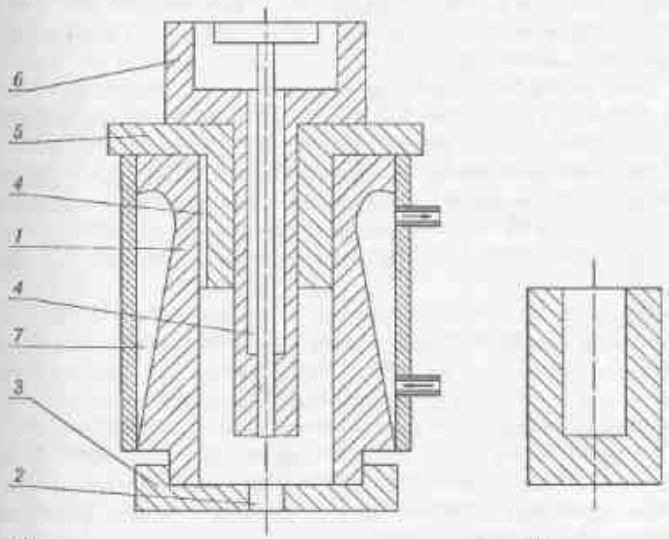


Рис. 3.27. Конструкция формы для литья термопластичных шликеров (*а*) и отформованная заготовка (*б*)

объема заготовки в результате образования внутренних раковин или неплотностей при захвате воздуха, неравномерной кристаллизации связки, ее миграции и перераспределении в объеме заготовки.

Полной усадкой называют отношение размеров формы к размеру обожженного изделия. Она характеризует как усадочные свойства шликера, так и уплотнение материала в обжиге.

Наиболее распространен метод литья под давлением на литейных машинах. Шликер с температурой 70–100°С из рабочего бака машины при давлении сжатого воздуха 0,2–0,4 МПа нагнетают в форму. Давление поддерживают до охлаждения отливки, чтобы заполнить усадочную раковину, образующуюся при затвердевании заготовки.

Литейная форма (рис. 3.27) состоит из корпуса (1) и штыря (6) для оформления боков и внутренних поверхностей заготовки основания (3) с литниковым отверстием (2). Верхнюю часть формы образует съемник (5). Для выхода воздуха при заполнении формы шликером предусмотрены воздушные каналы (4) размером около 0,1 мм. Корпус формы окружает рубашка водяного охлаждения (7).

Особое значение имеет расположение литникового отверстия. Обычно его располагают у наиболее массивных частей заготовки, которые отвердевают в последнюю очередь.

Шликер под давлением сжатого воздуха, поступая из литникового отверстия, заполняет полость формы и, соприкасаясь со стенками, охлаждается. Оптимальную скорость заполнения формы (обычно 1–2 м/с), обеспечивающую максимальную плотность заготовки, подбирают для каждого конкретного случая и регулируют давлением сжатого воздуха.

С увеличением давления уменьшается миграция связки к внешним охлаждаемым частям заготовки, что повышает их плотность. При повышении температуры снижается вязкость шликера, растут линейная усадка и плотность полуфабриката. Чем ниже температура формы, тем выше плотность отливки. Обычно температура шликера равна 65–80°С, а температура формы 15–25°С.

Кроме литья под давлением используют и другие методы формования.

Намораживание используют для получения тонкостенных изделий простой формы, например тиглей. Заготовку получают, опуская в шликер с температурой 60–90°С металлическую (обычно водоохлаждаемую) форму (оправку) и выдерживая ее определенное время, необходимое для отвердевания на поверхности формы слоя шликера заданной толщины. Извлеченную заготовку охлаждают и снимают с формы.

При *сливном литье* после намораживания слоя массы на внутренней поверхности формы избыток шликера сливают, форму разбирают и извлекают заготовку.

Непрерывное литье используют для формования трубок, стержней и т. п. Шликер подают в охлаждаемую фильеру. Заготовка выходит из фильеры с температурой несколько ниже температуры плавления связки и может сохранять свою форму.

Горячая штамповка заключается в заливке шликера в форму и выдержке заготовки под механической нагрузкой до отвердевания.

Литье в кокиль предусматривает заливку горячим шликером полости формы и выдержку его до отвердевания без давления.

В некоторых случаях для изготовления сложных изделий сваривают отдельные части заготовки. Для этого поверхности отформованных частей нагревают до 60–70°С и соединяют с некоторым усилием до охлаждения. Шов зачищают, срезая излишек массы.

При необходимости заготовки обрабатывают резанием на токарных станках при скорости 100–150 м/мин, подаче 0,1–0,3 мм/об и глубине резания 1–4 мм. Резанием удаляют литники и зачищают кромки полуфабриката.

Формование изделий с применением термореактивных и высокотемпературных термопластичных связок.

Для изготовления особо сложных изделий с высокими требованиями к точности размеров (роторы и лопатки турбин, детали двигателей внутреннего сгорания и другие) применяют термореактивные связки или термопластичные полимеры с высокой температурой плавления (полиэтилен, полистирол и др.). Отличительной особенностью формования в этом случае является приобретение заготовкой прочности в форме в процессе полимеризации связки при повышенных температурах. Термореактивными связками являются фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, бакелит, которые при повышенных температурах переходят в жидкотекучее состояние, а затем полимеризуются и затвердевают.

Порошки со смолой или ее компонентами предварительно смешивают при температуре 150–200°С, затем охлажденную массу гранулируют, загружают в дозатор литейной машины. В машине массу плавят, нагнетают в охлаждаемые многоместные кассетные формы и отверждают в форме. Затем формы разбирают и удаляют литники.

Для формования используют литьевые машины поршневого или шнекового типа.

Литье проводят при скорости вращения шнека, обеспечивающей продвижение шликера со скоростью около 0,2 м/с, и давлении заполнения формы до 200 МПа.

Отформованные заготовки обжигают без предварительного удаления связки. Связка в обжиге удаляется только частично, поэтому такой метод формования используют для изделий, в которых наличие некоторого количества углерода не ухудшает свойств материала, например в керамике из карбида кремния и углеродсодержащих материалах. Использование термореактивных связующих в России ограничено.

3.5. УДАЛЕНИЕ ВРЕМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ

3.5.1. Сушка

Сушкой называют удаление воды из влажного керамического полуфабриката или сырья испарением. Наиболее ответственной является сушка высоковлажного полуфабриката изделий хозяйственной и строительной керамики, изготовленного пластическим формованием или шликерным литьем и содержащего значительное количество глинистых компонентов.

При сушке изменяется от коагуляционных к конденсационным природа контактов между частицами твердой фазы за счет удаления механически и физико-химически связанной воды. Химически связанная вода в сушке не удаляется.

Сушка зависит от параметров окружающей среды (температуры, влажности и скорости движения теплоносителя), формы связи влаги с материалом, состава, структуры, влажности и температуры полуфабриката.

Различают кинетику сушки (изменение средних значений влажности и температуры заготовки во времени) и ее динамику (изменение влажности и температуры в каждой точке заготовки). Распределение меняющихся во времени полей влажности и температуры в объеме изделия определяет возможность появления опасных напряжений и брака.

Если сушку проводят при малых перепадах температуры между полуфабрикатом и средой, малых скоростях и высокой влажности теплоносителя, то влажность полуфабриката медленно уменьшается от исходной W_0, а температура повышается до температуры мокрого термометра $t_м$. Центр заготовки прогревается медленнее, чем поверхность (рис. 3.28). Это период прогрева полуфабриката.

На втором этапе (период постоянной скорости сушки) влажность заготовки меняется по линейному закону при постоянной температуре.

После достижения критической влажности $W_{кр}$ температура поверхности заготовки увеличивается, приближаясь к температуре сухого термометра $t_с$, скорость сушки уменьшается, а влажность асимптотически приближается к равновесной $W_р$. Температура в объеме полуфабриката растет медленнее, чем на поверхности. Этот период называется периодом падающей скорости сушки. Величина критической влажности $W_{кр}$ зависит от скорости сушки, размеров и строения полуфабриката. Равновесная влажность $W_р$ зависит от температуры и влажности в помещении. Сушить полуфабрикат до влажности меньше $W_р$ нецелесообразно. Обычно отформованные заготовки сушат до влажности 2–3%, а кусковую глину — до 8–12%.

При сушке испарение воды происходит диффузионным путем. Движущей силой является разность парциальных давлений пара у поверхности и в объеме теплоносителя. Уменьшение влажности во внешних слоях заготовки сопровождается появлением градиента влажности в ее объеме, что вызывает диффузию капельно-жидкой воды из объема заготовки к поверхности.

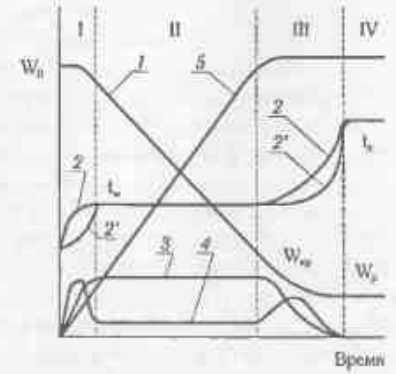


Рис. 3.28. Диаграмма сушки полуфабриката: *I* — период подогрева; *II* — период постоянной скорости сушки; *III* — период падающей скорости сушки; *IV* — гигроскопическое состояние; *1* — влажность; *2, 2'* — температура поверхности и центра; *3* — скорость сушки; *4* — градиент температуры; *5* — усадка

При наличии градиента температуры на процесс влагопроводности накладывается процесс термовлагопроводности: вода стремится переместиться в области с меньшей температурой. Термовлагопроводность связана с уменьшением поверхностного натяжения и вязкости воды при повышении температуры и движением пузырьков воздуха в капиллярах. При интенсивном подводе теплоты возможно испарение влаги в глубинных слоях заготовки и удалении воды по механизму паропроводности. Движущей силой процесса является перепад давления водяного пара.

Общий поток влаги в объеме материала или заготовки можно описать дифференциальным уравнением

$$j = -K\rho\,(\partial W/\partial x) \pm K\rho\delta\,(\partial t/\partial x) - D\rho\,(\partial P/\partial x), \qquad (3.42)$$

где j — плотность потока влаги, равная количеству воды, проходящей через единичную площадь в единицу времени, кг/м$^2\cdot$с; K — коэффициент влагопроводности, м^2/с; δ — термоградиентный коэффициент, 1/К; D — коэффициент молекулярной диффузии пара, м^2/Па$\cdot$с; ρ — кажущаяся плотность твердой фазы, кг/м^3; $\partial W/\partial x$, $\partial t/\partial x$, $\partial P/\partial x$ — градиенты влажности, температуры и давления в объеме материала.

Коэффициент влагопроводности K зависит от структуры, влажности и температуры материала и увеличивается с ростом размера капилляров и частиц твердой фазы. Термоградиентный коэффициент δ зависит от влажности и имеет максимальное значение при критической влажности. Коэффициент молекулярной диффузии пара D увеличивается при повышении влажности и температуры.

Интенсивность сушки может быть повышена несколькими способами или их комбинацией:

– совмещением направления процессов влагопроводности и термовлагопроводности при увеличении температуры заготовки по сравнению с температурой окружающей среды (теплоносителя); этот способ используют при сушке полых изделий (электроизоляторов, тиглей), помещая нагреватели во внутреннюю полость заготовки.
– увеличением коэффициента влагопроводности путем повышения пористости заготовки и размеров частиц твердой фазы.
– снижением общего давления в сушиле.

При удалении воды в порах заготовки образуются вогнутые мениски жидкости. Капиллярное давление увеличивается, уменьшается толщина прослоек жидкости, частицы сближаются, образуя каркас. При влажности, близкой к критической, капиллярные силы уравновешиваются силами трения, сближение частиц и усадка заготовки прекращается. Дальнейшее снижение влажности происходит за счет освобождения объема пор без изменения размеров.

Изменение размеров полуфабриката в сушке характеризуют линейной или объемной усадкой, выраженной в процентах.

Усадка зависит от влажности заготовки и размера частиц твердой фазы. Линейная усадка в сушке заготовок полусухого прессования составляет 2–3%, а заготовок пластического формования – 6–8%.

Величины критической влажности и усадки зависят от режима сушки. Наибольшую усадку имеют заготовки, высушенные в равновесных условиях. Чем выше температура и ниже влажность теплоносителя, тем меньше усадка. Рост градиента влажности в объеме заготовки увеличивает разницу между фактической и максимально возможной усадками. Эта разница (недопущенная усадка) вызывает появление механического напряжения. Если последнее превысит предел прочности материала, то в теле заготовки образуется трещина.

Причиной появления трещин в период постоянной скорости сушки полуфабриката является перепад влажности между наружными и внутренними частями заготовки. Критерием трещинообразования могут служить максимально допустимая разность между средней (интегральной) влажностью заготовки W_i и влажностью ее поверхности $W_{пов}$:

$$\Delta W_{max} = W_i - W_{пов} \qquad (3.43)$$

Максимальная интенсивность (скорость) сушки, не приводящая к образованию трещин, определяется соотношением

$$j_{max} = K\Delta W_{max}\rho A/l, \qquad (3.44)$$

где A – коэффициент формы, равный 6 для пластины; l – характеристический размер (толщина пластины, диаметр цилиндра).

Можно определить минимально допустимое время сушки пластины толщиной l и площадью большой грани S:

$$\tau_{min} = B/j_{max}2S = l^2(W_н - W_{кон})/2AK\Delta W_{max}, \qquad (3.45)$$

где $B = Sl(W_н - W_{кон})\rho$ – количество влаги, подлежащее удалению; $W_н$, $W_{кон}$ – начальная и конечная влажность.

Продолжительность сушки зависит от толщины высушиваемого изделия и не зависит от его плотности и площади поверхности.

В период падающей скорости сушки усадки отсутствуют, поэтому сушку можно интенсифицировать, повысив температуру и скорость движения теплоносителя.

В процессе сушки могут возникать различные дефекты.

Тотальные трещины, проходящие через тело заготовки, возникают из-за больших скоростей прогрева заготовки, имеющей малый коэффициент влагопроводности, на первой стадии сушки.

Краевые трещины образуются при сушке тонкостенных изделий, если перепад влажности на краях выше, чем в средней части.

Срединные трещины возникают после образования жесткого каркаса частиц на краях заготовки, препятствующего усадке влажных центральных частей. Предотвратить образование краевых и срединных трещин можно, покрыв края влагоизолирующим веществом (маслами, растворами сульфитно-спиртовой барды или поливинилового спирта и т. п.).

Рамочные трещины могут возникнуть при трении заготовки о подставку в процессе усадки. Этот вид брака характерен для кирпича пластического формования. Его можно предотвратить, периодически перекладывая изделия с грани на грань и используя подсыпки (песок, опилки, шамот).

Микротрещины и волосяные трещины возникают при адсорбции воды из воздуха или дымовых газов высушенным полуфабрикатом. Этот вид брака можно предотвратить, прекратив сушку при влажности несколько выше, чем максимальная влагоемкость материала при данной температуре.

Коробление изделий может возникнуть при односторонней сушке плоских изделий, например облицовочных плиток, при анизотропной структуре полуфабриката, неравномерном распределении влаги в заготовке.

Для оценки сушильных свойств глин и полуфабриката на их основе используют показатели чувствительности глин к сушке, характеризующие склонность материала к растрескиванию в период усадки. Коэффициент чувствительности, предложенный З.А. Носовой, определяют как отношение объема усадки $V_{ус}$ к объему пор в высушенном материале $V_{пор}$:

$$K_ч = V_{ус}/V_{пор} = V/V_0[(m_0 - m)/(V_0 - V) - 1], \qquad (3.46)$$

где V_0 и V – объемы свежеотформованного и высушенного при 20°С образцов, $см^3$; m_0 и m – массы влажного и высушенного образцов, г.

По методу А.Ф. Чижского коэффициент чувствительности к сушке определяют по формуле

$$K_c = (W_н - W_{кр})/W_{кр}, \quad (3.47)$$

где $W_н$ и $W_{кр}$ – начальная (формовочная) и критическая влажность образца, %.

Чем выше коэффициенты $K_ч$ и K_c, тем сильнее склонность полуфабриката к растрескиванию в сушке. Для малочувствительных глин $K_ч<1$ и $K_c<1,2$, а для высокочувствительных глин $K_ч>2$ и $K_c>1,8$.

Естественную сушку проводят на открытом воздухе или в производственных помещениях без дополнительного подвода теплоты. Она является основным способом сушки изделий крупного габарита и сложной формы, так как исключает появление значительных градиентов влажности. В некоторых случаях естественную сушку дополнительно замедляют, закрывая заготовки влажной тканью.

Искусственная сушка связана с подводом теплоты извне. Распространена **конвективная сушка** разбавленными дымовыми газами, горячим воздухом из зоны охлаждения туннельной печи или специально нагретым воздухом. Конвективную сушку проводят в камерных или туннельных сушилах. Ее скорость невысока и тормозится термовлагопроводностью от поверхности к центру изделия. Для интенсификации используют предварительный прогрев заготовки теплоносителем с высокой температурой и 100%-ной влажностью с последующим снижением его влажности.

Радиационная сушка основана на использовании электрических излучателей, газовых горелок или ламп инфракрасного света. Нагрев излучением обеспечивает испарение воды как с поверхности, так и из объема заготовки. Радиационная сушка особенно эффективна на заключительной стадии. Часто сушку проводят радиационно-конвективным способом: на первой стадии основным процессом является конвективный теплообмен, а на заключительных – радиационный. При сушке крупногабаритных изделий излучатели размещают во внутреннем объеме заготовки (тигля, корпуса изолятора).

Контактную сушку проводят при непосредственном соприкосновении заготовки с нагретой поверхностью.

Сушка токами высокой частоты основана на поглощении энергии электромагнитного поля заготовкой, являющейся во влажном состоянии проводником электрического тока. Изделия нагреваются до температур выше температуры окружающей среды. Влагопроводность и термовлагопроводность по направлению совпадают.

При **контактной электросушке** через тело заготовки пропускают переменный ток. Увеличение сопротивления при снижении влажности заготовки увеличивает тепловыделение и повышает скорость сушки.

Сушка токами высокой частоты и контактная электросушка – весьма энергоемкие процессы. Они позволяют сушить крупногабаритные изделия с высокой скоростью, но требуют существенных капитальных затрат и широкого распространения не получили.

3.5.2. Удаление неводных временных технологических связок

Удаление из отформованных заготовок легколетучих растворителей (бензина, ацетона, спиртов) не представляет особых сложностей, но требует организации специальных мероприятий по пожарной безопасности, охране труда и экологической защите.

При использовании термореактивных связок разложение полимеров происходит в обжиге.

Наибольшую сложность представляет удаление связки из заготовок, полученных литьем термопластичных шликеров, что определяется рядом причин:

- при температурах, близких к температуре плавления связки (80–150°С), возможна деформация заготовки;
- разложение (пиролиз) связующего при температуре свыше 300°С с выделением газообразных продуктов может вызвать растрескивание или вспучивание заготовки;
- при обжиге заготовок в вакууме или среде инертного газа возможно их загрязнение продуктами пиролиза (углеродом), что затрудняет спекание и ухудшает свойства изделий.

Термопластичную связку удаляют, помещая заготовку в засыпку из мелкопористого минерального порошка, чаще всего обожженного глинозема. При нагреве часть связки в жидком виде впитывается засыпкой под действием капиллярных сил. Основным условием качественного проведения процесса является подбор режима нагрева, при котором вся связка из заготовки удаляется в виде жидкости, а ее пиролиз происходит в засыпке. Для этого при температуре 80–100°С (рис. 3.29) делают выдержку для прогрева заготовки, плавления связки и ее миграции в засыпку. Выше 120°С начинается частичное ее испарение. Выдержка при 150–160°С обеспечивает удаление 90–95% связки. При более высоких температурах связка удаляется окончательно. Термообработку ведут до начала спекания материала (900–1000°С) и приобретения заготовкой некоторой прочности. Однократный обжиг в засыпке недопустим из-за припекания засыпки к изделию или их взаимодействия.

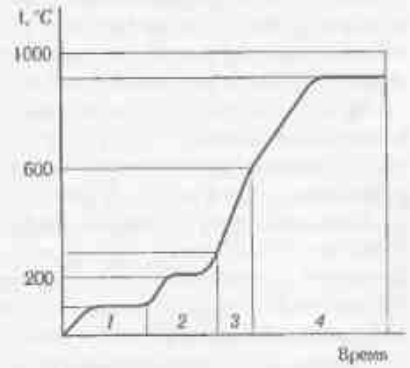


Рис. 3.29. Типовой график разогрева полуфабриката при удалении связки: *1* – плавление связки; *2* – удаление связки; *3* – выгорание остатков связки; *4* – начальная стадия спекания

Термообработку проводят в периодических или туннельных печах, главным образом электрических, при точном соблюдении режима

подъема температуры в течение 5–10 ч для мелких изделий и десятков часов — для крупных. Время обработки увеличивается с ростом содержания связки, размеров изделия и уменьшением дисперсности засыпки.

Удаление связки — весьма энергоемкий процесс. Низкая прочность полуфабриката требует применения ручного труда при загрузке и извлечении заготовок из капселей. Для снижения энергозатрат и сохранения прочности заготовок иногда связку удаляют частично до остаточного содержания 3–4% при термообработке до 250–300°С. Остающаяся связка позволяет транспортировать заготовки, не вызывая их деформации при обжиге без засыпки.

Однократный обжиг в окислительной среде без предварительного удаления связки возможен только для мелких изделий простой формы при использовании грубозернистой подсыпки, не взаимодействующей с материалом. Иногда однократный обжиг плоских деталей проводят на подставках из пористого огнеупорного материала, повторяющих форму заготовки, или между двумя такими деталями.

Перспективно и энергетически выгодно использовать термопластичные связки, состоящие из полимеров с разными температурами плавления или сублимации, например парафина и полиэтилена. При нагреве заготовки на первом этапе удаляется легкоплавкий компонент связки. Образующегося количества жидкости недостаточно, чтобы вызвать деформацию изделия. Плавление или сублимация высокотемпературной составляющей связки также не вызывают деформации заготовки.

3.6. СПЕКАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

3.6.1. Общие сведения о спекании

При обжиге керамических заготовок могут происходить различные физико-химические процессы: термическое разложение исходных сырьевых материалов, химические реакции между компонентами или с газовой средой, полиморфные превращения, эвтектическое плавление, растворение в расплаве одних твердых фаз и кристаллизация из расплава других. Эти процессы могут сопровождаться изменением массы, объема, химического и фазового состава, плотности и пористости.

Среди явлений, протекающих при обжиге, важнейшим является процесс спекания, обусловливающий превращение пористых заготовок из конгломерата слабосвязанных частиц, объединяемых преимущественно силами трения и адгезии, в плотное, прочное тело с заданной структурой и свойствами.

Основными параметрами при оценке спекания керамических заготовок являются повышение механической прочности, которое наблюдается всегда, и повышение плотности, наблюдаемое только при спекании изделий, отформованных из достаточно дисперсных порошков.

В ходе спекания имеет место образование и рост контактов между частицами твердой фазы, уменьшение размера пор и их числа (вплоть до полного исчезновения), сопровождающееся увеличением плотности, сфероидизация и коалесценция (объединение) изолированных пор, рекристаллизационное смещение границ между кристаллами, сопровождающееся увеличением их размера.

Движущей силой спекания является избыточная свободная энергия поверхности частиц на границах раздела фаз: кристалл–газ, жидкость–газ, кристалл–жидкость. Под действием сил поверхностного натяжения, определяемых в значительной степени кривизной поверхности частиц порошка и величиной пористости, уменьшаются межфазовые поверхности и связанная с ними свободная энергия системы.

Таким образом, спекание есть термически активированный процесс, происходящий в пористых керамических заготовках под действием сил поверхностного натяжения, приводящий к упрочнению системы и способствующий ее переходу в термодинамически более равновесное состояние. Спекание может сопровождаться уменьшением свободной поверхности на границах раздела фаз, снижением пористости вплоть до ее полного исчезновения, образованием структуры, характеризующейся минимальной свободной энергией.

Эти процессы можно существенно интенсифицировать, уменьшить температуру и время приложением внешних механических усилий, введением модифицирующих добавок и уменьшением размера спекаемых частиц.

3.6.2. Объемные изменения при спекании

В технологии керамики широко используют понятие «спекшееся состояние». Спекшимися (спеченными) считают изделия, которые достигают в процессе обжига весьма низкой открытой пористости. Однако не существует общепринятого уровня открытой пористости или водопоглощения, соответствующих этому понятию для различных изделий. Величина водопоглощения для спекшихся изделий изменяется от 0,02% для большинства видов технической керамики до нескольких процентов для ряда изделий другого назначения.

Полноту спекания обычно характеризуют открытой пористостью и относительной плотностью. При величине открытой пористости, близкой к нулю, общая пористость может достигать 5%, что соответствует относительной плотности К=0,95. При производстве прозрачных, конструкционных, функциональных и других видов ответственной керамики стремятся получить изделия с высокой полнотой спекания, когда и закрытая пористость приближается к нулевой.

Термины «спекание» и «спекшееся состояние» применяют не только к керамическому изделию в целом, но и к определенным участкам изделий, имеющих разное строение (зернистых, ячеистых

и др.), когда стремятся достигнуть максимального спекания зерен, прослоек, оболочек при сохранении высокой пористости материала.

Изменения при обжиге средней плотности материала $\rho_{ср}$* зависят от изменений фазового состава, массы и объема. В то же время средняя плотность зависит от истинной плотности материала ρ и общей пористости $П_{общ}$. Взаимозависимость этих величин и объемных изменений в обжиге ($\alpha_{об}$) можно описать уравнениями:

$$\alpha_{об}=[\rho_{ср1}(1+a/100)/\rho_{ср2}-1]\cdot 100\%; \quad (3.48)$$

$$\alpha_{об}=[(100+a)(100-П_{общ1})\rho_2/(100-П_{общ2})\rho_1-1]\cdot 100\%. \quad (3.49)$$

Индексы 1 и 2 относятся соответственно к полуфабрикату (без временной связки) и к обожженному материалу. Величина «а» – изменение массы материала при обжиге в % – может иметь отрицательный либо положительный знак. В первом случае (наиболее распространенном) величина «а» соответствует значению «потери при прокаливании» материала при обжиге.

Величина $\alpha_{об}$ также может иметь знаки минус или плюс, что соответствует явлениям объемной усадки или объемного роста в обжиге. Первое типично для керамики, изготовляемой из высокодисперсных порошков; второе соответствует снижению средней плотности в обжиге и наблюдается главным образом при образовании в обжиге новых, менее плотных фаз, чем исходные, например при обжиге динаса в результате перехода кварца в тридимит и кристобалит; при синтезе муллита или алюмомагнезиальной шпинели из смеси исходных оксидов.

При спекании многих керамических материалов теоретическая плотность и масса изменяются несущественно. Это характерно для изделий, в которых не происходит химических реакций и фазовых превращений. Тогда зависимости объемных изменений приобретают более простой вид:

$$\alpha_{об}=((\rho_{ср1}/\rho_{ср2})-1)\,100\%; \quad (3.50)$$

$$\alpha_{об}=((П_{общ2}-П_{общ1})/(100-П_{общ2}))\,100\%. \quad (3.51)$$

Отсюда легко оценить конечные показатели керамики ($\rho_{ср2}$ и $П_{общ2}$) через соответствующие начальные значения ($\rho_{ср1}$ и $П_{общ1}$) и объемные изменения в обжиге:

$$\rho_{ср2}=\rho_{ср1}100/(100+\alpha_{об}); \quad (3.52)$$

$$П_{общ2}=((П_{общ1}+\alpha_{об})/(100+\alpha_{об}))\,100\%. \quad (3.53)$$

Если керамику доводят до полного спекания ($П_{общ2}\to 0$), то $\alpha_{об}=-П_{общ1}$. В этом случае объемная усадка достигает значений исходной пористости полуфабриката.

* Отношение массы сухого образца к общему объему образца, включая объем всех пор, г/см³. Соответствует также известному понятию «кажущейся плотности».

Усадку можно оценивать и линейными изменениями. Связь между линейной и объемной усадками выражается формулой

$$\alpha_{лин}=[(1+\alpha_{об}/100)^{\frac{1}{3}}-1]\,100\%. \quad (3.54)$$

Если объемная усадка меньше 15%, то можно без существенной ошибки принять

$$\alpha_{лин}=\alpha_{об}/3.$$

Из приведенных зависимостей следует, что кривые, характеризующие усадки, должны определенным образом соответствовать кривым снижения общей пористости и роста средней плотности. Несоответствие возможно только на тех температурных участках, где имеются изменения массы ($a\neq 0$) и теоретической плотности ($\rho_1\neq\rho_2$).

Изменения при обжиге величин $\alpha_{лин}$, $П_{общ}$, $\rho_{ср}$, а также открытой и закрытой пористости спекаемых заготовок представлены на рис. 3.30. На первом температурном участке I существенных изменений в нагреваемых образцах не происходит; наблюдается лишь некоторое термическое расширение. На участке II протекает процесс спекания, усиливающийся с повышением температуры. Этот участок называют температурным интервалом спекания. Протяженность участка и ход кривых изменения показателей спекания зависят от свойств исходного порошка. На определенном этапе спекания начинается процесс изоляции пор, т. е. появляется закрытая пористость, поэтому открытая пористость становится меньше, чем общая.

Участок III соответствует максимальным значениям усадки и плотности керамики при близкой к нулю открытой пористости. Общая пористость в основном представлена закрытыми порами, объем которых лишь незначительно уменьшается с температурой. Этот участок именуют температурным интервалом спекшегося состояния.

Участок IV соответствует вспучиванию материала, т. е. уменьшению плотности при «пережо-

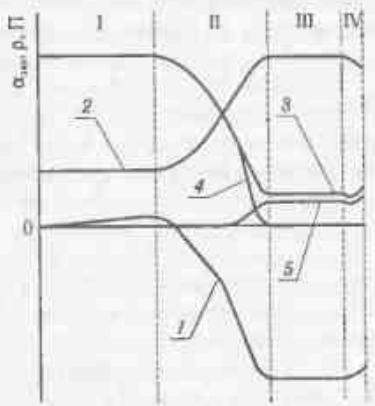


Рис. 3.30. Изменение размеров и показателей плотности материалов керамики в процессе обжига: *1* – изменение линейных размеров $\alpha_{лин}$; *2* – средняя плотность ($\rho_{ср}$); *3* – общая пористость ($П_{общ}$); *4* – открытая пористость ($П_о$); *5* – закрытая пористость ($П_з$); *I* – участок до начала спекания; *II* – температурный интервал спекания; *III* – интервал спекшегося состояния; *IV* – область пережога (вспучивания)

ге». При этом наблюдается и заметная деформация обжигаемых изделий. Явное вспучивание наблюдается только у тех материалов, например глинистых, которые содержат на заключительной стадии обжига существенное количество жидкой фазы, находящейся в сильно размягченном состоянии. Вспучивание происходит под действием повышающегося давления газов, заключенных в закрытых порах.

В материалах, не содержащих жидкой фазы при обжиге, «пережог» проявляется в интенсивном росте кристаллов, что способствует снижению прочности.

Процессам спекания металлов и неметаллов (оксидов и бескислородных соединений) посвящены многие теоретические и экспериментальные исследования отечественных и зарубежных ученых (Я.И. Френкель, Б.Я. Пинес, Я.Е. Гегузин, В.А. Ивенсен, Г.К. Кучинский, У.Д. Кингери, Р.Л. Кобл, Л.Е. Бурке и др.).

Ими установлен ряд принципиальных положений теории спекания, дана классификация его основных процессов (механизмов) и выявлены их особенности.

При рассмотрении механизмов и классификации процессов спекания прежде всего следует учитывать состояние фаз, участвующих в спекании. Если спекание протекает в системе твердая фаза — жидкость — газ, то основная роль в механизме переноса вещества в поры принадлежит жидкой фазе. Эту группу процессов называют спеканием с участием жидкой фазы, или жидкофазным спеканием, а процессы спекания, протекающие без участия жидкой фазы — твердофазным спеканием.

В каждой из групп возможны различные механизмы переноса вещества. При жидкофазном спекании такими механизмами являются *вязкое течение* жидкости и ее взаимодействие с твердой фазой (растворение, кристаллизация). При твердофазном спекании различают следующие механизмы: *диффузионный, пластической деформации* твердых частиц, испарения-конденсации. Разделение процессов по механизму переноса вещества в поры важно для установления основных закономерностей процесса спекания, хотя в реальных системах оно может осуществляться при одновременном действии нескольких механизмов.

При классификации процессов спекания целесообразно выделить два особых варианта: спекание под давлением и реакционное спекание. Их принципиальные технологические отличия от процессов обычного спекания заключаются в том, что спекаемую заготовку подвергают не только нагреванию, но и действию других, специально создаваемых условий, которыми являются в первом случае — внешнее давление, а во втором — поступление извне газообразных или жидких продуктов, реагирующих с веществом заготовки с образованием новых твердых фаз.

3.6.3. Жидкофазное спекание

Спекание с участием жидкой фазы наиболее распространенный процесс в технологии керамики, свойственный глиносодержащим — строительной и хозяйственной керамике, алюмосиликатным и другим огнеупорам, многим видам технической керамики. Присутствие расплава в спекаемых заготовках при высоких температурах обусловлено примесями в исходном сырье, среди которых имеются легкоплавкие минералы и вещества, образующие эвтектические расплавы. В других случаях легкоплавкие минералы, например полевой шпат или искусственно полученные плавни в виде стекол, вводят в состав масс для улучшения спекания изделий и регулирования их строения и свойств.

При обжиге образующийся расплав смачивает и стягивает под действием сил поверхностного натяжения твердые частицы, входящие в состав спекаемого изделия.

Различают два варианта спекания с участием жидкой фазы: в первом случае расплав не взаимодействует с твердыми частицами, во втором растворяет твердые частицы либо вступает с ними в химическое взаимодействие.

Начальная стадия модели первого процесса изображена на рис. 3.31. Между двумя близко расположенными твердыми условно сферическими частицами находится прослойка смачивающей жидкости, приобретающая форму вогнутой линзы. Силы поверхностного натяжения на вогнутом мениске линзы на границе с газовой средой обусловливают избыточное давление, направленное в сторону центра кривизны. Избыточное давление P определяют по уравнению

$$P = \sigma_{ж.г} ((1/r) - (1/R)), \qquad (3.55)$$

где $\sigma_{ж.г}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость — газ; r и R — главные радиусы, характеризующие кривизну кольцевого ме-

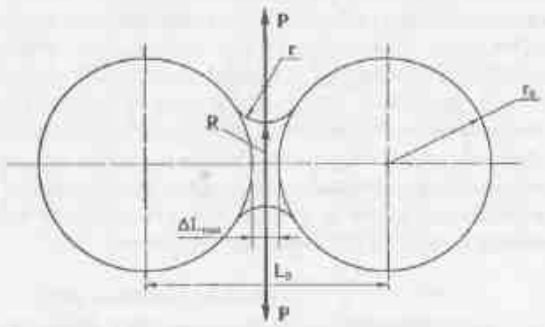


Рис. 3.31. Схема жидкофазного спекания и стягивания двух твердых сферических частиц: r_0 — радиус частиц; L_0 — расстояние между центрами частиц; ΔL_{max} — максимальное сближение до соприкосновения сфер ($\Delta L_{max} = L_0 - 2r_0$)

ниска линзы (r — меньший радиус вогнутой поверхности согласно рис. 3.31 и R — радиус выпуклой поверхности в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа).

Давление P перемещает жидкость из зоны контакта, что влечет за собой сближение твердых частиц на некоторое расстояние (ΔL) и вызывает усадку материала в целом. Скорость усадки пропорциональна поверхностному натяжению $\sigma_{ж г}$, времени τ, обратно пропорциональна вязкости жидкости $\eta_ж$ и размеру частиц r_0:

$$\Delta l / l = 3\sigma_{ж г}\tau / 2\eta_ж r_0. \qquad (3.56)$$

Повышение температуры снижает вязкость расплава и ускоряет спекание. Однако чрезмерное снижение вязкости недопустимо, так как способствует размягчению и деформации изделий под влиянием сил тяжести.

При достижении между частицами контакта уплотнение прекращается. Возможное уплотнение по этой схеме зависит от зернового состава твердых частиц, характера их упаковки и объемного содержания жидкой фазы при спекании.

При содержании расплава менее 35% в рассматриваемом случае нельзя достичь полного спекания, так как даже при максимальном сближении частиц расплав не заполнит полностью пространство между ними и в материале останутся не только замкнутые, но и открытые поры. Даже при большом содержании расплава также не удается уменьшить содержание закрытых пор ниже 5–8%, что обусловлено постепенным уравновешиванием сил поверхностного натяжения, стягивающих закрытые поры, внутренним давлением воздуха внутри пор $2\sigma_{ж г}/r = -P$, где $\sigma_{ж г}$ — поверхностное натяжение жидкости; r — радиус закрытой поры; P — давление газа в поре.

Рассмотренный механизм спекания на практике встречается редко. Более распространен и предпочтителен вариант, когда жидкость растворяет частицы твердой фазы. По мере растворения твердой фазы в первоначально ненасыщенном расплаве ее содержание увеличивается, поэтому количество вводимого плавня, способного растворять твердую фазу, может быть сравнительно небольшим. При этом жидкофазное спекание не прекращается в момент максимального стягивания твердых частиц, так как происходит растворение контактных участков и дальнейшее сближение зерен.

Растворимость выпуклых участков поверхности с малым радиусом кривизны частиц больше по сравнению с выпуклыми поверхностями с большим радиусом и особенно с плоскими и вогнутыми поверхностями и определяется уравнением

$$\ln S/S_0 = \gamma V_0/kT\,((1/R_1) + (1/R_2)), \qquad (3.57)$$

где S_0 и S — растворимость соответственно для плоской и кривой поверхности; γ — поверхностная энергия; V_0 — молекулярный объем; R_1 и R_2 — радиусы кривизны поверхностей частиц.

Растворимость мелких частиц с малым радиусом кривизны всегда больше растворимости крупных. Из-за этой разницы расплав оказывается ненасыщенным по отношению к самым мелким частицам и пересыщенным по отношению к крупным. Поэтому одновременно происходит растворение твердой фазы у поверхности частиц с малым радиусом и ее кристаллизация из расплава у поверхности с большим радиусом, т.е. перенос вещества через расплав с выпуклых участков и малых кристаллов на более плоские (или вогнутые) участки и крупные кристаллы. При этом наиболее мелкие кристаллы могут полностью раствориться. Данный процесс в целом укрупняет кристаллы, сглаживает их поверхность, что также создает возможность более плотной упаковки твердой фазы в спекаемой заготовке.

Скорость усадки для подобных материалов описывается

$$\Delta l / l = (6K_2 bDC_0\gamma V_0/K_1 RT)^{1/3} r^{-1/3}\tau^{1/3}, \qquad (3.58)$$

где K_1 и K_2 — константы; b — толщина пленки жидкости между частицами; V_0 — молекулярный объем; C_0 — растворимость; r — начальный радиус частиц.

Таким образом, удается спечь материалы до высокой плотности при малом содержании расплава и последующем образовании меньшего количества стеклофазы. В итоге объемное содержание кристаллических фаз составляет 80–90% вместо 60–65%, максимально достижимых при жидкофазном спекании без взаимодействия расплава с твердыми частицами. За счет этого существенно улучшаются свойства керамики (механические, тепловые, электрические).

Для регулирования строения и свойств керамических изделий, содержащих стеклофазу, необходимо учитывать влияние ряда факторов. Для огнеупоров из природного сырья без добавок на строение и свойства изделий влияют качество подготовки шихты и режим обжига. Только в случае соблюдения необходимых параметров этих процессов можно получать изделия высокого качества. При изготовлении изделий со стеклообразующими добавками необходимо учитывать количество образующегося расплава, его смачивающую способность, температуру образования расплава, скорость растворения твердой фазы, состав и строение расплава.

При использовании исходных порошков с зерновым составом, близким к монофракционному, и равномерным распределением стеклообразующей добавки удается получать керамические материалы с близкими по размеру кристаллами и тонкими прослойками стеклофазы, что существенно повышает свойства изделий.

3.6.4. Твердофазное спекание

При спекании изделий из чистых однофазных кристаллических порошков возможны различные механизмы переноса вещества между твердыми частицами: диффузионное перемещение, пласти-

ческая деформация твердых частиц, испарение (сублимация) вещества и его конденсация на поверхности частиц.

Спекание условно разделяют на три стадии, рассматриваемые на моделях сферических тел. На начальной стадии происходит взаимное припекание частиц, сопровождающееся увеличением площади контакта между ними и сближением в ряде случаев их центров; контакты здесь еще столь малы, что поры являются непрерывной фазой. На второй стадии изделие представляет собой пористое тело с непрерывными как газовой, так и твердой фазами. Замкнутые поры еще не образовались, но конфигурация исходных контактов между частицами порошка изменилась, и границы, перемещаясь, расположены вне связи с начальным расположением частиц. Третья стадия характеризуется наличием разобщенных изолированных пор (непрерывна только твердая фаза), и уплотнение тела происходит за счет уменьшения числа и общего объема закрытых пор.

На начальной стадии движущей силой спекания является избыток свободной энергии, определяемый дисперсностью порошка и несовершенством строения кристаллической решетки. На второй стадии избыточная энергия в основном определяется энергиями свободных поверхностей пор и межкристаллических границ, зависящих от их кривизны и протяженности. Уменьшение свободной энергии на третьей стадии происходит за счет сокращения протяженности и поверхности границы раздела пора — кристалл, удаления пор и роста кристаллов.

Независимо от механизма переноса вещества начальная стадия спекания характеризуется припеканием частиц в точках соприкосновения в результате перераспределения вещества под действием градиента химического потенциала, возникающего при наличии градиента концентрации, поверхностного натяжения или внешнего давления. Дальнейшее изменение площади контакта определяется механизмами переноса вещества в зону контакта, особенности которых рассмотрены ниже.

Диффузионный механизм переноса вещества является наиболее важным и распространенным при обжиге многих видов технической керамики. Главную роль в процессах диффузии играют точечные дефекты или вакансии. Направление и интенсивность перемещения вещества между отдельными участками кристалла зависят от существующей между ними разницы в концентрации вакансий. Для установления закономерностей данного процесса его рассматривают как диффузию вакансий, направленную в сторону, противоположную диффузии атомов вещества, перемещающихся от участков, называемых стоками вакансий, к участкам, где образуется наибольшее их число, — источникам новых вакансий.

Различные причины (добавки, газовая среда, напряжения) могут вызвать отклонения реальной концентрации вакансий от равновесной при заданной температуре. При наличии, например, механических напряжений концентрация вакансий в различных участках кристалла может существенно различаться. На сжатых участках вероятность возникновения незанятых узлов уменьшается и концентрация вакансий снижается, на растянутых — повышается.

Процесс спекания первоначально пористого тела начинается с образования контактов между частицами и их роста по мере повышения температуры. Модель стадии припекания двух сферических частиц с образовавшейся перемычкой представлена на рис. 3.32. Вогнутая поверхность образующейся перемычки, растягиваемая силами поверхностного натяжения, становится участком повышенной концентрации вакансий, т. е. их источником. Выпуклая часть поверхности, сжимаемая силами поверхностного натяжения, а также межкристаллическая граница на участке контакта являются поглотителями вакансий. Таким образом, объемный диффузионный поток атомов направляется на поверхность перешейка и увеличивает его диаметр. Поскольку часть потока вещества, направленного к поверхности перешейка, выносится из области межчастичного контакта, частицы сближаются, происходит усадка и уплотнение пористого тела.

Скорость переноса материала dv/dt в этом случае описывается уравнением

$$dv/d\tau = A(\Delta C/\rho)D', \qquad (3.59)$$

где ΔC — разница концентраций вакансий между границей частиц и двояковыпуклой поверхностью; D' — коэффициент диффузии для вакансий.

Для определения ΔC существует зависимость $\Delta C=(2\gamma a^3/\rho kT)C$, где C — равновесная концентрация вакансий в решетке, которая зависит экспоненциально от температуры: $C=\exp(-Q/RT)$, а $D'\exp(-Q/RT)=D_V$, где D_V — объемный коэффициент самодиф-

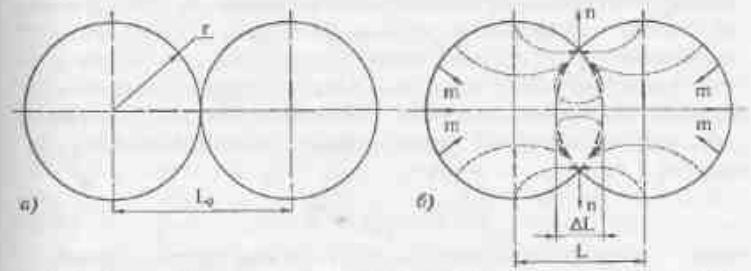


Рис. 3.32. Схема диффузионного спекания двух монокристаллических сфер: *а* — исходное положение; *б* — положение на некоторой стадии спекания; m — направление сжимающих напряжений, обусловленных поверхностным натяжением на выпуклой поверхности частиц; n — направление растягивающих напряжений, обусловленных поверхностным напряжением на вогнутой поверхности перемычки; r — радиус частиц; $L_0=2r$ — расстояние между центрами сфер в момент начала припекания частиц; $\Delta L=L_0-L$ — величина сближения центров частиц; пунктиром показано направление диффузионного перемещения вещества от внешней поверхности кристаллов и межкристаллической границы к поверхности перемычки

фузии атомов; a^3 — объем вакансии; k — постоянная Больцмана; Q — энергия активации. Возникающий поток вещества будет равен $j = 4D_V C$. Увеличение поверхности контакта и усадка описываются уравнениями:

$$x/r = (40\gamma a^3 D_v/kT)^{-2/5} \tau^{1/5}, \quad (3.60)$$

$$\Delta L/L = (20\gamma a^3 D_v/2^{1/3} kT)^{-2/5} \tau^{2/5}. \quad (3.61)$$

Действительный процесс намного сложнее приведенной модели, что обусловлено разнообразием формы, размеров припекающихся частиц и конфигурации контактов между ними; присутствием других источников образования и стока вакансий; наличием не только объемной, но и поверхностной диффузии.

С повышением температуры процесс заполнения объема пор между частицами веществом, накапливающимся на местах контакта, усиливается и постепенно изменяется. Разрастающиеся перешейки начинают смыкаться и на некоторой стадии спекания система сообщающихся (открытых) пор постепенно обособляется. Образующиеся межкристаллические поры зарастают за счет диффузии вакансий по границам кристаллов.

На заключительной стадии спекания при общей пористости ~10% в материале присутствуют в основном закрытые изолированные поры, процесс уплотнения замедляется, но не прекращается. Изолированные поры удаляются в основном через объем кристалла за счет объемной диффузии; этот процесс протекает очень медленно, поэтому в спеченных материалах почти всегда остаются закрытые поры.

Механизм пластической деформации наблюдается (в отличие от вязкого течения) при напряжениях, превышающих определенный порог — некоторое минимальное напряжение. При достаточной величине возникающих напряжений течение вещества направлено внутрь пор, что обеспечивает спекание. Значение порогового напряжения, например, для тугоплавких оксидов, оценивают примерно в 1 МПа. Приближенное значение напряжения, равнозначного силам всестороннего сжатия, может быть рассчитано по зависимости

$$P \approx (\sigma/R)\,\Pi\,(1 - \Pi_0), \quad (3.62)$$

где σ — поверхностное натяжение; R — радиус частиц порошка; П — текущая пористость; Π_0 — пористость полуфабриката.

Для изготовления изделий технической керамики, как правило, используют порошки с размером частиц 1—3 мкм. При этом величина P составляет 0,1—0,5 МПа, что значительно меньше порогового напряжения. Поэтому данный механизм переноса вещества не может быть определяющим процессом твердофазного спекания.

Для изготовления некоторых видов конструкционной керамики применяют порошки с размером частиц в десятые и даже сотые доли микрометра. При такой дисперсности порошка возможно осуществление механизма пластической деформации, так как уровень возникающих напряжений за счет сил поверхностного натяжения резко увеличивается и составляет при размере агрегатов 0,1 мкм около 5 МПа.

При большом содержании вакансий благодаря термической обработке или введению добавок, образующих неизовалентный твердый раствор, реализуется механизм удаления пор за счет сближения частиц при их проскальзывании. В итоге образуется система из контактирующих частиц с последующей самосогласованной подстройкой границ частиц друг к другу за счет изменения их формы, что возможно благодаря диффузионным процессам, проходящим в объеме частиц.

Движущей силой процесса является поверхностное натяжение, стремящееся сблизить частицы до полного соприкосновения. Частицы начинают двигаться самосогласованно в области, где находятся поры, перемещаясь друг относительно друга, изменяя форму и подстраиваясь друг к другу одновременно со всех сторон в объеме пор, заполняя их пространство. При таком движении частиц поток вакансий от пор поглощается границами частиц и по ним вакансии уходят на поверхность спекаемого изделия. Следовательно, при реализации такого механизма спекания поры удаляются по поверхности смыкающихся частиц, поэтому внутрикристаллических пор в таких материалах не образуется.

При движении частиц атомы не могут переходить с поверхности одной частицы на другую до тех пор, пока они не сомкнутся. До полного слияния частиц в беспористое тело не наблюдается и рост кристаллов.

Описанный процесс спекания можно назвать горячим самопрессованием, или диффузионной ползучестью. При этом механизме существенно снижается температура спекания.

Заготовки с размером агрегатов не более 0,1—0,3 мкм начинают спекаться уже при 650—700°С, а при 1450—1500°С оказываются полностью спеченными. Энергия активации процесса спекания таких порошков составляет всего 100—150 кДж/моль, что значительно ниже, чем у порошков с размером агрегатов 1—3 мкм. Подобные результаты установлены для частично стабилизированного ZrO_2 и других оксидов. Микроструктура после спекания характеризуется наличием плотного сростка деформированных частиц, не имеющих огранки (рис. 3.33, 3.34).

При действии механизма, в ходе которого поры удаляются по поверхности частиц, можно получить даже при обжиге в пламенной печи керамику из Al_2O_3 с небольшими добавками ZrO_2 с плотностью, близкой к теоретической (рис. 3.34), что считалось ранее невозможным.



Рис. 3.33. Фотография скола керамики эвтектического состава системы Al_2O_3 – ZrO_2. ×10000



Рис. 3.34. Фотография скола керамики из оксида алюминия с добавкой диоксида циркония (обжиг в пламенной печи при 1700°С). ×10000

При **механизме испарения-конденсации** вещество с поверхности частиц перемещается к контактному участку под влиянием разницы равновесного давления пара (рис. 3.35). Над вогнутой поверхностью давление пара ниже, чем над выпуклой. Поэтому одновременно происходит испарение вещества на большей части поверхности зерен и его конденсация в зоне контакта и у образующегося перешейка. С увеличением сечения контактов между частицами происходит упрочнение материала. По мере расширения перешейка процесс переноса вещества замедляется из-за уменьшения кривизны его поверхности.

Давление пара над поверхностью с небольшим отрицательным радиусом кривизны в соответствии с уравнением Кельвина уменьшается за счет поверхностной энергии γ:

$$\ln(P_1/P_0) = (\gamma M/dRT)((1/\rho) + (1/x)), \qquad (3.63)$$

где P_1 – давление пара над поверхностью с небольшим радиусом кривизны; M – молярная масса пара; d – плотность пара; P_0 – равновесное давление пара над плоской поверхностью; R – газовая постоянная.

С учетом скорости конденсации пара зависимость скорости роста площади поперечного сечения перемычки между двумя частицами имеет вид:

$$x/r = (3\pi^{1/2}\gamma M^{1/2} P_0 / 2^{1/2} R^{1/2} T^{1/2} d^{1/2})^{1/5} r^{-1/5} \tau^{1/5}. \qquad (3.65)$$

Это уравнение определяет зависимость диаметра линзы между частицами от переменных, влияющих на скорость ее роста.

При механизме испарение – конденсация вещество переносится с выпуклых частей на контактирующую часть, поэтому расстояние между центрами срастающихся частиц не изменяется и спекание протекает без усадки и уплотнения. На скорость изменения

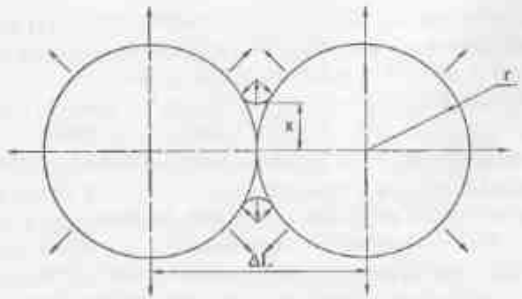


Рис. 3.35. Схема спекания двух сферических частиц по механизму испарение – конденсация: r – радиус частиц; $\Delta L = 2r - const$ – расстояние между центрами частиц; стрелками показаны направления испарения вещества с выпуклой поверхности частиц и конденсации на вогнутой поверхности перемычки

формы частиц и пор влияют исходный радиус частиц и давление пара. Так как давление пара растет экспоненциально с температурой, процесс спекания при испарении – конденсации вещества сильно зависит от температуры.

Установлено, что механизм испарение – конденсация может быть эффективным лишь при температурах, когда давление пара спекаемого материала не ниже 10^{-3}–10^{-4} МПа. Реально у многих материалов упругость пара ниже этого значения на несколько порядков. У карбида кремния при температурах обжига (2200–2400°С) давление его пара составляет 10^{-2}–10^{-3} МПа и при спекании происходит лишь увеличение прочности без усадки и увеличения плотности.

Кинетика спекания. Под кинетикой спекания обычно понимают зависимость величины усадки от времени в изотермических условиях. На начальной и промежуточной стадиях усадка отображает кинетику припекания и основного уплотнения, на заключительной – кинетику удаления закрытых пор. Таким образом, кривые усадки отражают все элементарные процессы, последовательно проходящие при спекании. Кинетику изотермического спекания в общем виде описывают уравнением:

$$\Delta L/L = K\tau^n, \qquad (3.65)$$

где $\Delta L/L$ – относительная усадка; K – кинетический коэффициент скорости процесса, зависящий от свойств исходного порошка ($K = K_0 \cdot \exp(-Q/RT)$); Q – энергия активации спекания; R – универсальная газовая постоянная; τ – время; K_0, n – константы.

Величина n отражает механизм уплотнения. Она включает размер частиц, коэффициент диффузии, величину поверхностного натяжения. Зависимости в координатах $\lg(\Delta L/L)$–$\lg\tau$ должны быть прямолинейными; при этом тангенс угла наклона к оси абсцисс да-

ет величину n. Зависимость усадки от температуры характеризуется величиной кажущейся энергии активации. Параметр n и энергия активации при неизменном механизме спекания чувствительны к форме частиц и изменению их размеров, а также к структурному состоянию порошка. Эти факторы непрерывно изменяются в процессе изотермического нагревания, что необходимо учитывать при анализе кривых изотермической усадки.

Величина n для реальных материалов изменяется в широких пределах, что определяется механизмом переноса вещества и структурным состоянием спекаемого материала. Исходя из теоретических предпосылок принимают, что для усадки, контролируемой объемной диффузией, n составляет около 1/2, а для контролируемой диффузией по границам зерен — около 1/3. Эти значения получены только в модельных опытах; в реальных условиях значения n всегда несколько меньше теоретических.

По значению энергии активации также можно приближенно судить о механизме спекания; обычно его сравнивают со значениями, полученными при изучении других процессов — ползучести, диффузии, электрической проводимости и т. д.

При твердофазном спекании усадка может быть выражена зависимостью (3.61), по которой может быть рассчитан коэффициент объемной диффузии.

Зависимость усадки при спекании с участием жидкой фазы от времени изменяется от $\Delta L/L \approx \tau$ в начале спекания до $\Delta L/L \approx \tau^{1/3}$ на заключительных стадиях спекания.

Кроме указанного для описания кинетики изотермического спекания пользуются и другими уравнениями, связывающими изменение параметров уплотнения со временем спекания:

$$(V_0 - V_{кп})/(V_{кп} - V_{бп}) = K\tau^n; \quad (3.66)$$

$$(V_0 - V_{кп})/(V_{кп} - V_{бп}) = \exp(k\tau^n); \quad (3.67)$$

$$\rho_{кп}/\rho_б = k\tau^n; \quad (3.68)$$

$$(\rho_{кп} - \rho_0)/(\rho_{бп} - \rho_0) = k\tau^n, \quad (3.69)$$

где V — объем образца; ρ — плотность; τ — время; индексы 0, кп, бп означают соответственно параметры образцов до спекания, спеченных, беспористых.

Усадку различных видов керамики при твердофазном спекании в период начала процесса, т. е. с учетом усадки за период нагревания, описывают следующим уравнением

$$\Delta L/L = m + n\tau^{1/n}, \quad (3.70)$$

где m — коэффициент, представляющий собой значение усадки к моменту изотермической выдержки; n — коэффициент, характеризующий скорость изотермической усадки. Числовые значения коэффициентов уравнения усадки зависят от состава и свойств исходного порошка.

На основании тщательного анализа результатов спекания установлено, что в хорошем соответствии с экспериментом находится уравнение

$$dv/d\tau = -q(V/V_н)^m, \quad (3.71)$$

где V — относительный объем пор; $V_н$ — относительный объем пор в начальный момент; $q = d(V/V_н)/d\tau$ — имеет смысл скорости относительного сокращения объема пор в начале изотермического процесса; m — константа.

После интегрирования этого уравнения получаем

$$V = V_н(qm\tau + 1)^{-1/m}. \quad (3.72)$$

Уравнение (3.72) в большинстве случаев хорошо описывает процесс спекания и его закономерности для металлических заготовок.

Предлагаемые зависимости для описания кинетики спекания керамических материалов являются в большинстве случаев приближенными и применимы лишь при кратковременных выдержках в связи со сложным поведением порошков при спекании и сменой физических механизмов переноса вещества в поры.

Энергию активации спекания Q и показатель степени у времени n можно определить и в условиях неизотермического спекания. Для этого измеряют непрерывную усадку двух образцов при нагревании их с постоянной, но разной скоростью ($dT/d\tau = a$). Энергию активации спекания вычисляют по выражению

$$\ln a_1 T_1^2 / \ln a_2 T_2^2 = Q\{(1/T_1) - (1/T_2)\}/R, \quad (3.73)$$

где T_1 и T_2 — температуры, при которых достигается заданное значение усадки соответственно при скоростях нагревания a_1 и a_2.

В координатах $\ln\Delta L/L$ или $\ln[dT(\Delta L/L_0)/dT]$ от 1/T наклон прямой дает величину, примерно равную $(Q/R)(n+1)$. Отсюда можно рассчитать значение n.

В условиях неизотермического спекания можно определить энергию активации Q и показатель степени n в широком интервале температур для всех стадий спекания.

Рост кристаллов. При спекании в основном на заключительной стадии происходит рост кристаллов, называемый рекристаллизацией. В случаях длительной выдержки или дальнейшего повышения температуры процесс продолжается и после достижения максимальной плотности, причем для некоторых керамических материалов настолько интенсивно, что размер кристаллов в спеченной керамике на 2—3 порядка превышает размер частиц исходного порошка.

Движущая сила процесса роста кристаллов — уменьшение свободной энергии системы при переходе атомов через границу раздела с выпуклой стороны на вогнутую, где атомы приобретают большее число соседних атомов на равновесных межатомных расстоя-

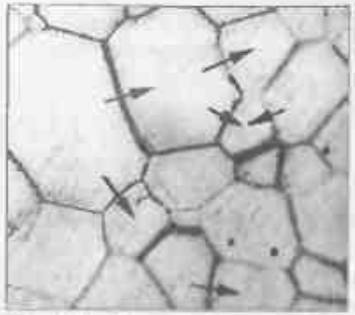


Рис. 3.36. Микроструктура поликристаллической керамики (стрелками показано направление роста кристаллов)

ниях. В результате этого границы движутся по направлению к своему центру кривизны, и большие кристаллы увеличиваются за счет кристаллов меньших размеров. В итоге общая площадь границ в единице объема уменьшается (рис. 3.36).

Уменьшение свободной энергии системы ΔF обусловлено поверхностным натяжением и зависит от кривизны границы между кристаллами:

$$\Delta F = \sigma V(1/r_1 + 1/r_2), \qquad (3.74)$$

где σ — поверхностное натяжение; V — атомный объем; r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны границы между кристаллами.

Уравнение, связывающее изменение размера кристаллов D во времени при постоянной температуре, имеет вид

$$D^2 - D_0^2 = K\tau, \qquad (3.75)$$

где D_0 — начальный размер кристаллов; K — постоянная скорости процесса, которая изменяется по уравнению $K = K_0\exp(-Q/RT)$, в котором Q_p — энергия активации роста кристаллов.

Если $D_0 \ll D$ при достаточной длительности процесса, то получаем уравнение кинетики роста кристаллов $D = K\tau^{1/2}$, из которого следует, что график зависимости lgD от lgτ будет иметь вид прямых линий с наклоном 0,5. Обычно наклон этих прямых находится в пределах 0,1–0,5, что может быть вызвано различными причинами, и прежде всего тем, что рост кристаллов часто сдерживается посторонними включениями, к числу которых относят поры и примеси второй фазы. При встрече границы кристалла с ее включениями поверхностная энергия уменьшается пропорционально поперечному сечению этого включения. В присутствии включений второй фазы рост кристаллов прекращается при наличии следующего соотношения:

$$D_m = d/f, \qquad (3.76)$$

где D_m — предельный размер кристалла; d — средний диаметр включений; f — объемная доля включений.

Размер пор обычно составляет 0,1 среднего диаметра кристалла, поэтому рост кристаллов может начинаться при объемной доле пор, равной или меньше $f = d/D = 0,1$.

При спекании оксидной керамики обычно рост кристаллов начинается при достижении пористости 5–10%. Движущая сила

Таблица 3.4

Энергия активации спекания и роста кристаллов различных оксидов

Материал	Энергия активации, кДж/моль	
	спекания	роста кристаллов при спекании
MgO	280–320	260
Al_2O_3	470–490	500
ZrO_2 стабилизированный	310	290
$MgO\text{-}Al_2O_3$	420	380

процесса роста кристаллов пропорциональна поверхностной энергии, поэтому у разных оксидов этот процесс может начинаться при разной открытой пористости.

Таким образом, на заключительной стадии спекания процессы удаления закрытых пор и роста кристаллов проходят одновременно. Это обусловлено большой энергией границ кристаллов, так как значения энергий активации процесса уплотнения при спекании и роста кристаллов для оксидных материалов достаточно близки (табл. 3.4).

В результате рекристаллизации кристаллы обычно захватывают большое число пор, от которых при движении границы кристаллов удаляются быстрее, чем поры повакансионно выходят на границу. Поэтому часть пор, захваченных кристаллами, остается в объеме кристаллов и не удаляется даже при длительных выдержках.

Для таких случаев характерны процессы, связанные со стремлением пор к уменьшению свободной поверхностной энергии за счет коалесценции пор, сопровождающейся уменьшением суммарной поверхности их при неизменном объеме, т. е. неизменной пикнометрической плотности (внутреннее спекание) и за счет залечивания отдельных пор, сопровождающегося увеличением пикнометрической плотности пористого тела (внешнее спекание).

Последний процесс лимитируется двумя главными факторами. Во-первых, увеличение давления газа в зарастающей поре, из которой он не имеет выхода, приводит к тому, что давление газа внутри поры компенсирует стягивающие усилия, вызываемые поверхностным натяжением на ее границах. При возникновении такого равновесия пора перестает быть источником вакансий и ее зарастание прекращается. Во-вторых, малая скорость объемной диффузии вакансий к границе от внутренних пор, расположенных на значительном расстоянии от границы, обусловливает медленное зарастание пор, которое практически прекращается. Иногда от пор освобождается только поверхность кристаллов (рис. 3.37). Указан-

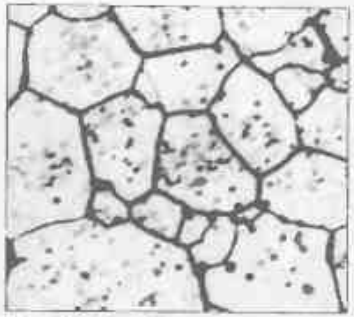


Рис. 3.37. Схема беспористых корочек у межкристаллических границ (точки — изолированные поры)



Рис. 3.38. Микроструктура керамики из $3Y_2O_3{\cdot}5Al_2O_3$, полученной из порошка, содержащего плотные агрегаты размером до 20–30 мкм. ×300

ные факторы объясняют практическое отсутствие возможности получения из чистых материалов (без добавок) полностью спеченной керамики без закрытых пор.

При спекании и термическом старении оксидной керамики в ходе роста кристаллов обычно сохраняется относительная равномерность строения материалов. Это обусловлено тем, что мгновенная относительная скорость роста $(dD/d\tau) \cdot 1/D$ зависит только от времени, т. е. в процессе роста кристаллы независимо от их размера увеличиваются в каждый момент времени на одинаковую относительную величину.

Для получения керамики с наиболее равномерной и стабильной кристаллической структурой необходимо использовать исходные порошки с одинаковым размером частиц, желательно шарообразной формы. В этом случае в полуфабрикате поры будут одинакового размера, что приведет к равномерному спеканию и рекристаллизации по всему объему изделия, а также к стабильным свойствам.

Иногда в керамике наблюдается аномальный рост отдельных кристаллов, причины которого не совсем ясны. Предположительно причинами возникновения крупных кристаллов могут быть плотные и крупные агрегаты исходного порошка, в которых кристаллы объединяются, поглощая соседние (рис. 3.38). Еще одной причиной образования крупных кристаллов может быть рост отдельных кристаллов за счет объединения со многими соседними при переориентации их кристаллической решетки до совпадения с большим кристаллом и исчезновением границы между ними (рис. 3.39).

Образование отдельных очень крупных кристаллов часто наблюдается в материалах, в которых при обжиге образуется некоторое количество неравномерно распределенного эвтектического расплава, что приводит к локальному процессу растворения — кристаллизации через расплав (рис. 3.40). Образование крупных кристаллов влияет в первую очередь на механическую прочность керамики.

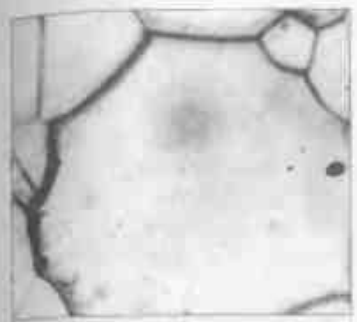


Рис. 3.39. Микроструктура прозрачной керамики из Y_2O_3 с добавкой 6% мол. HfO_2 с укрупненными кристаллами. ×600

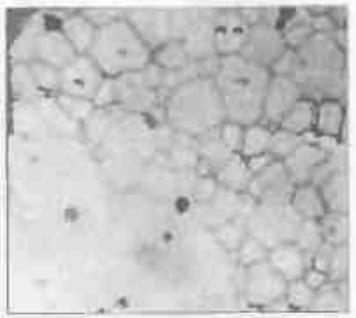


Рис. 3.40. Микроструктура керамики из $3Y_2O_3{\cdot}5Al_2O_3$, изготовленной из оксидов ($t_{обжига}$ = 1750 °С). ×1000

Получить плотную однородную микроструктуру керамики из чистых материалов (без добавок) невозможно, так как спекание и рост кристаллов на заключительной стадии проходят одновременно. Поэтому необходимо разделить эти процессы, чтобы осуществить спекание до плотности, близкой к теоретической, и контролируемый рост кристаллов в отсутствие пор. Это достигается регулированием дисперсности исходного порошка.

Влияние основных факторов на спекание. Уравнения, описывающие закономерности усадки, содержат два параметра — коэффициент диффузии и размер частиц, изменяя которые можно существенно влиять на скорость процесса спекания. Коэффициент диффузии заметно увеличивается при введении добавок, образующих твердые растворы с определенным видом структурных точечных дефектов, концентрацию которых можно регулировать содержанием добавок. При большой концентрации дефектов кристаллической решетки энергия активации процесса диффузии существенно снижается и определяется энергией активации подвижности дефектов.

Регулируя строение исходных порошков, уменьшая, например, размеры агрегатов и приближая порошки к монофракционным при их величине менее 1 мкм, можно существенно изменить скорость спекания и характеристики микроструктуры.

Влияние дисперсности. При оценке влияния дисперсности на спекание следует учитывать размеры агрегатов, так как первичные зерна практически всегда представляют собой скопление более мелких частиц. При уменьшении размера частиц увеличивается общая поверхность раздела фаз, уменьшается средний радиус кривизны выпуклых участков, растет их избыточная поверхностная энергия, уменьшаются расстояния между источниками и стоками вакансий. Все это способствует повышению скорости и снижению температуры спекания.

Величина усадки при спекании $\Delta L/L$ приблизительно обратно пропорциональна размеру частиц r^{-n}, поэтому при уменьшении размера агрегатов порошка усадка заготовки и плотность керамики должны увеличиваться.

Промышленные порошки, как правило, состоят из весьма крупных плотных или пористых агрегатов, использование которых сопровождается образованием в изделиях высокой пористости или неравномерной кристаллизации. После длительного измельчения таких порошков размеры агрегатов становятся равными 1–3 мкм, что является предельным для получения плотной керамики при температуре спекания (не <1700°С) большинства видов высокоогнеупорных оксидных материалов. Порошки, состоящие из более крупных агрегатов (5 мкм и более), как правило, не спекаются до высокой плотности даже при предельных температурах обжига из-за образования пористости между и внутри агрегатов.

При размере агрегатов менее 1 мкм за счет увеличения действия сил поверхностного натяжения повышается скорость и снижается температура спекания. Например, для оксида иттрия уменьшение размера агрегатов от 20 до 0,2 мкм приводит к снижению температуры спекания с 2000 до 1450°С; для оксида магния уменьшение размера агрегатов с 5 до 0,3 мкм снижает температуру спекания с 1700 до 1400°С. При этом плотность обычно составляет 96–98% от теоретической. Более полное спекание достигается только при введении определенных добавок.

Влияние добавок. Некоторые добавки снижают температуру спекания, регулируют микроструктуру (размер и форму кристаллов) и свойства керамики. В зависимости от вида взаимодействия добавки подразделяют на четыре группы: 1) полностью растворимые в кристаллической решетке основного вещества; 2) нерастворимые, в образующие жидкую фазу при спекании за счет плавления либо за счет взаимодействия с основным веществом с образованием эвтектического расплава; 3) инертные нерастворимые в основном веществе и не взаимодействующие с ним; 4) вступающие в химическое взаимодействие с основным веществом с образованием нового химического соединения.

Добавки первой группы, широко применяемые для повышения скорости твердофазного спекания, действуют главным образом за счет изменения концентрации вакансий в катионной либо анионной подрешетках кристалла, например:

$$2MgO \xrightarrow{Al_2O_3} 2Mg'_M + 2O_O^x + V_O^{\cdot\cdot};$$

$$2HfO_2 \xrightarrow{Y_2O_3} 3Hf_y + 6O_O^x + V_Y^{\cdot\cdot\cdot};$$

$$Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y'_Z + 3O_O^x + V_O^{\cdot\cdot}.$$

Образование вакансий при введении добавок всегда способствует спеканию.

Добавки второй группы ускоряют спекание в результате интенсификации процессов переноса вещества в присутствии жидкой фазы и влияют на характер микроструктуры.

Добавки третьей группы снижают поверхностную энергию частиц и чаще всего замедляют процесс спекания. Однако очень перспективными являются добавки, химически не взаимодействующие с основным веществом, вводимые в области эвтектических составов, например в системах Al_2O_3–ZrO_2, BeO–ZrO_2. В этом случае можно получать керамику с мелкокристаллическим стабильным строением из двух или более фаз, обладающую исключительно высокой прочностью.

Добавки четвертой группы могут ускорять или замедлять процесс твердофазного спекания и влиять на процессы рекристаллизации в зависимости от вида образующегося нового соединения. Например, при введении ~1% добавки MgO в керамику на основе Al_2O_3 образующиеся между кристаллами корунда мелкие кристаллы шпинели замедляют перемещение межкристаллических границ, снижая их поверхностную энергию, что приводит к получению мелкокристаллической прочной керамики с достаточно низким содержанием закрытых пор.

Независимо от вида добавок и характера взаимодействия с основным материалом их необходимо равномерно распределять для обеспечения эффективного влияния на процессы спекания.

Модифицирующие добавки, образующие твердые растворы, являются наиболее перспективными для управления процессом твердофазового спекания, микроструктурой и свойствами керамики. Их введение при использовании порошков с размером агрегатов менее 1 мкм настолько ускоряет спекание, что процесс удаления пор по механизму пластической деформации опережает процесс роста кристаллов, который начинается лишь тогда, когда все поры практически удалены. На этом принципе основано получение прозрачной керамики, когда необходимо удалить из заготовки все поры при сохранении ее однофазности. Для получения прозрачной керамики вводят добавки, которые полностью растворяются в основном материале. Например, в Al_2O_3 вводят 0,1–0,25 мас. % MgO, в Y_2O_3 – 2–10% (мол.) ZrO_2, HfO_2, ThO_2; в MgO – 0,1–0,5 мас. % Y_2O_3.

Еще одним условием прозрачности керамики является наличие оптически прозрачных границ кристаллов, что достигается определенной степенью рекристаллизации, в процессе которой происходит совершенствование строения границ кристаллов. В связи с тем, что при росте кристаллов по границам нет стока вакансий из-за отсутствия внутрикристаллических пор, границы кристаллов в процессе рекристаллизации имеют возможность освободиться от дефектов и стать постепенно оптически прозрачными. Высокая оп-

тическая прозрачность появляется у керамических материалов при росте кристаллов от 1–2 до ≈10 мкм.

У оксидов и их соединений с кубической кристаллической решеткой при введении добавок, образующих твердый раствор, рост кристаллов при спекании зависит от изменения параметра решетки твердого раствора. При уменьшении параметра решетки размер кристаллов по сравнению с керамикой из чистого оксида уменьшается, и наоборот, при увеличении параметра решетки твердого раствора наблюдается значительный рост кристаллов (рис. 3.41). Таким образом, можно регулировать рекристаллизацию керамических материалов и получать оксидную прозрачную керамику с относительно мелкокристаллической (10–20 мкм) (Y_2O_3 с добавкой HfO_2) и крупнокристаллической структурой с размером кристаллов до 200–300 мкм (Y_2O_3 с добавками Gd_2O_3 или Eu_2O_3).

В керамике, состоящей из анизотропных кристаллов (α-Al_2O_3, Al_2TiO_5), при введении добавок, образующих твердые растворы, преобладающий рост кристаллов наблюдается в направлении тех граней, у которых наблюдается наибольшее относительное изменение параметра решетки твердого раствора, т. е. в направлении граней с меньшими параметрами решетки. Этим объясняется образование у оксида алюминия с добавкой MgO и титаната алюминия с добавкой Cr_2O_3 микроструктуры с изометричными кристаллами.

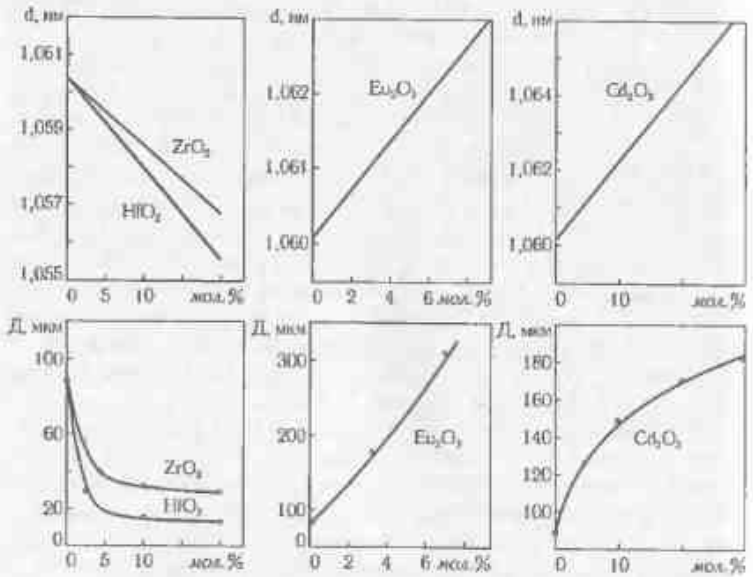


Рис. 3.41. Изменение параметра решетки и размера кристаллов оксида иттрия при введении добавок ZrO_2, HfO_2, Eu_2O_3, Gd_2O_3

Очень часто эффективность действия добавок, вводимых в оксидные материалы и образующих твердые растворы, проявляется только при проведении спекания в определенной газовой среде, когда нет факторов, сдерживающих удаление пор. Такими средами обычно являются вакуум, водород или кислород. При обжиге в вакууме внутри пор существует низкое давление газа, поэтому нет препятствий для удаления пор.

Водород из закрытых пор легко диффундирует через кристаллы, кроме того, он способствует восстановлению многих оксидов и дополнительному отклонению от стехиометрического отношения по кислороду, что ускоряет процессы диффузии. Поэтому в вакууме и водороде хорошо спекаются материалы, представляющие твердые растворы с вакансиями по катиону (Y_2O_3 с добавками ZrO_2, HfO_2). В кислороде спекаются до высокой плотности материалы, которые представляют собой твердые растворы с вакансиями по кислороду, по которым он легко уходит из пор. Такими являются, например, материалы на основе ZrO_2, стабилизированного добавками MgO, CaO, Y_2O_3, Sc_2O_3 и др. Керамика из стабилизированного диоксида циркония спекается до высокой плотности и в вакууме, так как при этом имеет место потеря кислорода и повышение коэффициента диффузии.

3.6.5. Спекание под давлением

Спекание под давлением, или горячее прессование (ГП) находит весьма широкое применение в технологии керамики, в частности для изготовления высокоплотных изделий из наиболее труднospекающихся материалов (карбиды, нитриды и др.). Метод является основным при получении прозрачной керамики из фторидов, керамического режущего инструмента и деталей конструкционной керамики.

Сущность метода состоит в одновременном действии на прессовку высокой температуры и значительных (десятки и даже сотни МПа) внешних напряжений.

Поэтому скорость спекания зависит от процессов, которые осуществляются за счет нагревания и прикладываемого давления (первое и второе слагаемые в уравнении (3.77)

$$(dK_{\text{п}}/d\tau)_{\text{ГП}} = (dK_{\text{п}}/d\tau)_{\text{с}} + (3P/4\eta)(1-K_{\text{п}}), \qquad (3.77)$$

где $K_{\text{п}}$ – относительная плотность; P – прикладываемое давление; η – вязкость.

При небольших давления ГП и высоких температурах доля обычного спекания под действием капиллярных сил может быть значительной, но она резко снижается (более чем на два порядка) при давлениях более 10–20 МПа и уменьшении температуры.

Обычно при ГП применяют давление в 20–40 МПа (иногда значительно больше). В этих условиях преобладает механизм спекания за счет пластической деформации и уплотнение изделий раз-

ко ускоряется. В заготовке, нагретой до температуры спекания, на первом этапе зависимость пористости от давления следующая: $П \sim (\lg P)^{-1}$; при этом уплотнение осуществляется за счет перемещения частиц друг относительно друга до образования многочисленных взаимных контактов. На второй стадии протекает процесс пластической деформации, происходит перераспределение упаковки частиц, которые, деформируясь, заполняют поры. Уплотнение описывается уравнением

$$\ln((1 - K_{отн}) / (1 - K_0)) = (3P / 4\eta)\,\tau, \qquad (3.78)$$

где $K_{отн}$ – относительная плотность спекаемой керамики; K_0 – исходная относительная плотность; P – прикладываемое давление; η – вязкость; τ – время.

Для получения плотных изделий целесообразнее регулировать вязкость не повышением давления, а повышением температуры, так как сравнительно небольшое ее повышение может изменять вязкость на порядки величин. Однако при этом может начаться процесс рекристаллизации, поэтому необходимо сокращать время спекания.

На заключительной стадии ГП уплотнение пропорционально $\tau^{1/2}$ или $\tau^{1/3}$, что характерно для диффузионного механизма. При этом уплотнение происходит соответственно за счет открытых и закрытых пор.

Разделение ГП на стадии является условным, так как указанные механизмы могут развиваться одновременно. Поэтому на кинетических кривых $\lg(\Delta L/L) - \lg\tau$ многих видов керамики наблюдаются все три стадии процесса (рис. 3.42).

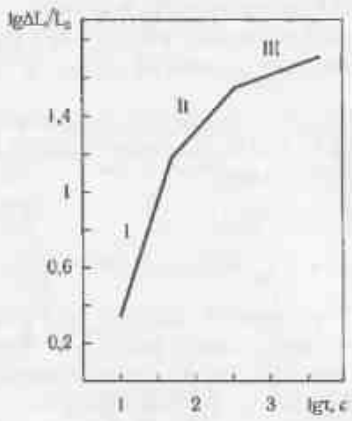


Рис. 3.42. Типичная кривая кинетики спекания при горячем прессовании в логарифмических координатах. *I, II, III* – стадии спекания

Метод ГП характеризуется следующими преимуществами: максимальная относительная плотность ($K_{отн} > 0{,}99$) достигается в течение короткого времени, обычно не более 0,5–1 ч; имеется возможность спекания материалов, которые не уплотняются при обычном спекании; снижение температуры термообработки на 200–300°С по сравнению со спеканием без давления обеспечивает минимальную степень рекристаллизации при полном спекании и сохранении исходного

размера кристаллов; эффективное уплотнение многофазных материалов при существенном различии температур спекания составляющих фаз, например керметов или композиционных материалов, армированных волокнами; обеспечение максимальной прочности за счет высокой плотности и мелкокристаллической структуры.

Для достижения наибольшего эффекта при ГП необходимо оптимизировать условия процесса, включающие четыре фактора: температуру, давление, время и дисперсность порошков. Целесообразно применять порошки однородного зернового состава с размером агрегатов менее 1 мкм, а процесс спекания осуществлять быстро при сравнительно невысоких температурах и высоких давлениях. При получении прозрачной керамики методом ГП, наоборот, стремятся обеспечить рост кристаллов в отсутствие пор для образования оптически прозрачных границ кристаллов. Спекание осуществляют при максимальных значениях всех четырех факторов, а процесс получения прозрачной керамики называют рекристаллизационным горячим прессованием.

Способ ГП технически сложен и дорог, требуются специальные установки, состоящие из мощных прессов и высокотемпературных печей с контролируемой газовой средой. Значительные трудности возникают в связи с недостаточной прочностью и износостойкостью пресс-форм при высоких температурах.

Чаще всего для ГП применяют высокопрочный графит, который можно использовать при температурах выше 2000°С и давлениях 40–50 МПа. Электрическая проводимость графита позволяет использовать форму одновременно в качестве нагревателя в высокочастотных установках и печах сопротивления при непосредственном пропускании тока через форму. Однако графит постепенно сгорает в воздушной среде и оказывает восстанавливающее действие на ряд керамических материалов, что иногда недопустимо.

Для изготовления пресс-форм также используют сплавы молибдена с вольфрамом, которые устойчивы в среде инертного газа или вакууме до 1300°С и давлении до 200 МПа; оксид алюминия, карбиды кремния и титана.

Однако ГП можно изготавливать изделия только простой формы. Поэтому интенсивно разрабатывали также метод горячего изостатического прессования (ГИП). По механизму спекания этот метод подобен ГП, а по схеме осуществления процессу холодного изостатического прессования. При ГИП в качестве среды, создающей давление на изделие, используют инертные газы. Отличительной особенностью ГИП является всестороннее сжатие изделия при давлении газа до 200 МПа и высоких температурах, что обеспечивает равномерное уплотнение и получение керамики с исключительно высокой (2000–3000 МПа) прочностью при изгибе для материала из частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ).

В отличие от ГП метод ГИП позволяет изготавливать изделия сложной формы. Прессование осуществляют в расплаве стекла, в стеклянной или металлической запаянной форме, заполненной неспекающимся порошком. Расплав стекла или гибкая форма передают давление газа через порошок на помещенное в нем предварительно спеченное до необходимой степени изделие.

Иногда применяют дополнительное уплотнение методом ГИП уже спеченных изделий с закрытой пористостью, но уже без контейнера, что приводит к удалению закрытых пор, повышению плотности и прочности керамики.

3.6.6. Реакционное спекание

Керамику на основе нитрида кремния, карбида кремния и других соединений уплотнить обычными методами спекания не удается, так как прочные ковалентные связи в них обусловливают низкие коэффициенты самодиффузии даже при очень высоких температурах и, как следствие этого, малые процессы массопередачи.

Для спекания керамики из таких соединений применяют ГП или ГИП, вводят добавки, образующие жидкую фазу, а уплотнение осуществляют по механизму жидкофазного спекания. Однако присутствие стекловидной фазы в изделиях из нитрида и карбида кремния существенно снижает их прочность при нагревании выше 1300°С, что ограничивает их применение при высокой температуре в качестве конструкционных деталей.

Для уплотнения и упрочнения изделий из нитридов и карбидов используют метод реакционного (химического) спекания (РС). По определению И.Я. Гузмана, реакционное спекание — это процесс снижения пористости керамической заготовки за счет заполнения пор конденсированными продуктами химических реакций, протекающих при участии компонентов, поступающих извне преимущественно в газообразном состоянии. При этом обязательным условием является увеличение молярного объема новообразований по сравнению с молярным объемом реагирующих исходных конденсированных фаз заготовки, то есть положительный объемный эффект реакции (ОЭР).

Увеличение прочности обусловлено уменьшением пористости и связующей ролью новообразований при отсутствии заметных изменений общего объема изделия.

При РС изделие претерпевает изменения энергетического состояния, фазового состава, массы, пористости, размера пор, истинной и средней плотности, а также механических, термических, теплофизических и других свойств.

При рассмотрении процессов, протекающих при РС, необходимо учитывать три аспекта: термодинамический — возможность и направление взаимодействия реагентов; порометрический — закономерности изменения поровой структуры, происходящие при химических реакциях, связанные с изменением объема реагирующих и образующихся твердых фаз; кинетический — скорость реакции, включая диффузию реагентов через слой образовавшихся продуктов реакции.

Для РС лимитирующей стадией является не столько диффузия через слой новообразований, сколько транспорт газообразных или жидких продуктов внутрь спекаемого тела.

Критерием, позволяющим однозначно оценить реакцию с точки зрения объемных изменений и соответствующих изменений пористости и относительной плотности спекаемой заготовки, является ОЭР, величина которого может быть рассчитана по уравнению

$$\delta = [(\Delta m_n/\Delta m_T)(\rho_H/\rho_K - 1) + (\rho_H/\rho_K)(\Delta m_n/100)]\,100\%, \quad (3.79)$$

где Δm_n и Δm_T — практически наблюдаемое и теоретически возможное изменение массы, ρ_H и ρ_K — истинная плотность начальной и конечной фаз. Уплотнение может происходить только при положительном значении ОЭР.

Величина ОЭР может быть использована для расчета пористости на любой стадии процесса

$$\Pi_0 = \Pi_н - \delta(\Delta m_n/\Delta m_T)(1 - (\Pi_н/100)). \quad (3.80)$$

где Π_0 и $\Pi_н$ — общая пористость обожженной и исходной заготовок.

Это уравнение является основным при оценке РС при отсутствии внешних изменений размеров керамики; величину ОЭР можно заранее подсчитать и использовать для прогнозирования ожидаемого уплотнения.

При полном завершении процесса ($\Delta m_n = \Delta m_T$) получаем

$$\Pi_0 = \Pi_н - \delta(1 - \Pi_н/100) \quad (3.81)$$

$$\text{или } K_к = K_н(1 - \delta/100) \quad (3.82)$$

$K_к$ и $K_н$ — конечная и исходная относительная плотность.

При очень большом ОЭР, превышающем объем пор спекаемой заготовки, например $C_т + Si_{т,ж} \rightarrow SiC_т$ (δ=114%), для завершения процесса уплотнения необходимо либо резко увеличить пористость исходной заготовки, либо уменьшить реальные объемные изменения введением в шихту инертного наполнителя, т. е. уменьшить количество фазы, вступающей в реакцию с компонентом извне. Для безусадочных масс действительно уравнение

$$\rho_к = \rho_н(1 + (\Delta m/100)(A/100)), \quad (3.83)$$

где $\rho_к$ и $\rho_н$ — конечная и начальная плотность изделия; Δm — увеличение массы; А — содержание активного компонента.

Примерами материалов, получаемых РС, могут быть нитрид кремния, образующийся при нагревании заготовки из кремния в среде азота; самосвязанный карбид кремния — карбид кремния в смеси с углеродом, нагреваемый в парах или расплаве кремния, и др.

Следует отметить, что обычно относительная плотность изделий, полученных РС, не превышает 0,85–0,9, а прочность составляет 300–400 МПа, что меньше, чем у горячепрессованных изделий. Однако прочность сохраняется на этом уровне до более высоких температур.

С целью повышения полноты взаимодействия активной фазы с газообразным компонентом при РС используют высокое давление газа (10 МПа и более), при этом удается получить керамику из нитрида кремния с пористостью менее 5%.

Весьма перспективным является совмещение РС с последующим жидкофазовым спеканием, например, нитрида кремния. При этом добавки (Y_2O_3, MgO, Al_2O_3 и др.), активизирующие спекание керамики, смешивают с кремнием, заготовки подвергают РС при 1300–1400°С и повышенных давлениях азота, а затем в этой же печи нагревают до температуры выше 1700°С уже при обычном давлении (до 0,05 МПа) для осуществления жидкофазного спекания за счет вводимых добавок. Таким методом удается получить керамику из нитрида кремния с пористостью менее 2–3% и прочностью при изгибе более 500 МПа.

3.6.7. Факторы, определяющие режим обжига изделий

Цикл обжига керамических изделий состоит из периодов нагревания, выдержки в области максимальных температур и охлаждения.

Целью обжига является завершение химических реакций и фазовых превращений, уплотнение керамики, достижение заданных свойств и микроструктуры. Например, при обжиге динасовых огнеупоров процесс оценивают по степени превращения исходного кварца в тридимит и кристобалит, что требует определенной температуры выдержки, которую можно варьировать. Для завершения спекания температура обжига является более существенным фактором, чем время выдержки. Снижение температуры требует поэтому резкого увеличения выдержки. С технико-экономической точки зрения рационален относительно короткий обжиг при высоких температурах. Именно так и поступают при получении изделий из Al_2O_3 с добавками 0,5–1 мас. % MgO, частично стабилизированного ZrO_2 и т. п.

Значительные вариации температуры и времени выдержки возможны для материалов с широким интервалом спекшегося состояния, когда изменение параметров обжига влияет преимущественно на кинетику спекания и рекристаллизацию, например при обжиге высокоогнеупорной оксидной керамики. Существенные изменения температуры допустимы и при жидкофазном спекании, если содержание расплава и его вязкость мало меняются с температурой, например при обжиге изделий из огнеупорных глин. Однако для стеатитовой, форстеритовой, кордиеритовой керамики интервал допустимых температур обжига не должен превышать 20–40°С. Поэтому предпочитают увеличивать продолжительность выдержки, задавая температуру у нижней границы допустимого предела, строго соблюдая однородность температурного поля в печном пространстве.

Время выдержки зависит также от формы и размеров изделий, поскольку продолжительность выравнивания температуры в объеме изделия пропорциональна квадрату его толщины.

Для получения лучших результатов режим обжига должен быть оптимизирован по наиболее важным свойствам обжигаемых изделий с учетом процессов, протекающих в обжигаемой заготовке.

Период нагревания — важная стадия обжига, на которой необходимо по возможности быстро достичь максимальной температуры, избежав при этом разрушения или повреждения, которые обусловлены объемными изменениями изделий либо интенсивными процессами массообмена.

Удаление остатков воды, сохранившихся в заготовке после сушки, не связано с объемными изменениями, но при больших скоростях нагревания происходит увеличение давления пара в порах, которое может вызвать мгновенное разрушение изделия. Поэтому примерно до 200–300°С скорость нагревания, особенно крупных, должна строго лимитироваться. При обжиге тонкостенных и хорошо высушенных массивных изделий скорость нагревания может быть большой.

Выделение химически связанной воды и других продуктов разложения сырьевых компонентов (глины, талька, карбонатов и др.) протекает в широком температурном интервале и обычно не вызывает напряжений и разрушения изделий. Эти процессы необходимо завершить до начала интенсивного спекания, так как выделение газообразных веществ может вызвать вспучивание, повреждение глазури и т. п.

Опасными являются механические напряжения, возникающие в нагреваемом изделии вследствие его неравномерного термического расширения при повышении температуры. Перепад температур обусловливает сжатое состояние наружных и растянутое внутренних слоев изделия. Максимальный перепад температур и напряжения, при превышении которых в изделии появляются трещины, зависит от коэффициента расширения, теплопроводности, прочности, модуля упругости, геометрии тела и механизма спекания. Допустимую скорость нагревания $V_{доп}$ можно определить по приближенной формуле

$$V_{доп} = \Delta t_{доп}\, a / A\, \delta^2, \qquad (3.84)$$

где $\Delta t_{доп}$ — допустимый перепад температур; a — температуропроводность; δ — приведенная толщина изделия, равная отношению его объема к активной поверхности; A — коэффициент, учитывающий форму тела (для пластины $A = 0,5$; для куба — 0,2; для шара — 0,12).

На режим обжига оказывают влияние и механические напряжения, возникающие из-за неравномерной усадки при спекании, которые имеют обратный знак по отношению к напряжениям, связанным с термическим расширением. Поэтому перед началом усадки или на начальных ее стадиях необходимо снижать скорость нагревания или даже приостанавливать повышение температуры, чтобы уравнять температуру по объему изделий и предотвратить неравномерную усадку. Чтобы избежать образование трещин и деформаций в процессе усадки, заготовки помещают на подставки из той же массы (бомзы), что предотвращает задержку усадки силами трения между изделием и подом печи.

На допустимую скорость нагревания некоторых видов керамики могут влиять химические или фазовые превращения, которые должны быть завершены в определенном температурном интервале. Если они связаны с окислительно-восстановительными процессами, то необходимо согласованное регулирование температуры и газовой среды.

Охлаждение керамики, полученной твердофазным спеканием, не сопровождается существенными физико-химическими процессами, что позволяет достаточно точно рассчитать допустимую скорость охлаждения.

В изделиях, содержащих жидкую фазу, при охлаждении происходит ее затвердевание с переходом из пластичного в упругое состояние, что связано с возникновением напряжений. Возможна также частичная или полная кристаллизация расплава с выделением одной или нескольких твердых фаз.

До завершения затвердевания или кристаллизации расплава материал способен к пластической деформации, что ведет к релаксации напряжений и позволяет увеличить скорость снижения температуры. Наибольшая опасность образования трещин при охлаждении наблюдается при переходе изделия в хрупкое состояние. Именно в этот период следует замедлять скорость снижения температуры.

Если в изделиях образуется несколько фаз с разным температурным коэффициентом расширения, то при охлаждении могут возникать напряжения на границах этих фаз, которые, как правило, приводят к образованию микротрещин, снижающих прочность, но обычно не приводящих к полному разрушению. Для таких материалов также требуется снижение скорости охлаждения, чтобы нарастание напряжений происходило медленно.

Фактическая длительность обжига керамических изделий в промышленных печах почти всегда намного превышает минимальную продолжительность, необходимую для получения бездефектной продукции. Это связано с недостаточной изученностью отдельных процессов обжига, что обусловливает выбор скоростей повышения и снижения температуры с заведомо большим резервом; неравномерностью распределения температуры в промышленных печах и необходимостью ее выравнивания; с инерционностью периодических печей; с трудностью регулирования температуры. В пламенных туннельных печах на отдельных ее участках часто равномерный и быстрый прогрев изделий затруднен также в связи с принятыми способами их садки в печь. Многорядная садка изделий друг на друга неизбежно снижает обогреваемую поверхность. Использование огнеупорных контейнеров (капселей) и других видов огнеприпаса также требует дополнительного времени на их прогрев.

Совершенствование конструкции печей и оптимизация режима обжига позволяют в значительной степени смягчить влияние перечисленных факторов. Использование высокоэффективных пористых теплоизоляционных материалов, в том числе волокнистых, позволяет существенно уменьшить их размеры, резко сократить расход топлива и электроэнергии при обжиге за счет уменьшения тепловых потерь, осуществить заданный режим обжига. Все это способствует получению изделий с заданными свойствами и резкому уменьшению брака.

3.7. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВИДЫ ОБРАБОТКИ КЕРАМИКИ

3.7.1. Керамические покрытия

Покрытие — это слой материала, нанесенный на поверхность деталей или конструкций и прочно связанный с ней. Покрытия могут быть тонкослойными (несколько мкм) и толстослойными (несколько мм), однофазными и многофазными.

Покрытия применяют для защиты рабочих поверхностей изделий из металлов и сплавов от механических и химических воздействий с целью повышения их эксплуатационных характеристик и экономии материалов, увеличения срока их службы, предотвращения окисления при высоких температурах таких тугоплавких металлов, как W, Mo, Ta, Nb и др. Так, полученные газофазным осаждением покрытия из карбида или нитрида титана увеличивают в 3–5 раз стойкость режущего инструмента, повышают в 1,5–2 раза производительность при обработке металла. Диффузионные боридные покрытия увеличивают в 2–7 раз стойкость прессово-штамповочного инструмента для холодной и горячей штамповки металлов. Покрытия позволяют заменять дорогие и дефицитные материалы на более доступные без снижения эксплуатационных свойств конструкций. Например, вместо нержавеющих высоколегированных сталей можно использовать обычные углеродистые стали с защитными или износостойкими покрытиями на основе карбидов или боридов.

Покрытия должны обладать плотностью и сплошностью, предотвращающими проникновение агрессивных сред к поверхности защищаемого материала основы; равномерностью по толщине и

высокой чистотой поверхности; прочной связью (адгезией) с поверхностью защищаемого материала; механической, термической и химической совместимостью с материалом основы; технологичностью и безвредностью процесса их нанесения.

Для обеспечения высокого качества покрытий необходима предварительная подготовка покрываемой поверхности. Для получения покрытий используют различные методы: нанесение кистью, окунание, пульверизацию, электрофорез; газотермические; вакуумные и другие способы.

Существенными достоинствами обладает способ нанесения покрытий электрофоретическим осаждением, главными преимуществами которого являются равнотолщинность покрытия на изделиях сложной формы и равномерная плотность.

Для нанесения покрытия на легкоплавкие материалы используют методы газотермического (газопламенного, плазменного и детонационного) напыления, позволяющие получать тугоплавкие плотные покрытия из оксидных и бескислородных соединений.

Процесс напыления включает три стадии: 1) нагревание распыляемого материала; 2) полет этих разогретых частиц с большой скоростью в направлении изделия; 3) соударение горячих частиц с основой, в результате чего они сцепляются с поверхностью и друг с другом, образуя покрытие.

При газопламенном нанесении напыляемые материалы подают в горячую зону распылителя в виде стержня или порошка. Они попадают в пламя или в дугу, разогреваются и направляются к объекту. Плазменное покрытие по принципу подобно газопламенному, однако высокие ($10^4 - 2 \cdot 10^4$ К) температуры, возникающие в низкотемпературной плазме плазмотрона, обеспечивают расплавление частиц любых веществ и, следовательно, улучшение качества покрытия. Плазменным способом можно распылять любой материал, плавящийся без разложения и даже окисляющийся, так как в качестве плазмообразующих применяют нейтральные газы. Покрытия получаются гораздо более плотными (пористость <5%), что обусловлено более высокими (200–300 м/с) скоростями потока частиц.

Современные бесэлектродные высокочастотные и сверхвысокочастотные плазмотроны позволяют использовать любой плазмообразующий газ и получать высокую чистоту получаемых покрытий.

Фракционный состав наносимых частиц можно регулировать изменением температуры плазменной струи, сечением сопла и диаметром стержня (размером частиц порошка). Практически используют монофракционные порошки с размером частиц 20–150 мкм (диаметр проволоки до 3 мм), получая покрытие, состоящее в основном из частиц размером 50–150 мкм. Разогретые в высокотемпературной среде частички при ударе интенсивно деформируются, отдают тепло локальному участку материала подложки и мгновенно (через $10^{-10} - 10^{-9}$ с) затвердевают в виде тонкого плоского слоя диаметром, близким к диаметру частицы (рис. 3.43). В зоне соударения возникает значительное давление, которое способствует очистке поверхности подложки и приводит материал частицы и подложки в физический контакт.

Детонационное напыление заключается в получении покрытия из порошка под воздействием взрыва газовой смеси. При этом резко растет температура, дисперсные частицы расплавляются под действием детонационной волны продуктов сгорания, движущейся со сверхзвуковой (до 3200 м/с) скоростью, высокой (4500°С) температуры и давления (до 450 МПа). Кинетическая энергия частиц в сотни раз выше, чем при плазменном методе. Напорное давление сильно растет, что приводит к повышению прочности сцепления. Пористость таких покрытий минимальна (до 1–2%). Для напыления используют модернизированные газопламенные установки, в камеру которых подают смесь ацетилена с кислородом и порошок, затем периодически осуществляют взрыв. Однако производительность такой установки небольшая — 0,025 мм/с в радиусе 25 мм.

За рамки лабораторных исследований вышли вакуумно-дуговой и ионно-плазменный методы нанесения покрытий, обеспечивающие их высокую плотность и чистоту. Способы заключаются в нанесении покрытий в вакууме или при определенном парциальном давлении газа, при этом покрытие образуется за счет химической реакции или за счет конденсации материала покрытия из парообразной фазы. Производительность при этом очень низка (несколько мкм/мин), однако получают покрытия с теоретической плотностью. Примером использования парообразной фазы может служить получение покрытий на графитовых изделиях. При нагревании графита в восстановительной среде в присутствии кремнезема образуются пары монооксида кремния, которые реагируют с графитом с образованием тонкого однородного карбидокремниевого покрытия.

Качество покрытий оценивают по прочности сцепления, механической прочности, химической устойчивости и т. п.

Независимо от способа нанесения покрытия образование прочного сцепления между покрытием и основой зависит от механического взаимодействия, взаимного смачивания или растворения компонентов на поверхности раздела.

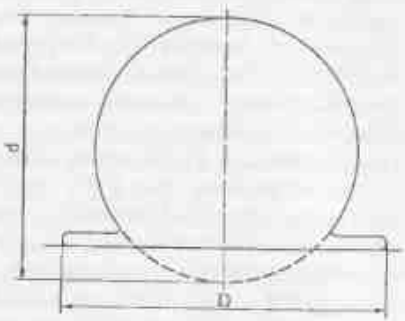


Рис. 3.43. Схема упругой деформации расплавленной частицы на подложке

химического взаимодействия и диффузии. Значимость этих факторов зависит от метода нанесения.

Поскольку силы механического взаимодействия обычно слабы, необходимо создавать условия для протекания химического взаимодействия между материалами покрытия и основы.

По современным представлениям процесс взаимодействия напыляемых частиц с материалом основы можно представить состоящим из нескольких стадий: образования физического контакта; активации контактных поверхностей и образования химических связей на границе раздела частица – подложка; развития объемного взаимодействия (релаксация микронапряжений, рекристаллизация, гетеродиффузия, образование новых фаз).

Процесс формирования покрытий методом напыления сводится к постепенному наслаиванию отдельных частиц, нагретых до температуры плавления или пластической деформации, на холодную или предварительно нагретую основу. В результате этого в напыленном покрытии возникают остаточные напряжения сжатия или растяжения, которые могут привести к растрескиванию, отслоению покрытия от материала основы или – в случае нанесения покрытия на тонкостенную основу – к деформации последней.

Остаточные напряжения на поверхности покрытия возникают в результате охлаждения образца до температуры окружающей среды. Их рассчитывают на основании распределения температурных полей в изделии (основе) в момент времени, соответствующий нулевым напряжениям в покрытии, т. е. во время его образования.

Когда ТКЛР наносимого материала равен или больше ТКЛР материала основы, в напыленном покрытии возникают остаточные напряжения растяжения. В противном случае в покрытии возникают напряжения сжатия.

Следует заметить, что оценка напряжений в покрытиях при комнатной температуре имеет ограниченную практическую ценность. Гораздо важнее уметь определять и регулировать соответствующими приемами напряжения, имеющие место в покрытиях при повышенных температурах их использования.

Прочность покрытия и его сцепление с основой зависят от многих факторов, одним из которых является толщина покрытия, с ростом которой накапливаются остаточные напряжения и вследствие этого падает прочность. Поэтому с уменьшением толщины покрытия прочность повышается (рис. 3.44). Этот рисунок характеризует максимальную прочность сцепления, которая близка к прочности таких пластичных металлов, как Cu и Ag. Однако при нанесении покрытия площадь контактов S_X составляет только часть общей (S) площади контактов ($\beta = S_X/S$). Тогда прочность сцепления с подложкой монослоя частиц покрытия будет характеризоваться величиной $\beta\sigma_X$. Напыление последующих слоев вызовет тем большие остаточные

напряжения σ_0, чем больше толщина покрытия. Поэтому прочность сцепления снижается на величину $\beta\sigma_X - \sigma_0$. В случае, когда σ_0 превысит прочность сцепления, покрытие самопроизвольно отделится от основы (кривая 1). Однако вследствие эластичности покрытия напряжения σ_0 релаксируют и не превосходят величины $\beta\sigma_X$; происходит стабилизация прочности сцепления (кривая 2) на некотором уровне.

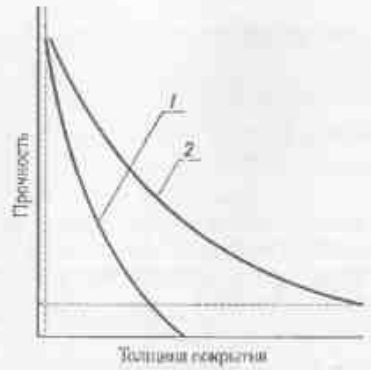


Рис. 3.44. Схема упругой деформации расплавленной частицы на подложке

Существенное влияние на контактную температуру частиц в слоях вблизи подложки и, как следствие, воздействие на термические напряжения оказывает теплопроводность металлической основы. По мере роста толщины покрытия его теплопроводность понижается, температура в контакте растет и прочность самого покрытия увеличивается. Толщина покрытия, в котором имеют место рассмотренные явления, не превышает 0,5–1 мм.

Тугоплавкие оксиды, характеризующиеся высокой огнеупорностью, твердостью и низкими значениями теплопроводности и электрической проводимости, используют в качестве защитных высокотемпературных покрытий. Известно, что керамика из оксидов Al, Zr, Cr, Ti, Ni, Be, Hf, Mg, Si и др. обладает высокой износостойкостью, устойчивостью к расплавам металлов, эрозионной стойкостью. Однако свойства покрытий из этих оксидов отличаются от свойств плотной керамики в силу специфики их формирования. Поскольку при напылении получаются относительно пористые покрытия, для повышения их свойств (термостойкости) на основу наносят подслой из плотного коррозионно-стойкого материала.

Наиболее широкое применение нашли покрытия из оксидов Al и Zr. Основными недостатками покрытий из Al_2O_3 являются хрупкость и низкая механическая прочность. Введение добавок других оксидов (TiO_2, Cr_2O_3) повышает пластичность и стойкость к ударным нагрузкам, но несколько ухудшает термические свойства.

Напыление оксидных покрытий обычно проводят гранулированными порошками или с помощью специально приготовленных керамических стержней. Применение последних позволяет получать более плотные покрытия, однако они не обеспечивают непрерывность процесса, что сказывается на производительности установки.

Таблица 3.5

Некоторые свойства оксидных покрытий, напыленных плазменным методом

Состав покрытия, мас.%	Открытая пористость, %	Число теплосмен 1200 – 20 – 1200°С
100 Al_2O_3	12,8	5–7
100 ZrO_2	14	1
100 Cr_2O_3	10	8–9
90 Al_2O_3 + 10 Ni	9,6	37
80 Al_2O_3 + 20 Ni	5,7	30–42
80 ZrO_2 + 20 Ni	13,3	1–2
80 Cr_2O_3 + 20 Ni	5,6	34–44

Иногда в покрытия из оксидов вводят добавки металлов или сплавов (керметные покрытия), родственные материалу основы, что позволяет увеличить прочность сцепления и термические свойства благодаря повышению теплопроводности покрытия (табл. 3.5).

Напыление бескислородных соединений имеет свои особенности, выражающиеся в изменении состава при напылении за счет испарения одного из компонентов, чаще всего неметалла. Для устранения этого явления плазмообразующий газ должен содержать минимальное количество кислорода, или необходимо вводить в исходную шихту добавку свободного неметаллического компонента.

В настоящее время чаще используют метод газофазного осаждения, который обеспечивает высокую плотность и чистоту покрытий, позволяет изменять в широких пределах состав и свойства покрытий и получать очень тонкие покрытия (от единиц до долей мкм). Недостатки этого метода — сложная аппаратура, ограничения по форме и габаритам покрываемых изделий, необходимость подогрева изделия до высоких температур.

Большой интерес представляет способ получения покрытий (матрицы) на металлических волокнах с последующим уплотнением, позволяющий получать композиционные материалы с высокими прочностными свойствами. Достоинством плазменного метода напыления покрытия на волокна является малая (10^{-3} с) длительность термического и механического воздействия матрицы на волокна, что позволяет ограничить развитие процессов рекристаллизации, диффузионного массопереноса и образования зародышей новых фаз.

3.7.2. Глазурование

К методу нанесения покрытий можно отнести и глазурование. Глазурь — это тонкое (0,1–0,3 мм) преимущественно стекловидное покрытие, образующееся в ходе обжига на поверхности изделий; предназначена для предохранения их от загрязнения и агрессивных сред, повышения механических свойств, придания декоративных свойств — блеска, гладкости, яркости декора.

Глазури подразделяют по ряду признаков. По внешнему виду — на прозрачные и непрозрачные (глушеные), бесцветные и окрашенные. По способу приготовления различают глазури сырые и фриттованные. Первые изготавливают измельчением естественных материалов, вторые — измельчением фритты, представляющей собой стекло, полученное плавлением заданной смеси и последующим гранулированием за счет резкого охлаждения в воде. Фриттованные глазури применяют с целью перевода водорастворимых и токсичных компонентов шихты в нерастворимые малотоксичные силикаты. По плавкости различают глазури тугоплавкие (1250–1400°С) и легкоплавкие (<1250°С). Плавкость регулируют составом. Тугоплавкие содержат больше Al_2O_3, SiO_2 и меньше щелочных оксидов, легкоплавкие — наоборот, поэтому их обычно фриттуют. По исходному составу глазури подразделяют на полевошпатовые и бесполевошпатовые. Чаще применяют первые.

Строго говоря, свойства глазурей нельзя рассматривать в отрыве от керамики, поскольку глазурь сама по себе не существует. Глазурь и ее свойства всегда должны быть согласованы со свойствами керамики. Известно, что хорошо подобранная глазурь может увеличить прочность тонкостенных изделий на 30–50%, плохо согласованная с керамикой глазурь снижает прочность на ту же величину вследствие возникающих напряжений.

На качество глазури и ее разлив оказывают существенное влияние свойства глазурных расплавов. Разлив глазури, определяемый в первую очередь ее исходным составом, должен проходить на заключительной стадии обжига, при этом температура должна быть заметно ниже температуры размягчения керамических изделий.

Плавкость глазури обычно определяют экспериментально. Ориентировочно ее можно рассчитать по числам плавкости

$$K = (a_1n_1 + a_2n_2 + \ldots + a_in_i) / (b_1m_1 + b_2m_2 + \ldots + b_jm_j), \qquad (3.85)$$

где a и b — справочные константы плавкости легкоплавких и тугоплавких оксидов; n и m — содержание оксидов в глазури.

Качество растекания глазури, ее кристаллизационная способность, залечивание некоторых дефектов (шагрень, пузырь, наколы) в большей мере зависят от ее вязкости, которая определяется составом и температурой и может количественно быть рассчитана по уравнениям $\lg\eta = \lg A + B/T$ или $\lg\eta = \lg A + b/T^2$, где T — абсолют-

ная температура; A, B и b – константы, зависящие от природы расплава. Считается, что нормальный разлив глазури обеспечивается при вязкости $(2-2,5)\cdot 10^2$ Па·с. Известное влияние на разлив глазури, смачиваемость ею керамики оказывает поверхностное натяжение глазурного расплава.

Существенное влияние на свойства глазурей оказывают напряжения, возникающие в них при охлаждении, по мере которого, как показано на диаграмме (рис. 3.45) глазурь из жидкого состояния последовательно переходит в вязкопластичное (точка T_1), а затем в твердоупругое (точка T_2). При дальнейшем охлаждении возникают напряжения вследствие разности коэффициентов термического сжатия затвердевшей глазури ($\alpha_г$) и собственно керамики ($\alpha_к$), величина которых зависит от размера этой разности. Характер возникающих напряжений показан на рис. 3.46.

При $\alpha_г > \alpha_к$, в глазури возникают наиболее опасные растягивающие напряжения. Если они превышают прочность глазури, то в ней могут возникнуть разрывы (брак, именуемый цеком).

При $\alpha_г < \alpha_к$ возникающие сжимающие напряжения могут вызвать отслаивание глазури.

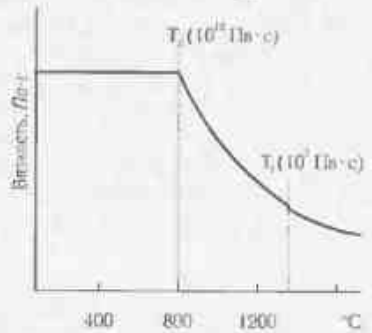


Рис. 3.45. Диаграмма состояния глазури в ходе охлаждения

Известное влияние на поведение глазури оказывает промежуточный слой, образующийся на границе глазурь – керамика за счет некоторого взаимодействия их составляющих и процессов диффузии и растворения. Этот слой создает естественный переход от глазури к керамике и содействует выравниванию напряжений, предотвращая образование указанных дефектов.

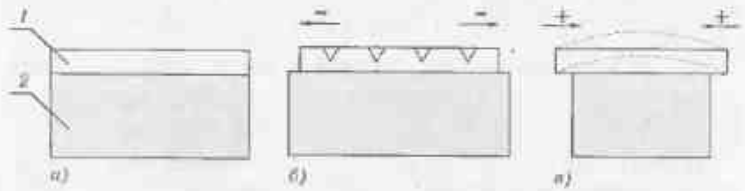


Рис. 3.46. Поведение глазури и керамики при охлаждении изделий, возникающие при этом напряжения и дефекты: *1* – слой глазури; *2* – тело керамики; *а* – до охлаждения; *б* – после охлаждения при $\alpha_г > \alpha_к$; *в* – при $\alpha_г < \alpha_к$. (+) – напряжения сжатия; (–) – напряжения растяжения

Напряжения от разности ТКЛР глазури и керамики в отличие от иных известных напряжений, снимаемых режимом охлаждения и отжигом, можно снизить лишь при изменении состава керамики и глазури, однако при этом следует учитывать, что это может вызвать нежелательные изменения других свойств глазури, таких как плавкость, вязкость и т. п.

Щелочные оксиды в наибольшей мере снижают температуру разлива глазури, химическую стойкость, механические свойства, они же резко повышают ее ТКЛР, т. е. склонность к цеку.

Щелочно-земельные оксиды повышают температуру разлива, однако сокращают интервал разлива, повышают склонность глазури к помутнению. Они же повышают прочность и упругость глазури, уменьшают склонность к цеку. Весьма ценными составляющими глазури являются оксиды стронция, бария, бериллия, свинца, однако последние три токсичны. Наиболее легкоплавкие глазури (разлив при 400–500°С) получают при использовании оксидов свинца и бора.

Повышают тугоплавкость, упругость, прочность, химическую стойкость оксиды алюминия и кремния, при этом последний является главным стеклообразователем в глазурях.

Диоксиды титана, циркония, олова вводят в глазури в качестве глушителей для придания им непрозрачности за счет содействия кристаллизации стекла, слабой их растворимости в глазурном расплаве и высокого коэффициента светопреломления по сравнению с таковым для стекла.

В застывшем состоянии у глазурей определяют различные свойства – твердость, прочность, термостойкость, блеск, волнистость, толщину и др. Однако важнейшей величиной является термический коэффициент линейного расширения (сжатия), который определяют экспериментально с помощью дилатометров и ориентировочно расчетом, основанным на принципе аддитивности

$$\alpha \cdot 10^7 = A_i \alpha_i / 100, \qquad (3.86)$$

где A_i – молярная доля оксидов, α_i – справочные парциальные коэффициенты этих оксидов.

Кислотность глазурей, которая оказывает существенное влияние на образование промежуточного слоя, определяют расчетом по соотношению содержания кислых и основных оксидов в глазури. Регулируют кислотность изменением состава. Типичные ее значения, например, у полевошпатовых глазурей для фарфора 1,8–2,5, фритованных глазурей для фаянса – 1,5–2,5.

Дефекты глазури – это наиболее типичные и часто встречающиеся виды брака изделий, их причины – некачественное приготовление глазурной суспензии, несогласованность глазури и керамики, ошибки при нанесении глазури, неудовлетворительная подготовка поверхности изделий, повреждения покрытия при его нанесении и огнеприпасом при обжиге.

Образованию тонких трещин в глазури или ее отслаиванию также способствует неправильный режим охлаждения, нанесение покрытий чрезмерной толщины, недостаточное развитие переходного слоя, малая эластичность глазури.

Плохая обдувка изделий сжатым воздухом, чрезмерная пористость глазуруемых изделий, попадание на поверхность жирных веществ, удары струи шликера о гипсовую форму обусловливают образование капель и складок, мелких впадин, наплывов, натеков, пониженного блеска, не покрытых глазурью мест, литейных пятен.

Нарушения режима обжига, изменяющие плавкость и вязкость глазури, несвоевременное выделение газов из керамики, нарушение газовой среды, некачественный огнеприпас, попадание железа из оборудования вызывают образование наколов, науглероживание, желтоватое окрашивание, вскипание глазури, возникновение рябизны и других дефектов.

3.7.3. Декорирование

Декорированием придается окончательный вид некоторым видам изделий. Известны следующие виды декорирования керамики: образование на поверхности бесцветного или окрашенного слоя глазури; нанесение ангоба — тонкого непрозрачного белого или цветного слоя из глины с красителями; создание на поверхности вогнутого или выпуклого рельефа; окрашивание всей массы изделия введением в шихту пигментов либо соединений, разлагающихся при термообработке с образованием цветных оксидов; нанесение рисунков с использованием красок и металлов, что является наиболее распространенным и универсальным.

По своему расположению декор может быть подглазурным, надглазурным и внутриглазурным.

Подглазурные декоры наносят на предварительно обожженные изделия, затем их покрывают глазурью и обжигают вторично. Применительно к фарфору это означает, что пигменты должны выдержать нагрев до 1350–1400°С, воздействие меняющейся газовой среды и разливающейся глазури. Поскольку таких красителей мало (соединения железа, хрома, кобальта и некоторых других), то палитра для подглазурного декорирования бедна, однако декор защищен глазурью. Применительно к фаянсу, где температура вторичного обжига невысока, пригодных красителей больше и декоры более разнообразны.

Надглазурные декоры наносят на глазурованную керамику после вторичного обжига. Для закрепления рисунка необходим третий, так называемый декорирующий, или муфельный обжиг в окислительной среде при температуре 600–900°С. Такая низкая температура резко расширяет возможности использования красок, обеспечивающих получение ярких многоцветных декоров, однако по стойкости они уступают подглазурным.

Внутриглазурные декоры используют при скоростных режимах обжига. Их наносят на глазурованную поверхность и подвергают высокотемпературному окислительному обжигу, с тем чтобы рисунок погрузился в менее плотную размягчающуюся глазурь и не успел за короткое время потерять свою яркость. В этом случае в известной мере объединяются достоинства подглазурного и надглазурного декорирования.

Керамические краски — это смеси собственно красящего пигмента, флюса для закрепления декора и разбавителей для придания краскам нужной консистенции. К краскам также относят препараты драгоценных металлов и некоторых сплавов.

В качестве пигментов используют окрашенные оксиды и другие соединения, в частности со шпинельной структурой типа $RO \cdot R_2O_3$ и $2RO \cdot RO_2$, где в качестве RO применяют окрашенные оксиды, в качестве R_2O_3 — Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, а в качестве RO_2 чаще всего TiO_2 и SnO_2. Подглазурные краски готовят смешиванием огнестойких пигментов с глазурной суспензией, добавками полевого шпата, фритт и других плавней, а также с крахмалом, декстрином, глицерином в качестве связующих. Надглазурные краски — это смеси пигментов с легкоплавкими стеклами (флюсами) — свинцовоборными, свинцовоборосиликатными.

Внутриглазурные краски готовят подобно надглазурным, однако содержание флюса выше и он более тугоплавок.

Пигменты в виде тонких порошков перед употреблением смешивают с растворителями (вода, скипидар, глицерин, масла) и крепителями (декстрин, карбоксиметилцеллюлоза и др.).

Рисунки на поверхность изделий наносят различными способами. Ручная живопись осуществляется индивидуально или группой живописцев. Этот вид росписи имеет наиболее высокую художественную ценность.

Массовыми способами нанесения декоров являются также деколькомания — перевод рисунков на изделия с помощью деколи (литографической картинки); аэрография — нанесение рисунка распылением краски сжатым воздухом; отводка — нанесение по краю изделий линий разной ширины (усики, ленты); печать — перенос на изделие рисунка, нанесенного гравировкой или травлением на поверхность металлической плиты или вала; шелкография — нанесение рисунков с помощью сетчатых трафаретов, через которые продавливают краску, прижимая их к изделиям и прокатывая роликом.

Дефекты при нанесении декора на пористые изделия после утельного обжига устранить сложно. Напротив, ошибки при нанесении декора на глазурованную поверхность легко исправить снятием рисунка и повторным его нанесением. После обжига дефекты подглазурных декоров устранить практически невозможно. Что касается дефектов надглазурных декоров, то некоторые частично исправляют абразивной обработкой или химическим травлением.

3.7.4. Металлизация

Значительную часть изделий технической керамики, главным образом в радио- и электронной технике (конденсаторы, резисторы, пьезоэлементы, интегральные схемы и т. д.) подвергают металлизации, а в некоторых случаях последующей пайке с металлоконструкциями. Назначение металлизации — это создание электрических контактов, металлокерамических узлов, декоративных эффектов.

Керамику металлизируют с помощью методов, аналогичных нанесению керамических покрытий. Технологию металлизации подразделяют на толстопленочную и тонкопленочную. При толстопленочной технологии на поверхность керамики наносят слой тонкодисперсного металла на органической связке, закрепляемый с помощью высокотемпературной обработки (вжигания) или методами газотермического напыления. При тонкопленочной технологии на поверхность керамики путем конденсации атомов или ионов напыляют пленку металлов без дополнительной термической обработки.

Для металлизации применяют благородные металлы — Au, Ag, Pt, Pd и их сплавы; тугоплавкие — W, Mo, Ta, Cr; элементы и сплавы группы железа. Толщина металлических пленок изменяется от долей до нескольких сотен микрометров и зависит от назначения покрытий и технологии их нанесения.

Металлизационные слои наносят на оксидную, бескислородную керамику, а также на ферриты.

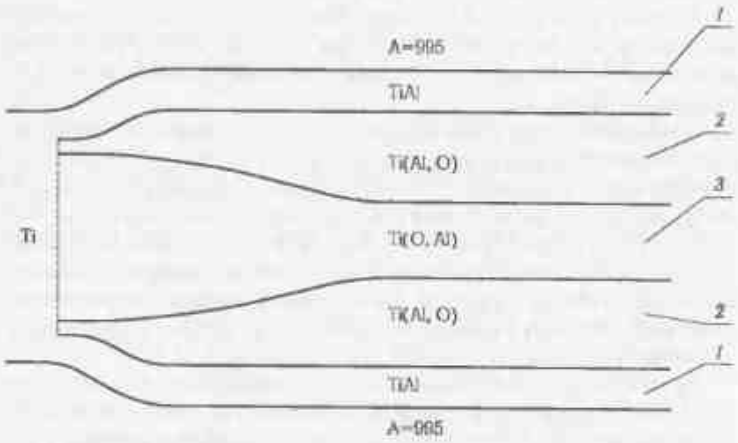


Рис. 3.47. Схема строения зоны соединения титана с керамикой А-995: *1* — интерметаллическое соединение титана и алюминия; *2* — твердый раствор алюминия и кислорода в титане (преобладание алюминия); *3* — твердый раствор алюминия и кислорода в титане (преобладание кислорода)

Основным показателем качества покрытий является прочность его сцепления с керамической подложкой, определяемая косвенно испытанием на изгиб; она может меняться от нескольких до 200 МПа.

В зависимости от сочетания металла и керамики, а также технологии нанесения металлизационного слоя различают несколько видов сил сцепления и типов структур. В первом граница раздела четко выражена, нет новых соединений, т. е. в сцеплении участвуют только поверхностные силы. Во втором на границе раздела имеется переходная зона, образованная в результате химических реакций, взаимной и односторонней диффузии. В третьем на границе раздела переходные зоны отсутствуют, но значительно развит ее рельеф, наблюдается пластическое течение и микроскопические включения друг в друга, что обусловливает механическое сцепление материалов.

При наличии поверхностных сил, вызванных физической адсорбцией, энергия связи составляет 0,1 эВ. Физическая адсорбция, как правило, является промежуточной стадией взаимодействия и переходит в стадию хемосорбции, энергия связи которой достигает 1–5 эВ. Следующим этапом является химическая реакция, например между титаном и алюмооксидной керамикой, сопровождающаяся растворением металла в керамике либо образованием поверхностного слоя соединения (рис. 3.47).

При механическом сцеплении определенную роль также играют силы физической адсорбции, так как технология металлизации направлена на то, чтобы обеспечить контакт на атомном уровне между металлом и керамикой.

С целью повышения механического сцепления при металлизации по толстопленочной технологии в состав паст вводят легкоплавкие добавки в виде стеклоприпоев и других главней. При нагреве стекло плавится, смачивает частицы металла и поверхность керамики, заполняет поры между частицами металла. При этом прочность стекло-фазы определяет прочность всего металлизационного слоя.

В реальном случае взаимодействие между металлом и керамикой обусловлено комбинацией процессов физической и химической адсорбции, механического сцепления и диффузии. В ряде случаев при металлизации керамики на границе раздела возникает многослойная переходная зона, состоящая из продуктов химического взаимодействия. Изменение изобарно-изотермического потенциала позволяет оценить вероятность этой реакции в зависимости от температуры.

Поскольку для металлизации используют в основном постоянный набор металлов и керамики, то результаты термодинамических расчетов удобно представлять графически (рис. 3.48). Это позволяет быстро оценить направление взаимодействия по следующему принципу: если при данной температуре прямая DGT0 для образования оксида металла, используемого для металлизации, проходит ниже, чем соответствующая прямая образования оксида металла керамики, то металли-

зация за счет химической реакции возможна. Например, для металлизации керамики на основе Al_2O_3 можно использовать металлы IV группы, иттрий, РЗЭ. Присутствие в керамике термодинамически менее устойчивых оксидов Si, Fe, Mn, Cr и других расширяет круг металлов (Ta, Al, Nb, Mn, Cr), с помощью которых возможна металлизация.

В связи с тем, что число металлов для прямого взаимодействия с компонентами керамики ограничено, металлизацию по толстопленочной технологии проводят, вводя в состав пасты два металла с различным сродством к кислороду. Регулируя окислительно-восстановительный потенциал газовой среды (в соответствии с уравнением Вант-Гоффа) во время вжигания металлического покрытия, добиваются полного окисления одного металла, в то время как другой остается в свободном состоянии. Образовавшийся оксид реагирует с компонентами керамики, обеспечивая сцепление частиц металла с ней.

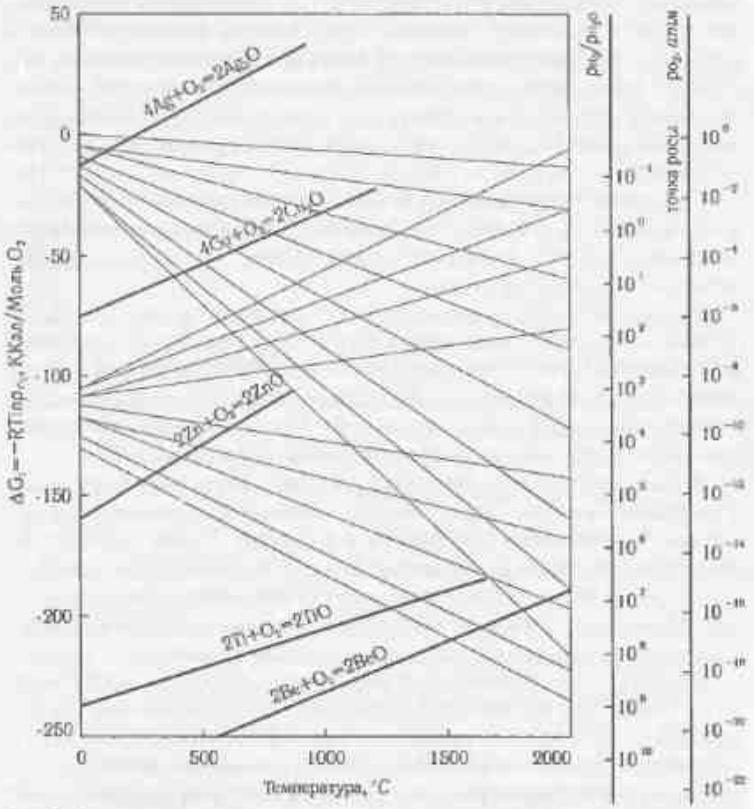


Рис. 3.48. Зависимость изобарно-изотермического потенциала от температуры при образовании оксида

Толстопленочную технологию широко применяют для металлизации алюмооксидной керамики. Основополагающие работы в области толстопленочной металлизации на примере вжигания молибден-марганцевых покрытий подробно разработаны В.Н. Батыгиным, И.И. Метелкиным.

Паста представляет собой порошок тонкодисперсных (1–5 мкм) частиц в органической связке (бидере). Пастой покрывают поверхность изделия любым методом (окунанием, пульверизацией, кистью) и получают покрытие плотностью 30–50% от теоретической. Процесс вжигания покрытий осуществляют в водородных электрических печах в атмосфере влажного водорода и азота при температуре 1400°С, например для корундовой керамики, до 1180°С – для стеатитовой керамики. При вжигании покрытия состава 80% Mo+20% Mn образуются оксиды марганца и частично оксиды молибдена, которые с оксидами керамики образуют легкоплавкие соединения, обеспечивающие прочное сцепление.

При металлизации керамики, не содержащей стеклофазу, используют специальные добавки обычно в количестве не менее 10%, хорошо смачивающие керамику и металл, например глазури или стекла.

Составы неорганических паст для металлизации керамики приведены в табл. 3.6.

Тонкопленочную металлизацию используют в основном для нанесения проводников при изготовлении электронных компонентов (резисторов, конденсаторов и др.). Пленки должны обладать необходимыми электрофизическими параметрами и сохранять их при эксплуатации в условиях воздействия повышенной температуры, влажности, вибрации и т. п. Толщина слоя обычно составляет около 1 мкм, поэтому требуется весьма высокая (12-й–14-й классы) степень чистоты поверхности керамики.

Таблица 3.6

Составы неорганических паст для металлизации керамики

Вид керамики	Состав паст, мас. %
ВК 94-1 (94.4 % Al_2O_3, ρ – 3,65 г/см³)	100 Mo; 80 Mo – 20 Mn (80 Mo – 20 Mn) + 5 Si 80 Mo – 10 Mn – 10 TiH_2 70 Mo – 20 Mn – 10 Mo_2B_5
ВК 94-2 (94.2 % Al_2O_3, ρ – 3,60 г/см³)	77 Mo – 20 Mn – 3 $MoSi_2$ 62,5 Mo – 20 Mn – 17,5 MoB_2
ВК 100-2 (99,5 % Al_2O_3, ρ – 3,98 г/см³)	75 Mo – 15 Mn – 5 MoB_2 – 5 глазурь БВ-22 70 Mo – 30 стекло СТ-1
Брокерит	(90 Mo – 10 Mn), 2 Si, 3 MgO
Все виды	35–40 Ag_2CO_3 – (Bi_2O_3 – $Pb_2B_4O_7$) – 60–65 канифоль в скипидаре

Этот вид металлизации наиболее сложен по аппаратурному оформлению. Тонкие пленки наносят путем конденсации атомов металла на подложке в вакууме. Они не требуют дополнительного вжигания, их сцепление с керамикой имеет адгезионный характер. Получить при этом значительную прочность сцепления трудно, так как контакт металла с керамикой осуществляется на малоразвитой ограниченной фазовой границе.

Температура подложки, активизирующая процесс адгезии, обычно составляет 250—400°С и не может быть значительно повышена вследствие нежелательных изменений кристаллической структуры конденсирующегося металла. Кроме того, при повышении температуры сверх критической наблюдается процесс десорбции атомов металла, который может быть столь высоким, что конденсация вообще не будет иметь места.

Существенное значение имеет начальная кинетическая энергия бомбардирующих подложку частиц. Она определяет возможность появления или разрыва химических связей, десорбции примесей, их внедрения в кристаллическую решетку и т. д. Начальной стадией конденсации на поверхности керамики является появление адсорбируемых атомов напыляемого металла. Эти атомы подвижны и могут мигрировать по поверхности. Постепенно они объединяются в небольшие скопления — кластеры, которые, в свою очередь, также объединяются, образуя большие агрегаты. Последние сливаются, создавая сплошное покрытие. Образование пленок можно осуществлять со скоростью от 10^{-2} до 25 мкм/мин.

Различают катодное, или ионное распыление и ионно-термическое. При катодном распылении кинетическая энергия частиц составляет 100 эВ, а при ионно-термическом 100—1000 эВ, что позволяет получить значительно более высокую прочность сцепления с керамикой. Когда требуется повысить прочность сцепления, используют прослойки из химически активных металлов, образующих соединение с материалом керамики и эвтектику или интерметаллид с металлом пленки. Например, при напылении золота на корунд используют прослойку из титана толщиной в несколько молекулярных слоев.

Катодное распыление основано на разрушении катода при газовом разряде в результате бомбардировки его молекулами ионизированного газа. Отрывающиеся атомы металла распыляются в объеме вакуумной камеры и осаждаются на поверхности подложки.

Методы вакуумного испарения основаны на нагреве металла в вакууме до температуры его испарения. Атомы парообразного металла конденсируются затем при соприкосновении с подложкой, образуя плотное покрытие.

Соединение этих двух методов привело к разработке иных модификаций, широко используемых в технике, — вакуумно-плазменного и ионно-плазменного распыления. Большой интерес представляет

метод газофазной металлизации, основанный на способности ряда веществ (галогенидов, карбонилов) выделять чистые металлы при нагревании. Особое значение приобретают дешевые карбонилы, которые переходят в газовую фазу без разложения и создают достаточную концентрацию паров; продукты их разложения не вступают в побочные реакции и не загрязняют металл. Карбонилы имеют формулу $M_x(CO)_y$, где M — переходный металл V—VIII групп периодической системы элементов — $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$ и др.

Карбонилы распадаются при низких (300—600°С) температурах, образуя плотное покрытие с заданной микроструктурой, морфологией поверхности. Преимуществом метода является криволинейность омывания подложки парами соединения, что позволяет металлизировать внутренние и сложнопрофильные поверхности. Покрытия имеют силу сцепления с подложкой в 1,5—3 раза выше, чем при методах вакуумного напыления.

Металлизацию осуществляют в системе, состоящей из испарителя, термостатированных магистралей, реактора и подложки с устройствами крепления, вращения, подогрева и ввода паров. Пары транспортируются с помощью газа-носителя (водорода, азота, аргона, гелия, CO, CO_2). Подложку нагревают до температуры распада карбонила. При соприкосновении с нагретой подложкой карбонилы разлагаются с выделением металла. Скорость металлизации достигает 5—10 мкм/мин.

3.7.5. Соединение керамики с металлом

В современной технике часто приходится соединять детали из разнородных материалов: керамики с металлом или стеклом, керамики с керамикой и т.п. Особое место в электронной технике занимают металлокерамические соединения (узлы), эффективные в условиях высоких температур и корродирующих воздействий.

При соединении разнородных материалов особую роль играет близость их термических коэффициентов линейного расширения. Если это различие велико, то может появиться опасность возникновения существенных термических напряжений или разрушения соединения.

Различают согласованные и несогласованные спаи. Опасные напряжения в несогласованных спаях можно предотвратить, используя для спаев высокопластичные металлы, мягкие припои и стекла, а также выбирая тип сочленения деталей.

Прочное соединение разнородных материалов происходит за счет простого механического сцепления либо в результате химического взаимодействия или диффузии на границе контакта.

Наиболее распространенным методом соединения является пайка предварительно металлизированной керамики с металлом. Металлизацию осуществляют по толстопленочной технологии тугоплавкими металлами с добавкой легкоплавких металлов или соединений,

6. Заказ № 1682.

образующих стеклофазу. Для хорошего сцепления металла с керамикой необходимо взаимодействие между поверхностями металла и металлизированной керамики. Поскольку молибден-марганцевые покрытия плохо смачиваются серебросодержащими припоями, то на них наносят слой никеля толщиной в несколько мкм гальваническим или карбонильным методом и вжигают в электрических печах в среде сухого водорода. При пайке медью никелирование не требуется.

Соединение (пайку) металлизированной керамики и металла осуществляют с помощью припоя, который при температуре пайки смачивает соединяемые поверхности, заполняет капиллярный зазор между ними и связывает их при затвердевании. Припои бывают мягкие ($t_{пл}$<450°С) и твердые ($t_{пл}$>450°С). В качестве припоев используют металлы — медь, серебро, сплавы олова с серебром, свинцом, медью или золото а также титаносвинцовые, олово-свинцовые и другие сплавы. Иногда в припой вводят добавки, улучшающие адгезию и смачивание, например титан и цирконий. Пайку осуществляют в электрических печах в защитной среде. Температура пайки зависит от вида припоя и составляет, например, для серебра — 1030°С, эвтектики медь-серебро — 830°С.

В последние два десятилетия соединение керамики с металлом осуществляют без металлизации, используя диффузионный метод и сварку при помощи электронного луча. Кроме того, иногда выполняют соединения с помощью стекол.

Метод диффузионной сварки в вакууме или инертном газе позволяет соединять разнородные трудносвариваемые и несвариваемые известными методами металлы и неметаллы. Его сущность заключается в создании физического контакта поверхностей металла и керамики в результате пластической деформации одной или обеих соединяемых деталей. На следующем этапе происходит активация поверхностей (выходы дислокаций, точечные и поверхностные дефекты) с переходом физической адсорбции в химическую. На заключительной стадии происходит химическое взаимодействие в зоне контакта. При этом диффузионные процессы являются основополагающими, поскольку они обеспечивают перенос веществ через продукты реакции в зону взаимодействия.

Определяющим фактором для образования прочного вакуумноплотного соединения является температура. Например, для сварки алюмооксидной керамики с чистыми металлами и их сплавами температура должна быть 1000—1300°С, давление 10—12 МПа. Прочность сцепления при изгибе колеблется от 100 до 200 МПа.

Время сварки также является важным параметром, поскольку процесс соединения протекает в кинетической области. Как правило, оно не превышает 20—30 минут. Существенное влияние оказывает и газовая среда, влияющая на кинетику формирования соединения керамики с металлом.

Все более широкое применение находит соединение керамики с металлом при помощи активных металлов и гидридов активных металлов, что позволяет получать спаи без предварительной металлизации керамики. Под активными понимают металлы, которые могут соединяться с керамикой без добавок. Они активно химически взаимодействуют с оксидами керамики и припоями в процессе термообработки. В качестве активных компонентов используют Ti и Zr, TiH_4 и ZrH_4, а также сплавы, например, из 15% Zr и 85% Ag.

Гидриды активных металлов в виде паст наносят на керамику, прокладывают припой и осуществляют соединение в вакууме. Введение активных компонентов позволяет снизить давление и температуру, повышает качество соединения. Однако область применения данного метода ограничена. Получать вакуумно-плотные спаи можно только при полном согласовании ТКЛР металла и керамики во всем интервале температур, начиная от температуры затвердевания припоя до комнатной.

Сварка при помощи электронного луча основана на эффекте его теплового воздействия на материалы. Электронный пучок, излучаемый нагретым катодом, ускоряется высоким напряжением, и управляемый с помощью электростатических и электромагнитных линз, направляется на обрабатываемое изделие. В результате бомбардировки поверхности материала электронами их кинетическая энергия почти без потерь преобразуется в тепловую и температура достигает 5000—6000°С.

Соединение керамики с керамикой и стеклом можно осуществлять с помощью электронного луча, а также с помощью подходящих глазурей или стекол. ТКЛР стекла и керамики должны быть выбраны так, чтобы до температуры 500—600°С не было существенного различия. Применяют два метода пайки — непосредственное сплавление в пламени горелки или в электрической печи при температурах 600—1000°С.

Особую роль для этого типа спаев играет температурный режим охлаждения, который тем медленнее, чем значительнее несогласованность ТКЛР, больше размер деталей и поверхность контакта между спаянными деталями.

3.7.6. Механическая обработка керамики

В производстве керамики механическую обработку применяют с целью придания изделию необходимых геометрических размеров и заданной чистоты поверхности. Широко распространенными видами механической обработки являются резание, шлифование и полировка. Иногда используют лазеры и ультразвуковую обработку. Наиболее часто механической обработке подвергают изделия технической керамики — подложки интегральных тонкопленочных схем, микроплаты, подшипники скольжения, детали вакуумных приборов и т. п.

Таблица 3.7

Стадии алмазного шлифования

Стадия	Припуск, мкм	Допускаемые отклонения размеров, ± мкм	Шероховатость поверхности	Скорость съема керамики, мкм/мин
Черновая	300	5–50	7–8	100
Чистовая	50–100	3–20	9–10	10
Доводка	3–10	1–3	11–14	0.1–10

В производстве огнеупоров и строительной керамики применяют иногда резание и шлифование поверхностей, например для подготовки трущихся частей в химической аппаратуре.

Размеры изделий оцениваются по их точности, а состояние поверхности – по чистоте. Установлено одиннадцать классов точности, причем меньшему по порядку классу соответствует более точная обработка и 14 классов чистоты поверхности в порядке возрастания. Состояние поверхности определяют по ее профилограмме, на которой отражаются неровности – выступы, впадины, трещины.

Важнейшим свойством керамики, определяющим ее податливость механической обработке, является твердость, которую оценивают по минералогической шкале Мооса и по микротвердости. Твердость керамики по Моосу находится в пределах 6–9,5.

Керамика относится к хрупким материалам. Это свойство, неблагоприятное при оценке механических свойств изделия, при шлифовании играет положительную роль, так как облегчает обработку.

Хрупкость определяют как отношение сопротивления сдвигу $\sigma_{сдв}$ к сопротивлению на разрыв $\sigma_{раз}$:

$$\chi = \sigma_{сдв}/\sigma_{раз} \qquad (3.87)$$

где χ – критерий хрупкости.

Если этот критерий больше единицы, то керамику относят к хрупкой.

На процессы обработки керамики, особенно шлифование, влияют прочность, пористость, текстура, степень кристаллизации, распределение фаз, термическая стойкость. Пористость ухудшает состояние поверхности и снижает класс чистоты. Термическая стойкость должна обеспечить сохранность изделий при их разогреве и охлаждении в процессе обработки.

Резание керамических изделий производят абразивными кругами из корунда, карбида кремния и алмаза. Наиболее распространенным видом механической обработки является шлифование, которое вы-

Таблица 3.8

Некоторые свойства абразивных материалов

Плотность, г/см³	Твердость по Моосу	Микротвердость, МПа	σ изгиба, МПа	Модуль упругости, $E\cdot10^3$, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·К)	ТКЛР $\alpha\cdot10^6$, К⁻¹	Предельная температура использования, °С	Абразивная способность
Алмаз природный								
3,01–3,56	10	100	210–490	900	146	0,9–1,45	700–900	1
Алмаз синтетический								
3,48–3,54	10	100	300	750–1000	130	–	700–900	0,75–0,77
Эльбор (BN)								
3,45–3,54	9,8–10	73–100	–	–	–	2,1–2,3	1400–1800	0,58–0,64
Карбид кремния								
3,16–3,2	9,2	35	155	365	84	5–7	1200–1300	0,25–0,45
Электрокорунд								
3,93–4	9–9,1	20–24	80–90	30–52	31	7,5–8	1500–1700	0,14–0,16

полняют в три стадии – черновое, чистовое и доводочное (табл. 3.7) – соответственно крупнозернистым, мелкозернистым инструментом и мелкозернистыми алмазными порошками (пастами).

По форме поверхности изделия, подлежащего обработке, различают плоское и круглое шлифование, а по месту – внешнее, внутреннее и торцевое. Обработку производят на станках, конструкции которых приспособлены к определенному виду шлифования.

Для обработки используют разнообразный алмазный инструмент, различающийся формой, размером, маркой алмаза, зернистостью, связкой, содержанием алмазов в инструменте (числом карат). В инструменте абразивные зерна закрепляют связками – металлической, органической или керамической, которые должны удерживать зерна алмаза, допуская, однако, их выкрашивание. Для изготовления инструмента в качестве абразива применяют синтетический алмаз, эльбор, электрокорунд, карбид кремния. Для обработки прочной плотной спекшейся керамики применяют главным образом синтетический алмаз разных марок. Некоторые свойства используемых абразивных материалов приведены в табл. 3.8.

Шлифование керамики – это сложный процесс, зависящий от свойств керамики, свойств шлифовального инструмента, параметров шлифования (глубины резания, прижимающего давления, скорости резания и др.), условий охлаждения.

В процессе шлифования в керамике разрушаются кристаллические зерна путем их излома, стираются стекловидная и частично кристаллическая фазы, следствием чего является выкрашивание отдельных зерен. Зерна абразива также скалываются и истираются, при этом обнажаются новые зерна, которые выполняют свои функции.

Характер разрушения на разных стадиях обработки различен. На стадии черновой обработки преобладает хрупкое разрушение в результате скалывания под действием прижимающего усилия и зерен абразива.

Одновременно происходит частичное истирание алмаза, затупление его углов и граней. На стадии чистовой обработки хрупкое разрушение уменьшается, преобладает истирающее действие. Наконец, при доводке, выполняемой при помощи тонкозернистых алмазных паст, в основном происходит истирание.

При шлифовании в результате трения происходит разогрев керамики и шлифовального инструмента. С целью отвода теплоты трущиеся части охлаждают 2–5%-ным водным раствором кальцинированной соды. Охлаждающая жидкость одновременно способствует вымыванию сошлифованной керамики и осколков алмаза и связки. Это предохраняет инструмент от засаливания, снижающего его шлифующую способность.

Глава четвертая

СТРОЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

Применение различных видов керамики предопределяется совокупностью их свойств – механических, теплофизических, электрофизических, химических и других. В свою очередь, свойства зависят от химического и минерального состава сырья, а также (иногда в решающей степени) от структуры керамики, определяемой технологией, то есть характером подготовки порошков и масс, методами формования, уровнем термической обработки. Таким образом, имеется четкая зависимость в цепочке *сырье – технология – структура – свойства – применение*.

4.1. СТРОЕНИЕ КЕРАМИКИ

Под строением понимают взаимное пространственное расположение различных структурных элементов керамики, которыми могут быть зерна, волокна, кристаллические, стекловидные и аморфные образования, а также поры, находящиеся как между, так и внутри других структурных элементов.

Обычно различают макроструктуру, называемую также текстурой, и микроструктуру, между которыми в принципе нет четкой границы. Макроструктура практически характеризует то, что различимо невооруженным глазом или при небольшом увеличении, получаемом, к примеру, с помощью бинокулярной лупы. При этом можно различить крупные зерна наполнителя, раковины и крупные поры, выплавки и заметные трещины; можно оценить также ориентировочно степень равномерности смешивания порошков, качество прессования, наличие перепрессовочных трещин, дефектов полуфабриката при холодном и горячем шликерном литье, размеры газовых ячеек в пенокерамике, распределение выгорающих добавок при изготовлении теплоизоляционных и фильтрующих изделий и т. п.

Микроструктура характеризует все то, что можно рассмотреть при значительном увеличении с использованием микроскопа и других видов инструментальной диагностики. Единого подхода к этой области нет, отсутствуют и соответствующие стандарты. По существу каждый исследователь, в зависимости от характера строения изучаемого объекта и поставленной задачи (что необходимо рассмотреть и оценить), выбирает методы исследования, приборы, препараты для изучения и степень увеличения. Последняя может

изменяться от десятков до десятков тысяч раз, то есть на несколько порядков. Естественно, чем больше степень увеличения, тем меньше размеры видимых и поддающихся идентифицированию объектов структуры керамики. В связи с этим К. К. Стрелов предлагает выделить несколько характерных порядков (масштабов) микроструктуры.

Микроструктуру первого порядка можно оценить при увеличении в 25—40 раз, которое позволяет рассмотреть зерна, связку и относительно крупные поры, оценить величину, форму минеральных агрегатов и пор, их взаимное расположение и количественное соотношение.

Микроструктуру второго порядка можно оценить при увеличении в 70—400 раз, которое позволяет рассмотреть строение собственно зерен и связки, распределение кристаллов и стекловидной фазы в отдельных агрегатах, расположение пор внутри зерен, форму и размеры кристаллов, кривизну их граней, сфероидизацию пор, характер дислокационных структур, показатели преломления и т. п. Обычно структура второго порядка является объектом классического петрографического анализа с использованием обычных микроскопов.

Микроструктуру третьего порядка оценивают при увеличении в 500—1000 раз, позволяющем рассмотреть внутреннее строение кристаллов, внутрикристаллическую пористость, степень разориентировки кристаллов, трещины спайности, дислокации и другие дефекты кристаллического строения; можно оценить такие процессы, как образование и распад твердых растворов, спекание, диссоциацию, окисление, химические и фазовые превращения, старение и другие явления.

Микроструктуру первого и второго порядков обычно оценивают в проходящем свете на тонких шлифах толщиной 0,015—0,03 мм, достоинством которых является возможность оценки оптических констант присутствующих фаз и на этой основе их идентификацию, а также на полированных до зеркальности шлифах в отраженном свете с использованием металлографического микроскопа. При этом можно наблюдать различия в рельефе и в отражательной способности отдельных фаз, особенно после соответствующего химического травления подобранными для каждого метода реагентами. Выбор препарата для исследования определяется характером объекта, его твердостью, размерами кристаллов и многими другими обстоятельствами. Подготовка шлифов является сложной ответственной операцией и требует определенных навыков.

Еще более тонкие детали микроструктуры керамических объектов можно рассмотреть с помощью электронных микроскопов, разрешающая способность которых значительно выше, чем у оптических. При увеличении в десятки тысяч раз удается различать очень мелкие объекты, их размер, форму, границы, однако нельзя

определить оптические константы, что затрудняет диагностику кристаллов и других минеральных фаз.

Поэтому целесообразно сочетать микроскопические методы анализа с рентгеновскими и спектральными. Внедрение в практику исследования рентгенофазового и рентгеноструктурного методов существенно расширило возможности изучения фаз, обладающих кристаллическим строением. При этом можно идентифицировать сверхвысокодисперсные объекты размером до 0,01—0,001 мкм, определять параметры кристаллических решеток, оценивать характер образующихся твердых растворов и т. п.

Что касается особо тонкой структуры на атомно-молекулярном уровне (дефекты решеток, типы химической связи и т. п.), то для ее оценки применяют такие методы, как инфракрасная спектроскопия, ядерно-магнитный резонанс, электронно-парамагнитный резонанс и некоторые другие.

Конкретная реальная структура и фазовый состав различных видов керамики строительного, хозяйственного, технического, огнеупорного, теплоизоляционного и другого назначения описаны в соответствующих технологических разделах книги. В рамках данной главы ниже рассмотрены лишь принципиальные особенности макро- и микроструктуры керамики безотносительно к химическому составу и назначению.

По строению все керамические изделия можно разделить на два класса: грубокерамические и тонкокерамические. К первому классу относится бóльшая часть материалов строительного назначения, промышленные огнеупоры, некоторые виды теплоизоляционных и фильтрующих материалов, абразивы. Ко второму классу относится бóльшая часть хозяйственной керамики (посуда), санитарно-технические изделия, плитки облицовочные и для полов, практически вся техническая керамика, включая электротехнический фарфор, многие кислотоупорные изделия, машиностроительная и конструкционная керамика, биокерамика и др.

В грубой керамике неоднородность строения видна при визуальном осмотре без увеличения, можно легко обнаружить крупные зерна, поры, хорошо различима многофазность, мелкие трещины, различная окраска отдельных фаз, наличие рельефа, шероховатость поверхности.

В большинстве случаев технология грубокерамических изделий предусматривает преднамеренное введение в исходную массу зерен заполнителя, в том числе крупных размером до 3—5 мм, общее содержание которого может достигать 80—85%, например в многошамотных огнеупорах. Цель введения зернистого заполнителя многогранова: повышение плотности заготовки, снижение усадки в сушке и обжиге, получение крупногабаритных изделий с четкими гранями и ребрами, облегчение бездефектного обжига, повышение термической стойкости и др.

При введении зерен заполнителя получают изделия зернистого строения. Этот прием позволяет путем рационального выбора размера и соотношения отдельных фракций, давления прессования и других технологических параметров получить уже в ходе прессования или вибролитья плотнейшую упаковку частиц системы и соответственно высокую плотность обожженных изделий с пористостью до 12–15%. Однако при введении зерен заполнителя ни высоким давлением прессования, ни режимом обжига нельзя добиться полного уплотнения до нулевой открытой пористости, так как этому препятствует скелет из контактирующих зерен заполнителя. Более того, находящаяся в промежутках между зернами тонкозернистая (связующая) часть шихты в обжиге спекается, претерпевает усадку, что ведет к ее отрыву от зерен заполнителя и созданию дополнительных пор и микротрещин. Таким образом, грубозернистые изделия с заполнителем всегда остаются пористыми и не полностью спекшимися, их пористость лежит в пределах от 12–15 до 25–30%.

В то же время следует отметить, что структура собственно зерен заполнителя и связующих участков является тонкозернистой, часто беспористой, полностью спекшейся. Их состав в ряде изделий может быть очень сложным, состоять из нескольких кристаллических фаз и стеклофазы, при этом размеры кристаллов могут быть столь мелкими, что их можно обнаружить только при очень большом увеличении.

Что касается грубозернистых изделий строительного назначения, то в шихту при их изготовлении редко вводят зернистый заполнитель. Здесь роль природного заполнителя играют присутствующие в исходном глинистом сырье грубые примеси кварца, полевого шпата, слюды и других минералов, которые, однако, не создают скелета, а вкраплены в основную остеклованную тонкозернистую массу, образующуюся в обжиге из глины и присутствующих высокодисперсных примесей.

В изделиях строительной керамики преднамеренно создают высокую пористость за счет низкой температуры обжига для получения облегченных материалов, обладающих высокой звуко- и теплоизоляционной способностью.

В изделиях абразивного назначения роль зернистого заполнителя играют собственно зерна абразивного материала (корунд, карбид кремния), которые скрепляют в ходе термообработки керамическими связками или металлами, а также полимерными материалами. При этом в изделиях имеется значительная пористость.

Примерно на таком же принципе основано изготовление фильтрующей керамики. Зерна заполнителя (шамот, кварцевый песок), величиной и содержанием которых регулируют размер пор и проницаемость, связывают при термообработке глинистой составляющей

либо жидкими связующими типа растворимого стекла, алюмо- и хромофосфатов.

В отличие от грубокерамических изделий в тонкой керамике дискретность строения невооруженным глазом обнаружить нельзя, в том числе при наличии заметной пористости, например в фаянсе, так как размер пор обычно очень мал.

Характерной особенностью технологии тонкокерамических изделий является использование в качестве исходного сырья порошков, как правило, размером < 60 мкм (проход через сито №006, что соответствует 10000 отв./см^2) при наличии значительного количества частиц размером <1 мкм, а при использовании химических методов подготовки — порошков размером порядка десятых и сотых долей микрометра (нанотонких).

Мелкие исходные порошки и предопределяют образование тонкозернистой структуры в ходе формования, при этом присутствующие многочисленные поры по размерам заметно уступают исходным зернам. В ходе термической обработки, в зависимости от химической и минеральной природы исходных материалов, а также режима обжига первичная структура, заложенная при формовании, может претерпевать различные и притом весьма существенные изменения.

Тонкокерамические изделия отличаются большим разнообразием. Обобщенно можно выделить несколько характерных типов структур керамики: 1) монолитная спеченная, в идеале с теоретической плотностью, однофазная; 2) монолитная спеченная обычно с небольшой закрытой пористостью, многофазная; 3) не полностью спеченная с заметной пористостью, однофазная или многофазная; 4) ячеистая, пустотно-спекшаяся или неспекшаяся, однофазная или многофазная; волокнистая.

К разновидности 1 относятся керамические изделия на основе тонких порошков, уплотняющихся по механизму твердофазного спекания, например из чистых оксидов и некоторых бескислородных соединений. При оптимальных технологических параметрах в ходе обжига образуется монолитный беспористый однофазный материал с плотностью, близкой к теоретической. В худшем случае сохраняется небольшая закрытая пористость непосредственно внутри кристаллов, размер которых можно регулировать различными приемами. Строение подобной керамики характеризуют обычно ограниченным числом параметров: относительной плотностью, размером и формой кристаллов, оцениваемой по микрофотографии полированного шлифа.

К разновидности 2 относятся многочисленные типы керамики, получаемые из нескольких видов сырья и уплотняемых преимущественно по механизму жидкофазного спекания. Это различные изделия хозяйственного, санитарного и электротехнического фарфо-

ра; электроизоляционная керамика на основе стеатита, форстерита, кордиерита; высокоглиноземистая керамика различного назначения. Указанные материалы обычно имеют нулевое водопоглощение, содержат 2–5% закрытых пор и состоят из одной или нескольких кристаллических фаз и стекловидной фазы.

Для характеристики микроструктуры такой керамики требуется значительно больше параметров. Кроме показателей плотности и пористости необходимо указать наименование кристаллических фаз, их содержание, размеры и форму кристаллов, соотношение кристаллических фаз и стекла, показатели преломления. Особое внимание уделяется стекловидной фазе, поскольку она оказывает существенное влияние на все свойства керамики. Поэтому приходится использовать многочисленные методы анализа – в первую очередь петрографию с использованием прозрачных шлифов, рентгенографию, а также электронную микроскопию, поскольку размеры кристаллических образований часто ниже разрешающей способности оптических микроскопов.

К разновидности 3 относятся керамические изделия, которые плохо спекаются, например из-за слабого развития диффузионных процессов (некоторые нитриды, карбиды и другие соединения с ковалентным типом связи). В такой керамике после обжига сохраняется значительная пористость. Примером может служить реакционно-спеченная керамика на основе нитрида и оксинитрида кремния, кварцевая керамика и ряд других материалов.

Пористость может сохраняться также из-за недостаточности жидкой фазы для получения плотного материала, что имеет место, например, при изготовлении фаянсовых, полуфарфоровых и других подобных изделий. Иногда преднамеренно соответствующими приемами сохраняют пористость в готовых изделиях для получения определенных необходимых свойств, например при изготовлении носителей катализаторов, матриц для пропитки электролитами и т. п.

Такого рода керамика может быть однофазной и многофазной. Для характеристики ее микроструктуры наряду с вышеуказанными сведениями о фазовом составе и плотности часто необходимо более полно оценивать поровую структуру (величину пористости, размер и распределение пор по размерам, газопроницаемость и др.), о чем будет сказано ниже.

К разновидности 4 относится полученная разными методами ячеистая керамика разной плотности. В зависимости от спекаемости исходного сырья такого рода изделия могут быть: 1) пустотноспекшимися, т. е. имеющими сравнительно крупные обычно сферические пустоты, образованные введением газообразователей, и спеченный каркас вокруг газовых ячеек; 2) то же, но с неспеченным каркасом, содержащим многочисленные поры обычных размеров. У первых в зависимости от соотношения твердой и газовой

фазы часть пустот может быть полностью закрытой, изолированной друг от друга и внешней среды.

В изделиях такого рода наряду с характеристикой фазового состава обычно дается подробное описание макроструктуры, т. е. пористости, размера и распределения по размерам крупных пустот, проницаемости, а также микроструктуры собственно ячеистого каркаса, т. е. размер и габариты кристаллов, которые иногда принимают причудливые формы, повторяя конфигурацию пор.

В связи с разработкой многочисленных новых, в том числе композиционных, керамических изделий (керметов, волокнистых и др.), получены изделия со структурами, отличающимися от вышеописанных, например слоистыми, слоисто-гранульными и др.

Поры являются важной и за редким исключением почти неизбежной составляющей структуры большинства керамических изделий. Они оказывают непропорционально большое и, как правило, отрицательное влияние на основные свойства плотной керамики – механические, в том числе при высоких температурах, теплофизические, электрофизические, деформационные, резко снижают шлакоустойчивость, повышают окисляемость, увеличивают испарение и т. д.

И наоборот, поры сообщают теплоизоляционным и проницаемым изделиям те специфические свойства, которые необходимы для их эффективного практического использования.

Поэтому газовой фазе керамики уделяется особое внимание, учитывая также, что пористость и ее изменение в ходе термической обработки является важнейшим показателем прохождения и конечных результатов такого процесса, как спекание.

Пористость в керамике может изменяться в очень широких пределах и составляет максимально в плотных изделиях доли процента, в тонкозернистых спекшихся, например фарфоре, до 4–8%, в грубозернистых, например огнеупорах, до 25–30%, в фильтрах – до 35–40%, в теплоизоляционных и теплозащитных – до 85–95%.

Для поведения керамики в службе значение имеет не только общая (истинная) пористость, но и ее характер, связанный с размером, формой пор, их связью между собой и с окружающей средой, поскольку в различных процессах при использовании керамики участвуют очень часто все поры, например в теплопередаче, а иногда лишь некоторые категории пор, например в фильтрации, адсорбции, испарении, пропитке шлаками и другими расплавами, поведении жидкости при замерзании и т. д. Поэтому оценка общей пористости является важной, но недостаточной характеристикой строения керамики. В имеющейся специальной литературе применительно к конкретным процессам предложены различные классификации пор и методы их определения. Рассмотрим важнейшие из них.

Пористость подразделяют на общую, открытую и закрытую. Общая (истинная) пористость ($П_{об}$) – это суммарный объем всех

пор, выраженный в процентах к общему объему материала или в долях единицы ($П_и = 1 - \rho_{отн}$), где $\rho_{отн}$ – относительная плотность материала, равная отношению средней плотности к его истинной плотности: ($\rho_{ср}/\rho_и$); среднюю плотность определяют гидростатическим взвешиванием, истинную – пикнометрическим методом.

Открытая пористость ($П_о$) – это объем пор, заполняемых жидкостью, выраженный в процентах к общему объему материала; ее определяют после пропитки жидкостью гидростатическим взвешиванием. Закрытая пористость ($П_з$) недоступна для пропитки, ее определяют как разность между истинной и открытой пористостью ($П_з = П_и - П_о$).

Открытую пористость подразделяют на капиллярную и некапиллярную (тупиковую). Капиллярная, в свою очередь, может быть проницаемой для протекания различных флюидов, ее обычно называют эффективной и непроницаемой. Тупиковые поры, не участвуя в процессах фильтрации, могут быть активными в процессах адсорбции, например в носителях катализаторов. Иногда поры крупнее определенного размера называют канальными по отношению к данному конкретному флюиду, который может в них протекать. Например, по отношению к металлургическим шлакам это поры крупнее 5 мкм. В некоторых специальных материалах определяют и другие параметры – фактор лабиринта, коэффициент извилистости и ряд других величин.

Важной характеристикой строения керамики является размер пор и распределение пор по размерам. Имеется много различных экспериментальных и расчетных методик для оценки этих величин. Эти методы могут быть прямыми и косвенными. Непосредственно размер пор на шлифах можно определять, если поры имеют четкую, например сферическую форму, однако при этом ошибки в оценке могут быть связаны с тем, что плоскостью шлифа поры могут рассекаться на различных расстояниях от центра поры.

Для оценки размера максимальных пор, имеющего значение при использовании керамики в качестве фильтра, пользуются методом выдавливания сжатым воздухом жидкости, пропитывающей образец.

Приблизительная оценка поровой структуры может быть произведена определением среднего размера пор $D_{ср}$, рассчитываемого по экспериментальным величинам открытой пористости ($П_о$) и коэффициента газопроницаемости (К) ($D_{ср} \sim 56{,}4(К/П_о)^{1/2}$).

Наиболее полную и объективную характеристику поровой структуры дают интегральные и дифференциальные кривые распределения пор по их размерам. Интегральные показывают суммарный объем пор от максимального до данного, а дифференциальные – объемную долю пор определенного размера. Наиболее универсальным для этого является метод ртутной порометрии, основанный на вдавливании ртути в поры образца под давлением. Естественно, что закрытые поры в керамике этим методом не определяются. Аналогичные результаты дает предложенный сравнительно недавно метод контактной эталонной порометрии, не связанный с использованием высоких давлений и токсичной ртути, основанный на явлении капиллярного равновесия находящихся между собой в контакте пористых тел.

Всеми указанными методами установлено, что размеры пор в керамике могут изменяться в очень широких пределах – от десятков нм до долей мм, а в ячеистой пористой керамике – до нескольких мм. По небесспорной классификации, предложенной К.К. Стреловым, поры размером $>10^{-1}$ см именуют некапиллярными, размером 10^{-1}–10^{-5} см – капиллярами I рода, размером 10^{-4}–10^{-6} см – капиллярами II рода, а менее этой величины – тонкими капиллярами.

Размеры пор и их расположение зависят от вида керамики. В ультраплотной, например прозрачной керамике поры практически отсутствуют; в плотной керамике, где нет открытых пор, мелкие изолированные газовые включения располагаются непосредственно внутри кристаллов либо в стеклофазе. В керамике зернистого строения мелкие поры располагаются внутри зерен наполнителя и в связующих участках, а относительно крупные – в промежутках между зернами заполнителя и связкой. В высокопористой керамике с ячеистой структурой мелкие поры располагаются в перемычках, а крупные сферические пустоты между перемычками.

В зависимости от взаимного расположения пор и твердых составляющих структура керамики может быть с непрерывной твердой фазой, с непрерывной газовой фазой либо иметь промежуточный характер.

При оценке таких явлений в керамике, как адсорбция, испарение, окисление и другие, значение имеет удельная поверхность пор, отнесенная к единице массы или объема материала. Ее обычно оценивают адсорбционными методами, в частности низкотемпературной адсорбцией азота (так называемый метод БЭТ).

К структурным характеристикам керамических изделий, содержащих открытые поры, относится также проницаемость для газов и жидкостей, оцениваемая коэффициентом, показывающим, какое количество флюида протекает в единицу времени через единицу площади и единицу толщины тела при определенной разности давления с двух сторон испытуемого образца.

4.2. ДЕФОРМ
КЕРАМИ

4.2.1. Прочнос

Прочность –
разрушению, а так
ской деформации)

Прочность обу
ми и ионами тела.
деформации наибы
ные кристаллы.

Из уравнения,

следует, что при ра
идеального тела пр
стной энергии γ и
расстоянию в крист

Деформацию те
предельное отноше

Из этого уравне

Поскольку $a=a_0$

Расчет теоретич
чить лишь порядок
лее точными опреде

Другой характер
прочность при сдв
Я.И. Френкелем, ус
атомной плоскости
тела пропорциональ

где G – модуль сдв
щественно меньше,

Важной характер
τ_T/G, определяющее
малым отношением,
ции, которые легко п
поэтому их прочност

Уравнение (4.2.8) применимо для области с линейной зависимостью упругости от приложенного напряжения. Для области, близкой к кончику трещины, где $l_1 \to 0$, действительно другое уравнение

$$\sigma_i = \sigma_0 (2l)^{1/2}/(r+4l_1), \qquad (4.2.9)$$

где r — радиус кончика трещины.

Концентрация напряжения в любой точке с координатами (r, θ) около кончика трещины определяется величиной $\sigma_0(2l)^{1/2}$.

Обобщенной мерой концентрации напряжений у кончика трещины является коэффициент интенсивности напряжений K_I, который для небольшой внутренней трещины в растянутом теле равен

$$K_I = \sigma_0 (\pi l)^{1/2},$$

а в общем виде

$$K_I = \sigma_0 Y (\pi l)^{1/2}, \qquad (4.2.10)$$

где Y — константа, зависящая от геометрии образца, формы трещины и нагрузки.

Когда соблюдаются условия плоского напряжения, то $K_I = K_{IC}$ и последний называют критическим коэффициентом интенсивности напряжений, или вязкостью разрушения. Его величина не зависит от геометрии испытуемого образца и длины трещины, т. е. является параметром материала, с помощью которого можно вычислить радиус R пластичной зоны перед вершиной трещины:

$$R = \pi K_{IC}^2/8\sigma, \qquad (4.2.11)$$

где σ — напряжение в материале.

В стеклах, имеющих однородную структуру без пор и границ зерен, сопротивление распространению трещины невелико. В поликристаллических керамических телах, у которых границы зерен, примесные фазы и т. п. выполняют роль барьеров при движении фронта трещины, нужно затратить бóльшую работу, чем для разрушения стекла.

Кратковременная прочность зависит от ряда факторов: формы, размера, ориентации и положения лимитирующего прочность дефекта; сопротивления распространению трещины под действием нагрузки (от вязкого разрушения); жесткости материала (модуля упругости); методики определения прочности.

Практически измеренная прочность керамики контролируется присутствующими в ней дефектами: внутренними, такими как поры, частицы второй фазы, дефекты формования, напряжения из-за анизотропии теплового расширения, аномально выросшие зерна, и поверхностными, такими как шероховатость, повреждения от механической обработки и другие.

Кроме того, прочность керамики зависит от объема испытуемого образца — чем он больше, тем больше и лимитирующих прочность дефектов, а также среды и продолжительности нагружения при испытании.

Поэтому приводимые в литературе сведения о средней прочности для конкретных материалов нельзя унифицировать и использовать при конструировании механизмов, так как они относятся только к изученным образцам заданных размеров при данной методике измерения.

Для конкретного определения прочности, учитывающего все многообразие влияющих факторов, необходимо использовать статистический метод предсказания безопасного уровня напряжений керамического материала.

Согласно статистической теории Вейбулла риск разрушения R пропорционален функции напряжения и объема тела

$$R = \int f(\sigma) dv. \qquad (4.2.12)$$

Для явного выражения R предложено выполнять интегрирование по объему образца при растягивающем напряжении по следующей функции

$$F(V) = (\sigma/\sigma_0)^m, \qquad (4.2.13)$$

где σ_0 — характеристическая прочность, зависящая от функции распределения, m — константа, связанная с однородностью материала и названная модулем Вейбулла.

В случае, если $m \to 0$, то $f(\sigma) \to 1$ и вероятность разрушения одинакова для всех величин напряжений; если $m \to \infty$, то $f(\sigma) \to 0$ для всех величин σ, меньших, чем σ_0, и вероятность разрушения становится равной единице только тогда, когда $\sigma = \sigma_0$.

Среднюю измеренную величину прочности рассчитывают по выражению

$$\sigma_{cp} = (1/2)^{1/m}\sigma_0. \qquad (4.2.14)$$

Это и есть величина, которую в литературе представляют как прочность материала (табл. 4.1). Отношение σ_{cp}/σ_0 показывает дисперсию наблюдаемых величин прочности.

В соответствии со статистической теорией прочности с увеличением размера испытуемых образцов прочность снижается, а дисперсия величин разрушающих напряжений растет с увеличением значений средней прочности.

Ранее было принято описывать все виды керамики простейшей моделью твердого тела, подчиняющейся закону Гука без учета реальной зависимости между действующими напряжениями и деформациями. Между тем, если учесть деформационное поведение, то керамику надо подразделять на хрупкую, упруго деформирующуюся до пол-

Таблица 4.1

Предел прочности при изгибе керамики

Вид керамики	Предел прочности при изгибе, МПа
Нитрид кремния ГП*	1000–1200
Карбид кремния ГП	800–1100
Нитрид кремния РС**	350–480
Карбид кремния РС	300–420
Частично стабилизированный диоксид циркония	до 1500
Ситалон (70 % Si_3N_4 + 25 % SiO_2 + 5 % Y_2O_3)	1200
Корунд чистый	210–450
Корунд с добавкой ZrO_2	600–700
Шамотный огнеупор высокопрочный	7
Магнезитовый огнеупор	6
Боросиликатное стекло	70

* ГП – горячепрессованный; ** РС – реакционноспеченный.

ного разрушения, и относительно хрупкую, неупруго деформирующуюся до разрушения. Количественно это оценивают величиной меры хрупкости χ, равной отношению упругой энергии $\varepsilon_{упр}$, накапливаемой в теле к моменту его разрушения, ко всей энергии $\varepsilon_{общ}$, затрачиваемой на его деформирование к этому же моменту.

Мера хрупкости зависит от вида приложенного напряжения, скорости нагружения, температуры испытаний, способа подготовки и крепления образцов, поэтому методику ее определения стандартизуют и для расчета используют уравнение

$$\chi = \varepsilon_{упр}/\varepsilon_{общ}. \qquad (4.2.15)$$

При этом с учетом технических возможностей экспериментально обычно используют не одноосное растяжение, а четырехточечный изгиб.

Прочность керамики – это структурочувствительное свойство, зависящее от структурных параметров тела – его пористости, размера и формы пор, размера и взаимного расположения зерен и т. п.

Для описания влияния на прочность пористости предложены многочисленные эмпирические зависимости (рис. 4.2). Наиболее известны приводимые ниже уравнения Бальшина, Рышкевича и Вейла соответственно

$$\sigma_П = \sigma_0(1-П)^n; \qquad (4.2.16)$$

$$\sigma_П = \sigma_0\exp(-mП); \qquad (4.2.17)$$

$$\sigma_П = \sigma_0(1-П)/(1+aП), \qquad (4.2.18)$$

где П – пористость материала в долях единицы; $\sigma_П$ – прочность пористого материала; σ_0 – прочность материала без пор; n – параметр в пределах 3–6; m – параметр в пределах 4–9; a – параметр в пределах 1,5–2.

Реальная ценность этих уравнений мала из-за трудности определения параметров n, m, a, сильно зависящих от многих других упомянутых факторов, характеризующих материал. Например, крупные поры влияют на прочность больше, чем мелкие. При одинаковой пористости прочность у грубозернистой керамики значительно ниже, чем у тонкозернистой. Влияние пористости и размера зерен прослеживается по уравнению, предложенному Кнудсеном

$$\sigma_П = kd^{-a}\exp(-bП), \qquad (4.2.19)$$

где d – средний размер зерен; П – пористость; k, a, b – константы.

Установлено, что при идентичной структуре с ростом пористости от 0 до 20% прочность снижается почти линейно, с дальнейшим ростом пористости падение прочности резко усиливается.

У многофазных материалов наряду с указанными факторами оказывают влияние на прочность также силы сцепления на границах раздела фаз, прочность матричной и связующей фаз.

Из сказанного следует, что повышению прочности способствует снижение пористости и совершенствование структуры керамики. Кроме того, существует также ряд специальных методов, которые позволяют существенно повысить прочность керамики.

Первый из них связан с созданием плотных композиционных материалов, содержащих прочные волокна с целью увеличения вязкости разрушения за счет удержания вместе поверхностей открытой трещины; при этом бегущая трещина должна совершить дополнительную работу при вытягивании волокон из матрицы.

Другой способ основан на использовании эффекта разного термического расширения (а при охлаждении – термического сжатия) многофазной керамики. При этом матрица должна иметь большую величину ТКЛР, чем вторая фаза. В этом случае при охлаждении после обжига матричная составля-

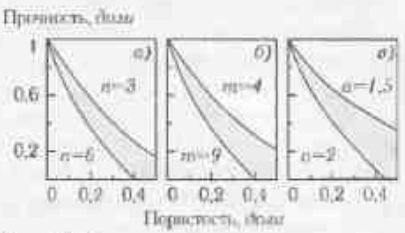


Рис. 4.2. Зависимость прочности от пористости по уравнениям: *а* – Бальшина; *б* – Рышкевича; *в* – Вейла; n, m, a – значения коэффициентов в уравнениях

ющая сжимается в большей степени, плотно прилегает к зернам второй фазы, что обеспечивает заметное увеличение прочности.

В последние годы получил распространение способ, основанный на использовании так называемого трансформационного упрочнения, имеющего место при полиморфном превращении, в частности диоксида циркония. Рассмотрим этот способ подробнее.

Диоксид циркония существует в трех модификациях: до 1200°С в моноклинной, между 1200 и 2300°С — в тетрагональной, выше 2300°С — в кубической. Переход первой во вторую сопровождается увеличением объема на 7,7%. Обратный переход можно устранить введением стабилизирующих добавок — CaO, MgO, Y_2O_3, необходимое содержание которых зависит от чистоты ZrO_2 и температуры термообработки. Чистый ZrO_2 можно полностью стабилизировать уже при 1700°С, технический при 1900°С.

Стабилизация заключается в образовании ZrO_2 со стабилизатором кубических твердых растворов, которые, однако, при длительном воздействии высоких температур недостаточно стабильны. Лучшие результаты получены при введении 6–7 мол. % оксида иттрия. При неполной стабилизации наряду с кубическим твердым раствором присутствует моноклинная фаза ZrO_2.

Установлено, что после спекания путем управления режимом охлаждения керамики в интервале 1300–1400°С на основе чистого ZrO_2 можно обеспечить по границам зерен кубического твердого раствора выделения тончайших чешуек тетрагональной фазы, которая не только препятствует появлению моноклинной фазы, но и способствует росту вязкости и прочности, что связано с увеличением объема вещества по границам зерен, поверхности которых находятся в состоянии сжатия, что способствует торможению распространения трещин.

Наибольший эффект упрочнения был достигнут при частичной стабилизации диоксида циркония добавкой 3–4% Y_2O_3 и длительном (50 ч) охлаждении в интервале 1350–1500°С. При плотности 5,35–6,03 г/см^3 предел прочности при изгибе составил 1200 МПа, модуль упругости 210 ГПа.

Из очень тонких порошков ZrO_2 без добавок стабилизаторов при горячем прессовании удается получить керамику с очень малым размером зерен, которые при охлаждении не претерпевают перехода из тетрагональной в моноклинную фазу. Вязкость и прочность такой керамики также весьма велика (более 1000 МПа). Аналогичный эффект достигается с малым (2–3% Y_2O_3) количеством стабилизатора при обычном спекании тонких порошков.

Прочность большинства видов керамики с повышением температуры, как правило, снижается, что связано с увеличением расстояния между атомами, ослаблением межатомных связей и появлением пластической деформации (рис. 4.3).

Однако иногда с повышением температуры до определенного предела прочность керамики, содержащей стеклофазу, может возрастать. Это связано с тем, что у некоторых стекол с повышением температуры растет поверхностная энергия; это, например, наблюдается у муллитовой керамики, содержащей несколько процентов диоксида кремния в аморфном состоянии.

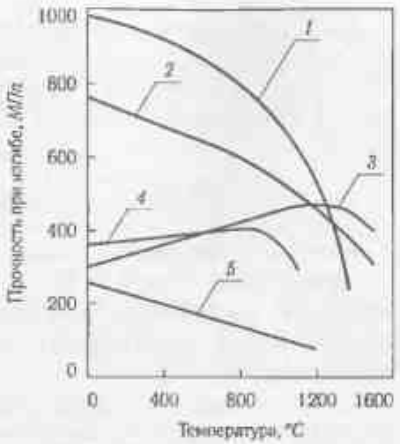


Рис. 4.3. Зависимость от температуры кратковременной прочности при изгибе для различных видов керамики: *1* — нитрид кремния ГП; *2* — карбид кремния ГП; *3* — муллит; *4* — ситаллы (Si_3N_4 – 70%, SiO_2 – 25%, Y_2O_3 – 5%); *5* — диоксид циркония, стабилизированный MgO

Прочность с нагреванием также возрастает у некоторых видов керамики, полученных реакционным спеканием, тогда, когда матрица (например, на основе нитрида кремния, образующегося в ходе обжига) имеет меньшее термическое расширение, чем зерна заполнителя (например, на основе SiC, Al_2O_3 и др.). Образующиеся при охлаждении микрозазоры между матрицей и зернами заполнителя при последующем нагревании в ходе испытания прочности уменьшаются или вовсе исчезают за счет большего расширения заполнителя. Происходящее при этом уплотнение материала и обеспечивает увеличение прочности.

В целом температурная зависимость прочности керамики связана с многочисленными параметрами и поэтому довольно сложна. При этом также следует учитывать роль газовой среды и возможность ее взаимодействия с керамикой.

Наиболее высокой прочностью до 1300°С обладает горячепрессованная керамика из нитрида кремния с добавкой оксида магния, до 1600°С — керамика из карбида кремния и некоторые виды оксидной керамики.

4.2.2. Упругие свойства

Связь между напряженным состоянием и деформацией упругого тела выражает закон Гука, согласно которому при простом растяжении или сжатии упругого бруса относительное удлинение или сжатие $\Delta l/l$ пропорционально нормальному напряжению σ

$$(\Delta l/l)E=\sigma. \qquad (4.2.20)$$

Коэффициент пропорциональности E, называемый модулем упругости, численно равен напряжению, когда $\Delta l=l$, т. е. при увеличении длины тела в два раза. Сказанное по отношению к изменению линейных размеров тела относится и к изменению его объема при приложении нагрузки

$$(\Delta V/V)K=\sigma. \qquad (4.2.21)$$

При этом коэффициент K называют модулем всесторонней объемной упругости, он численно равен напряжению при относительном изменении объема, равном единице.

Одновременно с растягиванием тела под нагрузкой происходит уменьшение его толщины. Отношение относительного изменения толщины $\Delta b/b$ к относительному удлинению тела $\Delta l/l$ называют коэффициентом Пуассона μ

$$\mu=(\Delta b/b)/(\Delta l/l). \qquad (4.2.22)$$

У большинства керамических материалов μ имеет значение 0,2–0,25. Аналогично при приложении к телу касательного напряжения наблюдается деформация сдвига, пропорциональная приложенному напряжению. При этом коэффициент пропорциональности называют модулем сдвига G. Между модулем упругости, модулем сдвига и коэффициентом Пуассона имеются следующие соотношения:

$$G=E/[2(1+\mu)];\ \mu=E/2G-1;\ E=2G(1+\mu). \qquad (4.2.23)$$

Таблица 4.2

Модули упругости некоторых видов керамики

Вид керамики	Модули и температурные коэффициенты			Коэффициент Пуассона μ
	E, ГПа	$K_t\cdot10^{-5}$, K^{-1}	G, ГПа	
Корунд	380	–12	160	0,22
Бромеллит	340	–	140	0,23
Периклаз	300	–16	124	0,21
Шпинель	260	–12	100	0,26
Рутил	280	–	110	0,25
Бадделеит (с Y_2O_3)	200	–	–	–
Нитрид кремния ГП	310	–4	120	0,27
Карбид кремния ГП	440	–	–	–
Фарфор	70	–	34	0,18
Алмаз	960	–	400	0,2

При упругом расширении тела происходит увеличение расстояния между атомами, поэтому модуль упругости связан с межатомными силами и энергией разрушения кристаллической решетки.

У анизотропных кристаллов число модулей упругости зависит от симметрии кристаллов и может достигать 21. Упругие свойства изотропных материалов – стекол, поликристаллической керамики – можно описать двумя постоянными Ламе, имеющими вид

$$\nu=G=E/[2(1+\mu)];\ \nu'=E\mu/[(1+\mu)(1-2\mu)]=K-2G/3, \qquad (4.2.24)$$

где $K=E/3(1-2\mu)$.

В многофазном материале модуль упругости имеет промежуточное значение между величинами модулей его составляющих. Точную оценку при этом сделать сложно из-за трудно учитываемого взаимодействия фаз. Для приблизительной оценки согласно модели Войта при условии, что деформации всех фаз одинаковы, модуль упругости многофазного тела составит

$$E=V_1E_1+V_2E_2+\ldots+V_iE_i, \qquad (4.2.25)$$

где V и E – объемные доли фаз с соответствующими модулями упругости.

Согласно модели Рейса при условии, что напряжения в каждой фазе одинаковы, для двухфазного материала предложено уравнение

$$1/E=V_1/E_1+(1-V_1)/E_2. \qquad (4.2.26)$$

Все упругие свойства существенно зависят от пористости тела, которую можно рассматривать как вторую фазу с нулевым модулем

$$E_П=E_0\exp(-a\Pi), \qquad (4.2.27)$$

где $E_П$ и E_0 – модули упругости пористого и беспористого тел; П – пористость; a – константа, зависящая от структуры.

Предложены и другие уравнения для различных конкретных материалов, учитывающие характер их строения.

С ростом температуры модули упругости, как правило, уменьшаются, хотя бывают и исключения, когда некоторые сложные стеклокристаллические тела при нагревании становятся жестче.

В общем виде температурную зависимость модуля упругости E_t и сдвига G_t можно представить так

$$E_t=E[1-K_1(t-25)];\ G_t=G[1-K_2(t-25)], \qquad (4.2.28)$$

где E_{25} и G_{25} – модули при комнатной температуре (25°C); t – температура; K_1 и K_2 – температурные коэффициенты, как правило, отрицательные.

Модули упругости некоторых видов керамики представлены в табл. 4.2.

4.2.3. Ползучесть

Ползучесть, или *крип* — это необратимая без изменения сплошности деформация тела под действием постоянного напряжения и постоянной повышенной температуры. Ползучесть оценивают в единицах скорости деформации $\dot{\varepsilon}$

$$\dot{\varepsilon}=\Delta l/l\tau, \qquad (4.2.29)$$

где l — начальная длина тела; Δl — изменение длины; τ — время.

При нагревании керамики (обычно выше 0,5 температуры плавления) под нагрузкой после накопления значительной необратимой деформации, достигающей нескольких процентов, происходит разрушение. Пластическая деформация протекает за счет скольжения кристаллов, концентрации напряжений на границах зерен, изменения их формы, сегрегации примесей, присутствия других фаз и пор на границах зерен, перемещения дислокаций.

У большинства материалов зависимость деформации от времени имеет вид S-образной кривой (рис. 4.4), на которой выделяют мгновенную деформацию ε_M, наблюдаемую сразу после нагружения, и три характерные стадии. На стадии первичной или «неустановившейся» ползучести (отрезок AB) последняя уменьшается при увеличении деформации, при этом образуется внутризеренная субструктура. На второй «установившейся» стадии (участок BC) скорость ползучести остается практически постоянной и по ней можно оценивать стойкость керамики к действию нагрузки и температуры. Третья стадия (отрезок CD) соответствует периоду кратковременной ползучести, на котором скорость ползучести все время увеличивается вплоть до разрушения образца. При небольших нагрузках мгновенная деформация и деформация на первой стадии малы, поэтому сразу наблюдают установившуюся скорость ползучести. При увеличении нагрузки и температуры кривые ползучести увеличивают угол наклона, приближаясь к оси ординат.

По характеру деформации при ползучести наблюдают две группы механизмов — «решеточные» и «граничные», при этом процессы характеризуются различными параметрами в обобщенном уравнении ползучести, предложенном Эвансом и Ленгдоном

$$\dot{\varepsilon}=\theta(DGb/kT)(b/d)^m(\sigma/G)^n, \qquad (4.2.30)$$

где θ — безразмерная константа; D — коэффициент решеточной диффузии; G — модуль сдвига; $b=(V_a/0{,}7)^{1/3}$; V_a — атомный объем; k — постоянная Больцмана; T — температура; d — размер зерна; σ — напряжение; $m=(\partial\ln\dot{\varepsilon}/\partial\ln G)G$; n — экспонента напряжения при пластичном течении.

Решеточные внутризеренные механизмы не зависят от размера зерен, и при этом $m=0$. Граничные механизмы зависят от числа присутствующих в материале границ, поэтому $m\neq0$. Показатель n для решеточных механизмов $\geqslant3$, для граничных $\leqslant3$.

Если одновременно независимо действуют несколько механизмов ползучести, то суммарная ее величина является их результирующей $\dot{\varepsilon}=\Sigma\dot{\varepsilon}_i$. Если же один механизм определяет другие и процессы последовательны, то суммарную ползучесть определяют по выражению: $\dot{\varepsilon}=1/[\Sigma(1/\dot{\varepsilon}_i)]$. При последовательном действии двух механизмов определяющим будет наиболее медленный из них, при этом суммарная ползучесть составит

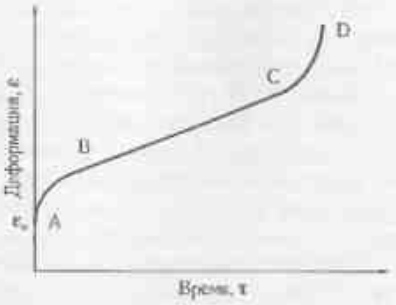


Рис. 4.4. Зависимость деформации от времени при постоянных температуре и нагрузке

$$\dot{\varepsilon}_1=\dot{\varepsilon}_1\dot{\varepsilon}_2(\dot{\varepsilon}_1+\dot{\varepsilon}_2), \qquad (4.2.31)$$

где $\dot{\varepsilon}_1$ и $\dot{\varepsilon}_2$ — ползучести при двух механизмах.

При установлении механизма, контролирующего ползучесть, необходимо оценить показатели степени m и n в уравнении (4.2.30), а также энергию активации, определяющую коэффициент диффузии. Величину m оценивают по результатам испытаний при постоянных нагрузке и температуре нескольких образцов, отличающихся размером зерен. Если $m=0$, то механизм внутризеренный, а при $m\neq0$ — механизм граничный.

Величину n можно определить по данным ползучести образцов с одинаковым размером зерен при постоянной температуре и разных напряжениях, получая зависимость $\dot{\varepsilon}_1/\dot{\varepsilon}_2$ от σ_2/σ_1, где $\dot{\varepsilon}_1$ и $\dot{\varepsilon}_2$ — скорости установившейся деформации при напряжениях σ_1 и σ_2. Указанная зависимость будет линейной, если в уравнении (4.2.30) θ не будет зависеть от напряжений.

Изменяя температуру испытаний, можно оценить кажущуюся энергию активации процесса ползучести Q_n

$$Q_n=-R\partial\ln\dot{\varepsilon}/\partial(1/T). \qquad (4.2.32)$$

Построив зависимость $\ln\dot{\varepsilon}$ от $1/T$ и определив угол наклона полученной прямой, определяют величину Q_n. Однако к этим данным следует относиться с известной осторожностью, так как они могут соответствовать интервалу температур, в котором одновременно действуют несколько механизмов ползучести.

Из известных способов определения энергии активации метод малых (15–25°С) скачков температуры, что обеспечивает приращение деформации на 0,02, наиболее предпочтителен.

При небольших изменениях температуры получают величины энергии активации для узкого интервала температур, что очень важно, когда ползучесть подчиняется более чем одному механизму.

Повышение температуры и приложенного напряжения во всех случаях способствует усилению ползучести. При изменении этих двух параметров изменяются и механизмы ползучести, поэтому для ее прогнозирования необходимо установление механизма, преобладающего в заданных условиях службы, и уравнений, описывающих ползучесть. Данные по ползучести представляют в виде диаграмм механизма деформации, которые получают либо при условии постоянства размера зерен керамики, либо постоянства температуры эксперимента (рис. 4.5).

При составлении подобных диаграмм получают зависимость нормализованного напряжения σ/G или τ/G от гомологической температуры $T/T_{пл}$, где T – температура испытания, $T_{пл}$ – температура плавления, К (см. рис. 4.5). Обычно интервал гомологической температуры выбирают от 0 до 1, а интервал нормализованного напряжения выбирают, руководствуясь практическим интересом, обычно от 10^{-8} до 1. Границы полей индивидуальных механизмов деформации определяют уравниванием скоростей деформации, предсказанных двумя различными механизмами деформации, и расчетом напряжений при различных температурах.

Кроме температуры и напряжения на поведение керамики при ползучести влияют микроструктура (размер зерен и пористость), состав, отклонение от стехиометрического соотношения, совершенство кристаллов и среда, в которой происходит испытание или служба керамики.

Значительное усиление ползучести наблюдается при увеличении пористости, что связывается с уменьшением реального поперечного сечения образца, способного противостоять действию нагрузки, поэтому воздействие пористости на ползучесть можно представить в виде



Рис. 4.5. Карта механизмов деформации периклазовой керамики (экспериментальные данные при напряжении сдвига 20–80 МПа). Надписи обозначают поля различных видов деформации

$$\varepsilon=(1-\Pi^{2/3})^{-1}. \qquad (4.2.33)$$

Наличие многих фаз и прежде всего стекла существенно изменяют ползучесть. Действие стеклофазы зависит от смачивания ею кристаллической фазы. При плохом смачивании кристаллов стеклом появляется возможность непосредственного контакта

кристаллов друг с другом, и как следствие этого, образование самосвязанной структуры керамики, которая обладает высоким сопротивлением ползучести. При хорошем смачивании кристаллической фазы стеклом такой возможности нет, потому что каждый кристалл окружен слоем стекла и поведение керамики при ползучести будет определяться вязким течением стекла, но не в чистом его виде, а в какой-то мере заторможенном присутствием кристаллической фазы. У жидкостей вязкое течение изотропно и зависит от приложенной нагрузки, атомной структуры, состава. Как правило, течение расплавов оксидов можно представить как ньютоновскую жидкость, вязкость $\eta_н$ которой будет

$$\eta_н=\tau/(dv/dx), \qquad (4.2.34)$$

где τ – напряжение сдвига; dv/dx – градиент скорости.

Вязкость стекла как сильно ассоциированной жидкости отличается от ньютоновской жидкости и определяется следующей зависимостью

$$\eta_{ст}=B\exp[Q_\eta/RT]. \qquad (4.2.35)$$

где B – константа; Q_η – энергия активации процесса вязкого течения. Кажущаяся вязкость $\eta_к$ системы, состоящей из аморфного и кристаллического вещества, согласно Вишневскому определяется зависимостью

$$\eta_к=h_{ст}(d/b_{ст}), \qquad (4.2.36)$$

где d – размер кристаллов; $b_{ст}$ – ширина прослойки стекла между кристаллами.

Ползучесть стеклокристаллических материалов выражают уравнением: $\dot{\epsilon}_{скм}=\sigma/\eta_к$, из которого видно, что у материалов, где отсутствует непрерывная прочная сетка из кристаллов, ползучесть определяется вязкостью стекла.

Для получения огнеупорного материала, устойчивого к ползучести, необходимо отсутствие стекла или присутствие фазы, которая не смачивает кристаллическую фазу.

Образование прочной непрерывной сетки из кристаллов зависит от степени завершенности процессов при обжиге керамики. Особенно это заметно при спекании алюмосиликатной керамики, когда в процессе обжига образуются игольчатые кристаллы муллита, способствующие созданию прочного каркаса. При этом важную роль играют примеси, содействующие образованию кристаллической фазы или уменьшающие смачиваемость кристаллической фазы стеклом. Например, оксид натрия в алюмосиликатных огнеупорах увеличивает скорость образования муллита и тем самым повышает стойкость материала к ползучести, а оксид хрома в магнезитовых огнеупорах ухудшает смачивание, что также способствует уменьше-

Таблица 4.3

Ползучесть некоторых видов керамики при испытании на изгиб (по У.Д. Кингери)

Вид керамики	Ползучесть, см/см·ч, $\cdot 10^5$ при 1300°С и нагрузке 12,6 МПа
Корунд	0,013
Бромеллит	30
Периклаз	3,3
Шпинель	0,1
Бодделеит с добавкой оксида иттрия	3
Нитрид кремния ГП	5 (при 1350–1500°С)
Карбид кремния ГП	0,2 (при 1500°С, нагрузка 3 МПа)
Кварцевое стекло	20000
Теплоизоляционный огнеупор	100000

нию ползучести огнеупора; увеличение содержания оксида алюминия с 0,2 до 1,5% в динасе резко повышает его ползучесть за счет образования эвтектического расплава с низкой вязкостью.

У материалов, состоящих из чистых веществ с ковалентной химической связью (некоторые карбиды и нитриды), диффузия и подвижность дислокаций ничтожно малы вплоть до температуры их диссоциации, поэтому они характеризуются низкой ползучестью, но в присутствии второй фазы на границах зерен ползучесть резко усиливается (табл. 4.3).

Таким же образом на ползучесть действует отклонение от стехиометрии.

Сведения, получаемые из данных о ползучести, могут быть весьма полезными при выборе керамики для конкретных условий службы, но они недостаточны для оценки длительной прочности керамики.

4.2.4. Длительная прочность

Длительная прочность – это способность керамики находиться значительное время в напряженном состоянии при высокой температуре. Ее оценивают неким пределом прочности, вызывающим разрушение образца при заданном времени действия нагрузки и температуры, или определением времени, при котором происходит переход от второй к третьей стадии ползучести, сопровождающейся разрушением материала. При этом долговременная прочность для деталей различного назначения может существенно отличаться. Такая оценка керамики появилась недавно, практически с тех пор, когда ее стали использовать в качестве деталей, работающих в условиях воздействия высоких температур и нагрузок, в частности в двигателестроении.

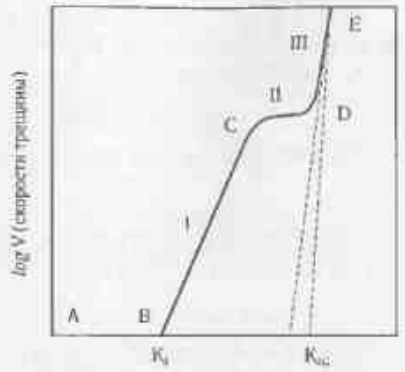


Рис. 4.6. Зависимость логарифма скорости роста трещины от коэффициента интенсивности напряжений при различном влиянии окружающей среды: I – скорость контролируется средой; II – ограниченное действие среды; III – отсутствие влияния среды; K_{IC} – критический коэффициент интенсивности напряжений

Длительная прочность определяется развитием медленно растущей трещины в зависимости от действия нагрузки, среды, температуры, а также от значения коэффициента интенсивности напряжения. Химическое воздействие среды способствует растворению или коррозии, что ослабляет материал даже без нагрузки, а скорость распространения острой трещины может существенно увеличиться, если среда понизит поверхностную энергию разрушения.

Коэффициент интенсивности напряжения K_I влияет на скорость распространения трещины (рис. 4.6). На кривой имеются три разных области зависимости скорости распространения трещины от влияния окружающей среды: контролируемая средой (I), с ограниченным действием среды (II) и независимая от действия среды (III). Из рис. 4.6 также видно, что трещина растет при коэффициенте интенсивности напряжений меньше критического значения K_{IC}. Существует определенная связь между коэффициентом интенсивности напряжения и скоростью роста трещины V. Для поддержания медленного роста трещины требуется некоторая минимальная нагрузка, соответствующая величине K_I (участок AB) и обеспечивающая рост трещины с постоянной скоростью. При увеличении $K_I < K_{IC}$ скорость роста трещины возрастает нелинейно, пропорциональную K_I^n, где n – константа (отрезок BC).

На горизонтальном отрезке CD рост трещины происходит с постоянной скоростью, а на участке DE снова наблюдается резкое увеличение скорости роста трещины до тех пор, пока K_I не достигнет значения K_{IC}. Диаграммы K_{IC}–V можно использовать для прогнозирования параметров прочности и для анализа механизмов медленного роста трещины.

Время до разрушения при постоянном напряжении можно определить, дифференцируя уравнение $K_I=\sigma Y l^{1/2}$ по времени при постоянном напряжении:

$$dK_I/d\tau=\sigma Y/(2a)^{1/2}da/d\tau+\sigma a^{1/2}dY/d\tau,$$

заменяя $dl/d\tau$ на v и произведя преобразования, получим

$$d\tau=2K(dk-kd\ lnY)/\sigma^2Y^2V. \qquad (4.2.37)$$

Полагая, что Y несущественно влияет на рост трещины, преобразуем выражение (4.2.37) в следующее уравнение

$$d\tau=2Kdk/\sigma^2Y_0^2V, \qquad (4.2.38)$$

где Y_0 — значение геометрического параметра для исходной трещины.

Интегрируя уравнение (4.2.38), получим

$$\tau_{разр}=\frac{2}{\sigma^2Y^2}\int_{K_i}^{K_{Ic}}\frac{K}{V}dk \qquad (4.2.39)$$

где $\tau_{разр}$ — время до разрушения.

При постоянной скорости роста трещины и когда $V=AK^n$ (где A — константа, а n — экспонента медленного роста трещины), получим

$$\tau_{разр}=(K_{Ic}^2-K_i^2)/\sigma^2Y^2V. \qquad (4.2.40)$$

Так как на скорость роста трещины влияют напряжения в образце σ, то зависимость K—V лежит в основе взаимосвязи *напряжение — время до разрушения образца*.

В процессе длительного разрушения образца действует много потенциально возможных механизмов медленного роста трещины, но наиболее важными из них являются процессы, связанные с действием окружающей среды, пластические явления на кончике трещины, скольжение и скопление дислокаций, диффузия и термически активируемые явления разрыва химических связей.

Действие окружающей среды на кончике трещины (адсорбция или реакция с компонентами окружающей среды) может вызвать медленный рост трещины. При этом наблюдается понижение прочности химической связи, растворение материала у кончика трещины и в результате ионного обмена возникновение растягивающих напряжений. Кроме того, адсорбированные частички среды могут уменьшать поверхностную энергию разрушения. Суммарно эти процессы контролируют медленный рост трещины в области I (рис. 4.6, отрезок A—B). На участке B—C рост трещины также контролируется процессами, связанными с действием окружающей среды. Как видно из рис. 4.6, на отрезке C—D величина K_I не зависит от скорости роста трещины, а механизм, контролирующий рост трещины, не зависит от напряжения. Процесс, по-видимому, контролируется диффузией компонентов среды к кончику трещины.

Окружающая среда вносит существенный вклад и в процесс зарождения трещины за счет ионного обмена.

Пластические процессы способствуют медленному росту трещины даже в отсутствие вредного действия окружающей среды при повышенных температурах. При этом ускорение распространения трещины усиливается пластичностью кончика трещины в монокристаллах, в которых наблюдали сильное действие дислокаций. Этот процесс протекает, когда приложенное напряжение сдвига стимулирует движение дислокаций в первичной системе скольжения, что, в свою очередь, вызывает усиление напряжений у кончика трещины полем дислокационных напряжений, поэтому рост трещины может быть при $K_I<K_{Ic}$.

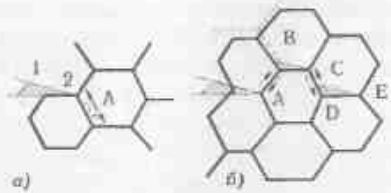


Рис. 4.7. Схема зарождения дислокаций (*а*) и мест проскальзывания по границам зерен (*б*), обусловливающих пластичность керамики

В поликристаллических материалах дислокации могут зарождаться из источников на границе зерна за счет поля сдвиговых напряжений (см. рис. 4.7,а) около кончика трещины, что вызывает движение дислокаций через зерно и их скопление на противоположной его стороне. Зародившаяся трещина может соединиться с первичной. Такая модель медленного роста трещины характерна для материалов, у которых низка дислокационная активность у кончика трещины, например у оксидов алюминия, магния, урана и многих других оксидов при определенном режиме.

На кончике трещины может проявиться пластичность за счет проскальзывания по границам зерен (см. рис. 4.7,б). Модель такого процесса полностью еще не разработана, но установлено, что у материалов без значительной дислокационной активности при высоких температурах (вещества с ковалентными химическими связями) этот процесс имеет важное значение. Смещение зерна вдоль AB приводит к растрескиванию вдоль границы BC и DE, что обусловливает создание обширной зоны микротрещин.

В материалах со значительной диффузией при повышенных температурах в отсутствие приложенного напряжения на кончиках трещин происходит их залечивание за счет спекания. При наличии нагрузки, когда $K_I\neq0$, скорость залечивания резко уменьшается, снижается и скорость диффузии вакансий вдали от кончика трещины, что обусловливает облегчаемый вакансиями медленный рост трещины, который может осуществляться еще до возникновения условий, необходимых для разрыва связи.

Существует еще одна модель медленного роста трещины, связанная с термически активируемым разрывом химической связи. Движу-

щей силой этого процесса могут быть термические флуктуации с достаточной энергией для преодоления активационного барьера процесса разрушения химических связей. Именно этим процессом объясняется медленный рост трещины на отрезке DE (см. рис. 4.7,б). Сложности при оценке этого процесса связаны с тем, что существует и другая возможность медленного роста трещины за счет переноса вещества — процесса, напоминающего своим математическим описанием термически активированный разрыв связи.

4.2.5. Деформация под нагрузкой

Деформация под нагрузкой при высоких температурах — важная характеристика огнеупоров. Ее определяют величиной сжатия стандартного образца под действием постоянной нагрузки в 0,2 МПа при его нагревании, фиксируя температуру, при которой происходит начало размягчения (НР), 4 и 20% сжатия образца (рис. 4.8). При выборе нагрузки (0,2 МПа) руководствовались тем, что огнеупорные изделия в стенке футеровки в нижней ее части будут находиться под действием массы всей кладки. В реальных условиях службы нагрузка на огнеупор значительно ниже контрольной и лишь иногда составляет 0,05—0,1 МПа.

Считается, что верхний температурный уровень службы ненагруженных огнеупоров находится между температурами начала размягчения и 4%-ного сжатия образца. Температура деформации огнеупоров определяется их фазовым составом, строением, пористостью, содержанием и видом примесей.

Чистые однородные материалы характеризуются более высокой температурой деформации, причем чем выше их температура плавления, тем выше и температура деформации; у плотных чистых материалов разница этих температур составляет до 150—200°С для оксидов, плавящихся при температуре ниже 2000°С, и до 300—500°С для оксидов, плавящихся при температуре выше 2000°С. Процесс деформации чистых оксидных материалов связан в большей мере с пластической деформацией кристаллов и в меньшей мере со скольжением по границам зерен, образующих огнеупор. Пористость в керамике из чистых оксидов до 20% мало сказывается на температуре деформации, а при больших ее значениях за счет резкого уменьшения площади сечения деформация начинает резко возрастать.

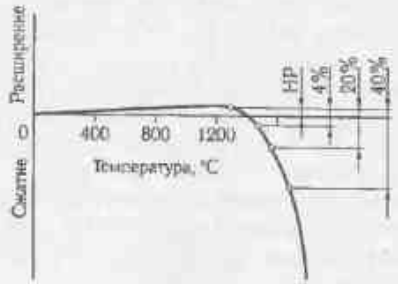


Рис. 4.8. Типичная диаграмма деформации огнеупора под нагрузкой при высокой температуре (НР — начало размягчения)

По стойкости к действию нагрузки и температуры на втором месте после однофазных чистых оксидов стоят огнеупоры с самосвязанной структурой кристаллической фазы. Причем чем больше контактов между кристаллами, тем выше температура деформации и тем меньше проявляется роль стеклофазы или легкоплавких фаз. У высокоглиноземистых огнеупоров благодаря образованию кристаллического каркаса из муллита несмотря на существенное снижение вязкости расплава по сравнению с каолиновым огнеупором, температура начала деформации выше.

При наличии в огнеупоре стеклофазы температура деформации снижается за счет более высокой пластической деформации стекла. Кроме того, при использовании природного сырья за счет примесей могут образовываться эвтектические расплавы с низкой температурой плавления и низкой вязкостью. Состав присутствующей в огнеупоре стеклофазы существенным образом влияет на ее вязкость, которая, в свою очередь, влияет на температуру деформации огнеупоров.

Насыщенное кремнеземом стекло в шамотных огнеупорах обладает высокой вязкостью и поэтому, несмотря на наличие в составе этих огнеупоров до 50% стекла, они характеризуются относительно высокой температурой деформации, причем интервал между температурой начала размягчения и 40%-ного сжатия образца большой.

Присутствие расплава с низкой вязкостью, что имеет место в динасовых и магнезитовых огнеупорах, резко сужает интервал между температурой начала размягчения и температурой 40%-ного сжатия образца, чему дополнительно способствует хорошее смачивание зерен периклаза расплавом. Вследствие отсутствия сростков кристаллов и их разобщенности наблюдается быстрое разрушение этих огнеупоров при увеличении температуры.

При оценке результатов определения температуры деформации под нагрузкой необходимо учитывать качество обжига огнеупора. Недожженный огнеупор характеризуется пониженной температурой начала деформации за счет дополнительной усадки в ходе испытания, однако при 4%-ном сжатии усадка образца почти не влияет на результаты определения.

4.3. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Теплофизические свойства — теплоемкость, термическое расширение, теплопроводность — имеют важное значение для оценки службы керамических изделий.

Все тепловые свойства зависят от температуры, поэтому при использовании количественных данных необходимо учитывать температурный интервал, для которого они рассчитаны.

4.3.1. Теплоемкость

Теплоемкость характеризует количество теплоты, которое необходимо подвести к телу, чтобы повысить его температуру на один градус. Теплоемкость единицы массы называют удельной теплоемкостью.

Теплоемкость, измеренная при постоянном давлении C_p, составляет

$$C_p=(\partial Q/\partial T)_p=(\partial H/\partial T)_p, \qquad (4.3.1)$$

где T – абсолютная температура; Q – количество теплоты; H – энтальпия.

Таблица 4.4

Удельная теплоемкость

Вид керамики	Удельная теплоемкость [кДж/(кг·К)] при температуре, °С					
	–50	25	100	500	1000	1500
Корунд	0,54	0,78	0,92	1,16	1,25	1,32
Муллит	–	0,76	0,88	1,16	1,26	1,32
Бромеллит	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
Бадделеит	0,38	0,45	0,51	0,59	0,64	0,6
Шпинель ($MgAl_2O_4$)	–	0,81	0,94	1,18	1,3	1,4
Циркон	–	0,54	0,62	0,76	0,82	0,87
Нитрид алюминия	–	0,8	0,86	1,17	1,57	–
Нитрид бора	0,58	0,78	1,02	1,59	1,95	2,14
Нитрид кремния	–	0,68	0,8	1,06	1,3	1,55
Карбид бора	–	0,95	1,13	1,92	2,21	2,44
Карбид кремния	0,48	0,67	0,84	1,12	1,26	1,36
Диборид титана	–	0,63	0,77	1,03	1,17	–
Диборид циркония	–	0,43	0,5	0,61	0,67	0,71
Кордиерит	–	0,78	0,89	1,12	1,3	–
Фарфор	–	0,76	0,87	1,16	1,26	–

Теплоемкость при постоянном объеме C_V соответственно равна

$$C_p=(\partial Q/\partial T)_V=(\partial E/\partial T)_V, \qquad (4.3.2)$$

где E – внутренняя энергия. Разница между C_p и C_V при низких температурах невелика, но при высоких становится заметной и составляет

$$C_p-C_V=\alpha V_0 T/\gamma, \qquad (4.3.3)$$

где α – термический коэффициент линейного расширения; V_0 – молярный объем; γ – сжимаемость.

Удельная теплоемкость мало изменяется выше характеристической температуры θ_D, но ниже ее вследствие влияния квантовых эффектов эта зависимость становится существенной.

Удельная теплоемкость многофазных материалов приблизительно равна сумме парциальных значений C_p составляющих фаз

$$C_p=m_1C_{p1}+m_2C_{p2}+m_3C_{p3}+\ldots+m_iC_{pi}, \qquad (4.3.4)$$

где m_i и C_{pi} – массовая доля и удельная теплоемкость i-го компонента. В таблице 4.4 приведены данные теплоемкости некоторых керамических материалов.

4.3.2. Термическое расширение

Тепловое расширение тел связано с увеличением амплитуды тепловых колебаний атомов относительно их среднего положения при увеличении температуры. Если при комнатной температуре амплитуда колебаний приблизительно равна 5–10% периода решетки или 0,01 нм, то при температуре плавления она почти равна периоду решетки. При этом атомы колеблются не монохроматически, а имеют спектр частот, причем предельной частоте колебаний атомов соответствует характеристическая температура Дебая. Следует отметить асимметричность колебаний атомов. Иначе при любой температуре средние межатомные расстояния были бы одинаковы и расширения твердых тел не наблюдалось бы.

Расширение тел при изменении температуры оценивают термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) для заданной температуры

$$\alpha=dl/ldT \qquad (4.3.5)$$

или термическим коэффициентом объемного расширения (ТКОР)

$$\beta=dV/VdT. \qquad (4.3.6)$$

Для ограниченного температурного интервала можно использовать значения средних величин

$$\alpha=\Delta l/l\Delta T \text{ и } b=\Delta V/V\Delta T. \qquad (4.3.7)$$

У монокристаллов ТКЛР анизотропны и зависят от симметрии кристалла. Только у аморфных и поликристаллических материалов, а также кристаллов кубической сингонии наблюдают линейное расширение независимо от направления. У кристаллов более низкой симметрии существует два или даже три разных значения ТКЛР вдоль разных кристаллографических осей — α_a, α_b, α_c. Различие этих коэффициентов таково, что оно всегда обеспечивает превращение кристалла при повышении температуры в более симметричный.

Величина ТКЛР зависит от строения решетки кристалла и прочности химических связей, она прямо пропорциональна величине периода решетки и обратно пропорциональна числу зарядов иона и числу Маделунга.

У изотропных тел между величинами ТКОР (β) и ТКЛР (α) в ограниченном интервале температур существует зависимость

$$\beta = 3\alpha + 3\alpha^2\Delta T + \alpha^3\Delta T^2. \qquad (4.3.8)$$

Из-за небольшой величины α с достаточным приближением для ограниченного интервала температур можно принять

$$\beta = 3\alpha. \qquad (4.3.9)$$

а для неизотропных кристаллов

$$\beta = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c. \qquad (4.3.10)$$

Кристаллы титаната алюминия, карбоната кальция, алюмосиликатов лития и некоторые другие характеризуются сильной анизотропией теплового расширения. У них при нагревании в одном из направлений, как правило, перпендикулярном оси С, происходит не расширение, а сжатие, поэтому у таких материалов наблюдается незначительное объемное расширение. Сильной анизотропией ТКЛР обладают также вещества со слоистой структурой — графит, гексагональный нитрид бора, у которых химические связи разнонаправленны и расширение в плоскости слоев мало, а в перпендикулярном направлении велико.

У оксидов с плотной упаковкой ионов кислорода ТКЛР находится в пределах $(6-9)\cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ и при характеристической температуре Дебая увеличивается до $(10-15)\cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ (табл. 4.5).

У силикатов с неплотными кристаллическими решетками часть тепловой энергии затрачивается на увеличение амплитуды поперечных колебаний и изменение углов связей, поэтому у них ТКЛР меньше, чем у оксидов (например, у муллита — $5{,}3\cdot 10^{-6}\ K^{-1}$, у циркона — $4{,}2\cdot 10^{-6}\ K^{-1}$).

У кристаллов с ковалентными или ионно-ковалентными химическими связями ТКЛР также меньше, чем у оксидов, и составляет у карбидов: кремния $4{,}7\cdot 10^{-6}$, бора $4{,}5\cdot 10^{-6}$; у нитридов: алюминия $4{,}8\cdot 10^{-6}$, кремния $3{,}1\cdot 10^{-6}\ K^{-1}$.

Таблица 4.5

Величины ТКЛР различных видов керамики

Вид керамики	Средний ТКЛР·10^6, K^{-1} при температуре, °С					
	–50	100	500	1000	1500	2000
Корунд	4,5	5,9	7,4	8	9	–
Бромеллит	–	5–7	8,4–8,6	8,8–8,9	–	–
Кордиерит	1	–	1–1,5	1,8–2,5	–	–
Периклаз	–	8–9	10–12	11–13	14–15	16–17
Муллит	–	3,2	4,6	5,2	–	–
Шпинель	–	5,6	7,6	8,4	10,2	–
Бадделеит	–	8–9	9–10	11–13	12–13	13–14
Карбид кремния	–	2,8	3,9	4,6	6,6	–
Карбид бора	–	3,3	4,5	5,8	–	–
Нитрид бора	0–2	0–2,5	0,3	2,6	3–7	–
Нитрид кремния	–	1,5	2,7	3,3	3,6	–
Фарфор	2–6	3–6	4–7	5–8	–	–

В многофазных материалах вклад в тепловое расширение вносит каждая фаза, но зависимость эта сложнее описываемой правилом аддитивности. По Кингери ТКОР (β_M) и ТКЛР (α_M) многофазного твердого тела можно оценить при условии, что все микронапряжения являются чисто гидростатическим сжатием или растяжением, что трещин не возникает и сжатие каждого зерна то же, что и общее сжатие тела. Тогда величины β_M и α_M составляют

$$\beta_M = \frac{\beta_1 K_1 V_1/\rho_1 + \beta_2 K_2 V_2/\rho_2 + \ldots + \beta_i K_i V_i/\rho_i}{K_1 V_1/\rho_1 + K_2 V_2/\rho_2 + \ldots + K_i V_i/\rho_i}, \qquad (4.3.11)$$

$$\alpha_M = \frac{\alpha_1 K_1 V_1/\rho_1 + \alpha_2 K_2 V_2/\rho_2 + \ldots + \alpha_i K_i V_i/\rho_i}{K_1 V_1/\rho_1 + K_2 V_2/\rho_2 + \ldots + K_i V_i/\rho_i}, \qquad (4.3.12)$$

где K_i — коэффициенты всестороннего сжатия i-й фазы; ρ_i — истинная плотность i-й фазы.

Учитывая, что данных о коэффициенте всестороннего сжатия керамики почти нет, их можно заменить модулями упругости, если образующие материал фазы имеют близкие по значению коэффициенты Пуассона.

Если в состав керамики входит фаза, характеризующаяся анизотропией теплового расширения, или ТКЛР фаз, образующих материал, различны, то в теле керамики возникают напряжения, которые могут вызвать образование микротрещин и будут влиять на многие свойства керамики. Наличие микротрещин сопровождается гистерезисом теплового расширения, величина которого пропорциональна размеру зерен.

Если в керамике фаза непрерывна, то наличие пор не сказывается на коэффициенте теплового расширения. Особенно важно согласование величин ТКЛР в металлокерамических узлах, при изготовлении глазурованных и эмалированных изделий. При этом в слое, нанесенном на керамику, при различающихся ТКЛР керамики и нанесенного слоя (металл, глазурь, эмаль на металле) возникают напряжения. Величину напряжений в глазури ($\sigma_{гл}$) и керамике ($\sigma_{кер}$) при плоской керамической подложке с нанесенным на нее слоем глазури можно рассчитать по уравнениям

$$\sigma_{гл}=E\Delta T(\alpha_{гл}-\alpha_{кер})(1+3h+6h^2), \qquad (4.3.13)$$

$$\sigma_{кер}=E\Delta T(\alpha_{кер}-\alpha_{гл})(1+3h+6h^2), \qquad (4.3.14)$$

где h — отношение толщины слоя глазури к толщине пластины керамики.

Для согласования глазури с керамикой предпочтительно, чтобы после охлаждения глазурь находилась в состоянии сжатия, т. е. ($\alpha_{гл}<\alpha_{кер}$), иначе может произойти ее растрескивание. Однако при больших значениях напряжений сжатия возможно отслаивание глазури. Допустимая величина напряжений в глазури не должна превышать 100 МПа.

В двухслойной металлокерамической пластине напряжения в металлической части, вызываемые различием ТКЛР, можно определить по формуле

$$\sigma_{ме}=E_к b_к/6b_м(1-\mu)R_к, \qquad (4.3.15)$$

где $E_к$ — модуль упругости керамики; $b_к$, $b_м$ — толщины слоя керамики и металла соответственно; $R_к$ — радиус изгиба пластины; μ — коэффициент Пуассона керамики.

В керамической подложке напряжения оценивают по уравнению

$$\sigma_к=\frac{1}{R}\left[\frac{2}{(b_м+b_к)b_к}\left(E_к\frac{b_к^2}{12}+E_м\frac{b_м^2}{12}\right)+E_к\left(k+\frac{b_к}{2}\right)\right], \qquad (4.3.16)$$

где k — расстояние от границы *металл — керамика*.

Если $E_к=E_м$ и $b_м \ll b_к$, $\sigma_к=E_м(2b_м/3+k)/R$ при $k=0$, т. е. на границе *керамика — металл*, на ее противоположной стороне $\sigma_к=E_м b_м/3R$.

Значение напряжений удобно связывать с радиусом изгиба керамики, поскольку его можно измерить экспериментально — визуально под микроскопом, методом рентгеновской и электронной дифракции, по интерференционным кольцам, механическим и электромеханическим способами.

Величину ТКЛР измеряют с помощью дилатометров, как правило, кварцевых или корундовых, иногда при высоких температурах используют бромеллитовые дилатометры, что обеспечивает большую точность измерения. Для получения еще более высокой точности измерения ТКЛР используют оптические интерференционные методы.

4.3.3. Теплопроводность

Теплопроводность — это способность переносить теплоту, обусловленную наличием в материале градиента температуры. В твердых телах перенос тепловой энергии осуществляется либо за счет взаимодействия между тепловыми упругими колебаниями решетки (решеточная теплопроводность), либо за счет движения электронов и соударения их с атомами (электронная теплопроводность). В керамике, где свободных электронов мало, теплота передается в основном за счет колебания решетки.

Согласно теории теплопроводности предполагается, что колебания нормального вида квантуются и поэтому эти кванты назвали фононами по аналогии со световыми квантами — фотонами. Поэтому основная задача теории теплопроводности состоит в определении средней длины свободного пробега фонона, которую можно оценить двумя способами: по пространственному рассеянию фононов; по рассеянию фононов на фононах. Наличие в решетке ангармонических взаимодействий связано со взаимовлиянием между фононами, которое ограничивает величину их среднего пробега.

Приближенные расчеты Дебая показали, что при температурах, близких к характеристической θ_D, длина свободного пробега пропорциональна 1/T. При уменьшении температуры ниже θ_D у диэлектриков наблюдается увеличение теплопроводности, что связано с уменьшением амплитуды колебания составляющих решетки и повышением гармоничности колебаний.

Строение кристаллической решетки влияет на изменение степени отклонения от гармоничных колебаний, что обусловлено различием атомных масс ионов кристаллической решетки. Кристаллы с прочными ковалентными или ионными связями, с легкими катионами и хорошо упорядоченной решеткой (SiC, Si_3N_4, B_4C, кубический BN, AlN, BeO) характеризуются более высокой теплопроводностью, чем карбиды и оксиды с тяжелыми катионами. Теплопроводность по плоскостям кристаллов с более плотной упаковкой атомов выше, чем в слоях с менее плотной упаковкой. Кристаллы с

более сложными структурами (сложные силикаты, оксиды тяжелых металлов) и особенно стекла характеризуются низкой теплопроводностью, в меньшей степени зависящей от температуры. При повышении температуры различие теплопроводности по разным направлениям уменьшается.

Добавки, образующие твердые растворы, усиливают ангармоничность колебаний решетки, сокращают длину свободного пробега фононов, вызывают дополнительное их рассеивание и поэтому существенно снижают теплопроводность. Дополнительное рассеяние фононов прямо пропорционально объемной концентрации примеси. Отклонение от стехиометрического соотношения в любую сторону способствует уменьшению теплопроводности. Максимальную теплопроводность отмечают у веществ при сохранении стехиометрического соотношения.

При повышении температуры выше комнатной у большинства видов керамики наблюдается резкое снижение теплопроводности,

Таблица 4.6

Коэффициент теплопроводности керамики

Вид керамики	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при температуре, °С					
	–50	25	100	500	1000	1500
Корунд	50	33	29	12	9	7
Бромеллит	500	300	220	70	18	14
Периклаз	–	40–60	36–48	13–16	6–8	6–8
Шпинель	–	15	13	8	5	–
Бадделеит	–	1,7–2	1,7–2	1,7–2	1,7-2,2	1,8–3,3
Нитрид бора ГП	–	33	31	30	27	12
Нитрид кремния ГП	–	37–43	30	28	18	15
Нитрид алюминия	–	до 250	117	76	40	–
Карбид бора	–	27	21	15	14	13
Карбид кремния ГП	–	110	90	65	45	40
Стеатит	–	6	–	3,7	–	–
Фарфор	–	–	–	0,65–0,8	0,7–0,8	–
Кордиерит	–	–	0,8	0,7	0,65	–

особенно у тех, которые при низких температурах обладали высокой теплопроводностью. У материалов, прозрачных к излучению при температуре выше 600°С, в теплопроводность начинает вносить заметный вклад фотонная проводимость за счет высокочастотного электромагнитного излучения. Ее вклад становится значительным при повышенных температурах из-за того, что фотонная проводимость $\lambda_ф$ пропорциональна третьей степени температуры

$$\lambda_ф = 16Kn^2T^3/3a, \qquad (4.3.17)$$

где K — постоянная Стефана–Больцмана; n — показатель преломления; a — коэффициент поглощения среды (для полностью прозрачных сред a=0, для полностью непрозрачных сред a=∞).

У непрозрачных тел $\lambda_ф$ мала, и передача энергии излучением весьма не значительна. Однако в стеклах, монокристаллах, оксидной керамике, телах, прозрачных к излучению при повышенных температурах, необходимо учитывать влияние этого механизма передачи энергии.

На теплопроводность влияет пористость и присутствующие примесные фазы за счет рассеивания фононов и электромагнитного излучения. Если частицы высокотеплопроводной фазы связаны низкотеплопроводным стеклом, то суммарный эффект от взаимодействия двух фаз будет зависеть от количества прямых контактов кристаллов высокопроводящей фазы без промежуточных прослоек стекла, обеспечивающих высокую проводимость теплоты, а это, в свою очередь, будет зависеть от состава и предыстории приготовления керамики.

Влияние пористости на теплопроводность зависит от формы, размеров пор и их распределения. Мелкие закрытые сферические поры, занимающие 3–5% общего объема, вносят небольшой вклад в изменение теплопроводности, но при большей доле пор нарушается самосвязанность кристаллов и начинает уменьшаться теплопроводность.

Предложено много уравнений для расчета теплопроводности в зависимости от пористости, но корреляция расчетных данных с экспериментальными зависит от формы пор и их распределения. Обобщенно зависимость теплопроводности можно представить в виде

$$\lambda_П = \lambda_0(1-П)/(1+aП), \qquad (4.3.18)$$

где П — пористость; λ_0 и $\lambda_П$ — теплопроводность материала без пор и с порами; a — корреляционная константа, изменяющаяся от 0,5 до 20.

Этот вид уравнений не применим к материалам, в которых имеются внутренние трещины, возникшие в результате фазовых превращений или несоответствия коэффициентов линейного расширения или из-за анизотропии фаз, составляющих материал.

При наличии в керамике открытой пористости с непрерывными порами появляется возможность передачи теплоты через поры газом, находящимся в них, а при высоких температурах — теплоизлучением.

При передаче теплоты излучением теплопроводность будет зависеть от пор пропорционально их диаметру и кубу температуры. Причем при высокой температуре крупные (более 2–3 мм) поры будут повышать теплопроводность керамики, а мелкие – противодействовать переносу тепла. Поэтому для уменьшения теплопроводности при повышенных температурах необходимо в керамике создавать многочисленные мелкие сообщающиеся между собой поры.

Если керамика состоит из нескольких твердых фаз, то ее теплопроводность зависит от того, какая фаза выполняет роль матрицы, а какая роль наполнителя. В общем виде, если матрица имеет теплопроводность λ_M, а наполнитель – λ_H, то теплопроводность смеси λ_{CM} согласно соотношению Максвелла – Эйкена составит

$$\lambda_{CM}=\lambda_M \frac{1+2V_H\left(1-\frac{\lambda_M}{\lambda_H}\right)\Big/\left(\frac{2\lambda_M}{\lambda_H}+1\right)}{1-V_H\left(1-\frac{\lambda_M}{\lambda_H}\right)\Big/\left(\frac{\lambda_M}{\lambda_H}+1\right)}, \qquad (4.3.19)$$

где V_H – объемная доля дисперсной фазы. Если $\lambda_M>\lambda_H$, то теплопроводность смеси $\lambda_{CM}=\lambda_M(1-V_H)/(1+V_H)$; если $\lambda_M<\lambda_H$, тогда

$$\lambda_{CM}=\lambda_H(1+2V_H)/(1-V_H) \qquad (4.3.20)$$

Зависимость теплопроводности от температуры для некоторых видов плотной керамики приведена в табл. 4.6.

У пористых материалов теплопроводность может быть намного ниже. Более подробные сведения о теплопроводности пористых, в том числе волокнистых, материалов приведены в гл. 9.

4.4. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

4.4.1. Термостойкость

Термостойкость – это способность керамики, не разрушаясь, противостоять резкому изменению температуры. Общей методики определения термостойкости для всего многообразия керамических материалов и изделий нет, поэтому и нет единой оценки этого свойства.

Разрушение керамических изделий под действием теплового удара происходит за счет возникающих из-за градиента температуры внутри и на поверхности изделия термических напряжений, величину которых для одноосных напряжений в плоской пластине можно определить по формуле

$$\sigma=E\alpha(T_{cp}-T_n)/(1-\mu), \qquad (4.4.1)$$

где E – модуль упругости; α – ТКЛР; T_{cp} – средняя температура пластины; T_n – температура поверхности пластины; μ – коэффициент Пуассона.

Знак (+) перед σ определяет процесс охлаждения, (–) – нагревания. Величина напряжений для одного вида материала будет зависеть от градиента температуры $\Delta T=(T_{cp}-T_n)$ и при значении ΔT, при котором σ станет больше допустимого предела прочности материала, произойдет разрушение.

Если возникающие напряжения отнести к единице градиента температуры, то получим критерий R_0, учитывающий сопротивление тепловому удару материала без учета вида напряженного состояния, его теплопроводности, формы изделия, условий передачи теплоты от среды к изделию. Критерий R_0 для простого напряженного состояния составит

$$R_0=\sigma_1/E\alpha=\Delta T. \qquad (4.4.2)$$

Данный критерий характеризует разность температур, вызывающую разрушение при ограничении деформации по одной оси. Если такое ограничение будет по двум или по трем осям для сложного напряженного состояния, то применяют соответственно критерии R^I и R^{II}

$$R^I=\sigma_{II}(1-\mu)/E\alpha \quad \text{и} \quad R^{II}=\sigma_{IIB}(1-2\mu)/E\alpha. \qquad (4.4.3)$$

Критерий R^I – это константа материала в чистом его виде, показывающая, что термостойкость зависит от предела прочности керамики, модуля упругости, коэффициентов линейного расширения и Пуассона.

Если процесс возникновения напряжений в изделии будет в значительной мере зависеть от теплопроводности или температуропроводности а материала, то следует учитывать это влияние, и поэтому пользуются критерием, определяемым по формулам

$$R^{III}=\sigma_{II}\lambda(1-\mu)/E\alpha \quad \text{и} \quad R^{IV}=\sigma_{II}a(1-\mu)/E\alpha, \qquad (4.4.4)$$

из которых видно, что с увеличением теплопроводности и температуропроводности термостойкость повышается.

В зависимости от формы образца или изделия изменяются уравнения, по которым необходимо рассчитывать критерии R^I, поэтому дополнительно вводят критерий S, в котором заложено влияние формы и размеров образца. Тогда уравнение принимает следующий вид

$$R^V=\sigma_{II}(1-\mu)S/E\alpha=R^IS. \qquad (4.4.5)$$

Если необходимо учесть влияние передачи теплоты от нагревающей среды к образцу, то при расчете используют критерий Био $\beta=b_m/k\lambda$, который оценивает влияние распределения теплоты внутри образца в зависимости от условий передачи теплоты от образца к среде и наоборот (где b_m – половина толщины образца, k – коэффициент теплопередачи на поверхности образца, λ – коэффициент теплопроводности). В итоге, по Кингери, получим уравнение

$$R_{стаб}=R^{I}S\beta/0,31=\sigma_{t}\lambda(1-\mu)S/0,31b_{a}k. \quad (4.4.6)$$

Термостойкость стекол, фарфора, электронной керамики, других плотных материалов хорошо описывается критерием R^{I}, так как она у этих материалов определяется зарождением трещины при тепловом ударе. Расхождение между экспериментальными и расчетными данными по критериям R^{I} для указанных материалов не превышает 15%, что находится в пределах ошибки измерений.

Другой механизм процесса разрушения отличается от изложенного тем, что причиной разрушения при термоударе являются не максимальные растягивающие напряжения, а распределение напряжений по всему объему образца, поэтому в критерий R^{I} вводят дополнительную величину B, учитывающую статистический характер прочности хрупких материалов

$$R^{VI}=\sigma_{0}(1-\mu)B^{1/m}/E\alpha, \quad (4.4.7)$$

где B — фактор риска в момент разрушения образца; σ_0 — константа прочности по Вейбуллу; μ — модуль Вейбулла.

Методика статистической оценки термостойкости требует большого количества образцов и характеризуется сложностью расчета.

Иногда присутствующие локальные трещины, уменьшая несущую способность изделий, повышают их термостойкость. При этом разрушением считают не появление трещины, а ее существенное распространение. Параметром термостойкости для таких материалов будут максимальные напряжения, минимальная упругая энергия разрушения, необходимая для распространения трещины

$$R^{VII}=E/\sigma_{t}^{2}(1-\mu) \quad (4.4.8)$$

и минимальное расстояние от места зарождения трещины до участка, где произойдет тепловое разрушение материала, т. е. критическая длина трещины

$$R^{VIII}=E\gamma_{уд}/\sigma_{t}^{2}(1-\mu), \quad (4.4.9)$$

где $\gamma_{уд}$ — энергия, затрачиваемая на образование поверхности при движении трещины.

Как видно из уравнений (4.4.8) и (4.4.9), для минимального размера трещины необходимы высокие модуль упругости и поверхностная работа разрушения и небольшой предел прочности керамики, что не согласуется с данными, полученными ранее в уравнениях (4.4.3) и (4.4.4). Такая несогласованность связана с тем, что критерии R^{I} и R^{III} применимы к плотной без трещин керамике, а критерии R^{IV} и R^{VII} хорошо описывают термостойкость материалов с имеющимися в них трещинами. Надежное использование критериев термостойкости обусловлено правильной оценкой механизма разрушения керамики и оценкой присутствия или отсутствия в ней трещин.

При этом в хрупких материалах затраты энергии на образование трещин больше, чем на их развитие, поэтому в критериальную оценку термостойкости вводят меру хрупкости χ, с учетом которой критерии термостойкости стали более универсальными, и с их помощью можно анализировать термостойкость как на стадии зарождения, так и на стадии распространения трещины. Уточненные критерии хрупкости Гогоци назвал критериями сопротивления c, и они по аналогии с критериями R^{I}, R^{II}, R^{III} выглядят следующим образом

$$c^{I}=\sigma_{0}(1-\mu)(c+3)/E\alpha 4\chi; \quad (4.4.10)$$

$$c^{II}=c^{I}\lambda; \quad (4.4.11)$$

$$c^{III}=c^{I}a, \quad (4.4.12)$$

где λ — теплопроводность; a — температуропроводность. Уравнение (4.4.10) при мере хрупкости $\chi=1$ превращается в выражение для R^{I}, а при $\chi<1$ учитывается только упругая составляющая предельной деформации, потому что только этот вид энергии затрачивается на рост трещины.

Особенно полезны эти критерии при оценке термостойкости при повышенных температурах, когда хрупкое тело приобретает способность к неупругой деформации. С появлением ползучести (при температуре 0,3–0,5 температуры плавления) критерии термостойкости складываются из R^{I} и дополнительного $R_{пол}=\sigma_{T}(1-\mu)/\eta\alpha$, где η — вязкость; тогда суммарный критерий термостойкости будет равен

$$R_{сум}=R^{I}+R_{пол}\tau. \quad (4.4.13)$$

где τ — время теплового нагружения.

В целом можно отметить, что повышению термостойкости способствуют минимальный коэффициент термического расширения, высокая деформация разрушения σ/E, высокий критический коэффициент интенсивности напряжения K_{IC} и высокая теплопроводность. Для некоторых материалов данные о термостойкости приведены в табл. 4.7.

На кривой температурной зависимости критериев термостойкости (рис. 4.9) имеются три интервала. В температурном интервале I, когда допустимая скорость нагревания мала по сравнению с ΔT, образец ведет себя упруго до разрушения, характеризуется низкой термостойкостью и его поведение хорошо описывается критерием R^{I}. В температурном интервале II, где допустимая скорость нагревания соизмерима с ΔT и имеется релаксация напряжений, необходимо учитывать пластические деформации во времени. При повышении температуры внутри этого интервала термостойкость значительно увеличивается за счет интенсификации процесса релаксации напряжений, поэтому появляется возможность повышения допустимых тепловых нагрузок на керамику. В этом интервале термостойкость можно оценить по критерию $R_{сум}$ (уравнение 4.4.13). В температурном интервале III при существенном

Таблица 4.7

Некоторые свойства и критерии термостойкости керамики

Основная фаза керамики	Свойства												
	Плотность, г/см³	Теплоемкость, Дж/(г·К)	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости, ГПа	ТКЛР·10⁶, К⁻¹	Коэффициент теплопроводности при 200°С, Вт/(м·К)	Температуропроводность при 200°С, 10^6, м²·с⁻¹	Энергия разрушения, Дж/м²	Коэффициент Пуассона	Критерии термостойкости			
										R^I, К	R^{III}, Вт/м	R^{IV}, 10^{-6}, м²·К/с	R^{VII}, 10^{-6}, м
Фарфор	2,6	0,95	80	100	6	1,9	0,8	5	0,25	100	190	77	100
Корунд	3,9	0,99	380	400	7,7	25	6,5	25	0,25	90	2250	580	90
Периклаз	3,5	1,05	170	270	11,6	25	6,7	1	0,25	40	1000	270	15
Нитрид кремния РС	2,4	0,86	200	250	2,6	12,5	4,4	10	0,25	410	5100	1800	140
Карбид кремния РС	3,1	0,88	300	400	4,5	100	37	25	0,25	125	12500	4580	150

превышении допустимой скорости нагревания над ΔT происходит настолько быстрая релаксация напряжений, что тепловая нагрузка не в силах вызвать появление разрушающих температурных напряжений, однако, с другой стороны, существенные пластические деформации способствуют появлению остаточных напряжений при охлаждении образца и как следствие этого при более низких температурах может произойти разрушение не только детали, но и всей конструкции. Термостойкость в этом интервале оценивать нецелесообразно.

Влияние пористости на термостойкость настолько сложно, что оно не укладывается в рамки критериальной зависимости. Появление закрытых пор в небольшом количестве должно, с одной стороны, уменьшить прочность, а с другой — тормозить движение трещины. Поэтому в плотной керамике, где термостойкость зависит от зарождения трещины, пористость будет ее снижать, а в керамике, у которой термостойкость зависит от процесса распространения трещин, пористость будет способствовать повышению термостойкости, при этом должна образовываться фрагментальная структура. Такая керамика имеет низкую прочность, но высокую термостойкость благодаря тому, что микротрещины тормозят развитие трещин. На термостойкость влияют также вид трещины, ее длина, форма.

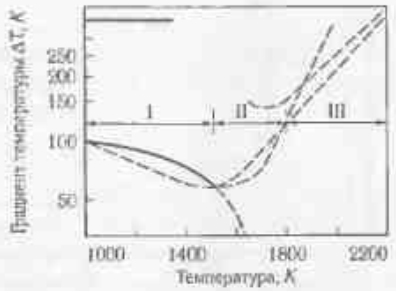


Рис. 4.9. Температурная зависимость критерия термостойкости ΔT

Особое влияние на термостойкость керамики с фрагментальной структурой оказывает критический размер фрагмента, который можно определить, основываясь на разных подходах. Один из них базируется на том, что при тепловом нагружении образца в нем накапливается упругая энергия деформации, которая затем затрачивается на образование термических дискообразных трещин, в результате появления которых возникают изометричные фрагменты. Их размеры можно рассчитать по формуле

$$d_{cp}=14\gamma_{sp}(1-m)S^2/(\alpha\Delta T)^2E. \qquad (4.4.14)$$

Если условия теплопередачи важны, размер фрагмента оценивают, используя критерии Био, предполагая, что $d_{cp}=2r_m$, где r_m — половина расстояния от центра фрагмента до его поверхности. В этом случае расчет d_{cp} ведут по формуле

$$d_{cp}=6,5R^I/K\Delta T_{cp}=6,5/\sigma_1(1-\mu)/\alpha EK\Delta T_{cp}, \qquad (4.4.15)$$

где ΔT_{cp} — разность температур между телом и средой, при которой наступает появление трещины.

Усовершенствованной фрагментальной структурой обладает гранулослоистая керамика, у которой элементарный фрагмент создается не стихийно при спекании или охлаждении, а преднамеренно на стадии формования слоистых гранул с заданными толщинами слоев и размерами гранул. Такая керамика обладает низкой пористостью, высокой прочностью и высокой термостойкостью, превышающей в

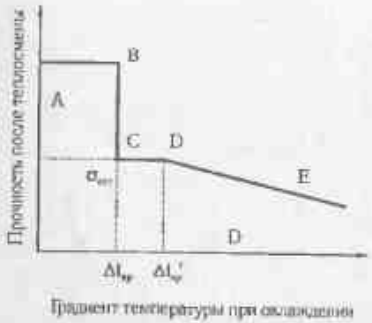


Рис. 4.10. Зависимость прочности после теплосмены от величины градиента температуры при охлаждении

десятки раз термостойкость керамики с обычной структурой с такой же пористостью и таким же размером кристаллов.

Высокой термостойкостью обладают материалы, изготовленные из микросфер, которые при спекании соединяются между собой в местах контакта, образуя перемычки. Такие материалы обладают высокой деформационной способностью, особенно когда они изготовлены из полых микросфер с толщиной стенок, удовлетворяющей условиям достаточной прочности и деформации.

Зависимость прочности после теплосмены от величины градиента температуры, действующего при охлаждении, показана на рис. 4.10, из которого видно, что до $\Delta t_{кр}$ увеличение градиента температуры не влияет на прочность. При достижении $\Delta t_{кр}$ происходит резкое снижение прочности. При увеличении размера зерен в керамике предел прочности снижается (линия AB располагается ниже), уменьшается прочность после теплосмены (укорачивается отрезок BC) и сокращается интервал, образующийся за счет потенциальной энергии деформации (отрезок CD). Практически, например, для корундовой керамики при размере зерен более 80 мкм на кривой AD только в точке B имеется небольшой перегиб, а отрезки BC и CD отсутствуют, что свидетельствует о более высокой сопротивляемости материала с крупными зернами к действию теплового удара. Если вторая фаза в керамике способствует повышению коэффициента интенсивности напряжений, тогда термостойкость повышается. Особенно это заметно при введении в керамические материалы прочных керамических волокон, нитевидных кристаллов и высокопластичной фазы, например металлов.

Методика оценки термостойкости зависит от вида изделий. Термостойкость огнеупоров определяют по числу водяных теплосмен от 1300 до 25°С, при этом разрушением считается уменьшение массы кирпича на 20%. В других случаях термостойкость определяют по потере прочности после теплового удара, что особенно важно для керамических изделий, из которых создаются несущие конструкции. Определяют термостойкость также по градиенту температуры внутри и на поверхности полого цилиндра, нагреваемого изнутри и охлаждаемого снаружи, до появления сквозной трещины.

Термостойкость облицовочных плиток определяют по градиенту температуры при охлаждении, когда на глазури появится цек. Подобным же образом определяют термостойкость фарфоровой, фаянсовой и майоликовой посуды.

4.4.2. Испаряемость

Испаряемость керамики — это свойство, характеризующее потерю массы керамики в результате действия на нее высокой температуры и газовой среды печи. Ее определяют измерением потери массы образца с единицы площади его поверхности в изотермических условиях либо при непрерывно увеличивающейся температуре в различных газовых средах.

Потерю массы образца в соответствии с уравнением Кнудсена при условиях, близких к равновесным, можно определить по следующему уравнению

$$\Delta m = SP_i\alpha/(2\pi M_i RT)^{1/2}, \qquad (4.4.16)$$

где Δm — потеря массы; S — площадь поверхности образца; α — коэффициент испарения ($\alpha \leq 1$); M_i — молярная масса испаряющегося вещества; P_i — парциальное давление этого вещества над поверхностью образца.

Несмотря на то что в образце могут быть поры, в которых устанавливается равновесное давление пара, за поверхность образца принимают его геометрическую поверхность.

В вакууме давление пара над твердым телом никогда не достигает равновесного и испарение будет намного больше, чем в газовой среде, где его величина будет определяться скоростью реакции на межфазовой границе *керамика — газ*.

Испарение керамики — процесс сложный. Наиболее простой его вариант — сублимация вещества, или конгруэнтное испарение, для всех оксидов и других тугоплавких веществ явление почти нереальное, чаще оно связано со сложными процессами образования в паре над твердым веществом соединений различного состава за счет диссоциации вещества. Например, при испарении диоксида циркония газовая фаза состоит из пяти компонентов — O, O_2, Zr, ZrO, ZrO_2, содержание которых зависит от температуры.

Еще больше (8 видов) продуктов диссоциации образуется при испарении оксида алюминия.

При повышении температуры для всех видов керамики скорость испарения увеличивается.

Более сложные явления имеют место в многофазной керамике, где наблюдается селективное испарение отдельных компонентов, отличающихся более высоким давлением пара либо наличием дефектов, например границ раздела фаз, выхода линий дислокаций в кристаллах и др.

Этим объясняется удаление вещества в первую очередь по границам зерен, а также взаимодействие между фазами и газовой средой. К таким реакциям следует, например, отнести реакцию диспропорционирования кремнезема

$$2SiO_{2(т)} \leftrightarrow 2SiO_{(г)} + O_{2(г)} \qquad (4.4.17)$$

Реакция будет смещаться вправо при низком давлении кислорода в системе, т. е. в вакууме, инертной среде и во всех восстановительных средах. Константа этой реакции в восстановительной среде при температуре несколько выше 1300°С увеличивается с 10^{-25} до 10^{-18}, что резко (до $3 \cdot 10^{-5}$ МПа) повышает давление SiO и тем самым обеспечивает значительное испарение SiO_2. Поэтому изделия, в состав которых входит SiO_2, в восстановительной среде сильно испаряются, исключение составляет муллит, в котором кремний и кислород находятся в связанном состоянии. В парах воды реакция (4.4.17), наоборот, смещается влево и испарение кремнезема прекращается.

В замкнутых системах газовая среда может выполнять роль реагента для образования транспортирующего вещества в транспортных реакциях, в результате чего керамический материал может переместиться из горячей зоны печи в холодную при небольшом количестве газа-носителя.

При диссоциации оксида атомарный кислород даже в вакууме вызывает энергичное окисление нагревателей из молибдена, вольфрама, тантала и других металлов.

Испарение многофазных материалов происходит по правилу аддитивности компонентов смеси. Причем наибольший вклад в поток пара вносят легколетучие компоненты. Связывая легколетучие компоненты в твердые растворы или химические соединения с низким давлением пара, можно в некоторой степени ослабить летучесть многофазного материала.

В начале термической обработки испарение проходит более интенсивно за счет удаления инородных примесей, плохо связанных с основными фазами керамики; улетучиваясь, эти примеси способствуют термической очистке керамики. Например, таким образом происходит удаление натрия из глинозема при нагревании, начиная с температуры 1400°С. То же самое происходит при испарении щелочно-земельных компонентов из цирконатов.

4.4.3. Старение керамики

Термическое старение — это изменение структуры и свойств керамики при длительном воздействии высокой температуры; оно происходит за счет рекристаллизации, начавшейся еще на стадии спекания. Движущей силой процесса старения является избыточная энергия поверхности кристаллов.

Хотя эта энергия невелика и достигает ~4 Дж/г, при длительном действии высоких температур она оказывается достаточной для поддержания процесса старения керамики.

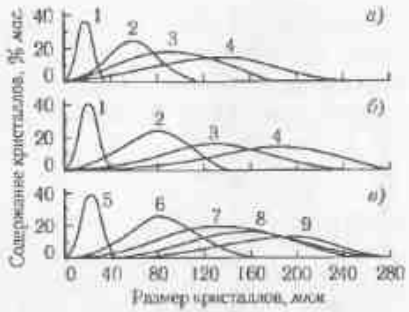


Рис. 4.11. Влияние условий старения (температуры, выдержки) периклазовой керамики на размеры кристаллов. Температура, °С: *а* — 1700; *б* — 1900; выдержка, ч: *1* — до старения; *2* — 2; *3* — 5; *4* — 10; *в* — выдержка 10 ч при температуре, °С: *5* — 1700; *6* — 1800; *7* — 1900; *8* — 2000; *9* — 2100

Старение оксидной керамики наблюдается при температуре выше температуры интенсивного роста зерен, и по мере ее увеличения этот процесс интенсифицируется. При этом происходит постепенное изменение структуры керамики, в частности увеличение среднего размера кристаллов D (рис. 4.11), перераспределение пористости, появление и развитие по границам кристаллов новообразований за счет примесей, выделяющихся из кристаллов, испарение и термическое травление — все это влияет на структурно-чувствительные свойства керамики.

Различные виды оксидной керамики ведут себя при старении по-разному. Старение зависит прежде всего от природы оксида, а энергия активации процесса старения $Q_{ст}$ находится в прямой зависимости от энергии активации процесса спекания $Q_{сп}$; например, $Q_{сп}$ корунда составляет 470–490 кДж/моль, а $Q_{ст}$ — примерно 420 кДж/моль, для оксида магния эти величины соответственно равны 320 и 290 кДж/моль.

Существенный вклад в процесс роста кристаллов вносят температура и время старения. Зависимость размера кристаллов D от этих двух наиболее важных параметров можно представить следующим общим уравнением

$$D - K_0 \exp(Q_p/RT)\tau_n, \qquad (4.4.18)$$

где K_0 — константа, учитывающая природу оксида и условия эксперимента; Q_p — кажущаяся энергия активации процесса рекристаллизации; n — показатель степени, который для керамики из чистых оксидов равен примерно 0,33; τ — время.

Закономерности процесса рекристаллизации при термическом старении у оксидных материалов сходны с процессами диффузионной рекристаллизации при спекании.

Существенный вклад в динамику рекристаллизации вносит размер исходных кристаллов в керамике до начала процесса старения D_0. Поскольку движущая сила процесса роста кристаллов обратно

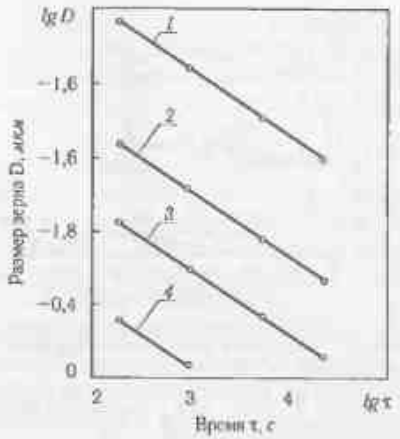


Рис. 4.12. Зависимость размера кристаллов от времени при различных температурах °С: *1* – 1400; *2* – 1600; *3* – 1700; *4* – 1800

пропорциональна их размеру, то $dD/d\tau = K/D$; после интегрирования получим: $D - D_0 = (2k)^{1/3}\tau^{1/2}$. На практике наклон прямой зависимости ($\log D - \log\tau$) бывает меньше 0,5; например, для данных, представленных на рис. 4.12, он составляет ~0,3, что связано с замедлением роста кристаллов либо с незначительной разницей D_0 и D, которая обнаруживается при большом разбросе частиц по размерам, что также хорошо видно на рис. 4.12.

Материалы, изготовленные из тонкодисперсных порошков, при спекании которых образуется керамика с мелкокристаллическим строением с межкристаллической и внутрикристаллической пористостью, в большей мере изменяют свою микроструктуру, что выражается в быстром росте кристаллов и существенном изменении пористости; происходит так называемое охрупчивание материала, сопровождающееся резким уменьшением предела допустимой деформации, уменьшением кратковременной и длительной прочности.

Для ослабления старения необходимо использовать керамику с максимальной плотностью и достаточно большим размером кристаллов, которую можно получить только при высоких температурах спекания. Температура использования такой керамики должна быть на 200–300°С ниже температуры ее обжига. Предпочтительно для этих целей изготавливать изделия из плавленых материалов, как, например, поступают при изготовлении нагревателей из хромита лантана, которые длительное время должны служить при высоких температурах.

Наличие примесей в керамике сокращает площадь прямых контактов кристаллов и тем самым замедляет процесс рекристаллизации. Однако, с другой стороны, появление в составе материала легкоплавких компонентов, особенно с высоким давлением пара, вызывает значительные изменения структуры керамики. В этом же направлении действует потеря кислорода, например в оксидах церия, циркония, урана и т. д., что также вызывает сильное разупрочнение керамики, даже в случае, когда микроструктура существенно не изменяется.

Сведения о процессах старения очень важны при разработке технологии керамики для эксплуатации при температурах выше 1600°С. Особое значение процессы старения имеют в футеровках каналов МГД генераторов, высокотемпературных печах, деталях машин, нагревателях и т. д.

4.4.4. Огнеупорность

Огнеупорность – это способность керамических материалов противостоять, не расплавляясь, действию температуры. Ее оценивают по температуре, при которой стандартный образец в виде пирамиды высотой 30 мм из испытуемого материала, наклонясь в результате размягчения, коснется своей вершиной поверхности подставки. Вязкость материала в этот момент находится в пределах 10^2–10^3 Па·с.

Для получения воспроизводимых результатов ГОСТом указаны условия определения огнеупорности, в том числе скорость подъема температуры, тонкость измельчения материала, газовая среда печи, размеры образца.

Время выдержки образца при нагревании действует в том же направлении, что и температура, поэтому падение конуса может иметь место при более низких температурах, но большей продолжительности нагревания и наоборот, из-за чего при оценке огнеупорности температуру определяют не прямым ее измерением, а по «свидетелям» – двум установленным рядом стандартным конусам с известной огнеупорностью.

По огнеупорности все керамические материалы подразделяют на легкоплавкие (<1350°С), тугоплавкие (1350–1580°С), огнеупорные (1580–2000°С), высокоогнеупорные (>2000°С).

К легкоплавким относят глины, содержащие много (>5%) железа, и керамические изделия на их основе: кирпич, дренажные и канализационные трубы, черепицу, гончарные изделия.

Таблица 4.8

Огнеупорность некоторых материалов и температура плавления исходных веществ для их изготовления

Огнеупоры	Огнеупорность, °С	Основные образующие огнеупор оксиды	Температура плавления основного оксида, °С
Динасовый	1710–1720	SiO_2	1728
Шамотный	1610–1750	Al_2O_3 и SiO_2	2050 и 1728
Высокоглиноземистый	1780–2000	Al_2O_3 и SiO_2	2050 и 1728
Магнезитовый	2300	MgO	2800
Доломитовый	2000	MgO и CaO	2800 и 2300

К тугоплавким относят светложгущиеся глины и изделия на их основе: фарфор, фаянс, некоторые виды технической керамики, кислотоупорные изделия.

Огнеупорными являются такие изделия, как динас, шамотные, высокоглиноземистые и форстеритовые огнеупоры; большая часть технической керамики.

К высокоогнеупорным относят керамику из чистых оксидов и бескислородных соединений.

Огнеупорность чистых оксидов зависит от их температуры плавления. Из-за того что падение конуса при определении огнеупорности происходит в некотором интервале значений вязкости, огнеупорность не соответствует температуре плавления, что хорошо заметно у веществ, образующих вязкие расплавы, в частности при плавлении кремнезема (табл. 4.8).

При загрязнении чистых оксидов и при использовании природного сырья с примесями огнеупорность снижается, особенно тогда, когда компоненты, входящие в состав огнеупоров или сырьевых материалов, при нагревании образуют эвтектические расплавы. Поэтому огнеупорность рассматривают как косвенный показатель чистоты сырья и огнеупоров, но ее нельзя использовать для оценки верхнего температурного предела службы огнеупоров.

Взаимодействие составляющих огнеупор минералов зависит от поверхности их контакта или от размера зерен; это, в свою очередь, сказывается на огнеупорности, поэтому при оценке огнеупорности необходимо исследуемые препараты измельчать до размера менее 50 мкм, что становится гарантией от внесения ошибки в результаты измерений.

4.4.5. Постоянство объема при высоких температурах

Постоянство объема при высоких температурах – это свойство огнеупоров сохранять первоначальные размеры изделий в ходе длительного пребывания при высоких температурах, что обеспечивает их надежную службу в несущих конструкциях промышленных печей, топок и других тепловых агрегатов.

Постоянство объема при высоких температурах оценивают по дополнительной усадке или расширению огнеупоров, устанавливаемых при повторном обжиге до заданной для каждого вида огнеупоров температуре в зависимости от предъявляемых к ним требованиям и условиям службы. Показателем этого свойства является выраженные в процентах линейная усадка или расширение, обозначаемые соответственно знаками (−) и (+).

Под действием температуры в разных материалах может быть либо усадка, либо расширение. Уменьшение или увеличение во время эксплуатации объема отдельных огнеупорных изделий или всей футеровки может разрушить тепловой агрегат, в частности своды печей, горелок и т. п.

У большинства огнеупорных изделий в процессе действия высоких температур в результате продолжающегося спекания происходит уплотнение (дополнительная усадка), которое можно уменьшить введением расширяющихся добавок, например в глину – кварца, в корунд – металлического алюминия.

У немногих огнеупорных изделий отмечается дополнительное увеличение объема, обусловленное перекристаллизацией основного вещества в фазу с меньшей истинной плотностью. Обычно такое явление наблюдают в динасе при перекристаллизации оставшихся после обжига изделий кристаллов кварца в тридимит и кристобалит, при этом плотность его уменьшается с 2,65 до 2,3 г/см^3.

Подобным же образом ведут себя минералы силлиманитовой группы, полукислые огнеупоры и корундовые на глинистой связке, что связано с присутствием в них кремнезема. Не только неполное протекание процессов минералообразования при обжиге может быть причиной увеличения объема. В огнеупорах, чаще всего алюмосиликатных, содержащих большое количество стекла, при их пережоге, когда происходит размягчение этого стекла, наблюдается увеличение объема при расширении газов, выход которых из закрытых пор был при спекании затруднен. Такие огнеупоры при увеличении объема находятся в пластичном состоянии, поэтому напряжения, связанные с увеличением объема, релаксируются и такое расширение не столь опасно, как при расширении динаса.

Во избежание дополнительного изменения объема необходимо обжиг вести так, чтобы все процессы были завершены, что достигается высокой температурой и длительной выдержкой. Поэтому шамотные, высокоглиноземистые и другие изделия обжигают при температурах, близких к температурам их предстоящей службы. Повышать эту температуру не следует из-за возникновения деформации, остекловывания и других видов брака огнеупорных изделий.

4.5. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Керамика по своей природе, за редким исключением, является диэлектриком. При соответствующем выборе состава и технологического процесса изготовления керамика характеризуется малыми диэлектрическими потерями, значительным электрическим сопротивлением, высокой электрической прочностью.

Электрофизические свойства керамики оценивают следующими характеристиками: удельным объемным (ρ_V) и поверхностным сопротивлением (ρ_S); диэлектрической проницаемостью (ε); температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости (ТКε); тангенсом угла диэлектрических потерь ($tg\delta$); электрической прочностью ($E_{пр}$). Керамику пьезоэлектрическую, конденсаторную, ферромагнитную характеризуют также рядом дополнительных показателей.

4.5.1. Электрическая проводимость

Электрическая проводимость (ЭП) – это свойство материала проводить электрический ток под действием не изменяющегося во времени электрического поля. По значению ЭП согласно зонной энергетической теории твердые тела условно подразделяют на диэлектрики (менее 10^{-7}–10^{2}) и проводники (более 10^{2} См · см$^{-1}$).

В атоме имеются определенные энергетические состояния электронов, образующие следующие зоны проводимости: заполненную (валентную), запрещенную (ΔЕ) и свободную (рис. 4.13). В нормальном состоянии атома часть уровней заполнена электронами, находящимися в устойчивом состоянии. При возбуждении атома электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости, что возможно при получении ими энергии, большей ширины запрещенной зоны. У диэлектриков ширина запрещенной зоны выше 289 кДж/моль, а у металлов очень мала – 10^{-7} кДж/атом.

Согласно зонной теории твердого тела вещества с шириной запрещенной зоны ΔЕ 1,1 эВ относятся к числу полупроводников и проводников; носителями заряда в них служат свободные электроны, тогда как у диэлектриков запрещенная зона достаточно широка и нет электронов, которые могли бы свободно двигаться по кристаллу.

У высокотемпературных диэлектриков (оксидов) ширина запрещенной зоны превышает 5 эВ, поэтому вплоть до высоких температур в них маловероятно появление свободных электронов. В ионных кристаллах электрическая проводимость за счет электронов и дырок обеспечивается в основном присутствием примесей. Ион примеси, имеющий заряд выше чем основной ион, может отдать электрон в зону проводимости. Ионы примесей с зарядом меньшим, чем замещенные, могут захватывать электроны, принадлежащие основному иону. Образующаяся дырка на месте захваченного электрона может блуждать по кристаллу. При приложении внешнего поля ток будет обусловлен свободными электронами и дырками, образованными примесными ионами. В зависимости от природы преобладающего механизма ЭП называют соответственно электронно-дырочной (собственной), электронной (n-типа) или дырочной (p-типа).

Кристаллическая решетка оксидов состоит из ионов, за счет диффузии которых и осуществляется перенос электрического тока. В идеальном кристалле для осуществления диффузии ионов необходимо приложить большую энергию. В реальных кристаллах имеются дефекты, подразделяемые на точечные (атомные, электронные), нарушающие порядок на малых, соизмеримых с размерами элементарной ячейки расстояниях, и не изменяющие порядок на большом расстоянии, – это дислокации и границы кристаллов. Непосредственное участие в проводимости принимают точечные дефекты, хотя не исключено влияние в процессах переноса электрических зарядов и дефектов второй группы.

Таким образом, носителями электрического тока в керамике могут быть ионы, электроны и дефекты. Количественными характеристиками процесса переноса служат концентрация, подвижность или скорость перемещения (дрейфа) носителей. Дрейф носителей заряда происходит в направлении, противоположном направлению электрического поля, с некоторой средней скоростью v, которая значительно меньше средней скорости хаотического теплового движения носителей по решетке кристалла. Ток дрейфа, отнесенный к единице поверхности, перпендикулярной средней дрейфовой скорости, называют плотностью тока j (А/м^2).

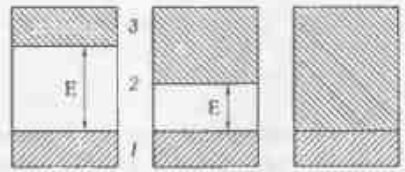


Рис. 4.13. Энергетические диаграммы твердых диэлектриков (а), полупроводников (б) и проводников (в): *1* – заполненная; *2* – запрещенная; *3* – свободная

В отсутствие внешнего электрического поля носители зарядов в керамическом теле находятся в хаотическом тепловом движении. Движение носителей имеет беспорядочный характер. Переноса заряда в каком-нибудь предпочтительном направлении в материале нет, так как сумма векторов скоростей всех носителей равна нулю.

При приложении к керамике постоянного электрического поля плотность тока j почти мгновенно (порядка 10^{-14} с) достигает постоянного равновесного значения. Это равновесие можно описать исходя из количества заряженных частиц n в единице объема и скорости их дрейфа v. Плотность тока j, переносимого частицами с зарядом Ze, где Z – их валентность, а e – заряд электрона, определяется уравнением

$$j = nZev. \qquad (4.5.1)$$

С другой стороны, в соответствии с законом Ома существует линейная связь между плотностью тока и напряженностью поля (Е)

$$j = \sigma E. \qquad (4.5.2)$$

Коэффициент пропорциональности σ, зависящий от природы материала, называют удельной проводимостью материала, которая является величиной, обратной его удельному электрическому сопротивлению $\rho = 1/\sigma$.

Плотность тока, скорость дрейфа частиц и напряженность поля – величины векторные и, следовательно, зависящие от направления, в котором их измеряют. Однако керамику можно полагать изотропной и ограничиться скалярной записью. Иными словами,

можно считать, что удельная проводимость одинакова во всех направлениях. Из соотношений (4.5.1) и (4.5.2) получаем уравнение

$$\sigma = nZev/E. \qquad (4.5.3)$$

Скорость дрейфа частиц v пропорциональна напряженности электрического поля E, их отношение называют подвижностью носителей заряда μ

$$\mu = v/E. \qquad (4.5.4)$$

Таким образом, подвижность можно определить как среднюю скорость дрейфа в поле с напряженностью, равной единице, а удельную проводимость, используя уравнения (4.5.3) и (4.5.4), можно представить как произведение концентрации носителей заряда, величины их заряда и подвижности

$$\sigma = nZe\mu. \qquad (4.5.5)$$

ЭП в диэлектриках, как правило, связана с движением ионов, хотя под влиянием примесей, температуры и газовой среды могут наблюдаться явления, связанные с движением электронов, характерные для полупроводников.

Если ЭП материала обусловлена движением более чем одного типа носителей заряда, то соотношения, приведенные выше, можно использовать и для нахождения относительной доли удельной проводимости за счет каждого i-го типа носителей. Поэтому

$$\sigma_i = \mu_i(n_i Z_i e), \qquad (4.5.6)$$

а общая удельная проводимость s составит их сумму

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \ldots + \sigma_i. \qquad (4.5.7)$$

Долю общей удельной проводимости t_i, обусловленную движением носителей заряда i-го типа, называют числом переноса, которое равно

$$t_i = \sigma_i/\sigma. \qquad (4.5.8)$$

Очевидно, что сумма отдельных чисел переноса равна единице

$$t_1 + t_2 + \ldots + t_i = 1. \qquad (4.5.9)$$

Поэтому для регулирования электрической проводимости керамики необходимо знать тип, концентрацию и подвижность каждого возможного носителя тока и их вклад в процесс электрической проводимости.

При повышении температуры в результате тепловых флуктуаций некоторые ионы покидают нормальные места в решетке, занимают положения в междоузлиях или выходят на поверхность кристалла либо, наоборот, переходят в междоузлия с поверхности. Концентрация термически активированных дефектов в ионном кристалле равна

$$n = N\exp(-U/RT), \qquad (4.5.10)$$

где N — постоянная Авогадро; U — энергия образования пары дефектов; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Как показывают расчеты, в ионных кристаллах преобладают дефекты Шоттки, подвижность которых с ростом температуры увеличивается

$$\mu = \mu_0\exp(-Q/RT), \qquad (4.5.11)$$

где Q — энергия активации подвижности.

Тогда ЭП при изменении температуры описывается уравнением

$$\sigma = \sigma_0\exp(-Q/RT), \qquad (4.5.12)$$

где Q — энергия активации ЭП.

Данное уравнение характеризует удельную ЭП за счет собственных дефектов кристаллической решетки. При наличии примесей в кристалле общая ЭП будет складываться из ЭП собственных и примесных носителей заряда

$$\sigma = \sigma_1\exp(-Q_1/RT) + \sigma_2\exp(-Q_2/RT). \qquad (4.5.13)$$

Поскольку $Q_1 > Q_2$, то при невысоких температурах преобладает примесная проводимость. Прологарифмировав выражение (4.5.13), получим в координатах $\lg\sigma - 1/T$ уравнение двух пересекающихся прямых (рис. 4.14). Из графика можно найти энергию активации примесных носителей зарядов

$Q_1 = K_1 \operatorname{tg}\varphi$ и собственных $Q_2 = K_2 \operatorname{tg}\varphi$.

Экспериментально установлено, что $Q_2/Q_1 = 1/2$. Предэкспоненциальный множитель σ_1 значительно больше, чем σ_2 (обычно $\sigma_2/\sigma_1 \approx 10^{-5}$). Температура начала заметной ЭП керамики зависит от количества примесей. Чем больше примесей, тем ниже эта температура.

Керамика состоит из кристаллической, стекловидной и газовой фаз. Часто кристаллическая фаза является основной. Однако стекловидная фаза также оказывает влияние на

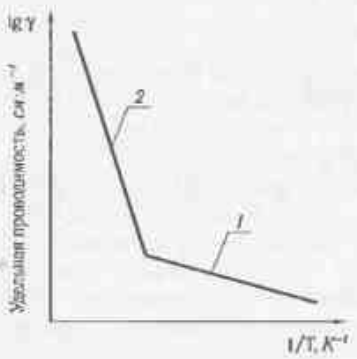


Рис. 4.14. Температурная зависимость удельной проводимости кристаллического диэлектрика. Проводимость: *1* — низкотемпературная примесная; *2* — высокотемпературная собственная

Таблица 4.9

Электрическое сопротивление различных видов керамики

Вид керамики	Минимальное электросопротивление (lg Ом·м) при температуре, °С			Основная фаза керамики	Минимальное электросопротивление (lg Ом·м) при температуре, °С		
	20	200	600		20	200	600
Стеатит низковольтный	10	7	3	Нитрид алюминия	19	17	14
Стеатит с низкими диэлектрическими потерями	11	9	5	Нитрид бора	19	16	14
Форстерит	11	9	5	Нитрид кремния	19	15	12
Цельзиан	12	11	7	Карбид кремния	6	Нет данных	Нет данных
Кордиерит	10	6	3	Натрий-калиевое стекло	10	5	То же
Корунд	12	10	6	Боросиликатное стекло	12	7	То же
Бромеллит	12	10	6	Кварцевое стекло	15	12	5
Кремнеземистый фарфор	11	6	2	Сапфир (монокристалл корунда)	14	12	8

электрические, механические и другие свойства, особенно при повышенных температурах. Наличие пор ухудшает электроизоляционные свойства керамики, особенно при повышенной влажности окружающей среды. Величины электрического сопротивления разных видов керамики приведены в табл. 4.9.

Через диэлектрик под воздействием постоянного поля протекает ток утечки, имеющий две составляющие. Первая – это ток, идущий по поверхности (поверхностный ток), вторая – это ток, проходящий через объем материала (объемный ток). Для сопоставления различных материалов по проводимости вводят понятия удельного объемного ρ_V и удельного поверхностного ρ_S сопротивлений.

Примеси снижают сопротивление в низкотемпературной области. Подобным же образом влияют стекловидная фаза и пористость.

ЭП силикатных стекол в составе керамики зависит от концентрации щелочных элементов и от их подвижности. Замечено, что при одновременном присутствии разных типов катионов щелочных металлов ЭП стекол резко снижается (рис. 4.15).

В результате адсорбции влаги и продуктов химического взаимодействия поверхности с влагой воздуха на поверхности стекла создается электропроводящий слой, что является нежелательным. Повышение температуры до 100–150°С сопровождается увеличением поверхностной электрической проводимости, которая достигает постепенно максимального значения в указанном интервале температур, а в дальнейшем снижается.

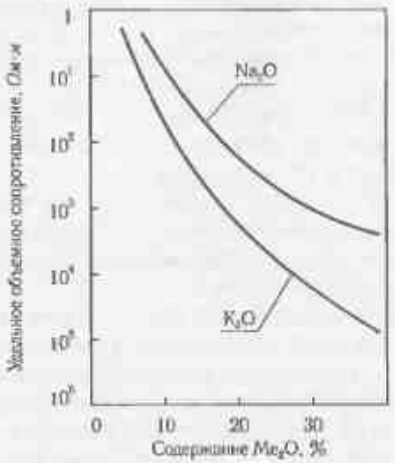


Рис. 4.15. Зависимость удельного объемного сопротивления стекол от содержания щелочных оксидов

4.5.2. Диэлектрическая проницаемость

Керамические диэлектрики находят применение главным образом в качестве резисторов и конденсаторов в радио- и электронных приборах, а также в качестве электроизоляторов. При этом наибольший интерес представляют такие свойства, как диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери и электрическая прочность. Поскольку диэлектрики используются часто в качестве конденсаторов в электронных приборах, рассмотрим работу конденсатора. Главной характеристикой конденсатора является электрический заряд Q, который может быть в нем сохранен

$$Q=CU, \qquad (4.5.14)$$

где C – емкость; U – приложенное напряжение.

Емкость C учитывает как геометрические факторы, так и свойства материала. Емкость вакуумного плоского конденсатора с площадью пластин S и расстоянием между ними d определяется уравнением

$$C_0=S\varepsilon_0/d, \qquad (4.5.15)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость, или диэлектрическая постоянная вакуума.

Если между пластинами конденсатора вместо вакуума поместить керамический материал с диэлектрической проницаемостью ε_1, то

$$C=C_0\varepsilon_1/\varepsilon_0=C_0\varepsilon, \qquad (4.5.16)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость, показывающая, во сколько раз напряженность электрического поля в диэлектрике меньше напряженности внешнего электрического поля, в которое помещен диэлектрик.

На практике пользуются не абсолютной, а относительной диэлектрической проницаемостью ε, равной отношению абсолютной диэлектрической проницаемости вещества ε_1 к диэлектрической проницаемости вакуума ε_0. Величина ε_0 составляет $8{,}854 \cdot 10^{-12}$ ф/м. Иными словами, относительная проницаемость показывает также, во сколько раз возрастает емкость вакуумного конденсатора C_0 при заполнении пространства между его пластинами диэлектриком. Следует отметить, что относительная диэлектрическая проницаемость всех материалов больше 1 (табл. 4.10).

Диэлектрик, введенный в конденсатор, взаимодействует с электрическим полем, поскольку он содержит носители зарядов, которые могут перемещаться. Перемещение последних внутри диэлектрика приводит к частичной нейтрализации приложенного поля. Так как $U=Q/C$, а $C=C_0\varepsilon$, для конденсатора, содержащего диэлектрик, можно написать

$$U=Q/C_0\varepsilon. \qquad (4.5.17)$$

Таким образом, только часть полного заряда – свободный заряд (Q/ε) – вызывает появление некоторого электрического поля и напряжения на обкладках конденсатора, в то время как оставшаяся

Таблица 4.10

Относительная диэлектрическая проницаемость некоторых видов керамики

Вид керамики	Диапазон частот электрического поля, Гц	Относительная диэлектрическая проницаемость	Преобладающая поляризация
Нитрид бора	10^4-10^{10}	4,5	Электронно-упругая
Оксид магния	10^4-10^{10}	9,7	Ионно-упругая
Оксид алюминия	10^4-10^{10}	9,9	Ионно-упругая
Слюда	10^6-10^8	5,7–8	Ионно-упругая
Диоксид титана	10^4-10^7	110	Электронно-релаксационная
Титанат кальция	10^6	150	Ионно-релаксационная
Титанат бария	10^3-10^5	4000	Сегнетоэлектрическая
Стекло кварцевое	10^3-10^{10}	3,8	Электронно-упругая

часть – связанный заряд – нейтрализуется поляризацией диэлектрика. Общую плотность электрических зарядов D можно выразить как сумму напряженности электрического поля E и поляризации P

$$D=\varepsilon_0E+P=\dot{\varepsilon}E, \qquad (4.5.18)$$

где $\dot{\varepsilon}=\varepsilon_0\varepsilon$; отсюда

$$P=\dot{\varepsilon}E-\varepsilon_0E=\varepsilon_0(\varepsilon-1)E. \qquad (4.5.19)$$

Другой мерой степени поляризации под действием приложенного поля является электрическая восприимчивость

$$\chi=\varepsilon-1=P/\varepsilon_0E. \qquad (4.5.20)$$

Это выражение представляет собой отношение плотности связанных зарядов к плотности свободных зарядов. Поляризация определяется поверхностной плотностью связанных зарядов, равной дипольному моменту, умноженному на число диполей в единице объема материала

$$P=N\cdot\mu. \qquad (4.5.21)$$

где N – число диполей на единицу объема; μ – средний дипольный момент.

Средний дипольный момент частицы пропорционален локальному электрическому полю E^1, действующему на эту частицу

$$\mu=\alpha\cdot E^1, \qquad (4.5.22)$$

где α – поляризуемость.

Отсюда

$$P=N\cdot\alpha\cdot E^1, \qquad (4.5.23)$$

где $E^1=E+4\pi P/3$.

Поляризация P связана с диэлектрической проницаемостью соотношением

$$P=[(\varepsilon-1)/4\pi]E. \qquad (4.5.24)$$

Подставив в уравнение значение P из уравнения (4.5.23), получаем

$$\varepsilon=1+4\pi N\mu/E=1+4\pi N\alpha E^1/E, \qquad (4.5.25)$$

или $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)=4\pi N\alpha/3$ (уравнение Клаузиуса–Мосотти).

Измеряемая диэлектрическая проницаемость обычно является результатом нескольких поляризационных процессов (механизмов), различных по своей природе и времени установления.

Способность диэлектрика к поляризации и механизмы поляризации имеют важное практическое значение, так как они обусловливают емкость конденсатора с диэлектриком и накопленный в нем электрический заряд.

У керамических диэлектриков встречаются различные механизмы (виды) поляризации.

Электронная поляризация ($C_Э$, $Q_Э$) представляет собой упругое смещение и деформацию электронных оболочек атомов и ионов. Время ее установления около 10^{-15} с, поэтому ее называют мгновенной. Она проявляется при всех частотах вплоть до 10^{14}–10^{16} Гц и до резонансных частот не связана с потерями энергии.

Ионная поляризация (C_U, Q_U) характерна для твердых тел с ионным строением и обусловливается смещением упруго связанных ионов на расстояния, меньшие постоянной решетки. Время установления ионной поляризации 10^{-13} с.

Ионно-релаксационная поляризация ($C_{И.Р.}$, $Q_{И.Р.}$, $r_{И.Р}$) наблюдается в ионных диэлектриках с неплотной упаковкой ионов.

Электронно-релаксационная поляризация ($C_{Э.Р.}$, $Q_{Э.Р.}$, $r_{Э.Р}$) возникает за счет возбужденных тепловой энергией избыточных электронов или дырок.

Электронно-релаксационная поляризация характерна главным образом для диэлектриков с высоким показателем преломления, большим внутренним полем и электронной проводимостью. Примером могут служить диоксид титана, загрязненный примесями, содержащими ионы Nb^{5+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}; диоксид титана с анионными вакансиями и примесью ионов Ti^{3+}; ряд соединений на основе оксидов металлов переменной валентности — титана, ниобия, висмута.

При электронно-релаксационном механизме поляризации диэлектрическая проницаемость имеет сравнительно высокие значения, а в температурной зависимости ε имеется максимум.

Миграционная поляризация ($C_М$, $Q_М$, $r_М$) является дополнительным механизмом поляризации, проявляющимся в твердых телах с неоднородной структурой при макроскопических неоднородностях и наличии примесей. Она проявляется при низких частотах и связана со значительным рассеиванием электрической энергии. Причинами такой поляризации служат проводящие и полупроводящие включения в материале диэлектрика, наличие слоев с различной проводимостью и др.

К миграционной относят также и ионно-релаксационную поляризацию, при которой перемещение ионов происходит на расстояния, превышающие период решетки.

Наконец, наряду с поляризацией диэлектрика, возникающей под действием внешнего поля и исчезающей после его удаления, существует и самопроизвольная (спонтанная) поляризация ($C_{СП}$, $Q_{СП}$, $r_{СП}$). Она возможна только у особой группы твердых диэлектриков, сходных по этому свойству с сегнетовой солью ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) и поэтому получивших название сегнетоэлектриков, например метатитанат бария $BaTiO_3$, цирконат свинца $PbZrO_3$ и др. В веществах с самопроизвольной поляризацией имеются отдельные области (домены),

обладающие электрическим моментом еще до приложения внешнего поля. Ориентация электрических моментов внутри домена одинакова, но между доменами она различна. Наложение внешнего поля способствует преимущественной ориентации электрических моментов доменов в направлении поля, что дает эффект очень сильной поляризации. В отличие от других видов поляризации при некотором значении напряженности внешнего поля наступает так называемое насыщение, и дальнейшее усиление поля уже не вызывает возрастания поляризованности. Поэтому диэлектрическая проницаемость при самопроизвольной (спонтанной) поляризации зависит от напряженности электрического поля. В температурной зависимости ε наблюдается один или несколько максимумов. В переменном электрическом поле материалы с самопроизвольной поляризацией характеризуются значительным рассеянием энергии в виде теплоты.

Изменение ε при изменении температуры характеризуется температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости, который равен

$$TK\varepsilon = \varepsilon^{-1} d\varepsilon/dt. \qquad (4.5.26)$$

Диэлектрическая проницаемость ε зависит от напряженности электрического поля. По этому признаку все диэлектрики подразделяют на линейные и нелинейные.

Для линейных диэлектриков с безынерционными механизмами поляризации (электронной, ионной) и в отсутствие электрической проводимости зависимость заряда конденсатора от напряжения показана на рис. 4.16,а и для материалов с релаксационными (замедленными) механизмами поляризации — на рис. 4.16,б. Площадь эллипса пропорциональна количеству энергии, рассеиваемой диэлектриком за один период изменения напряжения вследствие наличия у него релаксационных механизмов поляризации. Для нелинейных диэлектриков — сегнетоэлектриков — в этих условиях кривая зависимости заряда от напряжения имеет вид петли гистерезиса (рис. 4.16,в).

На рис. 4.16 приведены также зависимости ε от напряженности электрического поля, подчеркивающие различие линейных и нелинейных диэлектриков. Если емкость конденсатора с линейным диэлектриком зависит только от его геометрических размеров и не меняется в случае приложенной разности потенциалов, то для нелинейного диэлектрика она становится управляемой электрическим полем. Поэтому нелинейные диэлектрики называют активными (управляемыми) диэлектриками.

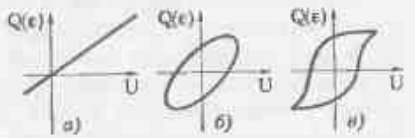


Рис. 4.16. Зависимость электрического заряда (Q) на обкладках конденсатора от приложенного напряжения (U)

Ионные диэлектрики разделяют на две группы:
– с ионным и электронным механизмом поляризации;
– с ионным, электронным и релаксационным механизмами поляризации.

К первой подгруппе преимущественно относят кристаллические вещества с плотной упаковкой ионов (слюда, кварц, корунд, рутил и др.); ко второй – материалы с неплотной упаковкой частиц в решетке (фарфор и др.).

Диэлектрическую проницаемость керамических диэлектриков, представляющих смесь фаз с различными значениями ε, можно в первом приближении определить на основе логарифмического закона смешивания

$$\varepsilon_{см}=\varphi_1\cdot\varepsilon_1^{x}+\varphi_2\cdot\varepsilon_2^{x}. \qquad (4.5.27)$$

где ε_1 и ε_2 – диэлектрические проницаемости фаз 1 и 2; φ_1 и φ_2 – объемные доли этих фаз; x – константа, характеризующая распределение фаз и принимающая значения от +1 до −1.

4.5.3. Диэлектрические потери

Диэлектрические потери энергии в диэлектриках наблюдаются как при переменном, так и при постоянном токе. Диэлектрические потери характеризуются величиной рассеиваемой энергии в единице объема – удельными потерями.

Потери энергии в диэлектриках являются результатом электрической проводимости по постоянному току, поляризации и процессов, связанных с неоднородной структурой, – наличием газовых включений, влаги и т. д.

При приложении к диэлектрику синусоидального тока в низкочастотной области поляризация будет успевать следовать за электрическим полем. Если частота становится выше собственной частоты колебаний заряженных частиц, то поляризация перестает следовать за изменениями электрического поля и диэлектрическая проницаемость начинает уменьшаться, а диэлектрические потери становятся максимальными. Потери, вызванные поляризацией электронов и ионов, при частотах меньше 10^{10} Гц, остаются незначительными.

Все диэлектрики обладают сквозной проводимостью $\sigma_{скв}$. У хороших диэлектриков ее значение очень мало (10^{-20}–10^{-10} См · см$^{-1}$). Поэтому токи сквозной проводимости через диэлектрик весьма малы.

Для завершения поляризации требуется определенное время, и тем значительнее, чем больше заряженная частица. Например, поляризация электронного смещения и упругоионная или упругодипольная устанавливаются за время 10^{-15}–10^{-12} с, ее принято называть безынерционной. Релаксационная поляризация, которую можно назвать инерционной, протекает медленнее ($\tau_п=10^{-10}$ с), однако иногда время релаксации измеряется секундами или даже минутами.

Отставание поляризации по фазе (угол j) от электрического поля предопределяет рассеивание энергии в диэлектрике. Угол запаздывания увеличивается с ростом частоты ω, так как

$$j_\varphi=\omega\tau. \qquad (4.5.28)$$

но не может быть более ω/2. При малых частотах поляризация слабо зависит от частоты.

При воздействии электрического поля на диэлектрик через него будет проходить ток i

$$i=i_0+i_p+i_{скв}, \qquad (4.5.29)$$

где i_0 – безынерционный ток; i_p – релаксационный ток; $i_{скв}$ – ток сквозной проводимости.

Общие потери в диэлектрике (рис.4.17) составляют

$$W=W_{скв}+W_p=I_1 U\cos\varphi=I_1 U\operatorname{tg}\delta. \qquad (4.5.30)$$

У хороших диэлектриков tgδ весьма мал (10^{-5}–10^{-4}).

Помимо потерь на поляризацию в реальных диэлектриках могут возникать диэлектрические потери, связанные с неоднородностью микроструктуры. Они обусловлены ионизацией газа в порах, резкими изменениями электрической проводимости в местах с резкой неоднородностью электрического поля. Чем выше диэлектрическая проницаемость керамики, тем при меньшем напряжении на электродах начнется ионизация газа в порах. В поле высокой частоты локальное увеличение проводимости может быть вызвано включениями с диэлектрической проницаемостью, отличной от проницаемости кристаллической фазы керамики, например стекловидной фазы.

Иногда качество диэлектрика характеризуют электрической добротностью Q – величиной, обратной tg δ

$$Q=1/\operatorname{tg}\delta \qquad (4.5.31)$$

и коэффициентом диэлектрических потерь

$$K=\varepsilon\cdot\operatorname{tg}\delta. \qquad (4.5.32)$$

Диэлектрические потери зависят от температуры. При некоторых температурах наблюдается максимум и минимум потерь (рис. 4.17).

В кристаллических веществах с плотной упаковкой ионов повышение потерь с температурой обусловлено

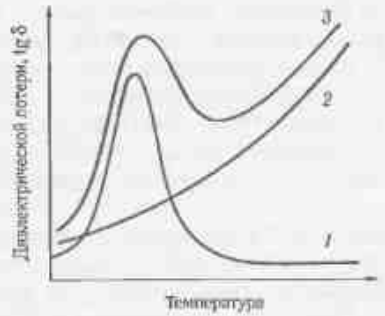


Рис. 4.17. Зависимость tg δ полярных диэлектриков от температуры: 1 – дипольные потери; 2 – потери от электропроводности; 3 – общие потери

потерями за счет электрической проводимости. В диэлектриках с неплотной ионной упаковкой превалирует релаксационная поляризация, вызывающая повышенные диэлектрические потери. Наличие стеклофазы в керамике приводит к повышению $tg\delta$, так как стекло, особенно содержащее щелочные ионы, имеет высокие диэлектрические потери.

4.5.4. Электрическая прочность

Электрическая прочность диэлектриков характеризует их способность противостоять разрушению под воздействием электрического поля.

Всякий диэлектрик в электрическом поле теряет свойства изолирующего материала, если напряженность поля превысила критическое значение. Это явление носит название пробоя диэлектрика, а электрическое напряжение и напряженность поля, при котором происходит пробой изделия, соответственно – пробивным напряжением и пробивной напряженностью. Пробивное напряжение $U_{пр}$ выражают в вольтах (В), а пробивную напряженность $E_{пр}$ – в вольтах на метр (В/м).

При пробое образуется короткое замыкание между электродами. В месте пробоя возникает искра или электрическая дуга, которая может вызвать оплавление, обгорание или растрескивание, что приводит к разрушению детали.

Ориентировочные значения электрической прочности некоторых диэлектриков при частоте переменного тока 50 Гц составляют: слюда – 100–300, трансформаторное масло – 15–25, воздух – 2–5, кварц (монокристалл) – 100, ультрафарфор – 50 кВ/мм.

Различают тепловой, электрохимический и электрический пробой твердых диэлектриков.

Тепловой пробой сводится к нагреванию диэлектрика до температуры, при которой он расплавляется, растрескивается, сгорает и т. д. Его разделяют на два вида. Первый вид возникает тогда, когда энергия, выделяющаяся в диэлектрике за счет джоулевых или диэлектрических потерь, превышает рассеиваемую энергию. Второй вид возможен и без нарушения теплового равновесия. При этом пробивное напряжение определяется сочетанием активной проводимости и теплостойкости диэлектрика. Пробой второго вида вызывается механическими напряжениями, возникающими в толще диэлектрика при его нагреве в электрическом поле.

Для керамики в области температур $T>T_{кр}$ имеет место тепловой пробой второго вида. Пробивное напряжение, обусловленное нагревом диэлектрика, связано с частотой напряжения, условиями охлаждения, температурой окружающей среды и т. д.

Пробивное напряжение можно оценить по уравнению, предложенному Пасынковым

$$U_{пр}=K[\sigma b/f\cdot\varepsilon tg\delta_0\cdot\alpha]^{1/2}, \qquad (4.5.33)$$

где K – коэффициент, равный $1{,}15\cdot10^5$ (в системе СИ); σ – коэффициент теплопередачи диэлектрик – металл электрода; b – толщина; ε – диэлектрическая проницаемость; α – температурный коэффициент линейного расширения; f – частота; $tg\delta_0$ – тангенс угла диэлектрических потерь при температуре окружающей среды.

Электрохимический пробой происходит тогда, когда в керамике развиваются электролитические процессы, обусловливающие необратимое уменьшение сопротивления изоляции. Этот пробой характерен в основном для керамических диэлектриков, содержащих титан. При длительном воздействии напряжения, особенно при повышенных температурах, происходит частичное восстановление ионов титана и увеличение проводимости.

Рост проводимости вызывает лавинообразное нарастание температуры диэлектрика, завершающееся тепловым пробоем первого вида.

Особенно облегчает развитие электрохимического пробоя серебро, способное диффундировать в керамику. Иногда от электрода к электроду прорастают металлические дендриты и завершающей стадией оказывается электрический пробой между ними.

Электрический пробой макроскопически однородных диэлектриков по Сканави, Френкелю и др. имеет ионизационный характер. Под действием внешнего электрического поля электроны могут получить энергию, превышающую энергию, теряемую ими при взаимодействии с решеткой. При этом стационарный режим электрической проводимости может быть нарушен. Электроны с высоким значением энергии, освобождая путем ударной ионизации новые электроны, создают электронную лавину, являющуюся причиной пробоя диэлектрика.

На значения электрической прочности реальных керамических диэлектриков, получаемых экспериментально, влияют неоднородности состава и структуры реальных диэлектриков и искажения поля в приэлектродной области образца.

При увеличении толщины образца электрическая прочность его снижается из-за ухудшения отвода теплоты от поверхности образца и усиления неоднородности структуры, при этом напряженность электрического поля, соответствующая разрушению диэлектрика, обратно пропорциональна квадратному корню толщины образца. Время развития пробоя для образцов различной формы при воздействии напряжения разного вида может лежать в пределах от долей секунды до десятков минут.

Электрический пробой протекает за весьма короткое время (10^{-7}–10^{-8} с). На электрическую прочность диэлектриков влияет неоднородность материала (поры, включения), а также неоднородность приложенного электрического поля (форма электродов, тип электродов). При малых толщинах (до 0,5–1 мм) диэлектрика пробивная напряженность выше в 1,5–2 раза, так как неоднородность материала меньше, чем в материалах большей толщины.

В электрическом поле высокой частоты происходит локальное разрушение керамики за счет термомеханических напряжений, возникающих между сильно нагретыми за счет ионизационных потерь стенками поры и менее нагретым ее объемом.

4.5.5. Сегнето- и пьезосвойства

Сегнетоэлектрики – это кристаллические вещества, у которых в отсутствие внешнего электрического поля в определенном интервале температур и механических напряжений возникает спонтанная поляризация, направление которой может быть изменено электрическим полем и иногда механическими напряжениями.

Спонтанная поляризация возникает в веществе благодаря смещению подрешеток ионов в кристалле и происходит по особой полярной сегнетоэлектрической оси. При отсутствии внешних воздействий возникновение спонтанной поляризации в идеальном кристалле равновероятно по любому из возможных направлений. При переходе в сегнетоэлектрическое состояние кристалл распадается на отдельные области, называемые доменами, отличающиеся направлением спонтанной поляризации. Этот процесс обусловлен уменьшением свободной энергии кристалла. Однако процесс дробления прекращается, когда энергия доменных границ (доменных стенок) станет равной электростатической энергии доменов.

Возникновение спонтанной поляризации сопровождается электрострикционной или пьезоэлектрической деформацией, поэтому если в некоторой области кристалла есть внутренние механические напряжения, которые всегда имеются в реальном кристалле, то они могут быть ослаблены, когда кристалл распадется на домены.

Сегнетоэлектрики в отличие от обычных диэлектриков обладают резко выраженной зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля (рис. 4.18). Значение диэлектрической проницаемости ε у сегнетоэлектриков обычно велико и имеет максимум температурной зависимости при некоторой строго определенной температуре.

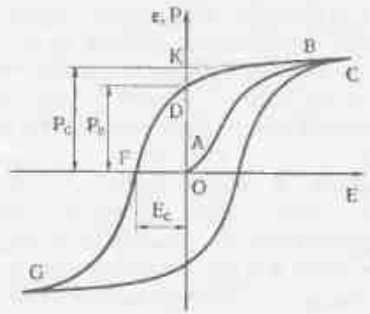


Рис. 4.18. Кривая поляризации и петля сегнетоэлектрического гистерезиса

При повышении температуры сегнетоэлектрик испытывает фазовый переход, сопровождающийся изменением симметрии кристаллической решетки и исчезновением спонтанной поляризации. Температуру, при которой происходит фазовый переход, называют температурой Кюри (T_C). Вблизи фазового перехода обычно наблюдают высокую диэлектрическую проницаемость сегнетоэлектрика в зависимости от различных физических воздействий (температуры, механических напряжений, электрического поля).

Фазовые переходы подразделяют на переходы I и II рода. При переходе I рода скачком меняется состояние системы и наблюдается температурный гистерезис. При переходе II рода состояние системы меняется непрерывно, а скачок испытывают вторые производные термодинамических функций – диэлектрическая проницаемость, теплоемкость и т. д.

Выше температуры Кюри полярная фаза переходит в неполярную (параэлектрическую) и выше сегнетоэлектрического перехода диэлектрическая проницаемость описывается законом Кюри–Вейса

$$\varepsilon - 1 = C/(T - T_c), \qquad (4.5.34)$$

где C – константа Кюри (порядка 10^3–10^5 °C); T_C – температура Кюри.

Важнейшим свойством сегнетоэлектриков является наличие у них сегнетоэлектрического гистерезиса, т. е. явления отставания поляризации от изменения напряженности поля (см. рис. 4.18).

В относительно слабых электрических полях поляризация линейно зависит от поля (участок OA). При увеличении напряженности поля наступает переориентация доменов. Поляризация при этом будет увеличиваться по нелинейному закону (AB). При дальнейшем увеличении напряженности поля достигается такое состояние, при котором все домены ориентируются в одном направлении, кристалл становится однодоменным и наступает так называемое насыщение. Поляризация кристалла продолжает расти только за счет увеличения индуцированной поляризации (BC), которая особенно велика вблизи точки фазового перехода. Кривая OABC называется начальной, или основной ветвью петли гистерезиса.

При уменьшении поля до нуля домены не возвращаются в исходное состояние, а остаются в ориентированном состоянии. Величина поляризации OD называется остаточной поляризацией – P_0. Экстраполяция участка CB на ось ординат отсекает отрезок OK, равный спонтанной поляризации или поляризации насыщения, – P_C.

Если изменить направление поля, то поляризация будет уменьшаться, изменит знак и при некотором поле вновь достигнет насыщения (DFG). При повторном изменении направления поля цикл завершится, образуя петлю. Напряженность поля (отрезок OF), при которой поляризация равна нулю, называется коэрцитивным полем (EC).

По величине коэрцитивного поля судят о «жесткости» сегнетоэлектрика. Если коэрцитивное поле велико, то сегнетоэлектрик называют сегнетожестким, если мало – сегнетомягким.

В некоторых кристаллах при определенных температурах ионы одного сорта ориентируются не параллельно друг другу, как в сегнетоэлектриках, а антипараллельно, что приводит к антипараллельной ориентации дипольных моментов и появлению центра симметрии. Такие кристаллы, например $PbZrO_3$, называют антисегнетоэлектриками. Ниже температуры перехода они являются неполярными.

Для антисегнетоэлектриков характерно образование двойных петель гистерезиса при воздействии внешнего поля. Когда напряженность поля достигает критического значения, происходит переход в сегнетоэлектрическое состояние.

При механическом воздействии F на обычный кристалл происходит его деформация S

$$F=E\cdot S, \qquad (4.5.35)$$

где E — модуль упругости.

Если приложить механическое напряжение к граням некоторых кристаллов, в них помимо деформации S возникает поляризованность P и на поверхности противоположных граней появляются избыточные заряды; это явление называют прямым пьезоэффектом. Возникающий заряд Q пропорционален силе F

$$Q/S=d\cdot F=D, \qquad (4.5.36)$$

где d — коэффициент пропорциональности; D — электрическая индукция; S — площадь поверхности граней измеряемого образца.

Существует и обратный пьезоэффект, когда приложенное электрическое поле U вызывает пропорциональную механическую деформацию ε — расширение или сжатие в зависимости от знака поля

$$\varepsilon=d\cdot U, \qquad (4.5.37)$$

где d — коэффициент пропорциональности.

Принято считать, что при действии сжимающих усилий возникает положительный заряд. Коэффициент пропорциональности, связывающий электрический заряд, который возникает на электродах, и механическое напряжение называют пьезоэлектрическим модулем $d_{ik}=D/F=\varepsilon/E$ м/В. В зависимости от направления действия силы пьезомодуль обозначают индексами d_{11}, d_{12} и т. д.

Для пьезоэлектриков с различной структурой практическое значение имеют три пьезомодуля — d_{31}, d_{33}, d_{35}, связывающие заряды, которые возникают под действием силы в направлении, соответственно перпендикулярном направлению поля поляризации, параллельном направлению поляризации и напряжений сдвига.

Различают статический и динамический пьезомодули, характеризующие пьезосвойства при статических нагрузках или постоянных электрических полях, и при переменных нагрузках и переменных электрических полях.

Иногда используют и другие пьезоэлектрические коэффициенты. Например, коэффициент чувствительности пьезоэлемента, характеризующий напряженность электрического поля, создаваемого механическим напряжением

$$U=-g\cdot F. \qquad (4.5.38)$$

Коэффициент g связан с величиной d и диэлектрической проницаемостью соотношением

$$g=d/\varepsilon. \qquad (4.5.39)$$

Более распространенной характеристикой пьезоэлектрического эффекта является коэффициент электромеханической связи k. Если приложено электрическое поле, то коэффициент k характеризует долю электрической энергии, преобразованную в механическую. Величина k меньше 1 (для кварца 0,1, для титаната бария — 0,4, для цирконата-титаната свинца — 0,5–0,7 и для сегнетовой соли — 0,9).

4.5.6. Магнитные свойства

В электро- и радиотехнике важную роль играют магнитные материалы — металлические и керамические, с помощью которых удается превратить электрическую энергию в механическую работу и наоборот. Основным препятствием для применения металлических магнитов, особенно при высоких частотах, являются вихревые токи, вызывающие в них большие потери электромагнитной энергии. Ограничить мощность вихревых токов удалось в магнитодиэлектриках, ферритах, обладающих высоким электрическим сопротивлением и очень низкой добротностью — более 1000 единиц. Однако ферриты имеют низкую намагниченность насыщения, что ограничивает их применение в мощном оборудовании электроэнергетики — генераторах, трансформаторах, к тому же некоторые из них более дороги, чем металлические магниты.

Магнитные свойства у ферритов вызваны образованием магнитных моментов в атомах, ионах, молекулах, например у переходных элементов, РЗЭ и актинидов, имеющих частично заполненные внутренние электронные оболочки, или в атомах и молекулах металлов, содержащих нечетное число электронов. Таким образом, магнитный момент mB атома, выражаемый в магнетонах Бора, складывается из орбитального момента и спинового момента электрона. В ферритах орбиты электронов связаны в решетке за счет химических связей так, что орбитальные моменты в значительной степени «заморожены». Поэтому главный вклад в величину их магнитного момента вносится спинами электронов. Проявление свойств в микрообъемах материала оказывается заметным при согласованной ориентации элементарных магнитных моментов в виде магнитных доменов, которые образуются при температурах ниже магнитной точки Кюри. Таким

образом, основным свойством ферромагнитного состояния вещества является самопроизвольная (спонтанная) намагниченность без приложения внешнего магнитного поля. При неупорядоченном расположении доменов направления векторов их магнитных моментов различны и равновероятны, поэтому магнитный поток такого тела во внешнем пространстве равен нулю.

Магнитные материалы, в которых наблюдается взаимнопараллельное расположение спинов, называют ферромагнетиками; при антипараллельном расположении — антиферромагнетиками. При антипараллельном расположении спинов, если их суммарный магнитный момент не равен нулю, вещества относят к ферримагнетикам.

Под влиянием внешнего магнитного поля ферромагнетики начинают намагничиваться, что выражается в увеличении размеров тех доменов, магнитные моменты которых составляют наименьший угол с направлением магнитного поля (смещение границ доменов) и в повороте векторов магнитных моментов в направлении поля (процесс ориентации).

Керамические магнитные материалы — ферриты — относят к ферромагнетикам. Их свойства зависят от структуры.

Одной из особенностей ферритов, как и ферромагнетиков, является нелинейная зависимость их намагниченности I, а следовательно, и индукции B от напряженности магнитного поля H (рис. 4.19).

Между этими величинами существуют следующие соотношения

$$I=\chi H; \qquad (4.5.40)$$

$$B=(1+\chi)H; \qquad (4.5.41)$$

$$\mu=1+\chi. \qquad (4.5.42)$$

где χ — магнитная восприимчивость; μ — магнитная проницаемость.

Значения могут быть отрицательными и положительными. Вещества, имеющие положительную восприимчивость, называют парамагнетиками, а отрицательную — диамагнетиками. Диамагнетики и большинство парамагнетиков имеют незначительную (10^{-4}—10^{-7}) восприимчивость. Небольшая часть ферромагнетиков и ферриты имеют высокое значение восприимчивости, иногда более 10^3.

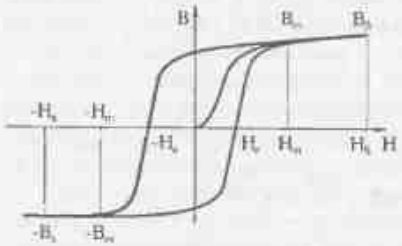


Рис. 4.19. Кривая намагничивания и петля гистерезиса ферромагнетика

Предел значения магнитной проницаемости при напряженности магнитного поля, стремящейся к нулю, называется начальной магнитной проницаемостью μ_H. При определенной напряженности поля она достигает максимума μ_M и снижается до 1 при очень высоких полях.

Магнитная проницаемость существенно зависит от температуры. Температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости должен быть по возможности мал в интервале рабочих температур.

Второй особенностью ферритов является магнитный гистерезис (см. рис. 4.19). Если приложено магнитное поле, намагниченность увеличивается, поскольку происходит движение доменных стенок. При этом происходит запаздывание магнитной индукции B по отношению к изменению напряженности внешнего поля H. При дальнейшем увеличении напряженности поля доменные стенки перемещаются легко до достижения максимальной проницаемости μ_M, после чего движение их становится затруднительным и ее значение уменьшается. При достаточно большом значении напряженности поля доменные стенки занимают стабильные положения, дальнейшее намагничивание соответствует выравниванию моментов в направлении поля и достигается намагниченность насыщения.

При уменьшении напряженности поля и изменении его направления на противоположное в материале наблюдается обратная картина. Для оценки свойств ферритов важное значение имеют коэрцитивная сила H_C, остаточная индукция B_m и форма петли гистерезиса. Различают материалы магнитомягкие и магнитожесткие (H_C>400 А/м). Площадь, заключенная в петле гистерезиса, является мерой потерь энергии, вызванных необратимыми процессами при перемагничивании.

Для ферримагнетиков также характерно явление магнитострикции, заключающееся в том, что под воздействием магнитного поля магнит изменяет свои линейные размеры, причем в разных направлениях по-разному. Если же такое тело деформировать, происходит изменение намагниченности (при растяжении намагниченность возрастает).

При переходе от статических магнитных полей к переменным (частотным) полям вектор индукции ферримагнетика также будет описывать динамическую петлю гистерезиса. С повышением частоты динамическая петля перемагничивания становится более широкой и увеличивается значение ее динамической коэрцитивной силы H_C.

Следует отметить, что ферриты проявляют многие свойства ферримагнетиков, но относят их к ферромагнетикам. Это объясняется тем, что в оксидах (MnO, FeO, α-Fe_2O_3 и др.) наблюдается сверхобменное (косвенное) взаимодействие между катионами через ионы O^{2-}. Магнитные моменты катионов расположены антипараллельно так, что они взаимно компенсируются и проявляют свойства антиферромагнетика.

В ферритах со структурой шпинели ионы располагаются в тетраэдрических пустотах (А-положение) и октаэдрических (В-поло-

жение). В нормальной шпинели некоторые ферриты становятся антиферромагнетиками ($ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$), но с решеткой обращенной шпинели. У них проявляется сверхобменное взаимодействие между ионами подрешеток A и B, и результирующий момент намагниченности μ_S будет равен

$$\mu_S = |\Sigma \text{ магнитных моментов в положении B } (M^{2+} + Fe^{3+})| - |\Sigma \text{ магнитных моментов в положении A } (Fe^{3+})|.$$

В ферритах со структурой граната ионы располагаются кроме положений A и B еще и в положении C (додекаэдрических пустотах). При этом магнитный момент будет выражаться формулой

$$\mu_S = \mu_A - \mu_B - \mu_C \qquad (4.5.43)$$

Магнитные моменты, создаваемые магнитоактивными ионами, в разных подрешетках могут иметь различную зависимость от температуры, т. е. при одних температурах большей может оказаться намагниченность в одной, а при других температурах – в другой подрешетке. Температуры (называемые точкой компенсации Неля), при которых может иметь место скомпенсированный антиферромагнетизм, приведены в табл. 4.11.

Намагниченность ферромагнетика при увеличении температуры уменьшается. При достижении некоторой температуры ферромагнитные свойства резко ухудшаются, и при критической температуре TC, называемой температурой, или точкой Кюри, ферромагнетик превращается в парамагнетик.

Электрическая проводимость ферритов колеблется в широких пределах (от $2 \cdot 10^2$ для магнетика до 10–11 Ом · см$^{-1}$ – для магниево-марганцевого феррита, феррограната иттрия). Она находится в прямой зависимости от концентрации Fe^{2+} в феррите. Увеличение температуры спекания с 1100 до 1350°C никель-цинкового феррита приводит к увеличению количества Fe^{2+} в десятки раз (с 0,007 до 1,65% по объему), удельное сопротивление уменьшается с $6,3 \cdot 10^2$ до $4,6 \cdot 10^{-2}$ Ом · см$^{-1}$. Закаленные ферриты обладают

Таблица 4.11

Магнитные свойства ферритов

Характеризующий элемент	Точка Кюри, К	Точка компенсации, К	Магнитный момент
Феррошпинели			
литий	588	478	2,47
литий-хром	353	310	0,1
Ферригранаты			
гадолиний	564	290	28,8
диспрозий	563	220	29,6
иттербий	546	–	0–0,3

меньшим сопротивлением, чем охлажденные медленно, что также связано с количеством образующихся ионов Fe^{2+}.

Диэлектрическая проницаемость ферритов в зависимости от состава находится в пределах от нескольких десятков единиц до 10^4 и более.

С повышением частоты f и в сверхвысокочастотном диапазоне она составляет 10–15. Тангенс угла диэлектрических потерь у них достигает значения 10^{-1} и более. Диэлектрические свойства ферритов в основном зависят от содержания Fe^{2+}. С его увеличением диэлектрическая проницаемость растет.

4.6. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ КЕРАМИКИ

Химической (коррозионной) стойкостью называют способность керамических материалов противостоять разрушающему действию агрессивных сред.

Коррозию керамики могут ускорять химические реакции, смачивание поверхности, растворение и пропитка пор, объемные изменения в керамике.

При коррозии обычно происходит взаимная диффузия ионов (атомов) керамики и агрессивной среды. Диффузия может и не сопровождаться разрушением керамического изделия, но свойства могут измениться настолько, что его дальнейшая эксплуатация в данной конструкции станет невозможной.

Химическая стойкость определяется свойствами корродиента, химическим составом и микроструктурой керамики, а также условиями процесса коррозии, особенно происходящими на границе керамики с агрессивной средой.

Агрессивные вещества, действующие на керамику, часто представлены жидкостями (растворы кислот, оснований, солей; расплавы солей, стекол, шлаков, металлов). Особенно большое значение для огнеупоров имеет шлакоустойчивость. Основная доля потерь в металлургических агрегатах приходится на разрушение огнеупоров жидкими шлаками. Коррозия жидкими агрессивными средами имеет место также в химических реакторах, в доменных, мартеновских, стекловаренных печах, в конвертерах, установках для непрерывной разливки стали и т. д.

Корродиентами для керамических материалов могут быть также различные газы, в том числе ионизированные (плазма): пары воды, продукты сгорания топлива (CO, CO_2), SO_2, HCl, пары летучих оксидов и солей и др. Бескислородная керамика и керметы могут, кроме того, окисляться. Коррозия газообразными агрессивными средами происходит в химических реакторах, металлургических и стекловаренных печах, рекуператорах, в каналах МГД-генераторов, в керамических двигателях и т. д.

Твердые вещества при повышенных температурах также могут взаимодействовать с керамикой. Этот вид коррозии встречается, когда в горячей зоне высокотемпературных агрегатов контактируют друг с другом различные по химическому составу виды огнеупоров.

Химическую стойкость керамики по виду коррозионного подразделяют на кислотостойкость, щелочестойкость, стеклоустойчивость, металлоустойчивость, шлакоустойчивость и т. д.

Взаимодействие керамики с агрессивными веществами зависит от химической природы агрессивной среды и керамики. Керамика из кислотных оксидов легко разрушается агрессивными веществами основного характера и наоборот. Так, керамика из MgO и CaO взаимодействует с парами воды, с HCl, SO_2, CO_2, кислыми шлаками. Керамика на основе SiO_2 взаимодействует с парами и растворами щелочей, с основными расплавами.

Возможность тех или иных химических реакций между керамикой и агрессивной средой можно оценить по потенциалу Гиббса, но для многокомпонентного расплава при высоких температурах это сделать очень сложно.

Продуктами взаимодействия керамики с агрессивной средой могут быть твердые, жидкие или газообразные вещества.

Выделение газообразных продуктов (встречающееся достаточно редко) увеличивает пористость керамики и этим уменьшает химическую стойкость, механическую прочность и другие зависящие от пористости свойства материала.

Взаимодействие керамики с жидкостями, приводящее к изменению их состава, является важнейшим и наиболее часто встречающимся процессом. Жидкие продукты могут, в свою очередь, взаимодействовать с керамикой. Этим объясняется тот факт, что подавляющая часть исследований в области химической стойкости керамики посвящена взаимодействиям с жидкостями.

Достаточно часто продукты взаимодействия бывают твердыми. Они могут стать твердыми в процессе охлаждения или изменения других условий процесса. Твердые продукты, с одной стороны, должны сдерживать дальнейшее взаимодействие, создавая своеобразный изолирующий слой между керамикой и агрессивным агентом, но с другой — изменение физических и химических свойств часто вызывает необходимость замены керамики.

Керамические футеровки различных высокотемпературных агрегатов работают в условиях градиента температур по толщине стенки. Сочетание химического воздействия с температурным градиентом чаще всего приводит к зональному перерождению керамики. В результате в отдельных зонах может произойти настолько значительное изменение механических и термомеханических свойств керамики, что это приводит к ее деформации, скалыванию футеровки и даже к разрушению конструкции.

Химическая стойкость керамики зависит не только от ее химического состава, но и от макро- и микроструктуры: количества, формы и размера пор, количества и состава межзерновой фазы, размера и дефектности зерен. Наиболее интенсивно взаимодействие керамики с агрессивным веществом идет по порам в первую очередь открытым. Диффузия компонентов агрессивного вещества в керамику по поверхности пор интенсивнее, чем по межзерновой фазе, а тем более по объему зерен. Глубина пропитки пористой керамики жидкостью увеличивается вместе с увеличением открытой пористости.

По мере повышения температуры влияние пористости растет. Коррозия при этом определяется совместным влиянием формы пор, их ориентации и распределения по размерам и достаточно хорошо коррелирует с газопроницаемостью.

Под действием неоднородного температурного поля и в результате пропитки многокомпонентными расплавами керамический материал может приобретать зональное строение с различным распределением компонентов, зависящим в первую очередь от распределения температуры, скорости диффузии компонентов расплава по поверхности пор, удаленности от поверхности контакта с расплавом и времени взаимодействия.

Растворение стенок капилляров, происходящее при этом, может приводить к шлаковой усадке. Если в порах образуются новые продукты с большим объемом, то возникающие механические напряжения могут вызывать сколы. Благодаря твердофазным окислительно-восстановительным реакциям иногда могут возникать механические напряжения, приводящие к трещинам и образованию крупных полостей.

Для повышения химической стойкости керамики в первую очередь необходимо уменьшать ее пористость, особенно открытую. Другим эффективным способом является пропитка керамики специальными веществами, которые в дальнейшем повышают вязкость пропитывающей агрессивной жидкости, уменьшают смачивание поверхности пор жидкостью, увеличивают химическую стойкость поверхностных слоев пор и т. д.

Химическое взаимодействие агрессивной среды с керамикой протекает не только по порам, но и между зернами, в ходе которого растворяются границы зерен, что облегчает эрозию керамики. Коэффициент диффузии атомов или ионов агрессивного вещества по границам зерен обычно значительно (иногда на 2–3 порядка) превышает таковой в объеме зерна. Если в основном веществе примесей много, то в керамике образуется явно выраженная межзерновая фаза, в основном имеющая после охлаждения стеклообразное строение.

Наблюдается хорошая корреляция химической стойкости керамики с уменьшением содержания в ней плавней.

Межзерновая фаза и границы зерен, являясь менее термодинамически устойчивыми, чем кристаллические зерна, легче подвергаются химическому воздействию. Поскольку наиболее крупные открытые поры находятся между зернами, то проникающие по ним жидкость или газ растворяют межзерновую фазу в теле керамики.

Для повышения химической стойкости керамики необходимо уменьшить количество межзерновой фазы, что достигается повышением чистоты основного материала. Увеличить химическую стойкость межзерновой фазы можно, например, вводя высокоогнеупорные вещества в связующую часть шихты. Эффективно использование специальных добавок, приводящих к развитию в огнеупорах во время их обжига прямой связи *кристалл — кристалл*, что будет препятствовать вымыванию зерен агрессивной жидкостью. Так, пропитка магнезитовых огнеупоров солями хрома приводит после термообработки к образованию высокодисперсных частиц Cr_2O_3, препятствующих пропитке огнеупоров основными шлаками.

Отдельные кристаллы (плотные зерна) обычно являются наиболее устойчивыми элементами микроструктуры керамики к химическому воздействию, однако они иногда могут вымываться агрессивной средой, еще полностью не растворившись.

Взаимодействие керамики с жидкостями и газами относится к гетерогенным процессам и может происходить в диффузионной, кинетической или смешанной областях. Поскольку скорость химической реакции больше зависит от температуры, чем скорость диффузии, то при повышенных температурах процессы чаще всего лимитируются скоростью диффузии. При высоких температурах и малых скоростях действующего потока жидкости или газа, что характерно для условий службы керамики, большинство процессов протекает в диффузионной области. Низкие температуры и большие скорости потока способствуют протеканию процесса в кинетической области, что позволяет изучать истинную кинетику химического взаимодействия на поверхности.

Для описания процессов взаимодействия керамики с жидкостями или газами в диффузионной области пользуются понятием диффузионного слоя. Именно скоростью диффузии через этот слой и определяется кинетика процесса.

Для простых систем, когда один оксид растворяется в расплаве другого (случай сравнительно редкий), о составе и строении диффузионного слоя для данной температуры процесса можно судить приблизительно, исследуя прилегающий к керамике слой после охлаждения и используя диаграмму состояния этих оксидов. В сложных системах на состав и строение диффузионного слоя должно влиять различие скоростей диффузии отдельных компонентов. Это приводит к зональному строению диффузионного слоя. Для многокомпонентных систем и при неравновесном протекании процесса использование диаграмм состояния для исследования прилегающего к керамике слоя затруднено. Состав жидкости или газа в диффузионном слое при этом может значительно отличаться от исходной жидкости (газа), насыщаемой растворяемым материалом.

При взаимодействии керамики с раствором (расплавом) электролита важную роль играют электрические явления, в частности приобретение поверхностью керамики заряда, что влияет на процессы в диффузионном слое. Величина поверхностного заряда и зональность диффузионного слоя, являющиеся следствием различия в скоростях диффузии (в твердом теле и в жидкости) катионов и анионов, в свою очередь, замедляют скорость движения одних ионов и ускоряют движение других.

Окислительно-восстановительные процессы в диффузионном слое играют особенно важную роль при взаимодействии керамики с расплавами металлов. В диффузионном слое может происходить окисление металла и растворение керамики в образовавшемся веществе, а также восстановление каких-либо ионов в керамике. Эти процессы приводят к растворению керамики в расплаве металла или к потере керамикой или металлом важных эксплуатационных свойств.

Если взаимодействие керамики с жидкостью или газом происходит в диффузионной области, его можно описать эмпирической формулой Нернста

$$j = D(C_x - C_0)/d, \qquad (4.6.1)$$

где j — потеря массы твердого тела на единицу поверхности раздела за единицу времени; D — коэффициент диффузии; d — толщина диффузионного слоя; C_x — концентрация растворяемого вещества в момент времени x; C_0 — концентрация насыщения.

В формуле Нернста $(C_x - C_0) = \Delta C$ является движущей силой процесса (термодинамическая характеристика), D/d характеризует кинетические свойства диффузионного слоя, а скорость растворения j определяется совместным влиянием термодинамических и кинетических факторов.

В диффузионной области скорость растворения мало зависит от энергетической неоднородности поверхности — ориентации граней кристаллов, некоторого количества примесей в керамике, наличия ПАВ в жидкости и т. д. Зависимость от этих факторов появляется при уменьшении толщины диффузионного слоя (переходная или кинетическая область) или при приближении системы к насыщению, когда скорость растворения близка к нулю. Поскольку, как правило, керамику стремятся эксплуатировать в условиях, когда скорость ее растворения минимальна, то влияние некоторых из приведенных выше факторов обычно проявляется.

При выборе керамического материала для конкретных условий эксплуатации необходимо, чтобы скорость его растворения была минимальной, что достигается обычно при высокой его чистоте.

Наиболее важным для химической стойкости при эксплуатации керамики, особенно огнеупоров, являются процессы взаимодействия с оксидными расплавами: стеклами, шлаками и т. д. Поэтому важно знать строение расплавов оксидов и зависимость свойств, определяемых массопереносом, в расплаве (диффузия, электрическая проводимость, вязкость и т. д.) от его химического состава.

Катионы расплавов с учетом степени ковалентности их химической связи подразделяют на две группы. К первой группе Kt_1 относят те, у которых связь с кислородом имеет преимущественно ионный характер: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Na^{+} и др. Ко второй группе Kt_2 относятся Si^{4+}, P^{5+}, Fe^{3+}, B^{3+}, V^{5+} и др., у которых больше доля ковалентности связи. Катионы Kt_2 являются в силикатах «сеткообразователями» и склонны к образованию в расплавах комплексных анионов $Kt_{2x}O_y$. Катионы, проявляющие амфотерные свойства (Al^{3+}, Be^{2+} и т. д.), в зависимости от основности расплава могут относиться к группе Kt_1 или Kt_2. Катионы Kt_2, перемещающиеся в виде крупных комплексных анионов, обычно имеют меньшую скорость диффузии, чем катионы Kt_1.

По современным воззрениям, расплавы оксидов, в частности жидкие шлаки, это микронеоднородные расплавы, состоящие из простых катионов Kt_1 и анионов O^{2-} и др., а также комплексных анионов $Kt_{2x}O_y^{2-}$ различной сложности, устойчивость которых зависит от природы окружающих их катионов Kt_1. При этом возможно образование группировок, включающих катионы Kt_1 и анионы O^{2-} и $Kt_{2x}O_y^{2-}$.

Увеличение вязкости жидкости уменьшает коэффициент диффузии, что в соответствии с формулой Нернста приводит к уменьшению скорости химического воздействия на керамику. Необходимо иметь в виду, что при растворении компонентов керамики в расплав переходят катионы Kt_1 и (или) Kt_2, что приводит к изменению вязкости расплава, в первую очередь в диффузионном слое. Повышение вязкости уменьшает пропитку, понижение увеличивает.

Вязкость кислых расплавов оксидов медленно повышается с понижением температуры; у основных медленное изменение происходит до определенной температуры, ниже которой наблюдается резкое увеличение вязкости, что объясняется началом кристаллизации оксидного расплава.

Обычно кривая зависимости вязкости оксидного расплава от содержания диоксида кремния проходит через минимум. В зависимости от положения состава шлака по отношению к минимуму добавление катионов Kt_1 и Kt_2, в том числе в процессе растворения, будет повышать или понижать вязкость.

Поверхностное натяжение σ агрессивной жидкости также влияет на химическую стойкость керамики. Оксидные расплавы обычно хорошо смачивают оксидную керамику. Уменьшение смачиваемости приводит к уменьшению глубины пропитки керамики. Увеличение

поверхностного натяжения на границе *жидкость — газ* обычно уменьшает пропитку и способствует коррозии только с поверхности.

При взаимодействии шамотных огнеупоров с различными агрессивными расплавами чаще всего их поверхностное натяжение повышается, что приводит к малой пропитке и тонкому реакционному слою. Динасовые огнеупоры при растворении несколько понижают σ расплава, что приводит к интенсивной пропитке и селективному проникновению в огнеупор компонентов расплава. В основных огнеупорах благодаря их малому растворению в основных оксидных расплавах свойства расплава меняются незначительно, что при достаточно низком поверхностном натяжении исходного расплава также благоприятствует пропитке.

На границе *газ — жидкость — керамика*, например на границе зеркала расплава стекла в стекловаренной печи, растворение керамики идет более интенсивно, чем в глубине. Основной причиной этого явления считают изменение поверхностного натяжения на границе с керамикой, что может усиливать конвекцию. В поверхностные слои расплава могут вытесняться его наиболее агрессивные компоненты (в стекле — щелочи), вызывающие интенсивное растворение.

Многообразие и сложность процессов коррозии не позволяет выработать универсально применимые испытания химической стойкости керамики. Если для определения стойкости кислотоупоров существуют стандартные методы, то для испытания шлакоустойчивости, стеклоустойчивости и металлоустойчивости единых стандартных методов нет.

Испытания химической стойкости можно разделить по применяемым установкам на промышленные, полупромышленные и лабораторные. По гидродинамическому режиму взаимодействия агрессивного вещества с керамикой методы делят на статические и динамические. При динамических испытаниях агрессивное вещество движется относительно исследуемого образца благодаря механическому перемешиванию или стеканию. При статических опытах возможна только свободная конвекция.

Для оценки химической стойкости керамики можно использовать изменения структуры, химического состава или свойств, имевшие место в результате коррозии в керамике, в прилегающем к ней слое агрессивного вещества или в агрессивном веществе.

Можно измерять изменение массы керамики, ее геометрических размеров, глубину проникновения (пропитки) агрессивного вещества в керамику. Растворение приводит к уменьшению массы, а окисление, например керметов, и пропитка приводят к увеличению массы. Трудность заключается в том, что процессы растворения и пропитки обычно идут одновременно. Даже удаление налипшего расплава с образца часто является проблемой. Важную информацию о процессе дает изучение микроструктуры керамики и приле-

гающего к ней слоя агрессивного вещества с помощью оптической и электронной микроскопии. Иногда можно оценить химическую стойкость по изменению свойств агрессивного вещества и керамики, например электрической проводимости, механической прочности, деформационных характеристик и т. д. Избирательность диффузии компонентов агрессивного вещества в керамику, состав диффузионного слоя исследуют с помощью электронного микрозонда, лазерного микрозонда, ожеспектроскопии, а также используя радиоактивные и нерадиоактивные изотопы.

Из сказанного ясно, что наиболее эффективным способом повышения химической стойкости керамики является увеличение ее плотности и повышение чистоты исходных веществ. При этом химическую стойкость надо рассматривать в комплексе с другими ее эксплуатационными физико-химическими свойствами. Повышения плотности керамики часто достигают при использовании специальных добавок. Важно, чтобы эти добавки не слишком понижали химическую стойкость и не обесценивали влияние повышения плотности. Кроме того, повышение плотности может уменьшить термостойкость керамики. Повышение чистоты исходного сырья увеличивает стоимость изделий и требует более высоких температур для их обжига. Иногда возможно использование специальных добавок, перекрывающих систему открытых пор или ухудшающих смачивание их поверхности, или добавок, повышающих химическую стойкость границ зерен. В конечном итоге в расчет надо принимать различные факторы, переводя их на язык экономики, и выбирать оптимальный вариант.

4.7. РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ КЕРАМИКИ

Развитие космической и лазерной техники, атомной энергетики, ускорителей элементарных частиц, использование радиоактивных изотопов, рентгеновских излучений и т. п. потребовали разработки материалов, в том числе керамических, обладающих радиационной стойкостью.

Чем короче длина волны, т. е. чем больше энергия кванта излучения E (E=hf, где h — постоянная Планка, f — частота излучения), тем больше ее воздействие на материалы.

Наиболее сильно на материалы влияет ионизирующее излучение высокой энергии, которое, проходя через вещество, взаимодействует с электронными оболочками и ядрами атомов, вызывает нарушение структуры и другие повреждения материалов.

Характер повреждения при облучении зависит от дозы радиации и свойств материалов, в частности от их радиационной чувствительности, которую можно оценить величиной изменения какого-либо свойства в зависимости от мощности поглощенной дозы.

Поскольку почти все свойства керамических материалов зависят от их структуры, то изменения последней могут служить одним из важных показателей радиационной стойкости керамики при облучении.

Радиационная стойкость неорганических веществ, в том числе в составе керамики, зависит от их химического состава, типа химической связи, кристаллической структуры, а в изделиях — также от плотности упаковки.

Энергия излучения, как и другие виды энергии, например тепловая, подводится из окружающей среды к керамическому материалу, который можно рассматривать в качестве открытой системы, т. е. системы, обменивающейся с окружающей средой энергией, веществом и информацией. В открытых системах образуются структуры, способствующие рассеиванию (диссипации) энергии в окружающую среду (диссипативные структуры). Часть энергии, которую система не может рассеять в окружающую среду (например, не успевает это сделать), она вынуждена аккумулировать внутри себя на образование различных структур, часто являющихся дефектами. Чем больше скорость подведения энергии из окружающей среды и меньше способность системы к ее рассеиванию, тем большую часть энергии она вынуждена аккумулировать.

Аккумулирование энергии при воздействии ионизирующего излучения происходит в основном на атомарном уровне в первую очередь на образование электронных дефектов, точечных дефектов кристаллической решетки — вакансий (преимущественно по Френкелю, а для поверхностных атомов — по Шоттки) и их ассоциатов. Увеличение энергии кванта и мощности потока приводят к возникновению более крупных и соответственно энергоемких дефектов. Возможность системы рассеивать подводимую энергию зависит от типа химической связи слагающих ее соединений. Высокосимметричные кристаллы с высокой долей ионности химических связей имеют много направлений для рассеивания подводимой энергии. В них аккумулируется меньше энергии и соответственно возникает меньше дефектов. В отличие от них кристаллы с высокой долей ковалентности химической связи, обладающей высокой направленностью, могут рассеивать энергию по меньшему числу направлений. Эти структуры вынуждены аккумулировать значительно большую часть подводимой энергии на образование дефектов.

Наиболее стойкими благодаря симметричности электростатических связей между частицами являются ионные структуры. При этом с уменьшением степени ионности химической связи, например, в ряду Be—O, Al—O, Zr—O, Si—O падает устойчивость к воздействию нейтронов.

Установлено, что в результате фазовых переходов под действием облучения образуются более симметричные структуры. Так, мо-

моклинный диоксид циркония при облучении потоком мощностью $3{,}6 \cdot 10^{20}$ нейтр/см^2 переходит в кубическую модификацию, причем параметры решетки оказались большими, чем обычно. Известно, что такую же закономерность наблюдают при подведении тепловой энергии. Как правило, более высокотемпературные полиморфные фазы относятся к более высокой сингонии, часто — кубической и обладают более высокой симметрией. Переход в фазу с более высокой симметрией повышает возможности кристалла рассеивать подводимую из окружающей среды энергию по различным направлениям. Увеличение параметра элементарной ячейки при облучении указывает на аккумулирование некоторой части энергии в виде вакансий. Полиморфные переходы при подведении тепловой энергии происходят при более высокой температуре, чем при облучении, и более высокая подвижность атомов препятствует аккумулированию энергии в виде вакансий. Увеличения параметров элементарной ячейки при этом не наблюдается.

Установлено также, что у материалов типа силикатов при облучении мощным потоком нейтронов уменьшается степень их аморфизации в соответствии с их строением в ряду: островные, цепочечные, листовые, каркасные. Отмечено также, что изменение плотности облученных минералов одинакового строения пропорционально содержанию в них SiO_2. Поэтому оксиды более устойчивы, чем соответствующие силикаты. Это связано с высокой долей ковалентности связи $-Si-O-$. Для аморфизации необходимо разрушить химические связи в кристалле. При относительно небольших мощностях потока в первую очередь будут разрываться более слабые химические связи (где тонко, там и рвется), т. е. в островных силикатах. В силикатах по сравнению с оксидами имеются связи $-Si-O-$ и соответственно выше вероятность аккумулирования энергии в виде точечных дефектов, вплоть до потери устойчивости кристаллической решетки и аморфизации.

Керамические материалы в значительной мере многофазны. При воздействии облучения отдельные фазы ведут себя по-разному, при этом изменения в соединениях различны при их нахождении в керамике или в свободном состоянии. В многофазных материалах соответствующие фазы могут способствовать или препятствовать рассеиванию (или аккумулированию) подводимой энергии. Так, кварц при облучении потоком $1{,}2 \cdot 10^{20}$ нейтр/см^2 аморфизируется полностью, а в составе фарфора сохраняется. В фарфоре кварц вследствие полиморфных переходов находится в сжатом окружающей стеклофазой состоянии. Это препятствует возникновению в нем вакансий, необходимых для аморфизации. У корунда, находящегося в высокоглиноземистых материалах, увеличиваются параметры элементарной ячейки вследствие накопления радиационных дефектов. У корунда более высокий ТКЛР

по сравнению с окружающей его стеклофазой, и он в отличие от кварца после охлаждения не находится в сжатом состоянии.

Увеличение мощности дозы (интенсивности потока излучения) заставляет систему искать оптимальное сочетание между рассеиванием и аккумулированием подводимой энергии. Поток мощностью до $1 \cdot 10^{20}$ нейтр/см^2 вызывает кристаллизацию кварца и муллита в фарфоре. Увеличение дозы приводит к полному разрушению кварца и изменению структуры муллита. Образование кристаллической фазы является для системы рассеиванием энергии (образованием диссипативных структур), поскольку кристаллическая фаза обладает меньшей энергией Гиббса по сравнению с аморфной (стеклообразной). Если поток энергии слишком велик, то система вынуждена аккумулировать ее на создание точечных дефектов, приводящих в пределе к аморфизации. При воздействии потоком в $1{,}06 \cdot 10^{21}$ нейтр/см^2 при 473 К меняется фазовый состав фарфора — образуется корунд, который становится единственной кристаллической фазой. Система рассеивает энергию на кристаллизацию корунда, который может образовываться при достаточно низкой температуре. После отжига при 1283 К диффузионные процессы все расставляют по местам, корунд взаимодействует с диоксидом кремния, и на рентгенограмме наблюдаются только отражения, характерные для муллита.

Диэлектрические материалы, обладающие в обычных условиях ничтожно малой электрической проводимостью, весьма чувствительны к воздействию радиации. Влияние проникающего излучения (γ-квантов, рентгеновского излучения, электронов) на вещество определяется главным образом процессами взаимодействия между первичным квантом или электроном и электронами, находящимися в оболочках атомов облучаемого материала.

В результате ионизации атомов и молекул в веществе образуются дополнительные электроны и положительные ионы. Во внешнем электрическом поле образованная пара зарядов участвует в процессах электрической проводимости, если составляющие ее положительный ион и электрон не рекомбинируют друг с другом.

Установлено, что ионизационная проводимость диэлектрических материалов связана с мощностью дозы излучения. Например, после облучения потоком $2 \cdot 10^{18}$ нейтр/см^2 при 520 К удельное объемное сопротивление корунда уменьшается примерно в 10 раз. Это связано с образованием электронных дефектов и переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. При увеличении энергии квантов и мощности потока появляются точечные дефекты — вакансии и междоузельные атомы.

Нагревание в процессе облучения способствует не только дополнительному подводу энергии к материалу, но и облегчает ее рассеивание за счет повышения подвижности атомов. При некоторых услови-

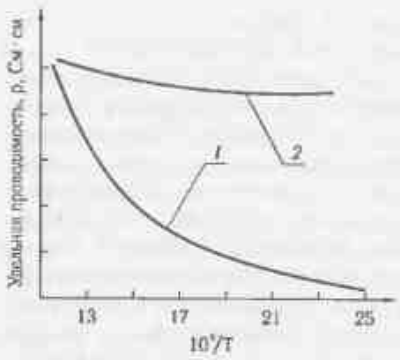


Рис. 4.20. Зависимость удельной проводимости корундовой керамики от температуры для необлученного (*1*) и облученного при дозе $P=10^6$ р/с (*2*) образцов

ях наступает динамическое равновесие. Так, при нагревании электрокерамики и постоянной плотности потока нейтронов проводимость облучаемого изолятора в некотором диапазоне температур мало зависит от последней. При дальнейшем повышении температуры значение проводимости приближается к исходному. Это позволяет выделить в проводимости ионизационную составляющую за счет излучения и термическую составляющую, изменяющуюся по экспоненциальному закону (рис. 4.20).

Известно, что термическая составляющая электропроводности увеличивается по экспоненциальному закону (см. разд. 4.5.1). При формальном подходе это позволяет выделить ионизирующую составляющую, представив электрическую проводимость в виде

$$\sigma_i[T] = A\exp(-BT) + aP_i \cdot T^{1/2}, \qquad (4.6.2)$$

где A, B, a — постоянные коэффициенты.

В уравнении первое слагаемое отражает термическую, а второе — ионизационную составляющие проводимости.

Изменение прочностных свойств керамических материалов после облучения потоком $2 \cdot 10^{20}$ нейтр/см^2 сравнительно невелико. Это связано с тем, что при таком потоке образуются преимущественно точечные дефекты, которые мало влияют на прочность. С увеличением дозы до $1{,}09 \cdot 10^{21}$ нейтр/см^2 прочность снижается, что указывает на появление более крупных дефектов, выступающих в роли концентратора напряжений.

Способность к аккумулированию потока энергии ионизирующего излучения зависит от ориентации к нему кристаллов керамики, наличия примесей, стеклофазы, пор и т. д. В результате в керамике возникают неравномерные внутренние механические напряжения. Этим объясняют некоторые сдвиги максимумов и минимумов на кривой зависимости электрической проводимости от температуры.

Известно, что стеклофаза обладает более высокой энергией Гиббса, чем кристаллическая фаза. При не слишком большой энергии квантов и мощности потока излучения ее подвод к стеклофазе позволяет системе рассеивать ее часть на создание более упорядоченных диссипативных структур, вплоть до образования

зародышей кристаллической фазы. При этом стелофаза сжимается, а ее плотность возрастает. По сравнению со стеклофазой кристаллическая фаза уже является упорядоченной. В таких условиях она вынуждена в большей степени аккумулировать энергию в виде точечных дефектов, в первую очередь вакансий, которые уменьшают плотность материала и приводят к увеличению его объема. Величина локальных объемных изменений в материале будет зависеть от вида кристаллической и стеклообразных фаз и их содержания. В керамике формируются локальные области растяжения и сжатия. В результате может возникнуть такое соотношение сжимающих и растягивающих напряжений, которое приводит даже к увеличению прочности керамики в целом.

Глава пятая

СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА

Строительную керамику подразделяют на стеновую (кирпич, керамические камни), фасадную (лицевой кирпич, плитки), кровельную (черепица), канализационные и дренажные трубы, санитарно-техническую (умывальные столы, унитазы, ванны и др.), плитки облицовочные и для полов, кислотоупорные изделия. К строительным керамическим материалам относят также заполнители для бетонов (керамзит, аглопорит, вспученный перлит).

Разновидностями стеновой керамики являются кирпич обыкновенный, дырчатый, щелевой, пористо-дырчатый, полуторный, пустотелые камни, кратные по размеру кирпичу (рис. 5.1).

К фасадной керамике относят кроме лицевого кирпича также прислонные и закладные плиты, архитектурно-художественные детали, различные плитки – фасадные облицовочные, мозаичные, цокольные.

Производство строительной керамики является важной отраслью народного хозяйства. В последние десятилетия созданы механизированные заводы с объемом производства в 50–100 млн шт. в год, оснащенные мощными глинообрабатывающими и формующими машинами, механизированными экономичными сушилками и печами.

5.1. ГРУБОЗЕРНИСТАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА

5.1.1. Стеновая керамика

Для производства кирпича используют легкоплавкие глины и суглинки, а также трепелы, диатомиты, опоки, аргилиты и другое природное сырье, содержащее глинистые минералы.

С целью улучшения свойств формовочной массы и готовых изделий, ускорения сушки, снижения температуры спекания, повышения прочности и морозостойкости применяют разнообразные добавки – кварцевый песок, дегидратированные глины, древесные опилки, шлаки, золы, отходы углеобычи и угле-

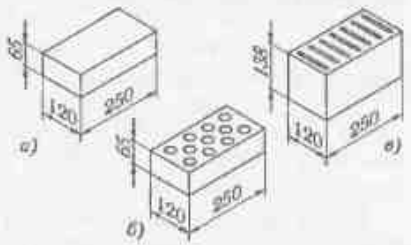


Рис. 5.1. Некоторые виды кирпича: *а* – полнотелый; *б* – пустотелый; *в* – семищелевой

обогащения. Последние содержат до 10% и более горючих веществ, используемых в качестве топлива при обжиге изделий.

Формовочные свойства массы можно улучшить добавками высокопластичных глин, в частности бентонита, а также отходами, содержащими пластичную глину. Иногда для снижения температуры обжига применяют флюсующие добавки — отходы стекольного производства и другие легкоплавкие материалы.

Используемые глины являются полиминеральными, отличаются по текстуре, зерновому и химическому составу, содержание отдельных оксидов колеблется в очень широких пределах, при этом характерно наличие больших количеств кварца, оксидов железа и кальция, а также заметного количества органических примесей.

Для производства изделий стеновой керамики предпочтительно используют глины с умеренной пластичностью, небольшой (3—4%) усадкой в обжиге и малым коэффициентом чувствительности к сушке.

Чрезмерная пластичность может вызвать деформацию изделий на стадии формования, а повышенная усадка ухудшает устойчивость садки изделий и может вызвать их завал в процессе обжига.

На современных заводах кирпич производят преимущественно методом пластического формования, как показано на схеме.

С целью разрушения природной текстуры глину предварительно обрабатывают на рыхлительной машине. Затем ее подают на вальцы грубого помола. Приготовление массы для формования производят в одно- или двухвальном смесителе, куда для увлажнения и улучшения формовочных свойств массы подают горячую воду или пар, а также корректирующие добавки. Формовочная влажность массы должна быть в пределах 18—23%.

Тщательно переработанную массу формуют на горизонтальных вакуумных ленточных прессах при давлении 0,2—0,5 МПа. Вакуумирование массы способствует повышению ее плотности, пластичности, улучшает формовочные и конечные свойства кирпича.

Для формования используют также шнековые прессы типа СМК-133 и СМК-217 с установленной мощностью соответственно 130 и 165 кВт, давлением прессования до 1,6 МПа и производительностью 7 и 10 тыс. шт./ч или 32 и 45 т/ч.

Разработан пресс СМК-301 производительностью 15 тыс. шт./ч. Ведутся работы по созданию бесшнековых формующих машин.

Резку выходящего из пресса бруса осуществляют однострунным резательным автоматом тычкового типа (СМ-678А, СМ-163) либо многострунными резательными автоматами (СМК-169), которые входят в комплект автомата-укладчика (СМ-1242).

Сушку заготовок до влажности 7—9% обычно проводят в камерных или туннельных сушилках по обычным (40—70 ч) или скоростным (15—40 ч) режимам. Расход условного топлива составляет 190—200 кг на 1000 шт. кирпича.

Схема производства кирпича

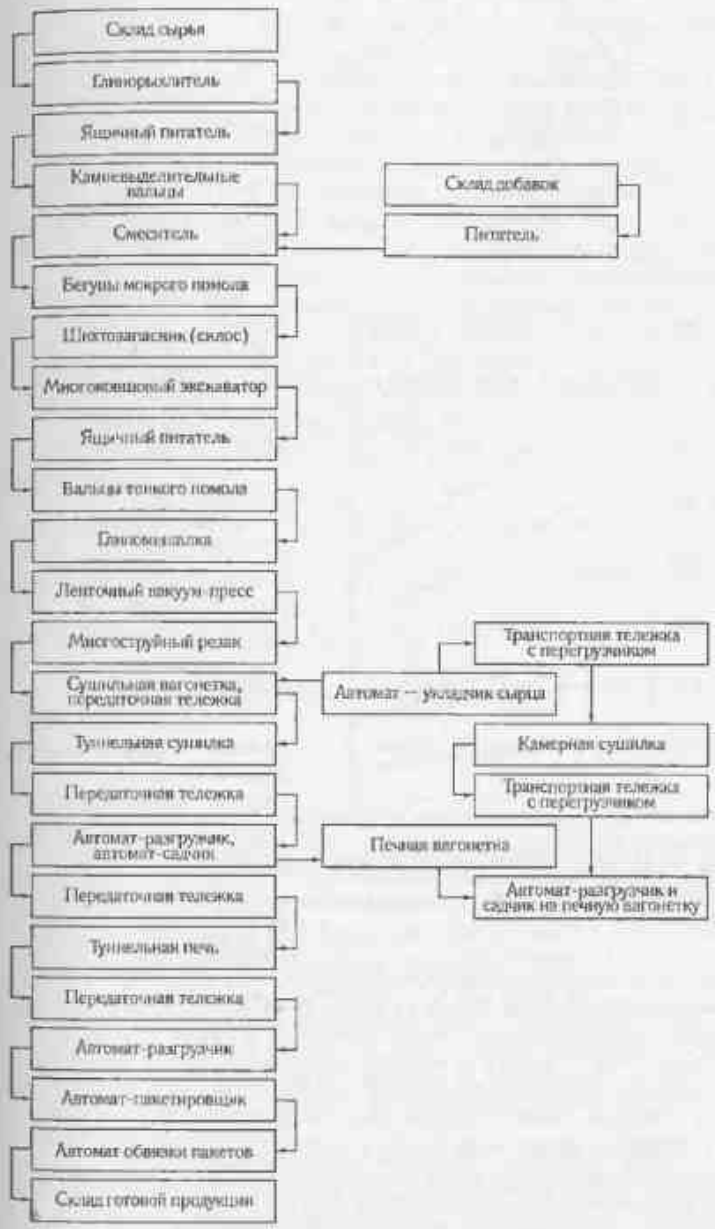




Рис. 5.2. Режим обжига кирпича в туннельной печи

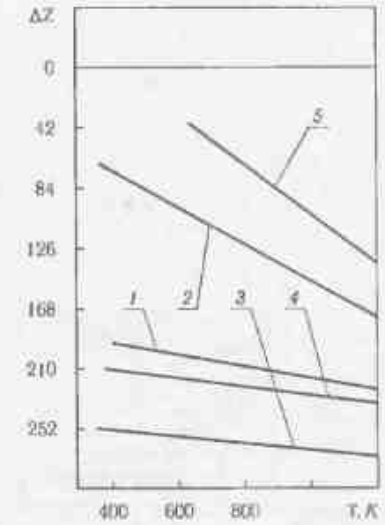


Рис. 5.3. Изменение изобарно-изотермического потенциала некоторых реакций при обжиге глин по Садунасу (числа у прямых — номера реакций по тексту)

Обжиг кирпича производят в основном в механизированных туннельных печах либо еще сохранившихся модернизированных кольцевых печах, которые являются весьма экономичными агрегатами, однако требуют затраты ручного труда. Применяют твердое, жидкое и газообразное топливо.

Туннельные печи весьма разнообразны по своей конструкции, размерам, производительности и аппаратурному оснащению. Известны печи длиной до 48, 80, 117, 157 м, шириной обжигового канала от 2 до 4,7 м, средней производительностью от 8 до 50—60 млн шт./год. За рубежом созданы печи с шириной канала до 7,5 м (фирма «Серик», Франция) производительностью до 120 млн шт./год.

Температурный режим обжига кирпича в печи Южгипростром длиной 156,7 м производительностью 50 млн шт. показан на рис. 5.2.

При обжиге строительного кирпича протекают различные физические и химические процессы: выделение механической и адсорбированной воды; окисление органических примесей; дегидратация глинистых минералов; разложение карбонатов, сульфатов; реакции в твердой фазе с образованием новых соединений; реакции с участием жидкой фазы с образованием после охлаждения стекловидной фазы; полиморфные превращения кварца; спекание массы, сопровождающееся усадкой.

Удаление воды, в том числе межслоевой из монтмориллонитовых глин, происходит до 200°С, сопровождается паровыделением, которое может быть причиной образования «сушильных» трещин, что следует учитывать в период досушки обжигаемого кирпича.

Горение органических примесей начинается в интервале температур 300—400°С, наиболее интенсивно протекает при 750—800°С. При недостатке воздуха для горения и малой газопроницаемости изделий в них может остаться углерод в виде темной сердцевины. Поэтому в данном периоде необходима окислительная среда (содержание O_2 выше 2%). Потери химически связанной воды происходят при 450—600°С, при этом восстановительная среда несколько снижает температуру дегидратации. Декарбонизация и разложение других солей начинается при 650°С и в основном заканчивается при 900°С.

В легкоплавких глинах жидкая фаза возникает при весьма низких (850—900°С) температурах за счет образования легкоплавких эвтектик, при этом также протекают различные реакции с возникновением новых соединений. В обожженных изделиях обнаружены муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), герценит ($FeO \cdot Al_2O_3$), фаялит ($2FeO \cdot 2SiO_2$), анортит ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$), диопсид ($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$), шпинель ($MgO \cdot Al_2O_3$), кордиерит ($MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), алюмоферриты разного состава и другие сложные алюмосиликаты.

Согласно термодинамическим расчетам наиболее вероятны следующие реакции

$$3(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2 \text{ (окислительная среда)}; \quad (1)$$

$$8(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 6Fe_2O_3 \rightarrow 8(FeO \cdot Al_2O_3) + 2(FeO \cdot SiO_2) + 14SiO_2; \quad (2)$$

$$4(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 6FeO \rightarrow 4(FeO \cdot Al_2O_3) + FeO \cdot SiO_2 + 7SiO_2; \quad (3)$$

$$4(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + FeO \rightarrow FeO \cdot Al_2O_3 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 6SiO_2; \quad (4)$$

$$3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 3CaCO_3 + 4SiO_2 \rightarrow 3(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 4SiO_2 + 3CO_2. \quad (5)$$

Образование герценита и фаялита (уравнения 2, 3, 4) в восстановительной среде протекает более интенсивно, чем в окислительной (рис. 5.3). При этом температура обжига, обеспечивающая образование требуемой структуры и свойств изделий, снижается на 50—100°С.

С учетом процессов, протекающих в ходе обжига и связанных с выделением газообразных продуктов, изменением объема заготовок и т. п., строят режим обжига кирпича (рис. 5.3), где различают обычно четыре периода: 1) «досушка» (до 200°С) — удаление воды; 2) «на дыму» (200—700°С) — дегидратация, полиморфные превращения β-кварца в α-форму; 3) «взвар» (700—950 — 1000°С) — протекание основных реакций, спекание; 4) «закал» — охлаждение.

Опасными считаются периоды 650—500°С, когда совершается полиморфный переход (α→β)-кварц, и около 500°С, когда идет отверждение жидкой фазы и появляются внутренние напряжения.

9. Заказ № 1692

Поскольку в дымовых газах могут содержаться токсичные компоненты (оксиды серы и азота, монооксид углерода, зола), необходимо уделять внимание охране окружающей среды. Для этого используют приемы дожигания топлива в обжигательном канале, высокие дымовые трубы, впрыск воды или пара в факел горения, что снижает концентрацию оксида азота, рециркуляцию дымовых газов, подачу их к горелкам в качестве первичного воздуха, присадку доломита в топливо для связывания оксидов серы и другие меры.

ГОСТом установлена марочность кирпича, соответствующая его прочности при сжатии (кг/см^2). Водопоглощение должно быть не менее 8%, морозостойкость не менее 15 циклов. Теплопроводность кирпича обычно составляет 0,6–0,8 Вт/(м·°С).

Поскольку часть стеновой керамики имеет пустотность, достигающую 30%, различают плотность полнотелого кирпича и изделий с искусственно созданной пористостью и пустотностью.

Одной из разновидностей стеновой керамики является лицевой кирпич для облицовки фасадов зданий, внутренних стен, монтажных клеток, вестибюлей, переходов и т. п. Лицевой кирпич от обычного отличается качеством внешней поверхности за счет применения естественно-окрашенного сырья и красящих добавок; нанесения декоративного покрытия; механической декорирующей обработки лицевой поверхности.

Наиболее распространено производство лицевого кирпича пластическим способом из природно-окрашенных светло-желтых и красножгущихся глин, в том числе из смесей глин разной окраски. Для окрашивания сырья применяют минеральные добавки: марганцевые, хромовые и железистые минералы, различные известняки. С целью равномерного окрашивания добавки рекомендуется вводить в виде шликера или тонкомолотого порошка при тщательном перемешивании.

Изготовление кирпича с лицевым окрашиванием осуществляют на ленточном вакуум-прессе, при этом лицевой слой толщиной 2–5 мм наносят вторым ленточным прессом, соединенным с первым с помощью переходного устройства. Для основного слоя используют обычную глину, а для лицевого – беложгущиеся глины с добавками плавней. Для создания лицевого слоя используют также приемы ангобирования и глазурования, в том числе с красителями; методы механической обработки с помощью накатных рельефных роликов или гребенок.

Поверхность кирпича можно декорировать сыпучими порошками как искусственного (шамот, шлак, бой плиток), так и природного (песок, горные породы) происхождения.

В последнее время предложен способ декорирования кирпича созданием блестящей и рельефной оплавленной поверхности с помощью плазменной обработки.

Одним из существенных недостатков кирпича, в первую очередь лицевого, является появление в ходе эксплуатации на его поверхности белых налетов (высолов), образующихся из водных растворов растворимых солей щелочных и щелочно-земельных металлов (Na_2SO_4, K_2SO_4, $MgSO_4$ и другие), присутствующих в глинистом сырье. Растворяясь в воде, они в дальнейшем при сушке мигрируют на поверхность.

Для предотвращения образования налетов растворимые соли переводят в нерастворимые введением добавок, например до 0,5% карбоната бария, либо кирпич пропитывают водоотталкивающими средствами.

В последнее время, особенно в промышленно развитых странах, произведена коренная модернизация кирпичной промышленности. При этом главным направлением было создание полностью автоматизированных заводов, в том числе для производства наиболее эффективных крупноразмерных изделий, с высокой пустотностью, и других строительных материалов повышенной заводской готовности. Для этого были изготовлены новые виды оборудования практически для всех производственных переделов.

Для расширения сырьевой базы прилагаются усилия для переработки низкокачественного сырья в высококачественное за счет вылеживания, введения добавок, использования многокомпонентных шихт с пластификаторами и красителями. Хранение сырья производят в мощных хранилищах, в том числе в силосах с автоматической разгрузкой.

Большое внимание уделяют измельчению и смешиванию сырья, для чего созданы автоматы из износостойких материалов, мешалки непрерывного действия, в том числе вакуумные. Для формования созданы высокопроизводительные ленточные прессы с частотно-модулированным приводом, позволяющим формовать различные изделия. Для резки бруса предложены многострунные дисковые ножи, а также лазерные устройства.

Созданы высокоэффективные загрузочные машины, в том числе с оптическими датчиками, позволяющими обнаруживать и изымать перевернутые кирпичи, не прерывая процесса; автоматические укладчики с фотоэлектрической ячейкой, автоматические сортировочные машины для съема кирпича с поддонов и подачи их к загрузочным машинам, разгрузочно-упаковочные автоматы.

Разработаны различные сушильные устройства, в том числе для ускоренной (в течение 2–3 ч) сушки в подвесных клетях, движущихся по замкнутому контуру в каналах общей длиной 240 м, производительностью 20 т/ч. Для обжига используют преимущественно автоматизированные высокопроизводительные туннельные печи с широким (до 6–7 м) каналом, изготовленные из сборных элементов заводского изготовления, в том числе с автоматиче-

ским регулированием режима в каждой зоне печи. Осуществлена автоматизация всего внутрицехового транспорта.

Внедрены запрограммированные запоминающие системы для управления практически всеми производственными процессами.

Все это позволило достичь производительности на одного работающего до 1 млн шт. в год. Предполагают, что эта величина возрастет до 3–5 млн шт. при заметной экономии топлива, электроэнергии и снижении себестоимости изделий.

5.1.2. Черепица

Производят следующие виды черепицы: пазовую, штампованную с одинарным или двойным боковым и поперечными закроями, пазовую ленточную с шипами, плоскую ленточную с шипами, коньковую.

Сырьем являются хорошо спекающиеся легкоплавкие пластичные малочувствительные к сушке глины, не имеющие крупных посторонних включений. Воздушная усадка не должна превышать 6–7%, а огневая – 4%. Очень пластичные глины отощают песком или шамотом (15–25%).

Подготовка массы для черепицы аналогична таковой для кирпича. Черепицу формуют пластичным способом. На ленточных вакуум-прессах выходящую ленту разрезают с помощью станка-полуавтомата.

Пазовую штампованную черепицу формуют на револьверном, эксцентриковом, салазочном, винтовом прессах.

Сушку осуществляют в туннельных сушилках в течение 24–36 ч; обжиг ведут в тех же печах, что и кирпич, при температуре 900–950°С, укладывая черепицу в верхние ряды садки.

Обожженная черепица должна иметь водопоглощение не более 10%, морозостойкость не менее 15 циклов, прочность при изгибе не менее 7 МПа.

5.1.3. Дренажные трубы

Дренажные трубы предназначены для отвода и сброса грунтовых вод из почв. Выпускают трубы с цилиндрической, шестигранной и восьмигранной наружной поверхностью диаметром от 50 до 250 мм и длиной 333 мм (рис. 5.4).

Сырьем являются легкоплавкие умеренно пластичные глины без каменистых включений. Подготовка массы для дренажных труб аналогична таковой для кирпича. Формование при влажности 18–20% осуществляют пластичным способом на ленточных вакуумных прессах – горизонтальных для труб малого (50–150 мм) диаметра и вертикальных для труб большого (175–250 мм) диаметра.

Далее следует автоматизированная резка, оправка и укладка труб на сушильные вагонетки. Сушку проводят в туннельных сушилках в зависимости от размеров труб в течение 20–70 ч.

Обжиг труб производят в туннельных печах совместно с кирпичом в течение 24–36 ч. Трубы малого диаметра укладывают на вагонетки горизонтально, большого диаметра – вертикально.

Обожженные дренажные трубы должны иметь водопоглощение не более 8%, морозостойкость не менее 15 циклов. Трубы должны выдерживать давление не менее 0,05 МПа.

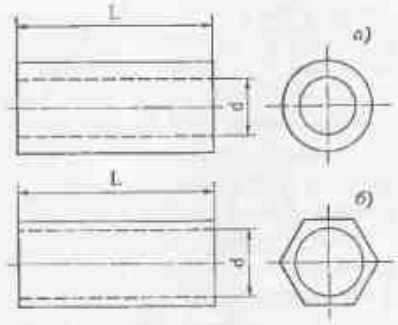


Рис. 5.4. Основные типы дренажных труб:
а – цилиндрическая; б – шестигранная

5.1.4. Канализационные трубы

Канализационные трубы предназначены для сооружения безнапорных подземных канализационных сетей для отвода и сброса хозяйственно-фекальных и промышленных вод. Они имеют раструб в одном конце и нарезку с обоих концов для соединения в цепь необходимой длины (рис. 5.5). Для разветвления цепей служат фасонные изделия в виде переходов, тройников под углом 45 и 60°, отводов.

Трубы выпускают длиной 800, 1000 и 1200 мм, внутренним диаметром от 150 до 600 мм. За рубежом производят трубы диаметром до 2000 мм, длиной до 2500 мм.

Сырьем служат пластичные хорошо спекающиеся тугоплавкие или огнеупорные глины каолинито-гидрослюдистого состава; допустимо присутствие небольшого количества монтмориллонита. Используют такие глины, как артемовская, лукошкинская, веселовская, евсинская, печорская, целиноградская и др.

Для обжига в туннельных печах глины должны обладать интервалом спекания не менее 60°С. Вредными примесями являются железистые минералы (пирит, сидерит), образующие в ходе обжига выплавки карбонаты и сульфаты кальция.

Масса для труб состоит из глины и шамота обычно в соотношении 70:30. В недостаточно спекающиеся глины вводят плавни, например нефелин-сиенит. Глину дробят на струтче, сушат в сушильном бара-

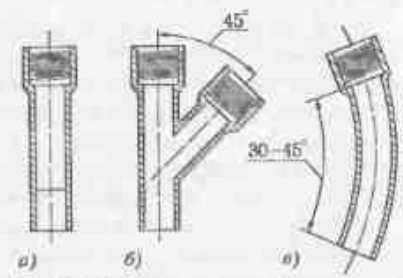


Рис. 5.5. Канализационные трубы:
а – прямая; б – тройник; в – обвод

бане до влажности 9–11%, измельчают на дезинтеграторе и просеивают через сито с величиной отверстий 2–3 мм либо подвергают совместной сушке и помолу в шахтных мельницах.

Для изготовления шамота глину обжигают в шахтных или вращающихся печах. Шамот с водопоглощением не более 7% дробят, рассевают на фракции: 3–1; 1–0,5; 0,5–0,2; <0,2 мм. В массу для крупных труб вводят две фракции. Шамот предотвращает деформацию труб и снижает усадку, которая не должна превышать 10%.

Массу готовят смешиванием глины и шамота в двухвальных смесителях — сначала всухую, затем при увлажнении до 18–19%. После вылеживания массу обрабатывают на ленточном вакуум-прессе и в виде валюшек подают на прессование.

Формование при влажности массы 17–18% производят преимущественно на вертикальных трубных вакуумных прессах либо на горизонтальных, использующих массы с пониженной (14–15%) влажностью.

После зачистки, оправки и нанесения резьбы трубы с помощью кантователя устанавливают раструбом кверху на подвесную тарель конвейера. Далее трубы поступают на сушку в конвейерную сушилку, где их доводят до влажности 3–4%.

Глазурование легкоплавкими составами производят в камере на конвейере методом полива. Трубы обжигают в туннельных печах длиной от 113 до 139 м. Печь с шириной канала 3,1 м позволяет обжигать трубы длиной до 1200 мм. Длительность обжига при 1200–1250°С – 45–60 ч, производительность 32–34 тыс. т в год. Обожженные трубы в пакетах обвязывают металлической лентой.

Освоен выпуск безраструбных труб длиной 1200 мм, соединяемых в цепи муфтами на основе каучука. Это упростило формование труб, уменьшило длительность сушки и обжига, увеличило плотность садки на печные вагонетки, обеспечило экономический эффект.

Канализационные трубы должны быть плотными, водонепроницаемыми, кислотостойкими, выдерживать внутреннее гидравлическое давление не менее 0,2 МПа в течение 5 мин, внешнее усилие в 2–3 т на погонный метр трубы.

5.1.5. Химически стойкие (кислотоупорные) изделия

Химически стойкие изделия предназначены для службы в условиях воздействия агрессивных сред — кислот, щелочей, газов и др. Они должны обладать химической, механической и термической стойкостью, влаго- и газонепроницаемостью. Эти изделия применяют в химической, гидролизной, целлюлозно-бумажной, пищевой, фармацевтической, металлургической и других отраслях промышленности.

По структуре химически стойкие изделия подразделяют на грубозернистые (вводят зерна размером 2–3 мм), зернистые (0,5–1 мм) и тонкозернистые (<0,06 мм); по назначению — на футеровочные, насадочные и для изготовления химической аппаратуры.

К футеровочным относят кислотоупорный кирпич, плитки и более сложные по форме изделия. Кирпич применяют для футеровки башен, скрубберов, резервуаров, желобов, газоходов и т. д.

Сырьем для кислотоупоров являются хорошо спекающиеся пластичные тугоплавкие и огнеупорные глины, не содержащие вредных включений, таких как колчедан, сидерит, гипс, известняк и др. В массу к глине добавляют 30–40% шамота с размером зерен не более 2–3 мм при содержании 50–75% тонких фракций шамота менее 0,5 мм для повышения плотности и прочности изделий. Формование кирпича осуществляют преимущественно пластическим способом. Высушенный в камерных или туннельных сушилках кирпич обжигают в туннельных печах при температуре 1200–1280°С.

Химически стойкие плитки (кислотоупорные, термокислотоупорные) разнообразны по назначению, поэтому их состав, форма и размеры весьма различны. Плитки могут быть фарфоровыми (КФ), дунитовыми (ТКД), шамотными (КШ), шамотными для строительных конструкций (КС). Они имеют форму квадратную, прямоугольную, клиновую с размером стороны от 100 до 200 мм и толщиной от 15 до 50 мм.

Насадочные изделия предназначены для заполнения химических аппаратов (башен, реакторов и др.) с целью увеличения реакционной поверхности. Их изготавливают в виде колец диаметром от 15 до 150 мм и седловидных тел из фарфоровых, полуфарфоровых и шамотных масс. Их обжигают обычно совместно с кислотоупорным кирпичом и плитками при температуре 1200–1250°С.

Химическую аппаратуру подразделяют на два вида: без движущихся частей (выпарные чаши, ванны, бачки, котлы, турилы, цапфы, трубы) и с движущимися частями (мешалки, детали насосов, эксгаустеры, краны, вентили и др.). Она должна быть плотной, влаго- и газонепроницаемой, механически и термически стойкой.

В состав массы для изготовления химической аппаратуры кроме глины входят кварцевый песок, плавни (полевой шпат, нефелин-сиенит, перлит), а также глинозем, электрокорунд и другие компоненты. Многие изделия изготовляют из фарфоровых и высокоглиноземистых масс.

Большую часть изделий, весьма сложных по конфигурации, изготовляют шликерным литьем в гипсовые формы. Изделия простой формы изготовляют пластическим методом, используя деревянные или гипсовые формы.

Сушку производят по мягкому режиму, обжиг осуществляют совместно с простыми видами кислотоупоров. Крупные изделия обжигают по индивидуальному режиму в периодических печах.

Некоторые виды химической аппаратуры, особенно с движущимися частями, подвергают механической обработке с целью подгонки отдельных деталей.

Таблица 5.1

Некоторые свойства керамики для химической аппаратуры

Свойства	Вид изделий		
	Грубозернистые	Тонкозернистые	Фарфоровые
Водопоглощение, %	2–10	0,2–3	0–0,2
Средняя плотность, г/см³	2–2,17	2,1–2,25	2,3–2,4
Предел прочности, МПа, при: сжатии изгибе растяжении	30–90 10–20 6–10	80–150 25–70 15–25	400–500 70–100 25–30
Кислотостойкость, %	95–98	97–99,5	99–99,7
Термостойкость, теплосмен	2–20	2–30	>14
ТКЛР 10^6, 1/°С	3,5–5,5	3,5–6	4–6

Технические требования к отдельным видам химически стойких изделий различны. Для кислотоупорного кирпича регламентированы кислотостойкость (не менее 92–96% в зависимости от сорта), водопоглощение (не более 8–12%), прочность при сжатии (15–25 МПа), термическая стойкость (2 теплосмены 350°С – вода). У насадочных изделий – шамотных, фарфоровых, полуфарфоровых – водопоглощение должно быть соответственно не более 5; 0,5 и 1,5%; кислотостойкость не менее 97–98; 99 и 98,5%; термостойкость (150–20°С) не менее 2, 8 и 6 теплосмен. Требования к химической аппаратуре показаны в табл. 5.1.

5.2. ТОНКОЗЕРНИСТАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА

5.2.1. Плитки для полов

Плитки предназначены для настила полов, а иногда также для футеровки химической аппаратуры. Плитки бывают квадратными разных размеров, шести- и восьмигранные. По виду лицевой поверхности различают плитки гладкие, рифленые, глазурованные, орнаментированные; по цвету – одноцветные, многоцветные, мраморовидные, порфировидные, рельефно-орнаментированные, ковровo-узорчатые.

Сырьем для изготовления служат тугоплавкие или огнеупорные глины с широким (80–100°С) интервалом спекания (веселовские, новорайские, никифоровские, николаевские и др.).

На многих заводах к указанным качественным привозным глинам добавляют до 15–20% местных глин.

Для окрашивания плиток применяют разнообразные красители. Массы готовят шликерным способом путем совместного помола глины и добавок.

В 70-х гг. была разработана принципиально новая технология плиток, включающая сушку шликера в автоматизированных распылительных сушилках, прессование полученных гранул с последующей сушкой и обжигом плиток в однорядных щелевых сушилках и сблокированных с ними роликовых конвейерных печах, составляющих автоматизированные конвейерные линии.

Влажность шликера для распыления составляет 45–50%. Для ее снижения применяют электролиты (Na_2SiO_3, $Na_5P_3O_{10}$, $Na_2P_2O_5$, Na_2CO_3) в количестве 0,1–0,3%. После сушки влажность гранул составляет 7–9%, они имеют форму, близкую к сферической, отличаются хорошей сыпучестью, хорошо заполняют пресс-формы.

Размер гранул d зависит от условий распыления шликера и может быть рассчитан по формуле Белопольского

$$d = 4K^{0,465} d_c^{0,68} / P^{0,3} w, \qquad (5.1)$$

где d_c – диаметр сопла форсунки, P – давление распыления, w – влажность шликера; K – коэффициент расхода шликера, зависящий от его вязкости.

Все заводы используют распылительные сушилки конструкции НИИстройкерамики и Минского комбината стройматериалов производительностью 2 и 5 т порошка в 1 ч. Удельный расход теплоты на 1 кг испаренной влаги составляет приблизительно 3400 кДж.

Полученные гранулы прессуют на гидравлических, фрикционных и коленно-рычажных прессах. В зависимости от размера число одновременно прессуемых плиток изменяется от 1 до 3, при этом производительность составляет от 1200–1500 до 3600–4500 шт./ч.

Плитки непосредственно с пресса при помощи промежуточного транспортера укладываются в несколько рядов на ролики или сетчатый транспортер, движущийся через сушилку со скоростью около 3 м/мин. Общая продолжительность сушки составляет 20–25 мин. Конечная влажность плиток – около 0,2%.

Обжиг плиток производят преимущественно по скоростным режимам в конвейерных роликовых печах. Плитки перемещаются по вращающимся роликам из жаростойкой стали, которые выше 1100°С начинают деформироваться, что ограничивает температуру обжига плиток. Такие массы обычно содержат около 70% тугоплавких глин и около 30% плавней (нефелин-сиенит, перлит, стеклобой и др., а также их комбинации).

Установлено, что плиточные массы должны содержать сумму оксидов $R_2O+RO+R_2O_3$ в пределах 8–15% при соотношении $RO:R_2O_3$, равном 0,5–1,5. Для выполнения этих условий иногда в состав массы дополнительно вводят CaO и MgO в виде магнезита, доломита, талька, мела и др. При этом происходит изменение строения жидкой фазы, снижается ее вязкость, что интенсифицирует спекание и улучшает свойства обожженных изделий. Введение добавки позволяет проводить обжиг плиток при температуре не выше 1100°С.

Допустимые скорости бездефектного нагревания и охлаждения плиток можно рассчитать по уравнению:

$$\lg(m/(m-x)) = 4 \cdot 10^{-7}(t-500)^3\tau^{1,4}/b^{1,7}, \qquad (5.2)$$

где m – полная потеря массы при дегидратации, %; x – количество воды, выделенное на данном участке, %; τ – время, мин; t – температура, °С; b – толщина плитки, мм.

Для скоростного однорядного обжига особое значение имеет выбор режима нагревания в процессе удаления из массы гидратной воды (рис. 5.6). Максимально допустимые скорости удаления гидратной воды зависят от состава масс, химического состава глины, влажности и толщины плиток (табл. 5.2).

Печи для обжига плиток по конструкции однотипны и различаются производительностью, которая меняется от 200 до 800 тыс. м²/год, при этом длина печи меняется от 42 до 71 м, а объем печного канала – от 19 до 74 м.

Наряду с обычными производят также плитки, покрытые глазурью, наносимой методами полива или распыления. Типовые составы глазурей приведены в табл. 5.3.

Крупноразмерные плитки позволяют повысить производительность труда при их укладке, однако время их сушки возрастает и составляет при толщине 11 мм – 38 мин, при толщине 13 мм – 58 мин; время обжига увеличивается до 52 – 70 мин.

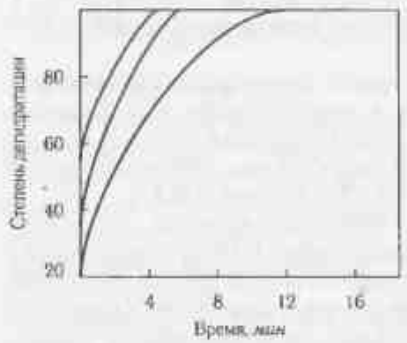


Рис. 5.6. Зависимость степени дегидратации глин от времени

Для изготовления цветных плиток при помоле сырья вводят в массу красители в количестве 0,5–8% в зависимости от вида красителя. Интенсификация окраски достигается добавлением тонкоизмельченного стеклобоя с целью образования жидкой фазы при температуре ниже 1000°С.

Ковров-узорчатые плитки размером 150×150×13 и 170×170×13 мм обычно состоят из двух слоев: нижнего – обычного и верхнего – декоративного, которые для хорошего сцепления должны иметь одинаковые значения усадки и ТКЛР (табл. 5.4). Такие плитки прессуют на автоматических установках, созданных на базе пресса $КРК_П$-125, с выдвижными формами, перемещающимися по замкнутому рольгангу. Такой автомат включают в поточно-конвейерную линию по производству ковров-узорчатых плиток.

Таблица 5.2

Максимально допустимые скорости нагрева и охлаждения плиток

Размер плиток, мм	Скорость нагрева, °С/мин			Скорость охлаждения, °С/мин		
	до 500°С	500–700°С	от 700°С до max	от max до 600°С	600–350°С	350–20°С
100×100×10	800–900	70–90	200–250	40–50	60–80	150–200
150×150×13	500–600	60–70	100–120	150–200	50–60	150–200
48×48×4,5 (мозаичные)	800–1000	100–120	250–300	300–350	100–150	150–200

Таблица 5.3

Составы глазурей для плиток

Компоненты шихты	Содержание, мас. %		
Доломитовый концентрат	42	47,5	44,2
Глина веселовская	5	4	–
Глинозем	11	–	15
Кварцевый песок	4	4	10,8
Пегматит ангарский	28	19	–
Циркониевый концентрат	10	–	–
Циркон тонкодисперсный	–	–	24
Стеклобой	–	–	5
Оксид цинка	–	1,5	5
Перлит арагацкий	–	–	20
Сверх 100% КМЦ	0,5	0,5	–
Триполифосфат натрия	0,4	0,4	–

Таблица 5.4

Состав масс и свойства ковроно-узорчатых плиток
(температура обжига 1100°С)

Компоненты	Содержание, %	Огневая усадка, %	Водопоглощение, %	ТКЛР·10⁶, 1/°С	Цвет плиток
Глина веселовская	72	8,1	2,6	5,44	Зеленый
Перлит	28				
Оксид хрома	10				
Глина веселовская	72	9,3	2,14	5,27	Синий
Перлит	28				
Спек CuO·ZnO	3,5				
Глина веселовская	82	9	2,35	6,13	Красный
Перлит	18				
Оксид железа	5				
Глина никифоровская	82	8,4	1,8	–	Черный
Перлит	18				
Марганцевая руда	4				
Оксид железа	10				

Порфировидные и мраморовидные плитки изготовляют из смеси не менее двух глин с различной окраской, например белой и красной. Порошки готовят в распылительных сушилках, затем гранулируют и смешивают в соотношении 3:1.

Рельефно-орнаментированные плитки готовят по технологической схеме обычных гладких плиток. После прессования наносят орнамент при помощи разделительных шаблонов.

Глазурованные плитки можно дополнительно декорировать методом шелкографии, нанося рисунок на поверхность подсушенной глазурованной плитки при помощи ракеля через трафарет.

Обжиг плиток с различными видами декоров производят по режимам, принятым для обычных гладких плиток.

5.2.2. Фасадные плитки

Фасадные плитки предназначены для облицовки наружных частей зданий и сооружений — стен, цоколей, подземных переходов и т. п. Размеры плиток разнообразны, всего выпускают 25 типоразмеров — от 46×46×4 до 250×140×10 мм.

Фасадные плитки изготовляют методом прессования. Исходным сырьем служат тугоплавкие глины различной окраски; шамот и песок в качестве отощителя; нефелин-сиенит, перлит, стеклобой в качестве плавня.

Измельчение проводят мокрым способом в шаровых мельницах в течение 4–6 ч, сушку шликера – в распылительных сушилках до влажности 6–9%. Плитки прессуют на коленно-рычажных или гидравлических прессах в две ступени при давлении 3–5 и 27–30 МПа.

Большинство фасадных плиток покрывают глазурями, которые наносят после сушки либо после первичного обжига. Обжиг производят в основном по скоростным режимам в щелевых конвейерных печах в течение 30–70 мин в зависимости от размера плиток и состава массы. Например, для плиток размером 120×65×7 мм при двукратном обжиге сушильно-обжиговый конвейер длиной 100 м имеет следующие характеристики: производительность 200 тыс. м²/год, длительность сушки 30 мин, первого обжига – 30 мин, второго – 30 мин, температура обжига – 1050–1070°С.

В зависимости от условий службы фасадные плитки должны иметь водопоглощение 8–10%, а для жестких условий – не более 5%, морозостойкость соответственно не менее 35 и 50 циклов.

Кроме прессованных плиток производят также малогабаритные ковроно-мозаичные плитки методом шликерного литья на пористые термостойкие кордиеритовые подложки (лещадки), которые движутся по конвейеру. На подложки по ходу их движения поливом последовательно наносят три суспензии, образующие слои – разделительный, основной и глазурный. Далее дисковыми ножами наносят продольные и поперечные полосы на расстояниях, равных размерам плиток; торцы крайних плиток зачищают дисками.

Сушку осуществляют в течение ~15 мин при температуре 300°С, скоростной обжиг – в щелевых печах вместе с подложками в течение 35–45 мин при 1020–1050°С. Производительность линий длиной 34 м – 200 тыс. м²/год.

Примерный состав шихты для литых плиток, мас. %: глина – 6, каолин – 10, шамот – 30, нефелин-сиенит – 25, стеклобой – 29. В качестве электролита используют пирофосфат натрия в количестве 0,1–0,15%. Разделительный слой дополнительно содержит мел, мергель для предотвращения приваривания плиток к подложкам.

Выходящие из печи плитки легко разламываются по нанесенным насечкам и направляются на операцию наклейки на бумагу для удобства последующего монтажа на стены. Подложки возвращаются на повторные циклы разлива массы, сушки и обжига.

5.2.3. Облицовочные глазурованные плитки

Плитки для внутренней облицовки стен используют столовые, торговые предприятия, бассейны, бани, лаборатории, метрополитен и т. п. Их лицевую сторону покрывают глазурью. Тыльная сторона должна быть пористой и иметь рифление для лучшего сцепления плитки со строительным раствором.

Облицовочные плитки подразделяют: по характеру поверхности (гладкие и рельефные); по виду лицевой поверхности (белые, цветные и декоративные); по виду глазурного покрытия (с глазурями прозрачными или глушеными, блестящими или матовыми); по форме (квадратные, прямоугольные и фигурные, а также фасонные). Наиболее распространены плитки размером 150×150, 150×75, 100×100 мм толщиной 5 и 6 мм. Крупногабаритные плитки (800×300, 200×200, 200×150, 200×100 мм) имеют номинальную толщину 6 и 8 мм.

Согласно ГОСТ 6141–82 кроме размеров регламентируется водопоглощение (не более 16%), предел прочности при изгибе (не менее 12 МПа), термостойкость (на лицевой поверхности не должно появляться цека, трещин, отколов, посечек после нагрева до 125°С и последующего охлаждения в воде) и отсутствие дефектов внешнего вида.

До 60-х годов в производстве плиток использовали в основном классическую технологию фаянсовых изделий с двукратным обжигом в туннельных печах.

Начало 70-х годов отмечено крупными научно-техническими достижениями, связанными с разработкой и массовым внедрением скоростной технологии плиток на поточно-конвейерных линиях производительностью от 250 тыс. до 1 млн м² в год и подготовки пресс-порошка в распылительных сушилках.

Основным сырьем для производства плиток по скоростной технологии служат не только беложгущиеся тугоплавкие и огнеупорные глины, но и некоторые умеренно пластичные легкоплавкие глины без крупных железистых, карбонатных и выгорающих включений. Это глины Ангренского, Берлинского, Веселовского, Вороновского, Каменского, Кумакского, Лукошкинского, Нижне-Увельского, Ново-Райского, Печорского, Танкерисского, Трошковского, Федоровского, Целиноградского и других месторождений. В состав плиточных масс вводят глину (от 20 до 70%), кварцевый песок (10–30%), измельченный бой плиток (5–10%) и плавни (10–50%), в качестве которых служат стеклогранулят (эрклез), перлит, нефелиновый концентрат, тальк, различные шлаки. Примерные составы некоторых плиточных масс, используемых при скоростных режимах обжига в щелевых печах, приведены в табл. 5.5.

Основными технологическими операциями в производстве облицовочных плиток являются подготовка (измельчение) сырья, приготовление пресс-порошка, прессование, сушка, обжиг утельный, глазурование, обжиг политой, сортировка, упаковка. Для плиток с художественной отделкой поверхности после или до глазурования проводят декорирование.

Таблица 5.5

Состав низкотемпературных масс для производства облицовочных плиток

Компонент	Содержание плавней в шихте, %							
	Эрклез	Тальк	Перлит	Нефелин	Шлак	Перлит и доломит	Эрклез и мел	Перлит и мел
Глина	28	38	20	32	35	32	38	36
Каолин сырой	14	18	21	18	–	13	8	14
Каолин обожженный	12	–	–	–	–	–	9	–
Кварцевый песок	28	17	19	18	15	17	26	24
Плавень*	11	17	25	19	50	25+9	6+6	15+6
Бентонит	–	–	5	7	–	–	–	–
Плиточный бой	7	10	10	6	–	4	7	5

* Конкретный вид плавня соответствует названию шихты.

Плиточную массу готовят, как правило, раздельным помолом непластичных и глинистых материалов с последующим смешиванием их в пропеллерной мешалке. Непластичные компоненты размалывают в шаровой мельнице с частью глинистых при влажности 45–50% до остатка на сите №0063 не более 1,5–2%, а для плавней – не более 0,1%. Глинистые распускают в пропеллерных мешалках с разжижающими добавками (кальцинированная сода, жидкое стекло, триполифосфат натрия) при влажности 45–50% и температуре 45–55°С. Перемешанная суспензия глинистых и отощающих материалов проходит ситовое и магнитное обогащение.

Пресс-порошок получают обезвоживанием шликера влажностью 42–43% в башенных распылительных сушилках. По зарубежным данным, с помощью высокоэффективных разжижителей, состав которых не приводится, влажность суспензии можно снизить до 25%, что способствует более экономичной рабо-

те сушилок, обеспечивает получение более плотных гранул и увеличение насыпной плотности пресс-порошка. После распыления порошок с влажностью 5–7% для выравнивания влажности по объему выдерживают в бункерах не менее 8 ч.

Облицовочные плитки прессуют на автоматических прессах – коленно-рычажном с гидравлическим противодавлением К/РК$_П$-125, гидравлических К/РУ-160, РУ-250, РУ-500 и РН-550, обеспечивающих высокую производительность, двустороннее многоступенчатое давление более 20 МПа. Прессы являются частью поточно-конвейерной линии (ПКЛ), включающей также сушилку, печи, установку для глазурования и декорирования.

Скоростная технология предусматривает однорядную сушку плиток, движущихся на роликовом конвейере. Длительность сушки (τ), определяющая скорость движения конвейера, зависит от начальной (W_0) и конечной (W_k) влажности плиток, размера плиток, в частности их толщины (b) и параметров теплоносителя – его температуры, влажности и скорости.

Установлено, что максимально допустимая скорость сушки плиток экспоненциально зависит от их влагосодержания W

$$(dW/d\tau)_{max}=A\exp(CW), \qquad (5.3),$$

где C – коэффициент, зависящий от влажности плиток.

Интегрируя уравнение в пределах влажности W_0-W_k, получим минимально допустимое время сушки

$$\tau_{min}=[\exp(-CW_k)-\exp(-CW_0)]/AC, \qquad (5.4),$$

где A – коэффициент, зависящий от толщины плитки b, содержания отощающих m и плотности абсолютно сухой плитки ρ_0:

$$A=5{,}3\exp(0{,}032m)/b^2\rho_0. \qquad (5.5)$$

В конвейерных сушилках теплоносителем служат горячие газы от сгорания газовоздушной смеси в инжекционных микрофакельных горелках.

В электрических радиационных конвейерных сушилках используют металлические нагреватели типа «зиг-заг», устанавливаемые сверху на своде и снизу на кирпичи под экраном из чугунных плит.

В последних конструкциях конвейерных сушилок используют теплоту отходящих печных газов. Перспективной считается технология сушки керамических плиток, разработанная НИИСтройкерамики и предусматривающая подачу теплоносителя в рабочее пространство сушилки через специальные форсунки.

Температура теплоносителя на входе обычно не превышает 240–270°С, на выходе – 100–120°С. Продолжительность сушки плиток размером 150×150×6 мм до конечной влажности не более 0,5% составляет 9–10 мин.

Высушенные плитки обжигают в щелевых печах, размещая их в один ряд по высоте на роликовом конвейере, что позволяет сократить время утельного обжига до 17–25 мин. В последнее время получили распространение вертикальные сушилки, загрузка и выгрузка плиток в которые происходит автоматически. Высокая скорость нагрева оказывает значительное влияние на характер протекающих физико-химических процессов, в частности, сдвигая термические эффекты в область более высоких температур. В.Ф. Павловым на примере температурного изменения вязкости глины Веселовского месторождения показано влияние скорости нагрева на растворение компонентов в образующемся расплаве (рис. 5.7). Уменьшение вязкости с ростом скорости нагрева объясняют снижением растворения оксидов (Al_2O_3, SiO_2), способных повышать вязкость расплава, в связи с сокращением времени воздействия.

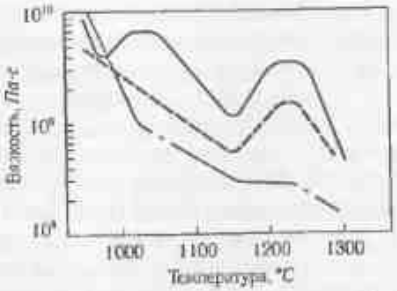


Рис. 5.7. Температурная зависимость вязкости веселовской глины при скорости нагрева (°С/мин): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 30

Плитки, обожженные по скоростному режиму, обладают меньшим температурным коэффициентом линейного расширения, чем обожженные в туннельных печах, что необходимо учитывать при подборе составов керамических масс и глазурей.

Взрываемость плиток в обжиге связана с возникновением в них избыточного давления водяных паров при резком подъеме температуры. Наиболее опасен начальный период обжига, на котором удаляются первые 15% влаги. Чем тоньше плитка и больше в шихте отощающих компонентов, тем выше допустимая скорость удаления водяных паров и скорость нагревания.

Черная прослойка в плитке возникает в результате обугливания органических примесей в сырье. Температурная зависимость ширины черной полосы (рис. 5.8) показывает, что наиболее интенсивно она уменьшается в интервале 800–950°С. Далее начинается спекание массы, что затрудняет диффузию кис-

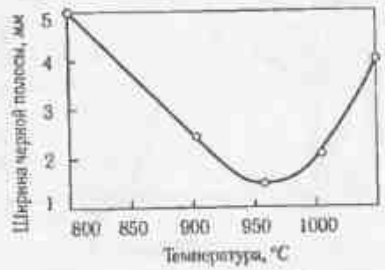


Рис. 5.8. Зависимость ширины черной полосы от температуры

лорода и увеличивает вероятность появления черного слоя. Для предотвращения этого режим нагрева должен обеспечить выгорание углерода до начала интенсивной усадки плиток, т. е. до 900—1000°С.

С учетом описанных явлений были разработаны рациональные режимы скоростного обжига плиток (рис. 5.9, кривая 1). При этом предельно допустимая температура обжига не должна превышать 1050—1080°С, что связано с жаростойкостью сплавов, применяемых для изготовления роликов. В последних конструкциях печей используют керамические ролики, что позволяет повысить температуру обжига.

Для обжига плиток служат щелевые конвейерные печи разной конструкции. Топливом служит преимущественно природный газ. Плитки могут располагаться в один или два яруса и в несколько (4—6) рядов по ширине печи.

Глазуруют облицовочные плитки только с лицевой стороны. При использовании местного сырья с большим количеством красящих примесей необходимы глушеные глазури, для чего применяют добавку тонкомолотого циркона. За рубежом для придания матовости глазурям используют специальный ступенчатый обжиг либо вводят в их состав плохо растворяющиеся компоненты (глиноозем, жженый каолин). С учетом необходимости обеспечения невысокой температуры разлива (не выше 1050°С) и соответствия низкому ТКЛР обжигаемых по скоростному режиму керамических масс наиболее подходящими оказались глушеные борно-циркониевые сырые или фриттованные глазури. При использовании прозрачных глазурей плитки часто предварительно покрывают ангобом на основе белообжигающихся глин.

Глазурные суспензии наносят преимущественно методами полива на различных установках, встроенных в поточно-конвейерные линии. Полив экономичен, обеспечивает при обжиге качественный разлив глазури.

Декорированные облицовочные плитки получают шелкографическим методом с помощью станков-автоматов, на которых последовательно наносят на влажный слой глазури краски разного цвета через сетки-трафареты. Применяют также нанесение рисунка на высушенную или обожженную плитку с последующим покрытием ее прозрачной глазурью. Высокого качества декорирования достигают, используя метод декалькомании. Последние разработки новых методов декорирования плоских изделий позволили освоить высокую печать, в которой для нанесения рисунка используют силиконовые барабаны, заправленные красящими мастиками. Рисунок, предварительно разработанный на компьютере, переносят на барабан с помощью лазерного луча.

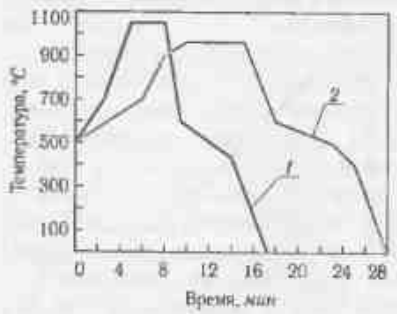


Рис. 5.9. Примерные режимы обжига плиток для внутренней облицовки: 1 — ультрабыстрого; 2 — полного

Рельефный рисунок в глазурном слое получают с помощью реакционных мастик, содержащих 5—15% оксида ванадия. Покрытия мраморовидные, с оплавленными краями, с удлиненными полосками («березка») получают набрызгиванием на свежеглазурованную плитку глазурей другого цвета, часто с другим поверхностным натяжением.

Выпуклый рисунок получают, насыпая на высушенную плитку сухую глазурь (гранулированную фритту) с последующей фиксацией слоем глазурной суспензии. Гранулы фритты во время обжига не успевают расплавиться, сохраняя сложный рельеф.

Политой скоростной обжиг плиток (рис. 5.9, кривая 2) производят также в щелевых печах при температуре 950—980°С и продолжительности 25—30 мин, что достаточно для прогрева и полного разлива глазурей. Среда при обжиге не должна быть восстановительной во избежание кристаллизации (при низких температурах) и вскипания (при высоких) циркониевых глазурей.

Низкая температура обжига позволяет использовать как роликовые, так и сетчатые конвейеры; последние дают возможность за счет увеличения ширины канала (до 12 плиток в ряд) и уменьшения зазора между плитками существенно сократить длину печи, а также уменьшить тепловыделение через ролики, количество которых (для поддержания сетки) значительно меньше по сравнению с роликовыми печами.

Все технологические операции от прессования до упаковки плиток объединены общей согласованной транспортной системой. Производительность современных линий для облицовочных плиток составляет 250, 400, 500, 700 и 1000 тыс. м^2 в год. Сортировка и упаковка плиток, требующая больших затрат ручного труда, в последние годы также механизирована.

В ближайшей перспективе предусмотрено увеличение ширины сушилок и печей, применение в них новых эффективных, в том числе волокнистых, футеровочных материалов, более полное использование теплоты отходящих газов щелевых печей, создание технологии и конструкции, позволяющих на одной линии изготовлять все виды и размеры керамических плиток различного назначения.

5.2.4. Санитарные изделия

Санитарные керамические изделия (умывальники, унитазы, раковины и т. п.) предназначены для оснащения санитарных узлов и бытовых помещений различного назначения.

Санитарную керамику изготавливают в основном из фарфора и полуфарфора, реже из фаянса из-за его высокой пористости, влагорасширения, малой прочности. За рубежом санитарную керамику получают из

массы «витреос-чайна», занимающей по составу и свойствам промежуточное положение между фарфором и полуфарфором. В нашей стране фарфор практически вытеснил фаянс и полуфарфор, что обеспечило повышение качественных и эксплуатационных характеристик санитарных изделий, в первую очередь прочности, гигиеничности, долговечности.

По европейским нормам водопоглощение санитарных керамических изделий не должно превышать 0,75±0,25%. В России технические требования на подобные изделия определяет ГОСТ 15167-85, согласно которому водопоглощение изделий из фарфора не должно превышать 0,5–1%, полуфарфора – 4–5%, фаянса – 11–12%. Санитарную керамику покрывают термически и химически стойкой белой или цветной глазурью. Выпускают также декорированные изделия. К санитарным изделиям предъявляют высокие требования по внешнему виду – не допускаются матовость, потеки и вскипание глазури, посечки, цек, выплавки, отколы, сквозные трещины.

Основным сырьем для производства санитарной керамики служат глины, каолины, кварцевый песок, полевой шпат или его заменители; в массу также вводят измельченный бой и брак изделий с целью ликвидации отходов и уменьшения усадки изделий в сушке и обжиге. Типичные составы масс приведены в табл. 5.6.

Используемые глины должны быть пластичными, содержать мало красящих примесей (например, новорайская, дружковская, веселовская). Каолины (просяновский, глуховецкий) применяют, как правило, обогащенные преимущественно сухим методом, что позволяет избежать введения нежелательных электролитов и коагулянтов. В рецептуре санитарных масс практикуют использование нескольких глин и каолинов для оптимизации литейных и других свойств шликера.

Для снижения температуры спекания полуфабриката (до 1150°С) наряду с основным плавнем (полевым шпатом, пегматитом, нефелин-сиенитом) вводят дополнительно тальк, доломит, перлит, сподумен, волластонит.

Сырье обрабатывают по схеме, типичной для технологии тонкокерамических изделий – после грубого и среднего дробления непластичных материалов их тонко измельчают, как правило, раздельно с пластичными. Для этого кремнистые материалы крупностью <2 мм загружают совместно с частью (до 10%) необходимой глины и добавкой электролита (соды) в шаровые мельницы и измельчают в течение 8–10 ч при соотношении материал: мелющие тела: вода = 1,0:1,5:0,8 до регламентируемого остатка на сите №0063 в пределах 3,5–5%. В пропеллерной мешалке в течение 4–5 ч распускают пластичные материалы в суспензии отощающих, слитой из шаровых мельниц. Этот процесс проводят с добавкой электролита.

Полученный шликер проходит ситовое и магнитное обогащение, а затем с целью улучшения литейных свойств «созревает» несколько суток в хранилищах с медленно вращающейся мешалкой.

Таблица 5.6

Составы санитарно-керамических масс

Компонент	Содержание, мас. %, в шихте			
	Фаянс	Полуфарфор	Фарфор	«Витреос-чайна»
Глина	25	20	20	30
Каолин	30	30	30	30
Кварцевый песок	30	27	20	–
Пегматит	–	10	16	30
Полевой шпат	5	3	4	10
Бой изделий	10	10	10	–

Для улучшения цвета изделий при использовании прозрачных глазурей в шликер добавляют небольшое количество тонкоизмельченного с добавкой каолина или глины гидроксида кобальта.

При вынужденном использовании глин с высоким содержанием растворимых солей применяют фильтр-прессовый способ приготовления шликера, для чего после измельчения суспензию пластичных и непластичных материалов с влажностью 50–60% без добавок электролитов частично обезвоживают на фильтр-прессах, при этом бóльшая часть нежелательных солей уходит с удаляемой водой. Полученные коржи вновь распускают в пропеллерных мешалках, корректируя влажность, текучесть и другие параметры шликера добавлением электролита.

Готовый литейный шликер в зависимости от соотношения компонентов должен иметь влажность 31–32%, коэффициент загустевания 2–2,5, плотность 1,68–1,75 г/см^3, тонкость помола, характеризуемую остатком на сите №0063: для фарфоровых масс 1,5–2,5%, полуфарфоровых – 6–8%, фаянсовых – 8–12%; вязкость, оцениваемую временем истечения через стандартное отверстие вискозиметра, 5–8 с для фарфоровых, 10–15 с для фаянсовых шликеров.

Приготовленный шликер перекачивают мембранным насосом по шликеропроводу в расходные мешалки литейного цеха.

Литье шликера в гипсовые формы, как правило, сливным способом – основной метод формования изделий санитарной керамики. Важной особенностью литейных суспензий для толстостенных санитарных изделий является более выраженная тиксотропия, чем в шликерах для литья тонкостенных изделий. Повышенная (но не чрезмерная) тиксотропия затрудняет заливку и особенно слив шликера, однако позволяет уменьшить седиментацию при продолжительном наборе массы в гипсовые формы. Добавка электролита, вводимого для снижения вязкости

шликеров, уменьшает также и тиксотропию (не всегда желательное явление), поэтому количество электролита оптимизируют, исходя не только из минимальной вязкости, но и из требуемой тиксотропии.

При наборе массы на стенки гипсовой формы идут два процесса — обезвоживание суспензии в результате отсоса воды гипсом и коагуляция суспензии в результате обмена ионов Na^+ разжижителя на Ca^{2+} из гипсовой формы. Для сливного метода второй процесс необходим для образования резкой границы между набранным слоем массы и оставшейся суспензией. При недостаточном разжижении заметная коагуляция в месте контакта с гипсовой формой не происходит, что размывает границу между массой на стенках формы и суспензией и почти исключает возможность образования качественной заготовки. Таким образом, разжижение влияет не только на реологические свойства суспензии, но и на формирование полуфабриката: чем больше разжижена суспензия, тем медленнее идет обезвоживание и набор массы, но образующийся слой массы резче отделен от суспензии, плотнее и прочнее. При недостаточном разжижении набор массы ускоряется, однако качество полуфабриката ухудшается.

На набор массы существенно влияет также содержание воды и свойства твердой фазы. При разбавлении до известной степени суспензии водой качество полуфабриката, как правило, повышается, но скорость образования плотного слоя при этом понижается и быстрее изнашиваются гипсовые формы. При высокой дисперсности твердой фазы набор массы затруднен — очень тонкие частицы могут образовать настолько плотный слой на стенках формы и уменьшить размер пор и каналов, что дальнейшее обезвоживание прекращается. Поэтому дисперсность следует оптимизировать с учетом последующего спекания и необходимых свойств изделий.

Литье изделий санитарной керамики осуществляют на стендах и конвейерах. Преимуществами стендового литья являются его простота и малая стоимость, поскольку для его осуществления требуются лишь столы с гипсовыми формами и устройства для подачи и удаления шликера. Метод позволяет широко варьировать форму отливаемых изделий и при изменении свойств шликера корректировать время набора массы. Недостатками стендового литья являются потребность в больших производственных площадях и тяжелый ручной труд.

На конвейерных линиях общий принцип формования заключается в регламентированной последовательности отдельных операций по литью изделий в перемещаемых гипсовых формах. На отечественных заводах получили распространение конвейеры СМ-461А для литья унитазов и СМ-462А для литья умывальников производительностью 200–220 тыс. изделий в год. Наиболее трудоемкие операции, такие как сборка и разборка гипсовых форм, на конвейерах механизированы; по сравнению со стендовым литьем на них существенно выше съем продукции с единицы производственной площади. Однако конвейерный способ требует значительных капитальных затрат, связан с неравномерной загрузкой рабочих, занятых на различных операциях, их повышенной утомляемостью из-за монотонности и жесткого режима работы и, что немаловажно, снижает максимальную выработку на одного литейщика по сравнению со стендовым литьем, увеличивает количество брака и снижает оборачиваемость гипсовых форм.

В связи с этим в последние годы отдают предпочтение стендовому литью при условии его механизации. Соответствующие комплексы механизированного оборудования для литья на стендах созданы НИИСтройкерамики, Куйбышевским филиалом Росоргтехстрома; один из них — для литья унитазов — включает механизированный литейный стенд, приемо-передаточную каретку, конвейер для оправки и подвилки заготовок, устройство для съема и установки постамента гипсовой формы, соединенный с вакуумной системой коллектор для заливки и слива шликера.

Механизированные стенды, сочетающие достоинства стендового и конвейерного способов, вытеснили конвейеры, хотя это потребовало изменения конструкции некоторых изделий, составов масс и глазурей, отдельных технологических параметров.

Для качественной работы влажность гипсовых форм не должна выходить за пределы 4–12%. При влажности формы ниже 4% повышается опасность растрескивания постамента, а выше 12% затрудняется отделение полуфабриката от стенки формы. Поэтому формы постоянно подсушивают непосредственно на стендах после слива шликера в процессе закрепления полуфабриката, для чего используют паровые трубы, проложенные под стендами, либо в пространство между формами подают теплый (40–45°С) воздух.

Обычный цикл работы механизированного стенда предусматривает заливку шликера в начале смены, слив избытка шликера в конце ее и упрочнение полуфабриката в последующие две смены. Разъем формы, удаление заготовки и сборку формы проводят непосредственно перед заливкой шликера. В этом случае непрерывную работу (7 дней в неделю) стенда для умывальников можно обеспечить подводом тепла к формам при закреплении полуфабриката. Стенд для унитазов может работать непрерывно в течение 4–5 дней при обязательной сушке форм в разобранном состоянии в оставшиеся 2–3 дня.

Увеличение производительности стендов достигается использованием быстро фильтрующихся шликеров, для чего в них вводят 0,5–1% талька и 0,001–0,01% продуктов неполного гидролиза полиакрилонитрила или добавку на основе полиакриловых кислот. В этом случае стенды для умывальников могут работать непрерывно без дополнительного подвода тепла, а для унитазов формы необходимо сушить в разобранном состоянии в две свободные смены небольшим количеством тепла.

Сравнительно новым и прогрессивным способом формования изделий санитарной керамики является литье под давлением, позволяющее существенно повысить производительность, ликвидировать ряд трудоем-

ких ручных операций, механизировать и автоматизировать технологический процесс, сократить цикл формования до 20 мин и значительно увеличить срок службы формы. Различают литье при среднем (до 0,35 МПа) и высоком (до 2–4 МПа) давлении. Формы для среднего давления изготавливают из гипса со специальной структурой пор, позволяющей повторно заливать шликер через несколько минут после их освобождения без дополнительной сушки. Несмотря на повышенную (в 5–7 раз) стоимость таких форм, их использование целесообразно благодаря высокой оборачиваемости (800–1000 циклов). Формы для высокого давления изготавливают из пористых пластмасс с наполнителями типа стеклобоя, глины, силиката кальция и упрочняют металлической арматурой. Эта технология освоена во Франции, ФРГ, Италии, Болгарии. Срок службы высокопрочных форм 40000 циклов. Опыт литья под давлением изделий санитарной керамики в нашей стране пока невелик.

Некоторые типы изделий, например сливные бачки, формуют из порошкообразных масс гидростатическим прессованием, крышки к ним – обычным прессованием, детали санитарно-технической арматуры – штампованием из порошков влажностью соответственно 8–10, 12 и 14–16%. Получают порошки из шликера влажностью 39–42% в башенных распылительных сушилках.

Для гидростатического прессования бачков и умывальников созданы полуавтоматы производительностью до 25 шт./ч и поточно-механизированные линии на их основе для прессования, сушки и глазурования изделий. Давление прессования обычно составляет 20 МПа. Полуфабрикат после прессования не требует подвялки. В целом гидростатическое прессование позволяет в 1,5–2 раза повысить производительность труда по сравнению со шликерным литьем. Однако гидростатическое прессование применяют ограниченно из-за сложности создания оболочек для большинства изделий санитарной керамики и дефицита соответствующих материалов для них.

Независимо от метода формования все изделия во избежание размокания и деформирования при последующем глазуровании необходимо сушить до влажности не выше 1%. Для этого используют камерные, туннельные, кареточные и люлечные сушилки. Весьма компактными, надежными установками, обеспечивающими поточность производства, высокое качество сушки при минимальном расходе тепла и электроэнергии, зарекомендовали себя кареточные и люлечные сушилки. Последние имеют в качестве ходовой части простой и удобный стандартный подвесной конвейер, совершенную систему теплоснабжения, позволяющую сократить сроки сушки до 6 ч для умывальников и до 15 ч – для унитазов вместо 20–25 ч в кареточной сушилке. Размещение сушильных камер в верхней части помещения позволяет рационально использовать производственные площади. Теплоносителем служит горячий воздух из зоны охлаждения туннельных печей.

Высушенные изделия поступают на глазурование. Для санитарной керамики используют твердые, химически стойкие, чаще всего глушеные глазури. Для глушения полевошпатовых сырых глазурей добавляют до 7–15% циркона с преобладающим размером зерен не более 1–2 мкм. Весьма распространен следующий состав глазури (мас.%): кварцевый песок – 25,4; пегматит – 25,5; карбонат бария – 6,9; циркон – 14,4; глина – 5,4; каолин – 3,1; мел – 10,8; оксид цинка – 3,3; тальк – 5,2. Кроме сырых используют также глазури с добавкой 20–50% фритты. При обжиге циркон, растворенный во фритте, выделяется в виде мельчайших кристаллов, а в сырых глазурях остается в виде более крупных зерен, поэтому фриттованные глазури повышают степень глушения и улучшают внешний вид изделий.

До 1970 г. санитарные изделия глазуровали вручную трудоемким методом погружения с последующей ручной пульверизацией неглазурованных участков. Переход на плотные фарфоровые массы позволил без особого ущерба для службы изделий оставлять неглазурованными некоторые труднодоступные поверхности. Это дало возможность упростить и полностью механизировать процесс глазурования. Эффективным оказался глазуровочный конвейер с дисковыми центробежными распылителями, включенный в состав универсальной линии наряду с полуавтоматической установкой нанесения глазурной суспензии на внутренние поверхности унитазов.

Получение качественного глазурного покрытия на механизированных линиях и стабильность их работы зависят от параметров глазурных суспензий, которые можно регулировать с помощью различных добавок. Так, пирофосфат натрия (0,001–0,004%) и растворимое стекло (0,01–0,02%) эффективно разжижают глазурную суспензию, глицерин (0,5–1%) улучшает кроющую способность, а карбоксиметилцеллюлоза (0,1–0,2%) – сцепляемость глазури с поверхностью изделия.

Обжигают санитарные керамические изделия однократно в туннельных печах открытого пламени различных конструкций – длиной от 63 до 110 м и шириной канала от 1,2 до 1,85 м – в течение 18–20 ч при максимальной температуре 1180–1250°С в зависимости от вида изделий, типа массы и состава глазури. Изделия загружают на вагонетки в один или два яруса.

Использование новых конвейерных роликовых печей длиной 14,4 м позволяет обжигать изделия при однорядной загрузке на карбидокремниевые лещадки в течение 8 ч, обеспечивает поточность производства и снижение затрат тепла.

Известен зарубежный опыт восстановления санитарных изделий с незначительными дефектами – небольшими трещинами, тонким слоем и натеками глазури, поверхностными загрязнениями и т. п. Поврежденные места шлифуют, наносят на них глазурную суспензию и повторно обжигают изделия при несколько меньшей температуре, чем при основном обжиге.

Глава шестая

ХОЗЯЙСТВЕННО-БЫТОВАЯ КЕРАМИКА

Хозяйственно-бытовая керамика включает различные виды посуды, а также художественно-декоративные изделия. Одной из важнейших задач, стоящих перед промышленностью хозяйственно-бытовой керамики, является механизация и автоматизация, которая осуществляется путем перехода от использования на отдельных участках к внедрению высокоэффективных систем машин, оборудования, технологических процессов для основных и вспомогательных операций.

В технологии хозяйственной керамики имеются большие возможности для организации процессов методами непрерывно-поточной работы в автоматизированных линиях. Этому благоприятствует массовый выпуск однородной продукции, относительная конструктивная простота многих изделий, их однотипная обработка, небольшая масса изделий, большая эффективность, достигаемая при уменьшении количества ручных операций.

В настоящее время на отдельных участках производств уже достигнута высокая степень поточной работы. Так, созданы и успешно эксплуатируются автоматические линии для измельчения отощающих материалов; приготовления шликера из глин и каолинов; дробления, помола, очистки пегматита от примесей железа. Успешно работают автоматические линии для формования тарелок, включающие также устройство для их сушки, зачистки, последующего глазурования и однократного обжига в многоканальной конвейерной роликовой печи. Созданы различные механизированные поточные линии для изготовления чашек, чайников и других изделий, оборудованные высокопроизводительными формовочными машинами, в частности многошпиндельными формовочно-сушильными автоматами, четырехструйными полуавтоматами для отливки чашек с вакуумным отсосом избыточного шликера. Достижения также имеются в процессах глазурования, где используются полуавтоматы и автоматы для нанесения глазурных составов методами погружения, полива и пульверизации, созданы механизированные линии для сушки и глазурования кружек и чашек без предварительного обжига.

6.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

6.1.1. Классификация

Классификационными признаками данной керамики являются пористость, цвет, наличие или отсутствие глазурного покрова, назначение.

По пористости, оцениваемой величиной водопоглощения, изделия подразделяют на плотные спекшиеся с водопоглощением, близким к нулю, и пористые, водопоглощение которых может изменяться в очень широких пределах. К первым относятся все разновидности хозяйственно-бытовых фарфоров, ко вторым — фаянс, полуфарфор, изделия, именуемые за рубежом «vitreous china», майолика и им подобные изделия.

По цвету различают белые (преимущественно) и окрашенные изделия. Для производства классической майолики используют в основном природно-окрашенные глины, иногда в керамическую массу вводят красители для придания изделиям окраски либо применяют окрашивание поверхности.

По состоянию поверхности изделия подразделяют на глазурованные (преимущественно) и неглазурованные. Глазури, а также близкие по назначению поливы и ангобы могут быть бесцветными и цветными.

По назначению различают изделия художественно-декоративные (скульптура, архитектурные детали, вазы и т. п.) и различного рода посуду. Каждая из этих групп имеет собственные классификационные признаки. Так, например, посуду подразделяют по форме (плоские, полые), размерам (крупные, мелкие), сложности декоров, характеру использования (столовая, чайная, кофейная), комплектности, сортам.

6.1.2. Состав и свойства

Различные виды фарфоро-фаянсовых изделий изготовляют преимущественно из белообжигающихся природных материалов, в том числе пластичных компонентов (каолин, глины), отощителей (кварц, дробленый брак изделий и др.) и плавней (полевые шпаты, пегматит и др.). Оксидный состав исходных минералов невелик и ограничен следующими: K_2O, Na_2O, Al_2O_3, SiO_2, что, однако, не исключает существенного влияния на свойства, цвет керамики и ее поведение в обжиге имеющихся примесей Fe_2O_3, TiO_2, CaO и др.

Различие в свойствах хозяйственно-бытовых изделий (отвлекаясь от их формы и декора) зависят в первую очередь от соотношения упомянутых выше сырьевых компонентов и режима обжига изделий.

Фарфоровые — это плотноспекшиеся изделия, имеют нулевое водопоглощение, обладают белым блестящим раковистым изломом, в тонком (2–2,5 мм) слое просвечивают, при ударе издают чистый звонкий, долго не затухающий звук. Они газо- и водонепроницаемы, прочны, характеризуются уникальным сочетанием технических, гигиенических и эстетических свойств.

Таблица 6.1

Состав и температура обжига различных видов фарфора и фаянса

Вид изделий	Исходное сырье, %				Температура обжига, °С	
	Каолин и глина	Кварц	Полевой шпат	Прочее	Утельный	Политой
Твердый фарфор	34–65	12–40	16–30	–	900–1000	1320–1400
Жаростойкий фарфор	60–68	10–15	17–30	–	–	1410
Мягкий фарфор посудный	25–50	10–45	30–55	–	900–1000	1200–1250
Низкотемпературный фарфор	41–46	18–30	45–52	–	–	1160–1180
Мягкий фарфор «Парион»	33–40	–	60–67	–	–	1200–1250
Костяной фарфор	32	15	8	Костяная зола 45	1280	1180
Полуфарфор хозяйственный	45–59	23–30	10–20	–	1230–1280	1000–1120
«Витрес чайна»	40–44	33–34	20	Тальк 2	–	1210–1230
Фаянс тонкий	78–85	15–20	–	–	1230–1250	1150–1180

Фаянсовые, полуфарфоровые, майоликовые и им подобные изделия обладают заметной пористостью, в тонком слое не просвечивают, при ударе издают глухой быстро затухающий звук, характеризуются значительной газопроницаемостью, пониженной прочностью и худшими по сравнению с фарфором техническими свойствами. По декоративности они мало уступают фарфоровым изделиям, однако дешевле их и поэтому находят широкое применение при производстве бытовых и художественных изделий.

Составы и температуры первичного и вторичного обжига типичных хозяйственно-бытовых изделий приведены в табл. 6.1.

Анализ данных табл. 6.1 позволяет сделать ряд выводов. Во-первых, основой всех хозяйственно-бытовых изделий, исключая некоторые экзотические виды вроде Париана, являются каолин, глина, кварцевое сырье, содержание которых может изменяться в широких пределах.

Во-вторых, в составе фарфора содержится значительное количество полевого шпата, который обусловливает жидкофазное спекание и создание плотноспекшейся структуры.

В-третьих, в составе фаянса плавни отсутствуют либо содержатся в небольших количествах, что не обеспечивает полного спекания; в итоге в изделиях сохраняется значительная пористость.

В-четвертых, полуфарфор и «антриес чайна» по составу занимают промежуточное положение между фарфором и фаянсом.

В-пятых, различия между твердым и мягким фарфором носят количественный характер. В мягкий вводят заметно больше полевого шпата и других плавней, благодаря чему образуется больше расплава, что вызывает опасность деформации и требует меньшей температуры обжига и более мягкого режима нагревания и охлаждения.

В-шестых, изделия бытового и декоративного назначения, характеризующиеся обычно малой толщиной, как правило, обжигают двукратно. Это обусловлено тем, что при погружении необожженных тонкостенных изделий в глазурную суспензию наблюдается их набухание, расползание края и деформация.

Первичный (утельный) обжиг обеспечивает упрочнение заготовок и придание им водостойкости.

Исходный состав и режим обжига оказывают решающее влияние на структуру, фазовый состав и свойства изделий. Для приблизительной оценки их фазового состава можно исходить из диаграммы равновесных состояний системы: $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 6.1). Точки, отвечающие известным составам фарфора, располагаются в поле кристаллизации муллита вдоль соответствующих изотерм. Твердые хозяйственные фарфоры находятся на изотерме 1700°С и содержат 54–65% стекла; мягкие, в том числе многокварцевые составы фарфора, лежат между изотермами 1600–1650°С (69–78% стекла), фарфор «парian» располагается на изотерме 1600°С (~80% стекла).

Набор сырьевых компонентов для производства фарфорово-фаянсовых изделий невелик, однако их соотношение может варьировать в широких пределах, что предопределяет наличие большого количества рецептов масс и глазурей.

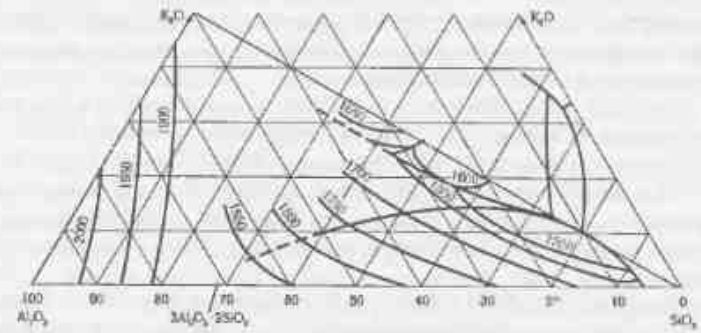


Рис. 6.1. Размещение некоторых видов фарфора в тройной системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Для наглядного изображения этих составов, прогнозирования их поведения в обжиге и ожидаемых свойств принято обозначать сложные силикаты и алюмосиликаты в виде молекулярных формул, в которых сумму основных оксидов (RO_2+RO) приравнивают к единице и вычисляют приходящееся на 1 моль (RO_2+RO) число молей оксидов типа R_2O_3 и RO_2. Тогда в общем виде молекулярная формула может быть представлена в виде $1(RO_2+RO)\cdot nR_2O_3\cdot mR_2O$.

По этой системе, например, массе классического твердого фарфора, содержащего 50% глинистых минералов и по 25% кварца и полевого шпата, отвечает молекулярная формула $1(RO_2+RO)\cdot 5R_2O_3\cdot 20R_2O$; массе мягкого фарфора, где больше основных оксидов, – $1(RO_2+RO)\cdot 2{,}5R_2O_3\cdot 15R_2O$, а массе полевошпатового фаянса, в котором содержатся преимущественно глинистые компоненты и кварц, – $1(RO_2+RO)\cdot(5{,}5-8)R_2O_3\cdot(25-35)R_2O$. Другим характерным показателем состава является коэффициент кислотности, выражающий кислородное отношение эквивалентов кислот к эквивалентам оснований и рассчитываемый по выражению

$$K=n_1RO_2/(a_1R_2O + a_2RO + 3a_3R_2O_3), \qquad (6.1)$$

где a_1, a_2, a_3, a_4 – содержание соответствующих оксидов в приведенных молях по молекулярной формуле.

Численные значения этих коэффициентов располагаются между 1 и 2. Чем меньше это значение, тем больше стойкость изделий к нагреванию, меньше опасность деформации, выше термостойкость, однако меньше просвечиваемость за счет меньшего количества стеклофазы. Для современных бытовых фарфоров $K=1{,}25-1{,}65$, для мягких фарфоров – 1,68–1,75, для фаянса и майолики – 1,4–1,5.

На треугольной диаграмме *каолин – полевой шпат – кварц*, на нижнем основании которой приведены рассчитанные коэффициенты кислотности, составы, отвечающие различным группам фарфоро-фаянсовых изделий, располагаются на полях, представленных на рис. 6.2.

Некоторые свойства типичных фарфора, полуфарфора и фаянса приведены в табл. 6.2.

Важное значение имеют также эстетические свойства, такие как форма, белизна, блеск, просвечиваемость, качество декора. Белизна зависит от природы и количества красящих примесей (Fe_2O_3, TiO_2), которые привносятся в основном

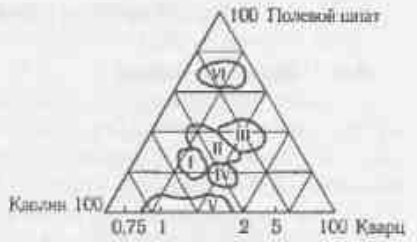


Рис. 6.2. Взаимосвязь состава керамики в треугольной диаграмме каолин–полевой шпат–кварц со значением коэффициента кислотности: I – твердый технический фарфор; II – хозяйственный фарфор; III – электротехнический фарфор; IV – полуфарфор; V – фаянс; VI – стоматологический фарфор

Таблица 6.2

Свойства типичных фарфорово-фаянсовых изделий

Показатель	Вид изделия		
	Фарфор	Полуфарфор	Фаянс
Средняя плотность, г/см³	2,4–2,5	2–2,2	1,9–1,96
Водопоглощение, %	0–0,5	3–8	9–12
Общая пористость, %	4–8	6–11	12–30
Прочность при сжатии, МПа	350–700	120–300	60–90
Прочность при изгибе, МПа	60–140	25–45	13–30
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$, град.$^{-1}$	3,8–6,7	4–5,3	5–8,8

(до 80%) глинистой составляющей. При их типичном (0,7–1,25%) содержании белизна фарфора составляет 55–67%, фаянса – 80%.

Просвечиваемость фарфора зависит от толщины изделия, его структуры, фазового состава.

Обычно факторы, повышающие белизну, уменьшают просвечиваемость и наоборот. Просвечиваемость возрастает при росте содержания стеклофазы, лучшем растворении в ней кварца, снижении пористости, более тонком измельчении кварца, увеличении температуры обжига.

Блеск изделий тем выше, чем совершеннее поверхность и чем выше коэффициент преломления глазурного слоя, который увеличивают соединения свинца, бария, стронция, цинка и др.

Достоинством фарфоро-фаянсовых хозяйственных изделий является также их высокая химическая и биологическая стойкость, а также легкая отмываемость.

6.2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ХОЗЯЙСТВЕННО-БЫТОВОЙ КЕРАМИКИ

6.2.1. Исходное сырье

Сырьем для производства хозяйственно-бытовой керамики служат преимущественно природные материалы – каолин, глины, кварц, полевой шпат и некоторые другие, в частности фосфориты, волластонит, синтетический каолин. Несмотря на их широкое распространение в земной коре, пригодного сырья относительно мало из-за его недостаточной чистоты, в первую очередь повышенного содержания минералов, придающих изделиям недопустимую окраску. Кроме того, природное сырье не отличается стабильностью состава и свойств, в том числе в пределах одного месторождения, что существенно затрудняет его практическое использование.

В настоящее время глины и кварцевые пески используют в том виде, в каком их добывают; каолины и полевые шпаты обогащают путем механической концентрации, отмучивания и другими способами.

Назначение основных видов сырья при изготовлении фарфоро-фаянсовых изделий следующее. Глинистые материалы придают керамической массе пластичность, т. е. необходимые формовочные свойства, высушенным заготовкам – прочность, повышают термическую и химическую стойкость обожженных изделий, являясь главным источником образования муллита. Каолин благодаря своей собственной чистоте увеличивает белизну готовых изделий.

Кварцевые материалы, а также другие непластичные компоненты, включая дробленый брак недекорированных обожженных изделий, являются отощителями массы. Они снижают усадку и сроки сушки, предотвращают растрескивание и деформацию. При растворении в ходе обжига кварц повышает просвечиваемость, термическую и механическую стойкость.

Полевые шпаты, пегматит и другие плавни снижают температуру обжига, образуют эвтектический расплав, обеспечивающий жидкофазное спекание, растворение других компонентов, кристаллизацию муллита. При застывании расплав образует стекло, связывающее все другие компоненты.

Из многочисленных глинистых минералов для производства хозяйственно-бытовых изделий практически используют лишь чистые белообжигающиеся каолины, каолинитовые, гидрослюдистые и ограниченно (в качестве пластифицирующей добавки) монтмориллонитовые глины.

В качестве характерных параметров технической пригодности глин предложено использовать молярное соотношение $Al_2O_3:SiO_2$ и сумму всех оксидов, играющих роль плавней (Σ Fe_2O_3, TiO_2, RO, R_2O_3 и др.). При этом высшее соотношение $Al_2O_3:SiO_2=2:1$ соответствует химически чистому прокаленному каолиниту. На основании изучения роли различных примесей установлено, что глины, содержащие повышенное количество красящих оксидов, слюд (особенно темноокрашенного биотита), карбонатов кальция и магния, растворимых в воде солей (сульфатов, хлоридов и др.), органических включений, непригодны для производства хозяйственных изделий.

С учетом этого пригодно глинистое сырье лишь некоторых месторождений: каолины – просяновский, глуховецкий, алексеевский; лучшие сорта часов-ярской, веселовской, новорайской и трошковской глины, огланлинский бентонит.

Очень важное значение имеет гранулометрический состав глин, влияющий на пластичность, водозатворяющую способность, воздушную усадку, спекаемость. При этом особенно активную роль играют мельчайшие (менее 0,5–1 мкм) фракции, содержание которых в упомянутых глинах превышает 60–80%, а в каолинах составляет лишь 35–40%.

10. Заказ № 1692

В качестве отощающих материалов используют кварц жильный, наиболее чистые кварцевые пески, кварцевые отходы от обогащения каолинов, кварц, содержащийся в пегматитах, а также брак изделий.

На стадии формования и сушки роль отощителей выполняют также полевой шпат, пегматит, доломит и др.

Согласно техническим условиям на кварцевые материалы для производства хозяйственных изделий (ГОСТ 7031–75) содержание SiO_2 должно быть не менее 93–95%, сумма $Fe_2O_3+TiO_2$ – не более 0,2–0,3%, CaO – не более 1–2%, глинистых примесей – не более 1–2%, п.п.п. – не более 1–2%, остаток на сите №4 – не более 2–5%. Этим требованиям отвечают кварцевые пески люберецкий, часов-ярский и некоторые другие, кварцевые отходы каолиновых комбинатов, в частности Просяновского. Восточные районы страны используют высокочистые каолинизированные вторичные кварциты, известные под названием гусевского камня, которые обеспечивают высокую белизну и просвечиваемость фарфоровых изделий.

Наиболее универсальными плавнями являются полевые шпаты – калиевый (ортоклаз или микроклин) и натриевый (альбит). Практически используют их смеси, которые образуют непрерывный ряд твердых растворов, при этом минимальная температура (1063°С) на кривых *ликвидус – солидус* отвечает составу из 65% альбита и 35% ортоклаза. Смеси характеризуются широким интервалом плавления, дают относительно вязкий расплав с малой зависимостью от температуры.

По стандарту к полевым шпатам для производства хозяйственных изделий предъявляют требования в отношении красящих оксидов (не более 0,2–0,3%), содержания щелочей (не менее 11–12%), соотношения $K_2O:Na_2O$ (не менее 2).

Широкое использование нашли также пегматиты, представляющие собой полевошпатовые образования, проросшие кварцем, который хорошо растворяется впоследствии в полевошпатовом расплаве. Трудности использования пегматита связаны с непостоянным содержанием кварца. Поэтому заблаговременно усредняют состав породы путем ее измельчения, перемешивания и определения количества кремнезема для учета при составлении шихты.

Наиболее качественные полевые шпаты и пегматиты находятся на Кольском полуострове, в Карелии (чупинский), Восточной Сибири (нарын-кутинский), Казахстане (талды-курганский).

В ряде стран в связи с дефицитом качественных природных плавней начали применять синтетические составы, используя различные стекла, фритты с низкой температурой плавления, что позволяет снижать температуру обжига и экономить топливо.

Хороший эффект при получении качественных изделий из мягкого, так называемого костяного фарфора, дает введение золы костей крупного рогатого скота в сочетании с другими плавнями.

6.2.2. Приготовление масс для формования изделий

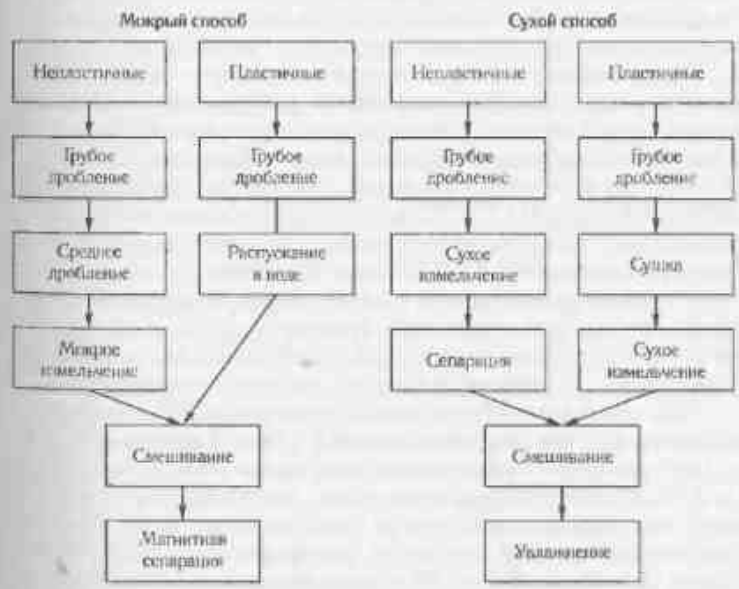
В соответствии с конфигурацией, размерами изделий и наиболее рациональными методами их формования приготовляют массы трех основных видов: порошкообразные (влажность 7–10%), пластичные (20–27%), жидкотекучие (30–33%).

При различной консистенции и реологии все указанные массы по своей сути являются тонкокерамическими, т. е. состоят из высокодисперсных компонентов примерно одинакового зернового состава. Это позволяет при необходимости соответствующими приемами – увлажнением, введением электролитов, фильтрацией, распылительной сушкой, электрофорезом – переводить эти массы из одного состояния в другое.

Первой стадией приготовления масс является предварительная обработка сырьевых материалов. Целью предварительной подготовки сырья является, во-первых, диспергация и, во-вторых, сохранение или даже повышение его исходной чистоты. Для этого производят сортировку, иногда предварительную термообработку, грубое и среднее дробление, тонкое измельчение, ситовую и электромагнитную классификации.

Применяют два способа приготовления масс для хозяйственной керамики – мокрый (шликерный) и сухой. Их принципиальные схемы представлены ниже.

Схема приготовления масс



Сухой способ кажется заманчивым, так как в нем меньше операций, возможна высокая степень механизации и автоматизации производственных процессов. Этот способ выгоден при централизованной подготовке сырья на помольно-обогатительных комбинатах с использованием высокопроизводительного непрерывно действующего оборудования.

Однако на отечественных заводах хозяйственной керамики обычно используют мокрый способ, поскольку он обеспечивает более высокое качество массы (особенно пластичной), лучшие гигиенические условия труда (отсутствие пылевыделения), при периодическом осуществлении процесса дает большую маневренность производства. Особенно эффективным является мокрое распускание в воде глинистых материалов, которые разобщаются до элементарных частиц, что обеспечивает их высокую реакционную, пластифицирующую и связующую способности и в итоге улучшение всех свойств полуфабриката и готовых изделий.

Для сохранения чистоты сырья, особенно в отношении красящих оксидов, производят сортировку и магнитную сепарацию как сухих дробленых зерен, так и влажных шликеров после тонкого измельчения, используют для переработки и транспортировки машины и механизмы, исключающие контакт сырья с вращающимися металлическими деталями. С этой целью применяют для дробления бегуны с гранитными чашами и катками, шаровые мельницы с кремневой или высокоглиноземистой футеровкой, неметаллические помольные тела, для просева сита с сетками из цветных металлов или полимерных материалов, для перемещения жидких масс — мембранные насосы.

Первичное грубое дробление полевого шпата, пегматита, жильного кварца и других каменистых материалов производят в щековых дробилках, а затем промывают для удаления загрязнений в моечных барабанах. Предварительный обжиг для облегчения дальнейшего дробления и удаления примесей при сортировке осуществляют при 900—1000°С в небольших вращающихся печах с холодильником. Грубое дробление глин и каолинов производят ножевыми глинорезками либо зубчатыми валками.

Среднее дробление каменистых материалов и брака изделий производят в бегунах с самоотсевом либо в бегунах в комплекте с сито-бурат. Более прогрессивным является дробление по замкнутому циклу при герметизации всей системы дробления, просева и транспортировки.

Для тонкого измельчения используют шаровые мельницы периодического действия различных размеров и производительности. Помол ведут до почти полного прохождения материала через сито №006 с 10000 отв./см^2 (<60 мкм), что обычно достигается за 6—8 часов. Для интенсификации измельчения повышают содержание мелющих тел, в качестве которых используют преимущественно высокоэффективные уралитовые цилиндры, отличающиеся твердостью и износо-

стойкостью, вводят ПАВ (ЛСТ, триэтаноламин и др.). Для загрузки шаровых мельниц по заданному рецепту используют автоматизированные системы, включающие электровесовые тележки с соответствующими транспортными устройствами. При загрузке и выгрузке мельниц используют вакуум и избыточное давление.

Глины и каолины распускают преимущественно в пропеллерных мешалках периодического действия при влажности 55—65%. Обогащение суспензий за счет удаления нежелательных включений производят в виброситах (N 009—N 0071 с 3600—6400 отв./см^2) в комбинации с электромагнитами различной конструкции.

При сухом методе переработки сырья и централизованной поставке потребителям готовых масс (опыт США) необходимо лишь увлажнять порошок до заданных нормативов и подавать его к местам формования, для чего имеются автоматические линии, включающие смесители, герметизированные транспортеры, мельницы для разрушения комков.

При мокром методе переработки сырья приготовление гранулированных порошков осуществляют в распылительных сушилках, которые обеспечивают автоматизацию процесса, снижение капитальных затрат, получение гранул заданного зернового состава и влажности, хорошую их сыпучесть и транспортировку, в том числе пневмоспособом, оптимальное уплотнение при формовании.

Получение жидкотекучих масс (шликеров) осуществляют тремя способами: 1) увлажнением порошков до жидкой консистенции; 2) разжижением при добавлении электролитов находящейся в пластичном состоянии массы, полученной частичным обезвоживанием в фильтр-прессах (прессовая схема); 3) непосредственным приготовлением литейных масс в ходе тонкого измельчения сырья в шаровых мельницах (беспрессовая схема). При этом также добавляют электролиты и особое внимание уделяют качеству используемой воды, которая должна обладать малой жесткостью.

Для качественного формования методом шликерного литья суспензии должны обладать комплексом показателей, указанных в гл. 3. Эти показатели регулируют составом, степенью дисперсности твердой фазы, ее соотношением с жидкой фазой, характером и содержанием вводимых добавок, влияющих на коллоидно-химические процессы, протекающие в шликерах.

Поскольку в составах хозяйственной керамики содержание глинистых минералов велико (50—85%) и глинистые частицы наиболее дисперсны, то они оказывают решающее влияние на все свойства подобных суспензий. Для их стабилизации в качестве электролита вводят ионы натрия в виде солей слабых кислот, с тем чтобы анионы солей образовали с нежелательными катионами (Ca^{2+}, Mg^{2+} и др.) нерастворимые соли. Лучшими считаются те электролиты, которые снижают вязкость в наибольшей мере и при

введении которых минимальная вязкость сохраняется в широких пределах концентрации электролита, что исключает ошибки при их практическом использовании. Оптимальные результаты обеспечивает силикат натрия, который и применяется в сочетании с карбонатом натрия и другими его солями.

При прессовой схеме, обычной для заводов хозяйственной керамики, для приготовления литейного шликера разжижают в пропеллерных мешалках с добавлением электролитов коржи с влажностью 20–25%, полученные в фильтр-прессах, либо обрезки массы, образующиеся в ходе пластического формования. Полученную суспензию влажностью 30–35% процеживают, подвергают магнитной сепарации и подают к литейным рабочим местам.

Пластичные массы преобладают в производстве хозяйственной, в том числе художественной керамики. Реально для глиносодержащих масс хозяйственно-бытовых изделий в зависимости от состава и используемого оборудования влажность изменяют в пределах 20–27% . Свойства пластичных масс регулируют также содержанием глинистых компонентов, тонкостью измельчения, введением ПАВ и органических пластификаторов.

Приготовление пластичных масс с указанной влажностью производят следующими способами: а) увлажнением сухих порошков; б) смешиванием гранул с влажностью <10%, полученных в распылительной сушилке, с высоковлажной суспензией того же состава, полученной мокрым измельчением в шаровой мельнице; в) частичным обезвоживанием преимущественно в фильтр-прессах суспензии после мокрого измельчения. Последний способ является преобладающим.

Скорость обезвоживания и тем самым производительность фильтр-прессов зависит от начальной влажности суспензии, дисперсности ее частиц, температуры суспензии, содержания и природы электролитов, свойств фильтрационного полотна. Практически начальная влажность фарфоровых суспензий составляет 55–60%, фаянсовых с большим содержанием глины – 65%. Длительность фильтрации более тощей фарфоровой массы составляет 1,5–2 ч, фаянсовой – 2,5–3 ч. Подогрев суспензии паром до 40–50°С сокращает длительность фильтрации примерно на 30% благодаря снижению вязкости почти вдвое. Увеличение давления интенсифицирует процесс обезвоживания, однако его скачкообразный подъем вызывает образование коржа с неравномерной плотностью и влажностью, поэтому давление с помощью мембранных насосов поднимают плавно до максимальной величины в 1–1,5 МПа.

Следует отметить, что однородность массы при обезвоживании в фильтр-прессах не достигается, поскольку специфика процесса обусловливает неравномерное распределение жидкости и зерен различного размера по высоте и сечению образующегося коржа.

Другими недостатками фильтр-прессов являются их невысокая производительность, периодичность и трудоемкость работы, большие габариты.

Для рационализации процесса обезвоживания предложены автоматические непрерывнодействующие фильтр-прессы (ФПАКМ), более мощные фильтр-прессы с давлением 12–17 МПа (США), ускоряющие процесс обезвоживания.

С целью улучшения однородности и пластичности массы ее дополнительно обрабатывают в вакуумных ленточных прессах, которые обеспечивают гомогенизацию и уплотнение массы, а также удаление значительной части содержащегося воздуха, что в дальнейшем улучшает формуемость массы, снижает воздушную и огневую усадку, повышает прочность необожженных заготовок.

Дополнительное улучшение качества массы достигается ее вылеживанием в темных влажных помещениях. При этом выравнивается влажность, удаляются газообразные продукты, разлагаются органические включения, идет гидролиз полевого шпата, связанный с выделением щелочных катионов и их адсорбцией глинистыми частицами – все это улучшает пластичность и связность массы.

В последнее время установлена техническая и экономическая целесообразность введения в тонкокерамические массы так называемых силикатных бактерий, которые интенсифицируют процессы при вылеживании и улучшают все показатели массы, полуфабриката и готовых изделий. Возможно, за счет действия бактерий часть некондиционного сырья можно будет сделать вполне пригодной для производства хозяйственной керамики.

6.2.3. Формование

Хозяйственные изделия в отличие от огнеупоров и изделий строительной керамики характеризуются сравнительно сложной формой. Поэтому для производства массовых изделий ограниченно используют порошкообразные массы, чаще жидкотекучие и пластичные массы.

Попытки изготовления методом прессования в стальных пресс-формах фарфоро-фаянсовых изделий хозяйственного назначения в прошлом не дали положительных результатов, так как применявшееся оборудование не обеспечивало должной производительности, качественной структуры, равноплотности и равнотолщинности.

На современном этапе в связи с широким применением техники распылительной сушки и всеобщим стремлением к экономии топлива снова вернулись к идее прессования, в первую очередь массивных тарелок для общепита.

Для этой цели разработан пресс-автомат ПР-1 с вращающимся столом, шестью пресс-формами и механизмом равномерного распределения массы в пресс-форме. Влажность массы 6–8%, прессование двухступенчатое (15 и 30–50 МПа), производительность 600 шт./ч.

За рубежом разработаны автоматизированные гидравлические прессы с программным управлением. Штемпели из высоколегированных сталей и матрицы из карбида вольфрама обеспечивают высокую износостойкость.

Перспективным представляется метод изостатического прессования, предложенный в ФРГ. Для прессования используют гранулированный порошок после распылительной сушки с влажностью всего 1–3% и связками для повышения прочности полуфабриката. Формование осуществляется в автоматизированной установке «Isomat» производительностью около 600 шт./ч. Достоинства изостатического прессования следующие: отсутствие сушки изделий, возможность изготовления некруглой посуды, отсутствие гипсовых форм, сокращение рабочих площадей, снижение количества отходов, точность размера и формы изделий, возможность создания автоматических линий, включающих скоростные печи. Один из вариантов такой технологической схемы представлен на рис. 6.3. Однако опыт использования изостатического прессования пока невелик.

Из многочисленных известных методов шликерного литья для массового производства хозяйственных изделий практически применяют литье в пористые гипсовые формы.

Метод шликерного литья применяют при изготовлении художественных изделий сложной формы, некоторых видов посуды (овальная, квадратная), приставных деталей (ручки, носики). По этому методу изготавливают тонкостенные изделия с достаточно равномерной структурой и высокой плотностью, он сравнительно дешев, так как не требует использования сложного формовочного оборудования, однако имеет и ряд недостатков: требуются большие производственные площади и емкости для хранения шликеров; большая длительность набора массы, т. е. низкая производительность; большой расход гипсовых форм; трудность соблюдения постоянства свойств литейного шликера; большая начальная влажность отливок, обусловливающая высокую усадку при сушке и повышенный расход тепла.

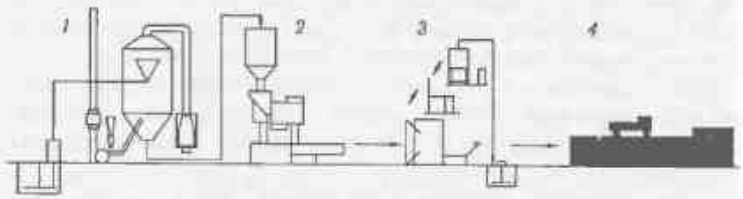


Рис. 6.3. Схема автоматизированной линии по изготовлению плоской посуды методом изостатического прессования: *1* – приготовление пресс-порошка; *2* – изостатическое прессование; *3* – электростатическое глазурование; *4* – печь для однократного обжига

При производстве хозяйственных изделий применяют сливной и наливной способы литья. При сливном методе, используемом для изготовления полых изделий, после набора стенки необходимой толщины избыток шликера сливают либо откачивают с помощью вакуума.

Массовое литье хозяйственных изделий и приставных деталей к ним осуществляют батарейно-серийным способом. Использование автоматов для отливки чашек с вакуумным отсосом избытка шликера повысило производительность в 10 раз. Для ускорения литья и улучшения качества отливок обычно практикуют подогрев шликера до 40–60°С. Эффект также дают вакуумирование шликера, обработка вибрацией, литье под давлением, однако эти приемы используют лишь в особых случаях.

Формование из пластичных масс является преобладающим методом при изготовлении хозяйственной керамики.

Формуемость пластичных масс зависит от ряда факторов. Важнейшую роль играет их влажность. Содержание воды зависит от зернового состава и структуры минеральных частиц. Чем выше их удельная поверхность, тем больше должна быть влажность. Важнейшую роль играет содержание глинистых компонентов, которые обусловливают пластичность масс.

Для улучшения формуемости, повышения вязкости и плотности массы их вакуумируют в ходе переработки на ленточных прессах. Из пластичной массы можно изготовить достаточно сложные и разнообразные изделия, при этом темп формования достаточно велик, что является их достоинством.

В зависимости от размера, формы и тиражности изделий для их формования применяют различные методы: ручную лепку, обработку на гончарном круге, обработку с помощью вращающегося шпинделя и шаблона, раскатку с помощью вращающихся профильных роликов. Последний метод, предложенный в начале 50-х гг., обеспечивает высокую производительность, однородность структуры, малые отходы массы, возможность механизации и автоматизации процесса, поэтому является в настоящее время преобладающим.

Формование осуществляют поточным методом на конвейерных линиях, где производят следующие операции: изготовление пластов массы, собственно формование, сушку или частичное подвяливание, оправку, приставку деталей. Формование производят на полуавтоматах и автоматах, в том числе многошпиндельных.

Число оборотов шпинделя и головки, определяющие производительность, зависит от размера изделий: чем их диаметр больше, тем меньше число оборотов. Раскатываемый пласт помещают на гипсовую или пластмассовую форму, расположенную на шпинделе. Для предотвращения прилипания массы к формующему металлическому ролику последний нагревают и смазывают гидрофобным составом. Фторопластовый ролик нагрева и смазки не требует.

Производительность роликовых полуавтоматов типа АСФ-06 и АСФ-07 – 500 шт./ч, а многошпиндельных автоматов с множеством шпинделей – до 3600 шт./ч.

В качестве форм для пластического метода можно использовать любой материал, отвечающий необходимым требованиям по структуре, пористости, способности отсасывать воду, прочности и долговечности.

Наиболее подходящим материалом является гипс: он доступен, недорог, технологичен. Недостаток гипсовых форм – низкая прочность, малая износостойкость, что ограничивает их использование 70–100 циклами. Поэтому требуется огромное число форм и большие производственные площади.

Большой эффект дало использование для материала форм органических полимерных материалов с наполнителями – эпоксидных смол, полиуретана, полихлорвинила и др. Их достоинства – долговечность (до 2500–5000 циклов), возможность регенерации форм, несколько бóльшая, чем у гипса, температурная стойкость, что суммарно компенсирует их бóльшую стоимость.

6.2.4. Сушка

Сушка хозяйственных изделий подчиняется общим закономерностям для керамики (см. гл. 3). Поэтому ниже кратко рассмотрены лишь некоторые особенности сушки хозяйственных изделий.

Затраты на сушку невелики и составляют для фарфоровых изделий 2–3%, а для фаянсовых – 6–8% общей стоимости, однако затраты времени на сушку достигают 35–40% всего производственного цикла, поэтому сушка считается одной из наиболее ответственных операций.

При разработке режимов сушки хозяйственных изделий следует учитывать следующие их особенности. Эти изделия, формуемые преимущественно пластическим способом и шликерным литьем, имеют высокую (20–30%) начальную влажность, поэтому непрочны, легко деформируются, обладают значительной (8–12%) воздушной усадкой. Поэтому необходимо медленно проводить начальный период сушки, чему способствует также относительно высокая плотность заготовок и малый размер пор, затрудняющих диффузию и удаление влаги.

Замедляет сушку также наличие форм, закрывающих значительную поверхность полуфабриката, при этом гипсовые формы нельзя сушить выше 70°С, а пластмассовые – выше 85°С. После снятия форм сушку можно форсировать.

Необходимость сборки отдельных деталей при производстве художественных изделий и приставки деталей у хозяйственных изделий требует сушки в два приема. Сначала изделия подвяливают до влажности 16–18%, производят сборку, а затем высушивают окончательно. При этом все детали должны иметь строго одинаковую влажность.

Затрудняет сушку также часто имеющая место разностолщинность и разноплотность отдельных участков изделий. Это обусловливает различную скорость высыхания, различную усадку, которые могут вызвать деформацию и растрескивание. Эти явления усиливаются при свойственном таким изделиям, особенно фаянсовым, повышенном содержании тонкодисперсных глинистых составляющих.

Хозяйственно-бытовые изделия обычно сушат в конвективных конвейерных сушилках, спаренных с формовочными машинами и являющихся составной частью конвейерных линий. Теплоносителем служит теплый воздух, отбираемый из зоны охлаждения печей либо приготавливаемый в калориферах. Распространение также получили радиационные сушилки, особенно эффективные при сушке тонкостенных изделий. При этом время сушки снижается с 2,5–6 ч до 30 мин.

6.2.5. Глазурование и декорирование

Для фарфоровых изделий применяют сырые глазури, для фаянсовых, майоликовых, полуфарфоровых – фриттованные.

Сырую глазурную суспензию приготавливают примерно по той же схеме и с использованием тех же машин, что и фарфоровую массу, но из более чистого сырья. Исходные материалы (типичные – полевой шпат, кварц, доломит, каолин, дробленый бой изделий) сортируют, дробят, промывают, подвергают электромагнитной очистке и измельчают в шаровой мельнице при соотношении *шары:материал:вода* = 1:1:0,8. Мелющие тела – фарфоровые или уралитовые, длительность измельчения от 20–30 до 70–100 ч, влажность глазурной суспензии – 45–50%, плотность – 1,3–1,4 г/см^3, остаток на сите №006 с 10000 отв./см^2 – 0,02–0,04%.

Фриттовую глазурь также приготавливают в шаровой мельнице, куда вводят >90% фритты, остальное – глина и добавки, например Na_2SO_4. Фритту готовят в небольших ванных или вращающихся печах, откуда расплав поступает для гранулирования в бассейн с холодной водой.

Нанесение глазурной суспензии на керамические хозяйственные изделия осуществляют методом погружения, полива и пульверизации. Реже используют метод электростатического глазурования.

Глазурь, как указывалось, наносят преимущественно на предварительно обожженные упрочненные изделия.

Перед глазурованием поверхность изделия обрабатывают щетками и обдувают сжатым воздухом для удаления пыли. Места, не подлежащие глазурованию, покрывают гидрофобными составами либо удаляют слой глазури механическим путем.

Глазурование погружением изделий массового ассортимента, например тарелок, осуществляют конвейерным способом. Двигаясь по конвейеру, изделия на несколько секунд погружаются в глазурную

суспензию. Устройства типа «беличьего колеса» имеют производительность от 1500 до 3000 шт./ч. Фаянсовые плоские изделия погружают группами в вертикальном положении, для чего служит устройство кассетного типа производительностью 2000—3000 шт./ч.

Глазурование поливом, например чашек и других полых изделий, осуществляют на установках карусельного типа. Двигаясь по кругу и вокруг собственной оси, изделия попадают под струю глазурной суспензии, фонтанирующей сверху и снизу. Производительность до 2000 шт./ч.

Метод пульверизации распространен меньше, хотя пригоден для глазурования самых различных изделий, в том числе не прошедших предварительного обжига. При этом весьма плотную (1,5—1,8 г/см^3) глазурную суспензию распыляют сжатым воздухом при давлении 200—300 кПа. Это можно осуществлять в обычных условиях и в электростатическом поле, как это производят после формования на изостатических установках (опыт ФРГ).

Для придания изделиям хозяйственно-бытового и художественного назначения окончательного вида их (за редким исключением) декорируют.

В зависимости от вида изделий и их назначения применяют как подглазурные, так и наглазурные декоры. Декорирование осуществляют в живописных цехах по образцам, создаваемым художниками и утверждаемым на художественных советах заводов.

Пигменты, переводные типографские картинки (леколь), золотые препараты изготовляет Дулевский красочный завод, который снабжает ими заводы — производители керамических изделий всей страны.

Массовое декорирование изделий производят такими методами, как ручная живопись, которая наиболее ценится, декалькомания, аэрография, шелкография и др. Некоторые приемы декорирования механизированы, однако пока применяется и, видимо, сохранится и в будущем ручной труд многочисленных живописцев, особенно при изготовлении высокохудожественных декоративных и хозяйственных изделий.

Для фарфоровых изделий предусмотрено 10 групп декорирования, для фаянсовых — 7 групп. Чем выше группа, тем сложнее и качественнее декор.

6.2.6. Обжиг

В отличие от большинства других видов керамики, обжигаемых однократно, термообработку хозяйственных изделий часто приходится производить многократно.

Бисквитный (однократный безглазурный) обжиг производят при производстве некоторых видов художественной керамики, например скульптуры.

Однократный с покрытием глазурью обжиг применяют при изготовлении толстостенной посуды, которую можно глазуровать непосредственно после сушки.

Первичный (утельный) обжиг при температуре 850—900°С производят при изготовлении фарфоровой посуды с целью придания заготовке некоторой прочности и неразмокаемости для последующего глазурования. При этом получают лишь полуфабрикат, не обладающий еще никакими признаками фарфора.

Первичный обжиг применительно к фаянсу является основным, формирующим его структуру и свойства. Максимальная температура может быть различной в зависимости от состава шихты и исходного сырья, однако она, как правило, не превышает 1200—1250°С.

Вторичный (политой) обжиг применительно к фарфору является основным, в ходе которого образуется плотноспекшаяся структура и приобретаются все присущие фарфору термомеханические свойства. При этом происходит также разлив глазури.

Вторичный обжиг при производстве фаянса, майолики, некоторых видов полуфарфора, костяного фарфора предназначен лишь для разлива легкоплавкой глазури, поэтому производится при относительно невысокой (1000—1100°С) температуре.

Скоростной обжиг изделий находит все более широкое использование в связи, во-первых, со стремлением к экономии топлива; во-вторых, с выявленной технической возможностью без ущерба для качества изделий обжигать их по значительно более коротким (в 5—10 раз) режимам, чем это было обычно принято; в-третьих, с рациональностью использования в современном поточном автоматизированном производстве скоростных (щелевых, конвейерных) печей с однорядной садкой, не требующих ручной загрузки и выгрузки изделий.

Установлено, что многие тонкостенные изделия можно успешно обжигать в течение 2—3 вместо обычных 25—30 ч. Скоростной обжиг потребовал разработки специальных конструкций печей с устройствами для быстрого охлаждения изделий, применения огнеприпаса с повышенной термостойкостью, необходимость корректировки состава исходных шихт для изделий и глазурей, использования более эффективных плавней, обеспечивающих спекание при коротких режимах обжига.

Режим обжига фарфоровых изделий и достигаемые при этом результаты решающим образом зависят от исходного состава, отношения сырьевых компонентов к нагреванию, а также от размера и формы изделий.

При обжиге фарфоровых изделий происходят сложные физико-химические превращения, сопровождающиеся изменением массы, объема, плотности, пористости, химического и фазового состава, агрегатного состояния составляющих исходной массы.

Для удобства описания принципиальных явлений, имеющих место в ходе термообработки, процесс обжига условно расчленяют на ряд периодов, характеризующихся разным составом газовой среды, определенными температурными пределами и скоростями подъема температуры (рис. 6.4.).

До температуры 1000–1050°С обжиг ведут в окислительной среде. При этом осуществляют досушку сырца (200–250°С), относительно быстрый прогрев заготовок (250–950°С), замедление подъема температуры (950–1050°С) для завершения процесса удаления газообразных компонентов. В периоды досушки и прогрева удаляется свободная и адсорбированная вода. При этом на начальных стадиях следует избегать активного парообразования, обусловливающего образование трещин, обеспечить хорошую тягу в печи для предотвращения конденсации паров на еще холодных изделиях и полное сгорание топлива для предотвращения образования и отложения сажистого углерода.

Завершив досушку, можно значительно ускорить подъем температуры, в ходе которого происходит разложение глинистого вещества, при этом гидроалюмосиликаты теряют химически связанную воду ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O\uparrow$), происходит также разложение присутствующих примесей гидратов, сульфатов и особенно карбонатов. Первоначально диоксид углерода теряет карбонат магния (500–700°С), затем карбонат кальция (700–900°С). Удаление большого количества газообразных продуктов сопровождается ростом пористости изделий. Поскольку усадки еще нет и напряжения не возникают, то обжиг можно вести максимально быстро.

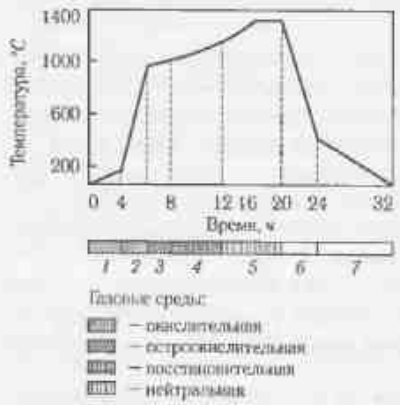


Рис. 6.4. Типичная кривая обжига фарфора и температурно-газовый режим: *1* – досушка; *2* – прогрев; *3* – выдержка; *4* – восстановительный огонь; *5* – нейтральный огонь; *6,7* – охлаждение

Процессы, связанные с выделением газов, должны быть завершены до начала интенсивного спекания, сопровождаемого усадкой и закрытием пор. Поэтому предусматривается в конце окислительного периода промежуточная выдержка или замедление обжига, что одновременно способствует также созданию равномерного температурного поля по всему сечению печи и одинаковому прогреву всех обжигаемых изделий.

Дальнейший подъем температуры производят в

восстановительной среде (содержание CO – 2–6%), предназначенной для повышения белизны фарфоровых изделий за счет восстановления темноокрашенного оксида железа (Fe_2O_3) до монооксида (FeO) и взаимодействия последнего с кремнеземом с образованием фаялита ($2FeO \cdot SiO_2$) бледно-голубого цвета. Последний одновременно способствует возникновению жидкой фазы, содействующей началу спекания и процессу муллитообразования.

Восстановительную среду создают до начала интенсивного спекания, подъем температуры ведут достаточно медленно для завершения процесса восстановления железа и окончательного удаления газов. Для интенсивно и рано спекающихся масс интервал восстановительного огня следует сдвигать в сторону меньших температур.

Заключительную стадию обжига проводят в нейтральной или слабовосстановительной среде (CO не более 1–2%, O_2 – 0,5–2%, CO_2 – 16–19%) для предотвращения образования и осаждения сажистого углерода и окисления восстановленного в предыдущем периоде монооксида железа, что ведет к пожелтению фарфора.

Период нейтрального огня является наиболее важным с точки зрения фазовых превращений и процесса спекания, обеспечивающих создание микроструктуры, фазового состава и свойств изделий, называемых фарфором.

Важнейшим из протекающих процессов является образование расплава за счет плавления полевого шпата и растворения в нем других составляющих. С ростом температуры роль расплава возрастает за счет увеличения его количества и снижения вязкости, что проявляется в функции связующего и в качестве растворителя по отношению к кристаллическим фазам. При этом активнее действие натриевого полевого шпата, вязкость расплава которого (10^{12} Па · с) примерно на порядок ниже, чем у калиевого шпата.

В ходе подъема температуры часть кварца растворяется в полевошпатовом расплаве, интенсивность растворения зависит от природы вводимого кварца и степени его дисперсности. Растворение кварца играет положительную роль в ходе обжига за счет увеличения вязкости расплава снижается опасность деформации изделий; после завершения обжига повышается тугоплавкость и химическая стойкость, снижается термическое расширение, что повышает термостойкость, увеличивается просвечиваемость изделий.

Оставшийся свободным кварц, представленный относительно крупными зернами, покрытыми сеткой трещин и стекловидной каймой, а также образовавшийся из кварца кристобалит могут стать источниками напряжений как за счет различий ТКЛР β-кварца ($20 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$) и стеклофазы ($7–8 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$), так и вследствие связанных с резкими объемными изменениями модификационных превращений β↔α-кварц и α↔β-кристобалит, что заметно снижает прочность и термостойкость изделий.

Другим важным процессом на этой стадии обжига является образование и рекристаллизация муллита как в пределах каолиновых зерен, так и в полевошпатовом расплаве. При этом последний является активным переносчиком фрагментов (ионов алюминия, оксидов алюминия и кремния), образующих муллит, либо самого муллита, а также средой, благоприятствующей кристаллизации, а возможно, лишь рекристаллизации уже привнесенных кристаллов муллита, создающих в известной мере скелет фарфорового изделия.

Степень муллитизации и размер кристаллов зависят от состава исходной массы, температуры, длительности обжига, присутствующих примесей, характера газовой среды и других не до конца выявленных факторов.

В результате указанных процессов фазовый состав изделий по ходу обжига меняется, что демонстрируется на рис. 6.5, откуда следует, что фарфор является типичным стеклокристаллическим телом с преобладающим содержанием стеклофазы, цементирующей кристаллические образования — мелкие (длиной 2–6 мкм) игольчатые кристаллы муллита в количестве 17–35%, более крупные (10–25 мкм) зерна кварца в количестве 8–15%, частично перешедшего в кристобалит (до 4%). Кроме того, присутствует газовая фаза в виде изолированных закрытых пор диаметром до 10–15 мкм общим объемом до 4–8%.

В период нейтрального огня протекает также важнейший процесс керамической технологии — спекание изделий, сопровождающееся уплотнением, упрочнением, линейной усадкой в 8–10%. Наличие большого количества расплава обеспечивает спекание по жидкофазному механизму, скорость которого зависит от вязкости и поверхностного натяжения расплава, а также размера частиц. Скорость уплотнения можно увеличить за счет изменения состава, обеспечив образование жидкой фазы с меньшей вязкостью, однако это уменьшение вязкости не должно быть чрезмерным во избежание деформации изделий. При прочих равных условиях спекание определяется температурой и временем.

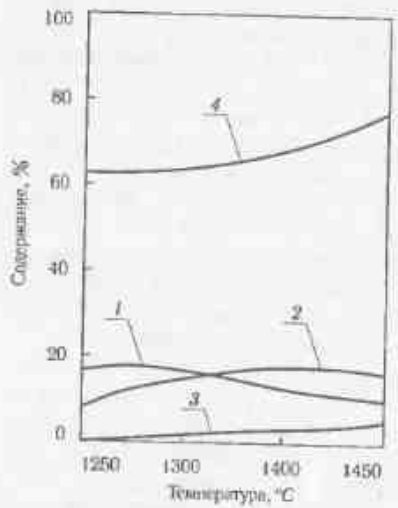


Рис. 6.5. Изменение фазового состава в ходе обжига фарфора: *1* — кварц; *2* — муллит; *3* — кристобалит; *4* — стеклофаза

Пока не удалось получить кинетических уравнений, удовлетворительно описывающих процесс спекания и созревания фарфора, однако расчетами, подтвержденными экспериментально, показано, что для реальных составов с заданным размером частиц время, необходимое для полного спекания тонкостенных хозяйственных изделий, составляет примерно 1,5–2 ч, что является обоснованием для организации скоростных обжигов.

Завершающим периодом термообработки является охлаждение, длительность которого составляет почти 50% всего времени. Его режим определяется размером и формой изделий, физико-химическими процессами в ходе охлаждения; емкостью и конструкцией печи. Чем крупнее изделия и больше высота печи, тем меньше скорость охлаждения.

С точки зрения превращений в охлаждаемых изделиях следует учитывать опасности, связанные с переходом расплава в твердое состояние, различием коэффициентов термического сжатия глазури и собственно керамики и разных составляющих керамического тела, а также с наличием кварца и кристобалита, претерпевающих объемные изменения при полиморфных переходах.

Исходя из сказанного рекомендуется в интервале отверждения расплава и образования стеклофазы (для фарфора при 600–800°С) уменьшать скорость охлаждения, особенно для изделий с высоким содержанием щелочных оксидов, у которых стекло обладает большим термическим расширением. Напряжения могут также возникнуть при температуре полиморфного перехода α-кварца в β-форму (573°С), сопровождающегося уменьшением объема на ~1%, особенно при высоком содержании свободного кварца. Еще большее (4%) сжатие имеет место при температуре инверсии кристобалита, однако вследствие невысокого содержания кристобалита заметных напряжений не возникает.

Фаянсовые и другие пористые изделия отличаются от фарфоровых в основном меньшим содержанием плавней и более низкой температурой основного структурообразующего обжига, поэтому при их термообработке образуется меньшее количество расплава со всеми вытекающими последствиями для строения, фазового состава и свойств получаемых изделий.

Рассмотрим процессы в массах, типичных для производства современного фаянса, в которых специально вводимые плавни вообще отсутствуют, а содержится лишь каолин, беложгущаяся глина и кварцевый песок. Их обжигают обычно до температуры 1250–1280°С.

При обжиге указанных каолинито-кварцевых масс также имеют место рассмотренные выше процессы удаления механической, адсорбированной и химически связанной воды, разложения каолинита, карбонатов и других солей, сопровождающиеся удалением газообразных продуктов, а также модификационное превращение β-кварца в α-форму.

Спекание таких изделий проходит в отсутствие значительных количеств расплава, при этом решающую роль играет используемая высокодисперсная глина, в которой сосредоточено основное количество посторонних примесей, образующих уже на ранних стадиях некоторое количество жидкости за счет эвтектических расплавов, что возможно, например, в системе $Na_2O-CaO-SiO_2$ уже при 750°С, в системе $K_2O-FeO-SiO_2$ при 900°С; легкоплавкие эвтектики имеются также в системах $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$, $FeO-CaO-SiO_2$, $FeO-SiO_2$ и т. д.

В итоге постепенно образуется и накапливается жидкая фаза, однако ее содержание обычно не превышает 15–25%, чего недостаточно для спекания, особенно при принятой невысокой температуре обжига. Поэтому изделия спечены лишь частично, сохраняют высокую пористость и относительно малую механическую прочность. Однако малое количество расплава, невысокая усадка в обжиге обеспечивает изделиям большую устойчивость против деформации, а после охлаждения благодаря меньшему содержанию стекла и эффекта рассеивания света имеющимися порами — большую белизну, чем у фарфора.

В фаянсовых массах по тем же причинам перерождение глины не завершается, поэтому содержание муллита ниже и размер кристаллов меньше. Поскольку растворение кварца в малом количестве расплава незначительно, то в изделиях остается много свободного кварца и не исключен его переход в кристобалит. Это может вызвать при охлаждении напряжения от разности ТКЛР различных фаз, а также глазури и керамики и в итоге опасность возникновения таких дефектов, как цек и отслаивание глазури. Что касается соотношения в фаянсе и других пористых изделиях стекла, кварца, кристобалита, муллита и продуктов неполного перерождения глинистого вещества, а также пористости изделий, то они определяются исходным составом массы и режимом принятой термообработки.

Режим (температурный, временной, газовый) обжигов — утельного, политого и декорирующего — разнообразных фарфоровых, фаянсовых и им подобных изделий зависит от состава исходной массы, размера и формы изделий, вида декора.

Для осуществления обжига по разным режимам применяют печи различной конструкции: периодического действия (горны) — главным образом для художественных изделий; для хозяйственных изделий массового назначения — автоматизированные непрерывно действующие туннельные, скоростные конвейерные, в том числе многоканальные с сетчатым, рольганговым, салазочным, вагонеточным и шагающим подом. Используют твердое, жидкое и газообразное топливо, а также электрические нагреватели.

Обжиг производят непосредственно на вагонетках, рольгангах и т. п. или с использованием разнообразного огнеприпаса в виде капселей или каркаса из огнеупорных плит и стоек, изготовленных из термостойких материалов (кордиерит, карбид кремния и др.), которые обеспечивают длительную надежную службу.

Глава седьмая

ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА

К технической керамике относят многочисленные виды изделий, объединяемые условно в один класс по принципу использования их в различных областях техники. Они различаются по химическому и фазовому составу, строению и свойствам, однако имеют и некоторые общие отличительные признаки. В частности, их производят из высокочистых, часто полученных искусственно, в том числе химическими методами, весьма тонких порошков. Производство характеризуется, многооперационностью, большим разнообразием методов формования, диктуемых высокими требованиями, предъявляемыми к точности размеров и свойствам изделия этого класса.

Основные виды технической керамики, области применения и исходные материалы для их изготовления представлены в табл. 7.1.

Техническую керамику принято подразделять по основному минералу, определяющему ее фазовый состав. На основании этого группа оксидной керамики включает изделия на основе корунда (α-Al_2O_3), бадделеита (ZrO_2), бромеллита (BeO), периклаза (MgO), муллита ($Al_6Si_2O_{13}$), энстатита ($MgSiO_3$), форстерита (Mg_2SiO_4), кордиерита ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), циркона ($ZrSiO_4$), цельзиана ($BaAl_2Si_2O_8$), сподумена ($LiAlSi_2O_6$), волластонита ($CaSiO_3$), перовскита ($CaTiO_3$); в эту группу также включают все виды керамики, основное вещество которых имеет структуру типа перовскита и на основе рутила (TiO_2), шпинели ($MgAl_2O_4$), феррошпинели ($MeFe_2O_4$), хромитов ($MeCrO_3$).

Группа керамики на основе бескислородных соединений включает нитриды (Si_3N_4, AlN, BN и др.), карбиды (SiC, B_4C, TiC, TaC и др.), силициды ($MoSi_2$), бориды (B_3Si) и др. Эта группа включает также керамические материалы типа оксинитридов, оксикарбидов, сиалонов.

Производство технической керамики, как и других классов керамических материалов, состоит из тех же основных технологических этапов — подготовки исходных порошков, приготовления формовочных масс, процессов формования, сушки, обжига и при необходимости ряда дополнительных видов обработки. Однако каждый из этапов имеет и определенные отличия.

Так, в качестве исходных материалов используют не только готовые порошки, например оксидов, но и различные соли — карбонаты, нитраты, гидроксиды, сульфаты и др., которые являются промежуточными продуктами для изготовления необходимых порошков. Для этого используют методы прокаливания, осаждения и

Таблица 7.1

Основные виды технической керамики и области их применения

Керамика	Определяющие свойства	Области применения
Электротехническая	Высокое электросопротивление, низкая диэлектрическая проницаемость	Электроизоляторы, корпуса и подложки интегральных схем
	Сегнетоэлектрические свойства, высокая диэлектрическая проницаемость	Высокоемкостные конденсаторы, запоминающие устройства
	Пьезосвойства	Пьезоэлементы, фильтры, триммеры, ультразвуковые устройства
	Электронное излучение	Электронные микроскопы, горячие катоды
	Полупроводниковые и сенсорные свойства	Варисторы, индикаторы влажности, термисторы, усилители элементы
	Ионная проводимость	Твердые электролиты, датчики-сенсоры измерители, анализаторы среды и печи
Оптическая	Высокое светопропускание в видимой и ИК-областях	Оболочки галогенных и натриевых ламп, смотровые трубки для печей, ламп, ртутных реакторов и лазерных аппаратов
	Флуоресценция	Компоненты цветных телевизионных трубок
	Поляризация	Фотоэлектрические преобразователи
Магнитная	Магнитная проницаемость, магнитная проницаемость, коэрцитивная сила	Магниты для бытовой техники, сердечники трансформаторов и катушек индуктивности, запоминающие устройства
Проводящая	Электрическая проводимость	Электроды, нагреватели для электрических печей
Сверх-проводящая	Сверхпроводимость	Сверхпроводящие элементы
Машиностроительная	Высокая прочность	Металлорежущие станки и инструменты
	Стойкость к истиранию	Волоки, фильеры, наконечники
	Высокая твердость	Абразивные материалы и инструменты
	Низкий коэффициент трения	Детали подшипников скольжения, высокотемпературная смазка
	Высокое отношение прочности к плотности	Детали двигателей, в том числе для летательных аппаратов
	Высокая ударная вязкость	Материалы для брони
Химическая	Коррозийная стойкость	Детали химических аппаратов и ядерно-энергетических установок
	Каталитическая активность	Катализаторы и носители катализаторов
Биологическая	Химическая инертность	Устройства для биохимических процессов, носители для связывания молекул
	Костная совместимость	Искусственные суставы, зубные протезы

соосаждения с последующим прокаливанием, золь-гель-процессы, криохимический синтез, электрохимическое окисление металлов, различные виды синтеза – твердофазный, газофазный, карботермический, плазменный и др. В результате этих процессов получают порошки с заданными свойствами по химическому и фазовому составам, степени дисперсности, структуре, которые, в свою очередь, определяют ионообменные и адгезивные свойства, активность к спеканию и т. п.

При подготовке формовочных масс в качестве разжижителей и связующих наряду с такими типичными компонентами, как вода, ЛСТ, ПВС, используют многочисленные водорастворимые полимеры и неводные системы, в том числе термореактивные и термопластичные смолы. При этом особое внимание уделяется однородности формовочной массы, которая тщательно контролируется, при необходимости жидкотекучие и пластичные массы вакуумируют.

В отличие от других видов формование изделий технической керамики отличается большим разнообразием, для этого используют почти все известные методы – полусухое, горячее, изостатическое, в том числе горячее, прессование; литье водных суспензий в пористые формы, горячее литье под давлением, пленочное литье; пластическое формование и другие (табл. 7.2).

У сформованного полуфабриката обычно оценивают степень однородности, плотность, прочность, воздушную усадку и некоторые другие параметры. Сушку и удаление временной технологической связки осуществляют общепринятыми методами. Лишь полуфабрикат, полученный из гелей, сушат по специальному длительному режиму.

Обжиг изделий в зависимости от их состава, формы и размеров проводят различными способами по индивидуальным режимам, используя при этом для уплотнения все известные (табл. 7.3) механизмы спекания (твердофазное, жидкофазное, реакционное и др.)

После обжига некоторые изделия подвергают дополнительным видам обработки – механическим (резке, обточке, сверлению, шлифованию, полированию, притирке, хонингованию, галтовке), глазурованию, металлизации, поляризации, намагничиванию и др.

Учитывая ответственное назначение изделий технической керамики, их тщательно оценивают по многочисленным параметрам. Определяют химический и фазовый состав, микроструктуру, плотность, пористость, поровую структуру, различные виды прочности, в том числе при высоких температурах. В зависимости от назначения изделий при необходимости оценивают также твердость, модули упругости и Вейбулла, критический коэффициент интенсивности напряжения, теплопроводность, термическое расширение, термическую стойкость, фрикционные, оптические и ядерные свойства, электрическое сопротивление, электрическую прочность, диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери, магнитные и пьезоэлектрические свойства.

Таблица 7.2

Методы формования технической керамики

Метод формования	Вид технологической связки	Виды полуфабриката изделий	Факторы, определяющие качество изделий	Достоинства метода	Недостатки метода
Полусухое прессование	Водорастворимые полимеры, воды, неводные системы	Небольшие детали простой формы (резцы, шайбы, втулки, пластины)	Размер гранул пресс-порошка, его влажность, форма и размер изделий, режим прессования (давление, число ступеней и др.), качество пресс-форм	Высокая производительность, возможность механизации и автоматизации, быстрая сушка с малыми затратами теплоты	Ограничения по размерам и форме изделий, опасность неравномерности изделий, упругое расширение после снятия нагрузок, могущее вызвать образование трещин
Изостатическое прессование		То же, а также изделия с неблагоприятным соотношением высот и диаметра (чехлы термопар, стержни и др.)	То же в отношении пресс-порошка, формы и размера изделий, режим прессования (давление, скорость его нарастания), качество эластичных оболочек	Возможность изготовления изделий сложной формы, их равноплотность, отсутствие расслоения, отсутствие потерь на внешнее трение, малое давление прессования	Малая производительность, высокая стоимость, необходимость вакуумирования перед прессованием, недолговечность эластичных оболочек
Горячее прессование		Детали простой формы (резцы, пластины, диски и др.)	Свойства пресс-порошка, температура, давление, время выдержки, качество пресс-форм и графитовых	Высокая плотность и однородность изделий, возможность уплотнения плохо спекающихся материалов	Сложное дорогое оборудование, малая производительность, отсутствие механизации, сложные меры по технике безопасности
Горячее изостатическое прессование		То же, что и при изостатическом прессовании	Свойства пресс-порошка или порошков заготовок, режим изменения давления и температуры	Совмещение формования и обжига, высокая плотность и мелкозернистая структура изделий, снижение температуры и времени	Ограничения по форме изделий, анизотропия структуры и свойств, малая производительность

Продолжение таблицы 7.2

Метод формования	Вид технологической связки	Виды полуфабриката изделий	Факторы, определяющие качество изделий	Достоинства метода	Недостатки метода
Шликерное литье в пористые формы	–	Большие, сложной формы, в том числе тонкостенные и несимметричные изделия	Зерновой состав, влажность, вязкость и температура шликера, качество фильер, скорость движения ленты	Простое дешевое оборудование, изготовление изделий сложной формы, плотность полуфабриката, возможность утилизации брака	Малая производительность, трудность механизации, потребность в больших площадях, малая прочность и долговечность гипсовых форм
Пленочное литье	Неводные (в спирто-, бензине) растворы полимеров	Тонкие пленки, заготовки конденсаторов и других изделий	Вязкость и температура шликера, качество фильер, скорость движения ленты	Возможность механизации, высокая производительность, точность толщины пленки, возможность переработки брака	Дорогое оборудование, потребность в больших площадях, пожаро- и взрывоопасность
Горячее литье под давлением	Термопластичные органические материалы и ПАВ (парафин, воск, олеиновая кислота и др.)	Небольшие детали сложной и сверхсложной формы (радиаторы, интеркулеры, лопатки турбин и др.)	Температура, вязкость, содержание и вид связки в порошковой суспензии, размер и форма изделий, режим заполнения и охлаждения формы	Возможность формования очень сложных деталей, механизации процесса, устраняющая брак, однородность структуры, высокая производительность, долговечные металлические формы	Необходимость и сложность удаления временной связки после формования, большая усадка при сушке, трудности при изготовлении сложных форм, пожароопасность
Пластическое формование, в том числе выдавливание	Водные и неводные растворы полимеров	Относительно сложные, в том числе удлиненные, изделия разного сечения (трубы, стержни, сотовые конструкции и др.)	Зерновой состав, влажность, пластичность массы, качество ее переработки и вакуумирования, форма и качество формующего мундштука	Отсутствие ограничений по длине полуфабриката, возможность механизации процесса, высокая производительность	Большая влажность массы, удлиняющая сушку, малая прочность отформованного полуфабриката, опасность его деформации, большая усадка при сушке, анизотропия свойств полуфабриката

Таблица 7.3

Методы спекания технической керамики

Характер процесса	Механизм основных процессов	Достоинства метода	Недостатки метода	Исходные материалы
Обжиг без приложения давления	Твердофазное спекание за счет пластической деформации, объемной и поверхностной диффузии, испарения и последующей конденсации	Возможность изготовления изделий сложной формы, различных размеров, использование обычных печей	Относительно высокая температура обжига, длительность процесса, заметная усадка, сохранение некоторой закрытой пористости, а при испарении и конденсации — значительной пористости	Чистые оксиды (Al_2O_3, MgO, BeO, ZrO$_2$ и др.). Некоторые бескислородные соединения
	Жидкофазное спекание за счет оплавления частиц под действием сил поверхностного натяжения; растворение с последующим осаждением	То же, а также относительно пониженная температура обжига	Длительность процесса, сохранение некоторой пористости, опасность деформации и вспучивания обжигаемых изделий	Сложные оксидные соединения при изготовлении стеатитовой, кордиеритовой, силлиманитовой и др. видов керамики, фарфора
Обжиг с приложением давления (горячее прессование)	Уплотнение за счет пластической деформации, частично диффузионных процессов	Высокая плотность и прочность мелкозернистой структуры, снижение температуры и времени процесса, уплотнение плохо спекающихся порошков	Ограничения по размерам и форме изделий, сложное оборудование, быстрый износ форм, трудности механизации производства	Чистые оксиды, бескислородные соединения, некоторые фториды при изготовлении прозрачной керамики
Обжиг со сверхвысоким давлением	Деформация частиц и их сближение, вязкое течение	Возможность получения керамики, не спекающейся в других условиях	Сложное оборудование, невозможность изготовления изделий сложной формы и крупных размеров	Углерод в форме алмаза, кубический нитрид бора, высокоогнеупорная

Продолжение таблицы 7.3

Характер процесса	Механизм основных процессов	Достоинства метода	Недостатки метода	Исходные материалы
Взрывное прессование	Разрушение и деформация частиц, их сближение за счет высокого давления	Кратковременность процесса, эффективное уплотнение плохо спекающихся материалов	Невозможность изготовления изделий сложной формы и крупных размеров	Алмаз, кубический нитрид бора, карбиды, интриды, материалы для ЦТС
Горячее изостатическое прессование	Сжатие порошка газом через эластичную оболочку, механизм уплотнения как при горячем прессовании	Всестороннее равномерное уплотнение, высокая плотность и прочность, получение изделий сложной формы из плохо спекающихся материалов	Сложное дорогое оборудование, малая производительность	Нитрид кремния, материалы для получения силалонов и др.
Реакционное спекание	Заполнение пор продуктами реакций между активными компонентами шихты и газовой средой теплового агрегата	Уплотнение материалов, плохо спекающихся из-за слабого развития в них диффузионных процессов	Сложное оборудование, трудность завершения процесса в крупных изделиях, в ряде случаев высокая пористость изделий	Карбид и нитрид кремния, углерод, элементарный кремний, азот и другие газы
Гидротермальное спекание	Синтез новых продуктов в жидкости, растворение, кристаллизация, диффузионные процессы	Низкая температура, мелкозернистая структура, отсутствие объемных изменений	Необходимо оборудование, работающее при высоких давлениях, ограниченный набор исходных материалов	–

7.1. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ

7.1.1. Корундовая керамика

Корундовая керамика является самым распространенным видом оксидной керамики благодаря доступности сырья (глинозема) и благоприятному сочетанию механических, электрофизических и химических свойств.

Корундовой обычно считают керамику, содержащую более 95% α-Al_2O_3. Иногда к ней относят также изделия и с меньшим содержанием корунда, если он является преобладающей кристаллической фазой.

Отечественная промышленность выпускает корундовую керамику с содержанием 95–99,5% α-Al_2O_3 под следующими наименованиями: вакуумплотная, ВК100-1 (поликор), ВК100-2 (КМ), ВК98-1 (сапфирит-16), ВК95-1 (ВГ-1У), ВК94-1 (22-ХС), ВК94-2 (М-7); для нужд электротехники – подгруппы 795 (ГБ-7), 799 (МК); для механической обработки металлов и сплавов ЦМ-332 (микролит).

Для производства корундовой керамики в основном используют марки глинозема, содержащие 0,5–0,6% примесей (SiO_2, Fe_2O_3, Na_2O) и не менее 25–30% α-Al_2O_3. Для электроизоляторных и других ответственных видов изделий применяют глинозем с меньшим (0,24–0,3%) содержанием примесей и высоким (93–95%) количеством α-формы.

Из двух производимых видов электроплавленного корунда – белого и черного, для изготовления корундовой керамики используют только белый, получаемый из глинозема путем плавки в электрических дуговых печах и содержащий более 98% α-Al_2O_3. Черный корунд, получаемый из боксита, содержит 91–95% α-Al_2O_3 и недопустимо большое количество нежелательных примесей.

В последнее время в связи с общей тенденцией к использованию особо тонких порошков для изготовления высокоплотных прочных корундовых изделий начали применять порошки Al_2O_3, полученные химическими методами (см. гл. 3).

Большинство изделий корундовой керамики электроизоляционного и конструкционного назначения изготавливают из технического глинозема, который подвергают предварительному обжигу для его перевода из γ-Al_2O_3 в α-форму. При этом наблюдается усадка ~14%, что снижает объемные изменения при обжиге сформованных изделий.

При обжиге глинозема происходит рекристаллизация зерен α-Al_2O_3, повышается хрупкость сферолитов, что облегчает помол глинозема. При температуре 1300–1350°С переход γ-формы Al_2O_3 в α-форму в основном завершается и при повышении температуры до 1450°С происходит лишь рост образовавшихся кристаллов α-Al_2O_3, достигающих размера около 1 мкм. Эту температуру считают оптимальной для обжига глинозема. Повышение температуры обжига до 1700–1750°С сопровождается ростом

кристаллов до размеров 5–10 мкм, что затрудняет помол глинозема. По мере роста кристаллов α-Al_2O_3 их поверхностная энергия и химическая активность снижаются. Для ускорения модификационного перехода γ-Al_2O_3 в α-форму в обжигаемый глинозем вводят до 1% борного ангидрида, который одновременно способствует удалению примеси Na_2O за счет улетучивания бората натрия. Иногда для этой же цели добавляют фторид или хлорид магния.

Глинозем обжигают насыпью в капселях. Главным условием хорошего обжига глинозема является его однородность, что достигается в туннельных печах. Длительность обжига составляет обычно 15–30 ч, причем выдержка при максимальной температуре составляет 3–4 ч. После обжига глинозем измельчают.

Помол в производственных условиях производят в шаровых, трубчатых, вибрационных и струйных мельницах. Помол может быть сухим или мокрым. Наибольшее распространение при небольшом объеме производства получили шаровые и вибрационные мельницы. В целях предотвращения загрязнения глинозема мельницы футеруют корундовой плиткой или износостойкой резиной. Общая длительность помола обычно составляет 40–50 ч.

При помоле в нефутерованной шаровой мельнице происходит намол железа. Для очистки глинозема от железа его обрабатывают соляной кислотой. При этом железо или его гидрат растворяются. При многократной отмывке железа одновременно удаляется и примесь Na_2O, всегда содержащаяся в глиноземе.

Обработка соляной кислотой глинозема сопровождается выделением водорода, испарением соляной кислоты, а также сильной коррозией оборудования, поэтому предусматривают мероприятия, обеспечивающие охрану труда людей, защиту окружающей среды и сохранения оборудования.

В зависимости от конфигурации и размеров изделий для формования заготовок используют различные методы – прессование, в том числе изостатическое, шликерное литье в гипсовые формы, горячее литье под давлением в металлические формы, пленочное литье.

Прессование корундовых изделий большой сложности не представляет. Так как порошок Al_2O_3 непластичен, в него вводят временную технологическую связку. Тонкие изделия прессуют при одностороннем нагружении, более толстые (R:d>1) – при двустороннем.

При литье под давлением горячих шликеров для придания им литейной способности вводят 15–18% технологической связки, содержащей парафин, олеиновую кислоту и воск. Количество связки зависит от степени обжига глинозема, его дисперсности. Температура выжигания связки 1100–1200°С. В некоторых случаях практикуют частичное удаление парафина нагреванием до 240–260°С. Остающиеся при этой температуре тяжелые фракции парафина придают изделию прочность, достаточную для дальнейших операций.

Некоторые изделия корундовой керамики, например тонкие пластины, целесообразно формовать методом пленочного литья.

Обжиг корундовых изделий осуществляют в высокотемпературных печах, как в окислительной, так и инертной (защитной) среде.

Температура обжига изделий из корунда технической чистоты (Al_2O_3 – 99–99,5%) и дисперсностью 1–2 мкм без введения интенсифицирующих спекание добавок находится в пределах 1710–1750°С. При этой температуре достигается средняя плотность 3,75–3,85 г/см^3, что соответствует относительной плотности 0,94–0,96. Дальнейшее увеличение температуры вплоть до 1800–1850°С в воздушной среде и длительная выдержка практически не приводят к дополнительному уплотнению, чему препятствуют закрытые внутрикристаллические поры и процессы рекристаллизации. Пористость такого спеченного корунда в основном закрытая, внутрикристаллическая, форма пор округлая. Сравнительно низкая плотность изделий из чистого глинозема вынуждает применять добавки в виде индивидуальных чистых оксидов или комбинированного состава, в том числе стекловидных.

К первому виду относятся широко используемые в промышленных массах оксиды – TiO_2, MgO, ZrO_2, MnO_2 и др. Наиболее эффективно температуру спекания снижает добавка TiO_2. Введение 1% TiO_2 в глинозем позволяет снизить температуру обжига до 1550°С благодаря образованию твердого раствора титана в Al_2O_3, сопровождающегося следующей реакцией образования дефектов

$$3TiO_2 \xrightarrow{Al_2O_3} 3Ti^{\cdot}_{(Al)} + V^{'''}_{(Al)} + 6O^{x}_{(O)} \qquad (7.1)$$

Появление вакансий по алюминию существенным образом ускоряет процессы диффузии катионов алюминия и тем самым способствует снижению температуры спекания.

В восстановительной среде наблюдается частичное восстановление титана

$$TiO_2 \xrightarrow{T} Ti^{3+}_{x} + Ti^{4+}_{(1-x)} + O^{2-}_{(2-x/2)} + V^{\cdot\cdot}_{(O)(x/2)} \qquad (7.2)$$

что сопровождается появлением вакансий по кислороду и, как следствие этого, образованием F-центров, которые окрашивают керамику от голубовато-серого до сине-черного цвета. Добавка TiO_2 одновременно способствует интенсивному росту кристаллов α-Al_2O_3, достигающих размера 200–350 мкм, благодаря чему такая керамика обладает более высокой термостойкостью, чем керамика без добавок, у которой размер зерен составляет 20–50 мкм. Однако прочность и электрофизические свойства корунда с добавкой TiO_2 резко снижаются, из-за чего такую керамику в качестве конструкционной и электроизоляционной не применяют.

Подобно TiO_2, но в меньшей мере действие на спекание чистого корунда оказывает добавка кремнезема, которая обусловливает реакцию образования следующих дефектов

$$3SiO_2 \xrightarrow{Al_2O_3} 3Si_{(Al)} + V^{'''}_{(Al)} + 6O^{x}_{(O)} \qquad (7.3)$$

Добавление кремнезема ускоряет спекание без существенного нарушения электрофизических свойств корунда из-за того, что кремний не изменяет своей степени окисления.

На практике при изготовлении прочных корундовых изделий широко применяют добавку MgO в количестве 0,3–1%. Добавка MgO не приводит к снижению температуры спекания, однако существенно влияет на кристаллизацию α-Al_2O_3. Рост кристаллов в такой керамике задерживается и их размер не превышает 15 мкм. Введение добавки оксида магния стимулирует реакцию дефектообразования внутри кристаллов корунда

$$3MgO \xrightarrow{Al_2O_3} 2Mg^{''}_{(Al)} + Mg^{\cdot}_{(Al)} + 3O^{x}_{(O)} + V^{'''}_{(Al)} \qquad (7.4)$$

или способствует образованию алюмомагнезиальной шпинели на границах зерен

$$MgO + Al_2O_3 \longrightarrow MgAl_2O_4, \qquad (7.5)$$

которая, в свою очередь, растворяясь в корунде, вызывает образование следующих дефектов

$$3MgAl2O4 \xrightarrow{Al_2O_3} 2Mg^{''}_{i} + Mg^{\cdot}_{(Al)} + V^{'''}_{(Al)} + 6Al^{x}_{(Al)} + 3O^{x}_{(O)} \qquad (7.6)$$

Несмотря на то что наличие вакансий по алюминию способствует спеканию зерен корунда, заметного влияния на кинетику усадки не наблюдалось из-за того, что присутствующий на поверхности корунда слой шпинели тормозит транспорт вещества через границу, что, в свою очередь, вызывает замедление процесса рекристаллизации или роста зерен. Кристаллы корунда приобретают более изометрическую форму. Добавку MgO вводят в виде тонкодисперсного порошка оксида или в виде раствора солей магния.

Мелкокристаллическая корундовая керамика с добавкой MgO обладает хорошей механической прочностью, благодаря чему ее используют как конструкционный и режущий материал (резцы для металлов, фильеры, нитеводители и т. п.).

Добавка ZrO_2 в последнее время получает все большее применение благодаря новейшим достижениям в технологии оксидной керамики. Применение мелких неагрегированных монофракционных порошков α-Al_2O_3 с размером частиц в доли микрометра, полученных химическими методами осаждения при одновременном

введении ZrO_2, позволило получить керамику с очень мелкими кристаллами и очень высокими механическими свойствами. Предел прочности при изгибе такой керамики увеличивается примерно вдвое по сравнению с прочностью традиционных промышленных корундовых изделий и составляет 800–1000 МПа. Методом горячего прессования Al_2O_3 с добавкой ZrO_2 получена керамика с пределом прочности при изгибе в 1200 МПа, что значительно превышает средние значения прочности промышленных марок корундовой керамики. Прогнозируется возможность дальнейшего улучшения свойств корундовой керамики при использовании особо тонкодисперсных порошков (менее 0,01 мкм).

Введение иона Mn^{4+} также приводит к образованию твердого раствора внедрения. Температура спекания при этом снижается на 100–150°С.

Интенсифицировать уплотнение корундовой керамики можно также введением аморфных стекловидных добавок, обусловливающих жидкофазное спекание. При этом температура обжига снижается на 80–100°С. Однако для этого содержание добавки должно быть значительным (5–7%) для образования заметного количества жидкости (до 10–15%) при спекании.

Стеклообразующие добавки, широко применяемые в производстве некоторых видов корундовой керамики, не только понижают температуру спекания, но вызывают также задержку роста кристаллов. Стеклообразующие добавки в большинстве случаев представляют собой щелочно-земельное алюмосиликатное стекло различного состава. В некоторых из них содержится также Cr_2O_3, MnO_2 для улучшения условий последующей пайки вакуум-плотной керамики.

Свойства спеченной корундовой керамики. Корундовая керамика обладает благоприятным комплексом ценных свойств – прочностных, электрофизических, химических, благодаря чему находит широкое применение в разнообразных областях техники.

Термическая стойкость плотных корундовых изделий в целом невысока и существенно зависит от степени кристаллизации. У изделий с крупными кристаллами термостойкость в 3–4 раза выше, чем у изделий с мелкими кристаллами.

Испаряемость чистой и с малыми добавками плотной корундовой керамики в вакууме и среде инертных газов весьма мала. Например, при длительном нагреве до 1700°С в вакууме потери составляют лишь 0,4–0,5%. В интервале температур 1800–2000°С зависимость скорости испарения G от температуры может быть выражена уравнением

$$\lg G = 3{,}57 - 7300/T. \qquad (7.7)$$

Низкая испаряемость корундовой керамики позволяет длительно ее эксплуатировать при 1800–1900°С, хотя при этом из-за рекристаллизации снижаются все структурно-чувствительные свойства и происходит ее старение: размер кристаллов и пористость увеличиваются, уменьшается прочность, ухудшаются некоторые электрофизические свойства.

Корундовая керамика обладает высокими электрофизическими свойствами, благодаря чему находит широкое применение в радиотехнике и электронике. На электрофизические свойства корундовой керамики влияют ее химический и фазовый состав. Примеси в техническом глиноземе, особенно Na_2O, заметно ухудшают эти свойства. В корундовых изделиях, предназначенных для электрической изоляции, содержание ионов щелочных металлов, являющихся носителями тока, должно быть минимальным. Добавки, которые приводят к появлению дефектов кристаллической решетки, например TiO_2, также ухудшают электрофизические свойства, такие как удельное объемное сопротивление и tgδ. Если добавка, вводимая в виде стекловидного вещества или образующая стекловидное вещество в процессе спекания, не вносит нарушений в кристаллическую решетку, то увеличения электрической проводимости керамики не происходит, если проводимость самого стекла невелика.

Средние значения удельного объемного сопротивления корундовой керамики при нормальной температуре находятся в пределах 10^{14}–10^{16} Ом · см в зависимости от чистоты материала, а также наличия и свойств стекловидной составляющей. С повышением температуры до 1000°С удельное объемное сопротивление снижается до 10^6–10^7 Ом · см, а при 1500°С – до 10^5–10^4 Ом · см. Некоторые примеси могут снизить значение электросопротивления на 1–3 порядка.

Диэлектрическая проницаемость спекшегося корунда равна примерно 12. Диэлектрические потери (tgδ) корундовых электроизоляционных изделий при 100–200°С составляют около $3 \cdot 10^{-4}$, а при 300°С – $4 \cdot 10^{-4}$.

Корунд отличается высокой химической стойкостью по отношению к кислым и щелочным реагентам. При нормальной температуре на него практически не действует даже фтористо-водородная кислота. Корунд устойчив к действию большинства металлов, в том числе щелочных, при температуре их плавления. Исключительно высокая химическая устойчивость обусловила широкое применение корундовой керамики в различных отраслях химической промышленности.

Важнейшие свойства наиболее распространенных видов корундовой керамики приведены в табл. 7.4.

Из оксида алюминия была впервые получена прозрачная керамика, получившая в нашей стране наименование ВК 100-1 (поликор), а в США – лукалокс, представляющая собой практически беспористый материал с относительной плотностью 0,945–0,998, истинной плотностью 3,98–3,99 г/см^3. Керамику ВК 100-1 изготовляют из глинозема марки ГЛМК с добавкой 0,1–0,2% MgO. Для равномерного распределения добавки ион Mg^{2+} можно вводить

Таблица 7.4

Свойства типичных видов корундовой керамики (ОСТ 11 027 020-77; ГОСТ 204 419-83)

Свойства	Марки керамики						
	ВК 100-1	ВК 100-2	ВК 98-1	ВК9 4-1	ВК 94-2	ВК 95-1	ГР.799
Средняя плотность, г/см³	3,96	3,88	3,88	3,65	3,6	3,67	3,8
Водопоглощение, %	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	280	320	300	320	300	310	300
Ударная прочность, кДж·м²	–	5	–	–	4,3	7,9	4
Модуль упругости, $E \cdot 10^{-4}$, ГПа	3,5	3,9	–	–	2	2,5	3
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	–	42	–	–	24	32	42
Диэлектрическая проницаемость при 25°С и частоте 10^6 Гц	10,3	10,5	10,8	10,3	9,5	10	9,5
Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta \cdot 10^4$ при 25°С и частоте 10^6 Гц/10^9 Гц	2/1	2/1	2/1	6/15	6/9	5/10	2/–
Удельное электрическое сопротивление при 100°С, Ом·см	10^{14}	10^{14}	10^{14}	10^{13}	10^{13}	10^{13}	–
Электрическая прочность, кВ/мм	–	42	–	–	–	50	–
ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$ в интервале 20–900оС, K^{-1}	8±0,5	7,9±0,5	8,2±0,5	–	8±0,5	–	6,5–8

через раствор $MgCl_2$. Светопропускание ВК 100-1 в тонкой пластинке (0,5–1 мм) достигает 85–90% в видимой части спектра. Особенностью производства прозрачной керамики является обжиг в вакууме при температуре 1900°С в течение 10–20 ч при невысокой скорости нагревания, исключающей захват пор внутри кристаллов.

Корундовая керамика благодаря своим высоким электрофизическим свойствам находит применение в электроизоляционной, радиоэлектронной и электровакуумной технике для изготовления многих видов изделий. Корундовую керамику используют для оболочек корпусов ламп, подложек и корпусов интегральных схем, окон выводов энергии, резцов для обработки металлов и их сплавов, подшипников, фильер и других изделий конструкционного назначения. Разработка новых видов высокопрочной корундовой керамики расширит области ее применения, в частности в качестве инертных костных имплантатов.

Особыми свойствами обладает керамика на основе β-Al_2O_3, называемого ошибочно β-глиноземом, поскольку он впервые был обнаружен как составная часть технического глинозема. Фактически речь идет о широком классе алюминатов щелочных и щелочно-земельных металлов, описываемых формулой $R_2O \cdot nAl_2O_3$ или $RO \cdot mAl_2O_3$, где R_2O – это Na_2O, K_2O и Li_2O, а RO – CaO, BaO, SrO и др. оксиды. Наиболее распространенными представителями β-глинозема являются алюминаты состава $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ и $CaO \cdot 6Al_2O_3$.

Обе фазы относятся к гексагональной сингонии и имеют рентгеновскую плотность 3,24±0,02 г/см³. Структура Na-β-глинозема такова, что в ней присутствуют слои подвижных ионов натрия, определяющие высокую электрическую проводимость этого соединения, различную по величине в разных осевых направлениях кристалла.

Электрическая проводимость поликристаллического Na-β-глинозема имеет усредненное значение при нормальной температуре $(1–5) \cdot 10^2$ Ом·см, а при 500 К – примерно 10–25 Ом·см. При низких температурах проводимость полностью катионная.

Керамику из β-глинозема изготовляют прямым синтезом глинозема и содержащего натрий компонента, например Na_2CO_3 и др., при 1500–1600°С. Порошок синтезированного β-глинозема измельчают и из него формуют изделия любым из известных методов.

Высокооднородный и активный к спеканию β-глинозем синтезируют, используя химические методы, например гетерофазный. Температура синтеза при этом значительно снижается, летучесть β-глинозема существенно уменьшается. Обжиг изделий осуществляют при 1600–1800°С в защитной среде, содержащей пары соответствующего щелочного соединения.

Наибольшее практическое применение нашел Na-β-глинозем для изготовления твердого электролита, используемого в высокоэффективных химических источниках тока, в частности в энергоемких натриево-серных аккумуляторах.

7.1.2. Бадделеитовая керамика

Диоксид циркония, используемый для изготовления технической керамики, является искусственным материалом. Его выпускают в виде порошка трех типов с различной степенью чистоты: технический содержит не менее 97,5% ZrO_2 совместно с HfO_2, чистый – 99,5% ZrO_2, включая 1,5–2% HfO_2, особо чистый не содержит примеси HfO_2.

Диоксид циркония характеризуется высокой (2700°С) температурой плавления. При температуре выше 500°С является ионным проводником. Керамика из диоксида циркония хорошо механически обрабатывается до высокой чистоты поверхности, обладает более низким коэффициентом трения по сравнению с металлами. Диоксид циркония обладает также высокой химической стойкостью к кислотам и щелочам (кроме H_2SO_4 и HF), расплавам щелочей, стекол и металлов. Из-за высокой стоимости керамика из диоксида циркония используется не так широко, как корундовая керамика.

Особенностью диоксида циркония является наличие обратимых полиморфных превращений. Диоксид циркония существует в трех модификациях – моноклинной, тетрагональной и кубической:

$$ZrO_2 \underset{1000^\circ}{\overset{1200^\circ}{\rightleftharpoons}} ZrO_2 \underset{2300^\circ}{\overset{2300^\circ}{\rightleftharpoons}} ZrO_2 \qquad (7.8)$$

моно. тетр. куб.

До 1200°С устойчива моноклинная модификация. Выше 1200°С моноклинная форма ZrO_2 переходит в тетрагональную, при этом происходит объемное сжатие на 7,7%. При охлаждении до температуры около 1000°С совершается обратный переход из тетрагональной в моноклинную форму, но уже с объемным расширением на 7,7%. Кривая термического расширения диоксида циркония (рис. 7.1) представляет собой петлю гистерезиса. Для сравнения приведены кривые расширения – сжатия частичного и полностью стабилизированного ZrO_2. Пользуясь дилатометрическим методом, можно ориентировочно определить степень полиморфного превращения.

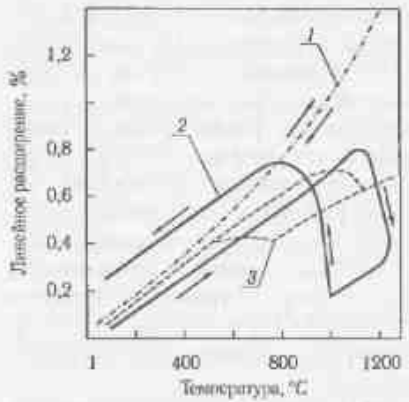


Рис. 7.1. Термическое расширение диоксида циркония моноклинного нестабилизированного (*1*), стабилизированного частично (*2*) и полностью (*3*). Стрелками отмечено направление процесса нагревания и охлаждения

Кубический ZrO_2 образуется при 2300°С без заметных объемных изменений и является также обратимой формой. Обратное превращение в тетрагональный происходит в окислительной среде при той же температуре. В технологии технической керамики этот переход практически значения не имеет.

Для предотвращения перехода тетрагонального ZrO_2 в моноклинную форму используют прием стабилизации диоксида циркония. Сущность его состоит в том, что введением в моноклинную форму ZrO_2 добавок некоторых оксидов двух- и трехвалентных элементов образуют твердый раствор замещения введенного оксида добавки в ZrO_2. Вводимую добавку называют стабилизатором. Твердые растворы образуют оксиды, у которых ионный радиус катионов близок к ионному радиусу (0,087 нм) иона циркония. Вторым условием образования твердого раствора является близость типов кристаллической решетки β=ZrO_2 и оксида добавки, т. е. она должна быть кубической. Наибольшее применение в настоящее время имеют CaO и Y_2O_3; ионные радиусы Ca^{2+} – 0,106 нм, Y^{3+} – 0,097 нм. Стабилизированный ZrO^2, представляющий уже твердый раствор оксида-стабилизатора и имеющий кубическую форму, было принято называть кубическим, или псевдокубическим. Однако с момента открытия высокотемпературной, действительно кубической формы ZrO_2 это обстоятельство следует учитывать.

Установлено, что кроме трех модификационных форм в соответствии с диаграммой состояния ZrO_2 тетрагональная и кубическая формы могут существовать и при более низких температурах. Высокотемпературные β- и γ-формы ZrO_2, существующие в термодинамически несвойственном им интервале пониженных температур, получили название низкотемпературных, или метастабильных форм ZrO_2 (рис. 7.2). В такой метастабильной форме, в частности, существуют тетрагональная форма ZrO_2 при температуре до 700°С, кубическая – до 2000°С. Метастабильные формы образуются также при переходе ZrO_2 из аморфного состояния в кристаллическое. Аморфный диоксид циркония как промежуточная фаза образуется при термическом разложении гид-

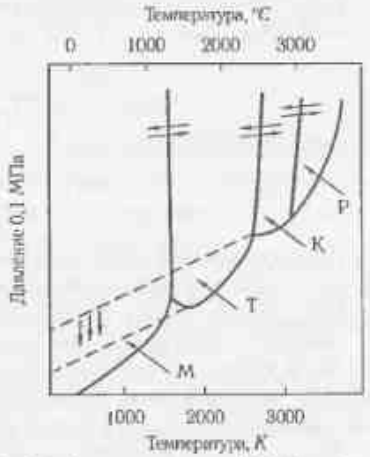


Рис. 7.2. Фазовая диаграмма ZrO_2: *K* – кубическая; *T* – тетрагональная; *M* – моноклинная; *P* – расплав

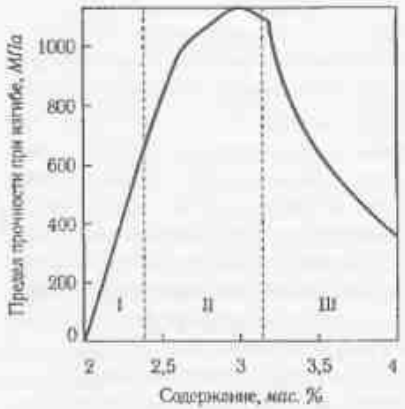


Рис. 7.3. Влияние содержания оксида иттрия на прочность и фазовый состав керамики из ZrO_2: тетрагонально-моноклинные (I), тетрагональные (II) и тетрагонально-кубические (III) твердые растворы

роксидов, различных солей, получаемых методами химического соосаждения.

Наибольшее значение для технологии имеет метастабильная тетрагональная форма ZrO_2. Введение добавки Y_2O_3 в количестве 2–3 мас. % сохраняет существование тетрагональной формы ZrO_2 с размером кристаллов около 1 мкм (рис. 7.3). Этому способствует малый размер частиц ZrO_2.

Введение добавок оксидов-стабилизаторов способствует образованию дефектов в твердых кубических растворах стабилизированного диоксида циркония

$$CaO \xrightarrow{ZrO_2} Ca'_{(Zr)} + V''_{O} + O^{x}_{(O)} \qquad (7.9)$$

а в твердом растворе происходит реакция

$$x(Ca'_{(Zr)} + V''_{O} + O^{x}_{(O)}) + (1-x)ZrO_2 \rightarrow Zr_{(1-x)}Ca_xO_{(2-x)}V_{oo}. \qquad (7.10)$$

При повышенных температурах, когда происходит спекание, появляется возможность такой реакции образования дефектов

$$Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y'_{(Zr)} + V''_{O} + 3O^{x}_{(O)} \qquad (7.11)$$

и при температурах спекания

$$2Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 4Y'''_{(i)} + 3V''_{Zr} + 6O^{x}_{(O)} \qquad (7.12)$$

Тонкодисперсная фаза метастабильного ZrO_2 может значительно упрочнить многие виды оксидной керамики из α-Al_2O_3, β-Al_2O_3, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $2MgO \cdot SiO_2$, $MgO \cdot Al_2O_3$ и др.

Считается, что упрочнение бадделеитовой керамики в присутствии метастабильной фазы ZrO_2 происходит в результате так называемого мартенситного тетрагонально-моноклинного превращения, подобного переходу в сталях аустенита в мартенсит (рис. 7.4).

Бадделеитовые изделия сохраняют высокие прочностные свойства лишь до температур около 700°С, после чего прочность снижается и становится обычной для этой керамики.

Практически кубический твердый раствор диоксида циркония, т. е. его стабилизированная тетрагональная форма, может быть получен различными способами.

1. Порошок моноклинного ZrO_2 тщательно смешивают с добавкой-стабилизатором, например CaO, Y_2O_3, и обжигают при 1700–1750°С. Для полной стабилизации необходимо вводить 10% CaO или 8% Y_2O_3. Избыток стабилизатора приводит к ухудшению свойств, так как образуются соединения CaO и Y_2O_3 с ZrO_2, ухудшающие свойства керамики. Этот способ является традиционным.

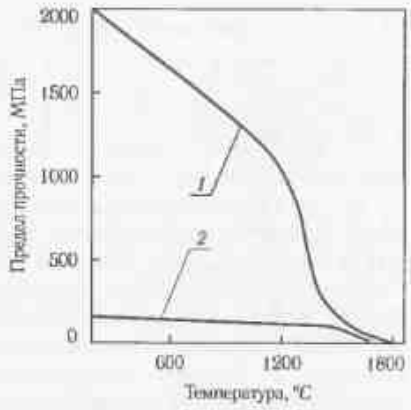


Рис. 7.4. Зависимость прочности плотной керамики из стабилизированного диоксида циркония от температуры при сжатии (1) и изгибе (2)

2. Подвергают термической обработке совместно осажденные гидроксиды или соли ZrO_2 и стабилизатора. Этот способ пригоден для получения весьма тонкодисперсных и неагрегированных порошков.

3. Стабилизированный ZrO_2 может быть получен также путем плавления порошков моноклинного ZrO_2 и стабилизатора в дуговых печах или холодном тигле. Охлажденный расплав измельчают до необходимой дисперсности.

Кубические твердые растворы диоксида циркония под влиянием длительного нагревания при высоких температурах склонны к распаду на моноклинную форму ZrO_2 и стабилизатор или соответствующий цирконат. Этот процесс назван дестабилизацией ZrO_2. Степень дестабилизации зависит от количества введенного стабилизатора, температуры и условий эксплуатации изделия. При недостатке стабилизатора дестабилизация ускоряется.

Изделия из ZrO_2 изготовляют общепринятыми способами. Стабилизированный ZrO_2 измельчают до нужной дисперсности, очищают его отмывкой кислотой, если он был загрязнен при помоле, и подготавливают соответствующую массу для изготовления изделий.

Формование изделий производят методами прессования, протяжки, горячего литья под давлением. Шликерное литье производят в кислой среде. Изделия обжигают при температуре 1700–1750°С, устанавливая их на мелкозернистую подсыпку из ZrO_2, так как диоксид циркония активно реагирует с большинством других оксидов, особенно с Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3.

Таблица 7.5

Зависимость теплоемкости от температуры

Температура, °С	20	600	1000	1200	1400
Удельная теплоемкость, Дж/(г·К)	0,5	0,57	0,66	0,7	0,73

Изделия из диоксида циркония обладают рядом специфических свойств: своеобразными электрофизическими параметрами, низкой теплопроводностью, высокой химической стойкостью.

Прочность изготовленной по традиционной технологии керамики из ZrO_2 по сравнению с прочностью других оксидов невелика (см. рис. 7.4). Вместе с тем работами последних лет показано, что керамика из частично стабилизированного диоксида циркония обладает весьма высокой механической прочностью, доходящей до 1500 МПа при испытаниях на изгиб. Прочность керамики с ростом пористости резко снижается (рис. 7.5). Модуль упругости плотной керамики при нормальной температуре составляет 200 ГПа, при 1300–1400°С снижается до 100 ГПа, а при 1500–1700°С еще в 2 раза.

Ползучесть керамики из ZrO_2 зависит от многих факторов: степени стабилизации, вида стабилизатора, температуры, плотности, приложенного напряжения, длительности нахождения при высокой температуре, газовой среды, наличия примесей в ZrO_2 и других и по сравнению с ползучестью керамики из других оксидов невелика.

Теплота образования ZrO_2 равна 1,08 МДж/моль. Удельная теплоемкость повышается с температурой. Зависимость теплоемкости от температуры приведена в табл. 7.5.

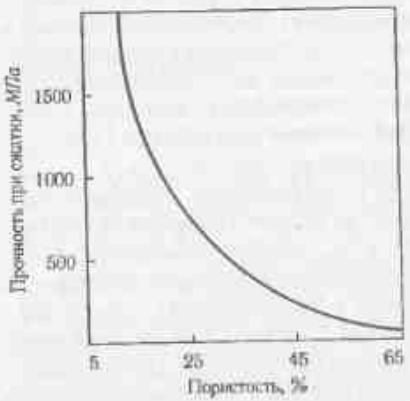


Рис. 7.5. Зависимость прочности керамики из ZrO_2 от ее пористости при 20°С

Теплопроводность керамики из ZrO_2 значительно ниже, чем у всех других оксидных материалов, что позволяет использовать ее для высокотемпературной изоляции, например в адиабатном двигателе. С повышением температуры теплопроводность всех оксидных материалов (Al_2O_3, MgO, BeO и др.) снижается, а теплопроводность ZrO_2 остается постоянной с незначительной тенденцией к возрастанию.

ТКЛР ZrO_2 сравнительно высок и при нормальной температуре составляет около $(5–6)\cdot10^{-6}$, а при 1500°С – $(11–11,5)\cdot10^{-6}$. С повышением степени стабилизации и плотности керамики ТКЛР увеличивается.

Низкая теплопроводность и сравнительно высокий ТКЛР обусловливают низкую термостойкость бадделеитовых изделий, которая может быть значительно повышена, если в состав масс ввести 10–15% моноклинного ZrO_2, обладающего более низким ТКЛР. При этом благодаря наличию ZrO_2 различных модификаций, обладающих разным термическим расширением, образуются микротрещины, способствующие торможению распространяющейся трещины при действии градиента температуры. Повышенной термостойкостью обладают также изделия, изготовленные из электроплавленного диоксида циркония.

Керамика из ZrO_2 обладает очень высокой температурой начала деформации под нагрузкой. У изделий полностью спекшихся, изготовленных из особо чистой ZrO_2, эта температура составляет 2400–2450°С, а из технического оксида – примерно 2200°С.

Особенностью керамики из диоксида циркония является ее высокая электрическая проводимость, особенно при повышенной температуре. В отличие от других оксидов (Al_2O_3, MgO и др.) керамика из ZrO_2 не является изолятором. Твердые растворы диоксида циркония со стабилизирующими оксидами RO и R_2O_3 обладают кислородно-анионной проводимостью благодаря образованию кислородных вакансий при замещении ионов Zr^{4+} ионами R^{2+} и R^{3+}. Электрическая проводимость растет по мере нарушения стехиометрии при повышении температуры (рис. 7.6).

При недостатке стабилизатора наблюдается отклонение от линейной зависимости. В результате обратимого перехода α↔β-форм ZrO_2 образуется петля гистерезиса, так как электрическая проводимость этих фаз несколько отличается (рис. 7.7). При повышении содержания стабилизатора зависимость изменения электрической проводимости становится линейной.

Пользуясь измерением электрической проводимости, можно установить необходимое количество ста-

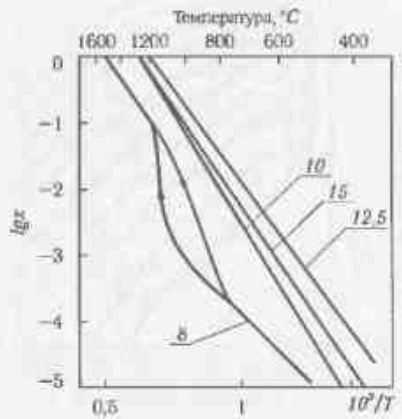


Рис. 7.6. Зависимость электропроводности керамики из ZrO_2, стабилизированной CaO, от температуры. Цифры у кривых – содержание CaO, мол. %

билизатора. Подобная зависимость наблюдается у бадделеитовой керамики, стабилизированной различными оксидами (Y_2O_3, Sc_2O_3, Yb_2O_3 и др.).

Наибольшая проводимость, равная 4 $(Ом \cdot см)^{-1}$, достигнута при стабилизации ZrO_2 оксидом скандия Sc_2O_3. Проводимость снижается при повышении содержания примесей и при явлениях дестабилизации.

Применение бадделеитовой керамики связано с реализацией специфических свойств ZrO_2 – высокой температуры плавления, химической стойкости, высокой механической прочности, повышенной электрической проводимости при повышенных температурах.

Ряд областей техники использует специфические электрофизические свойства диоксида циркония. Анионный характер проводимости твердых растворов положен в основу использования его в качестве твердого электролита для работы при высоких температурах. Керамика из ZrO_2 служит токосъемным элементом в высокотемпературных химических источниках тока. Она также перспективна для использования ее в качестве токосъемного элемента в МГД-генераторах. Твердые электролиты на основе ZrO_2 используют в электрохимических ячейках приборов для определения содержания кислорода в газовых средах и расплавах.

Из стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония изготавливают высокотемпературные нагреватели сопротивления, способные работать на воздухе до температуры 2200°С. Благодаря низкой теплопроводности и высокой химической стойкости в сочетании с большой твердостью (8 по Моосу) и прочностью ZrO_2 используют для защиты от коррозии и эрозии различных металлических деталей, в том числе деталей ракетных и реактивных двигателей. Использование метастабильных фаз ZrO_2 открыло большие возможности для создания высокопрочных конструкционных видов этой керамики, в частности для двигателей различного типа.

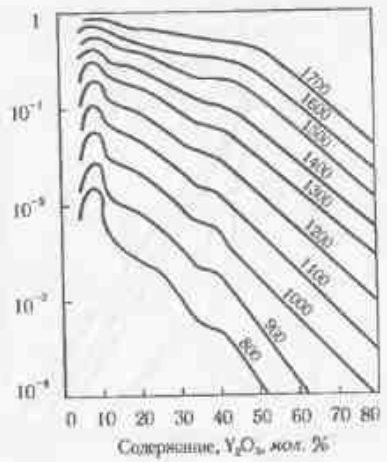


Рис. 7.7. Изотермы электропроводности керамики. Цифры у кривых – температура, °С

7.1.3. Бромеллитовая керамика

Чистый оксид бериллия (бромеллит) в природе не встречается. Его получают переработкой содержащих бериллий минералов – берилла $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, фенакита – $BeO \cdot SiO_2$. Промышленность выпускает оксид бериллия четырех марок. Во всех марках содержание BeO не менее 99,5%, удельная поверхность 0,5–1,5 $м^2/г$.

Оксид бериллия – единственное кислородное соединение бериллия – по своей химической природе является слабоосновным. BeO устойчив к щелочам и щелочным расплавам, неустойчив по отношению к кислым средам и расплавам. BeO устойчив также по отношению к большинству газов. С фтором и фторидами реагирует активно, а с хлором – только при нагревании.

Оксид бериллия – токсичный материал. Технический оксид бериллия представляет собой белый рыхлый порошок с весьма низкой насыпной плотностью, содержащий некоторое количество $Be(OH)_2$ вследствие активной гидратации оксида. Поэтому первой технологической операцией является термическая обработка технического оксида с целью перевода гидроксида в оксид.

На свойства изделий решающее влияние оказывает дисперсность порошка BeO после предварительного обжига. Оксид бериллия проявляет повышенную способность к рекристаллизации. Поэтому длительные выдержки и повышение температуры первичного обжига нежелательны. Изготовлять изделия из необожженного BeO нельзя из-за больших усадок. Поэтому его предварительно обжигают. Прокаленный порошок измельчают в шаровых или вибрационных мельницах и, если необходимо, после измельчения очищают. Изделия из BeO формуют всеми принятыми в технологии керамики методами.

Лучшие результаты при литье из водных шликеров достигаются при использовании суспензий с pH 3–3,5, при плотности шликера 1–2 $г/см^3$ и влажности 33–37%. Сушка требует мягкого режима. Изделия обжигают при температуре 1700–1800°С с выдержкой при максимальной температуре 2–6 ч, в зависимости от размера изделия. Усадка в обжиге составляет 15–18%, а средняя плотность изделия достигает 2,7–2,85 $г/см^3$.

Горячее прессование BeO осуществляют в графитовых формах под давлением 10–15 МПа при температуре 1600–1800°С, в том числе в вакууме при меньшем нагружении. При горячем прессовании достигается наиболее высокая плотность (3,01 $г/см^3$).

Микроструктура бромеллитовой керамики сильно зависит от качества исходного порошка и особенно от присутствия в нем частиц игольчатой формы, которые ориентируются, например, вдоль стержня при его выдавливании в процессе формования, что может вызвать анизотропию структурно-чувствительных свойств. В материале со средним размером частиц 5 мкм могут быть иглы длиной до

200 мкм, однако в ходе рекристаллизации во время обжига иглы могут исчезнуть и у керамики не будет явной анизотропии свойств.

Уменьшение роста зерен при рекристаллизации в керамике из BeO достигается за счет введения добавки MgO. Закрытая пористость в спеченной керамике меняется от 1 до 5% (по объему).

Высокая стоимость и токсичность оксида бериллия ограничивает области применения бромеллитовой керамики лишь ядерной, электронной и высокотемпературной техникой, где требуется самая высокая теплопроводность, высокие электрическое сопротивление, термостойкость и механические свойства, а также исключительная способность рассеивать радиоактивное излучение высоких энергий. Теплопроводность плотноспеченных изделий из BeO при нормальных температурах превосходит в 7–10 раз теплопроводность изделий из других оксидов и даже ряда металлов. С повышением температуры теплопроводность изделий из BeO резко снижается с 200–250 Вт/(м · К) при нормальной температуре до 15 Вт/(м · К) при 1700–1800°С. Теплопроводность сильно зависит от наличия в керамике примесей, особенно в виде прослоек между зернами стекла или другой фазы.

ТКЛР керамики из BeO изменяется от 5,4 до $15{,}5 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ соответственно при 100 и 2000°С. При 2150°С наблюдается аномальное изменение ТКЛР из-за полиморфного превращения гексагональной фазы в кубическую.

Механические свойства изделий из BeO зависят главным образом от плотности изделий, характера и степени кристаллизации и наличия примесей. В зависимости от метода изготовления плотность изделий может составлять 0,9–0,99 от теоретической. Твердость хорошо спеченного BeO по шкале Мооса равна 9, микротвердость – 15,2 ГПа.

Механическая прочность плотных изделия из BeO весьма высока. Предел прочности при сжатии образцов с плотностью 2,9 г/см^3 составляет по большинству данных 1500, при растяжении 130, при изгибе 200–300 МПа. С повышением температуры механическая прочность монотонно снижается. Модуль упругости изделий из оксида бериллия с повышением плотности изделий растет. При нормальной температуре он составляет $(3{,}1–3{,}2) \cdot 10^5$ МПа, с повышением температуры до 1000°С снижается до $2{,}3 \cdot 10^5$, а при 1200°С – до $1{,}3 \cdot 10^5$ МПа.

Изделия из BeO являются хорошими электроизоляторами вплоть до самых высоких температур. Средние значения удельного объемного сопротивления составляют при 20°С – $10^{14–15}$, при 1000°С – 10^8, при 1500°С – $2 \cdot 10^5$. Диэлектрическая постоянная ε=6,5. Тангенс угла диэлектрических потерь равен $(4–5) \cdot 10^{-4}$. Все электрофизические свойства зависят от плотности, степени кристаллизации и наличия примесей.

Керамика из BeO обладает уникальной способностью рассеивать нейтроны, поперечное сечение рассеяния составляет 0,68 барн, что определяет ее использование в ядерной энергетике

в качестве замедлителя нейтронов. При облучении бромеллитовой керамики происходит изменение кристаллической решетки и, как следствие, снижение теплофизических и механических свойств. Особенно снижается (на 30–50%) теплопроводность и прочность (до 80% от первоначальной). После термической обработки первоначальные свойства BeO почти полностью восстанавливаются.

Изделия из BeO применяют главным образом в ядерной энергетике в качестве замедлителей нейтронов и отражателей, а также в электронике в качестве высокотермостойкого и теплопроводного диэлектрика. Кроме того, бромеллитовую керамику применяют для изготовления тиглей для плавки редких металлов, например бериллия, урана, тория, платины и др.

Из BeO изготавливают прозрачную керамику со светопропусканием до 80%. Пористую керамику изготавливают с пористостью до 82%.

При всех своих весьма благоприятных свойствах BeO обладает токсичностью. Токсичность BeO сильно усложняет технологию, так как требуется ряд специальных мер по технике безопасного обращения работающих с этим оксидом. Наиболее токсичны растворимые соли бериллия (сульфат, фторид и др.), а также порошок оксида. Попадая в организм человека, он поражает дыхательные пути, вызывает пневмонию, раздражает желудочно-кишечный тракт и нервную систему, поражает кожу. Безопасная норма содержания BeO в воздухе составляет 0,001 мг/см^3. На заводах, связанных с производством, применяют специальные меры по технике безопасности, которые гарантируют предел этого содержания.

7.1.4. Периклазовая керамика

Оксид магния представляет собой белый легкий порошок. Получают его химической переработкой содержащих магний минералов, в основном магнезита, из морской воды посредством осаждения и последующего прокаливания гидроксида или солей магния, а также сжиганием металлического магния. Оксид магния, полученный различными способами, отличается степенью кристаллизации, дисперсностью порошка и активностью к спеканию. Наиболее тонкодисперсным является MgO, полученный прокаливанием $Mg(OH)_2$. Химическая промышленность выпускает оксид магния, регламентируя только чистоту оксида, но не устанавливает его дисперсность.

Оксид магния – единственное кислородное соединение магния. По своим химическим свойствам это основной оксид, устойчивый против щелочных соединений и активно взаимодействующий с реагентами кислого характера. В воде частично растворяется, образуя гидроксид. Электроплавленный и обожженный при высокой температуре периклаз почти нерастворим в воде, однако подвержен действию водяного пара. Противостоит действию органических кислот и их паров.

Периклаз кристаллизуется в кубической системе типа NaCl. Истинная плотность MgO – 3,58 г/см^3. Температура плавления – 2800°С, твердость кристаллов периклаза по Моосу 5,5–6, показатель преломления – 1,736, средняя удельная теплоемкость при 100, 500 и 1000°С равна 0,975; 1,09; 1,22 кДж/(г·К) соответственно, теплота образования MgO составляет 613 кДж/моль.

В связи с отсутствием у MgO полиморфных превращений технологических трудностей, связанных с объемными изменениями, нет. Однако взаимодействие MgO с водой исключает или делает затруднительными ряд процессов, связанных с использованием MgO в водной среде. К ним относятся водное литье в гипсовые формы в кислых средах, мокрый помол в металлических мельницах, требующий последующей кислотной обработки для удаления намола железа. Поэтому для изготовления изделий из MgO используют методы прессования и литья горячих пластифицированных шликеров.

Первой стадией технологии обычно является предварительный обжиг при температуре 1000–1100°С с целью дегидратации и декарбонизации образовавшихся при хранении гидроксида и карбоната магния. При увеличении температуры предварительного обжига кристаллы MgO растут, затрудняется их помол, ухудшается спекаемость. Измельчение, как правило, производят в вибрационных мельницах сухим способом. Электроплавленный MgO можно измельчать в шаровых мельницах также мокрым способом.

Для прессования изделий порошок предварительно пластифицируют введением временной технологической связки в виде 2%-ного раствора $MgCl_2$, парафина с добавкой олеиновой кислоты или лигносульфоната (ЛСТ).

Обжиг изделий из MgO производят при температуре 1700–1750°С в воздушной среде. При обжиге происходит существенная рекристаллизация. Спекание и рост кристаллов MgO в сильной степени зависят от химической предыстории оксида. Наиболее активно спекается оксид, полученный путем разложения гидроксида. Многие добавки, особенно образующие твердые растворы, оказывают эффективное действие на спекание MgO. К ним относятся Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3, ZrO_2 и др. Например, при введении в особо чистый MgO 0,2% диоксида циркония высокая плотность (0,99 и более) достигается уже при 1320°С с выдержкой 1,5 ч, при этом улучшаются также свойства изделия. Некоторые добавки, например Y_2O_3 и LiF, дают возможность получать прозрачную в области длин волн 0,3–5 мкм периклазовую керамику с плотностью, близкой к теоретической.

MgO обладает высокой температурой плавления, однако некоторые его неблагоприятные свойства не позволяют реализовать его высокую температуру плавления. К ним относятся его способность гидратироваться даже на воздухе при длительном хранении и его высокая летучесть при нагревании, особенно в восстановительной среде и вакууме (при 2000°С испаряется до 40% его массы). Температура его применения в воздушной среде составляет 2000–2200°С, а в восстановительной среде и вакууме не более 1700°С.

Прочностные свойства керамики из MgO достаточно высоки, хотя и ниже, чем у изделий из Al_2O_3 и ZrO_2. Предел прочности при сжатии периклазовой керамики составляет 1200–1500 МПа, при изгибе 130–150 МПа, горячепрессованного – до 250 МПа. Модуль упругости – $2{,}9 \cdot 10^5$ МПа и линейно снижается до $0{,}3 \cdot 10^5$ МПа при 1300°С, модуль сдвига при 20°С составляет $0{,}79 \cdot 10^5$ МПа, коэффициент Пуассона 0,36.

Керамика из MgO уже при температуре 1300°С подвержена значительной ползучести, которая существенно зависит от приложенного давления и размеров кристаллов периклаза.

Теплоемкость MgO невелика и составляет при 100°С – 9,98 Дж/кг, при 500°С – 1,08, при 1000°С – 1,18, при 1500°С – 1,22. ТКЛР спеченного MgO достаточно велик, что отличает его от других оксидов; при 20°С он составляет $11{,}7 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$, а при 1000°С – $14{,}2 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$. Теплопроводность MgO сравнительно невелика и с повышением температуры уменьшается. В сочетании с высоким значением ТКЛР это обусловливает весьма низкую термическую стойкость периклазовой керамики.

Периклазовая керамика обладает ионной проводимостью, ее диэлектрическая постоянная составляет 8–9. Удельное объемное сопротивление зависит от чистоты материала и при 20°С в среднем равно 10^{13}–10^{15} Ом·см. С повышением температуры сопротивление снижается и составляет при 1000°С 10^9 Ом·см, при 1500°С $5 \cdot 10^4$ Ом·см.

Изделия периклазовой керамики хорошо противостоят щелочным средам и расплавам металлов. В тиглях из MgO плавят железо, цинк, алюминий, олово, редкие металлы.

Прозрачная периклазовая керамика перспективна для использования ее в ряде областей техники благодаря высокому (до 80%) светопропусканию, малой плотности и высокой химической стойкости к парам щелочных металлов.

7.1.5. Оксидиттриевая керамика

Промышленность выпускает весьма чистые (содержание примесей 0,015–0,001%) порошки оксида иттрия марок ИТО-1, ИТО-2 с размером кристаллов в 1–2 мкм.

Оксид иттрия до температуры 2300°С не имеет полиморфных превращений и является стойким кислородным соединением. В воде нерастворим, в кислотах растворяется, к щелочам устойчив. Кристаллизуется в объемно-центрированной кубической решетке. Температура плавления 2410°С, плотность 5,03 г/см^3.

Технология керамики из Y_2O_3 не отличается от традиционной для изделий из непластичных порошков. Так как порошки склонны

к агрегации, то почти всегда требуется дополнительный помол, который обеспечивает изготовление керамики с относительной плотностью до 98%.

До начала рекристаллизации полностью удалить все поры не удается, в ходе же рекристаллизации растущие кристаллы захватывают поры, которые в них и остаются. Введением уплотняющих добавок, способствующих полному удалению пор, можно получить керамику из Y_2O_3 с относительной плотностью, приближающейся к теоретической. К таким добавкам, применяемым для получения прозрачной керамики из Y_2O_3, можно отнести BeO, HfO_2, Eu_2O_3, Gd_2O_3. Они образуют твердые растворы различных типов. При добавлении BeO образуется твердый раствор внедрения с образованием вакансий по иттрию

$$3BeO \xrightarrow{Y_2O_3} 3Be_i^{\cdot\cdot}+V_Y^{'''}+3O_O^X \qquad (7.13)$$

При добавлении HfO_2 образуется твердый раствор замещения с появлением межузельного кислорода

$$3HfO_2 \xrightarrow{Y_2O_3} 2Hf_Y^{\cdot}+O_i^{''}+3O_O^X \qquad (7.14)$$

При этом катионные вакансии отсутствуют и при спекании образцов с добавкой HfO_2 в окислительной среде практически нет диффузии катионов, поэтому с увеличением содержания добавки пористость керамики увеличивается. Обжиг подобных образцов в вакууме сопровождается повышением содержания кислородных вакансий и переходом ионов кислорода в междоузлия

$$Y_Y^{\cdot}+O_i^{''} \longrightarrow 3[YOO_i^{''}] \longrightarrow 3O_{i(g)}^X \qquad (7.15)$$

При этом для компенсации положительного заряда (Hf) должны образовываться вакансии по иттрию

$$3HfO_2 \xrightarrow{Y_2O_3} 3Hf_Y^{\cdot}+V_Y^{'''}+6O_O^X \qquad (7.16)$$

Появление достаточного для процесса диффузии количества вакансий позволяет получать в вакууме из оксида иттрия керамику без пор, которая обладает прозрачностью в оптическом диапазоне длин волн 0,3–7 мкм со светопропусканием до 80%.

Спеченная керамика из оксида иттрия с относительной плотностью 95–98% имеет предел прочности при изгибе 100–120 МПа, а горячепрессованная – 260–290 МПа. Модуль упругости при 20°С равен $2 \cdot 10^5$ МПа, при 1300°С – $1{,}5 \cdot 10^5$ МПа. Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа чистого Y_2O_3 равна 2250°С.

Изделия из Y_2O_3 – хорошие изоляторы. Диэлектрическая проницаемость при 20°С и частоте $0{,}5–1{,}5 \cdot 10^6$ Гц равна 14. Удельное

объемное сопротивление составляет при 20°С – 10^{13}, при 1500°С – 10^8. Теплопроводность изделий из Y_2O_3 – 8,5 Вт/(м·К). ТКЛР в пределах температур 20–1600°С составляет $(7{,}9–9{,}3)10^{-6}$ К$^{-1}$. Термическая стойкость невысока.

Области применения керамики из Y_2O_3 весьма специфичны. Ее используют в электровакуумной технике; в ядерной энергетике; как оптически прозрачный материал; для плавки металлов и как конструкционный материал.

Оксид иттрия образует несколько кристаллических соединений, из которых также могут быть изготовлены качественные керамические изделия. Такими соединениями являются иттриевый гранат ($3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$) и скандат иттрия ($Y_2O_3 \cdot Sc_2O_3$).

Кроме рассмотренных выше изделий изготовляют и используют также керамику из других оксидов – UO_2, ThO_2, Sc_2O_3 и др.

7.2. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

7.2.1. Силикатная и алюмосиликатная керамика

Керамика, кристаллическую основу которой представляют силикаты и алюмосиликаты, представлена обширным классом изделий. К нему относятся следующие виды керамики: муллитовая, муллито-корундовая, магнезиальная, циркониевая, кордиеритовая, цельзиановая, сподуменовая, волластонитовая. Изделия такого состава выпускают в массовом количестве и изготовляют преимущественно из природного сырья с частичным использованием искусственного.

Муллитовую и муллитокорундовую керамику относят к группе высокоглиноземистых материалов. Муллитовой называют керамику, содержащую 45–70% Al_2O_3 в которой преобладающей кристаллической фазой является муллит. В муллитокорундовой керамике присутствует также корунд, при этом содержание Al_2O_3 составляет от 70 до 95% (рис. 7.8).

Если в керамике содержание Al_2O_3 превышает 72%, то могут совместно существовать муллит и корунд. При 1850°С эти кристаллические фазы образуют эвтектику. При дальнейшем повышении содержания Al_2O_3 от 72 до 77,2% образуются твердые растворы на основе муллита. Сказанное имеет место при использовании

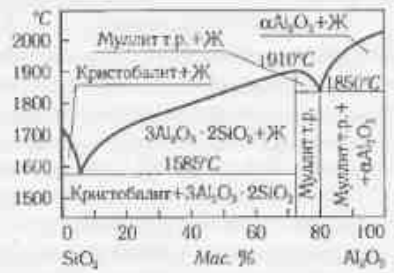


Рис. 7.8. Диаграмма состояния системы Al_2O_3–SiO_2 (по Торопову и Галахову)

чистых оксидов Al_2O_3 и SiO_2. Реально в составе сырья, а также за счет вводимых добавок содержатся оксиды и других элементов, в основном щелочных и щелочно-земельных, что может оказывать влияние на фазовый состав, строение и свойства керамики.

Высокоглиноземистую керамику муллитового и муллитокорундового состава технической степени чистоты приготавливают из природного алюмосиликатного сырья, содержащего минералы андалузит, кианит, силлиманит, а также из природных глин и каолинов в сочетании с техническим глиноземом или электрокорундом. Андалузит, силлиманит и кианит имеют одинаковую формулу $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, в них содержится 62,9% Al_2O_3 и 37,1% SiO_2. Минералы этой группы при нагревании переходят в муллит

$$3(Al_2O_3 \cdot SiO_2) \xrightarrow{1300-1500^\circ} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2. \qquad (7.17)$$

Из этих минералов можно изготовить керамику с содержанием Al_2O_3 не более 60%. Андалузит и кианит являются непластичными кристаллическими веществами. Поэтому для создания массы, приемлемой для формования, обычно вводят 20–30% пластичной огнеупорной глины и 5–6% плавней, в итоге получают следующий состав: Al_2O_3 до 50–55%, SiO_2 до 40–45%, R_2O+RO до 3–5%.

Другим источником муллита в высокоглиноземистой керамике являются глинистые минералы. Процесс муллитизации глин на примере каолинита можно схематически представить в следующем виде

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O\uparrow; \qquad (7.18)$$

$$3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \longrightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2. \qquad (7.19)$$

Теоретически выход муллита составляет 60%, однако присутствующие в природном глинистом сырье плавни вовлекают некоторое количество Al_2O_3 в образование стекла и поэтому содержание муллита реально снижается до 45–50%. Следовательно, из собственно глинистых минералов в лучшем случае может быть получена только муллитокремнеземистая керамика.

Для получения керамики с более высоким содержанием Al_2O_3 в исходную массу вводят глинозем, который связывает кремнезем, образовавшийся при разложении каолинита в муллит. Муллит, образовавшийся при разложении каолинита или другого минерала, называют первичным, а синтезированный из выделившегося SiO_2 и введенного глинозема – вторичным.

Синтез муллита осуществляют двумя путями: а) непосредственно в изделии при однократном его обжиге; б) предварительным синтезом муллита в брикете (спеке). Первый способ применяют редко, так как при обжиге изделий происходят большие усадки. По второму способу на первой стадии осуществляют синтез муллита. Полнота протекания реакции муллитообразования и количество

образовавшегося при этом муллита зависят от ряда факторов: температуры обжига, его длительности, вида исходных материалов, их дисперсности, наличия и природы вводимых добавок.

Глину и глинозем в расчетном количестве измельчают в шаровой мельнице, обезвоживают на фильтр-прессах, брикетируют, высушивают и подвергают обжигу. Если исходными материалами являются глина и глинозем (без добавок плавней), то образование вторичного муллита завершается при температуре 1400–1450°С, а температура последующего спекания такой смеси находится в пределах 1570–1650°С. Для снижения температуры спекания до 1400°С обычно вводят плавни, содержащие MgO, CaO, MnO, или их сочетание в количестве 3–5 мас. %. Образовавшийся после обжига спек или брикет дробят и измельчают. Из измельченного содержащего муллит порошка формуют изделия прессованием, пластичным способом или горячим литьем под давлением.

Если изделия изготовляют по методу пластичного формования, то измельченный порошок смешивают с пластичной огнеупорной глиной. Поскольку в синтетическом муллите фазовые превращения уже завершены, то для обжига изделий требуется температура в пределах 1350–1450°С.

Корундомуллитовая керамика по принятой классификации должна содержать от 70 до 95% Al_2O_3. Такой состав керамики может быть получен только при условии введения в исходную глиноземистую массу муллитового состава некоторого дополнительного количества оксида алюминия. При этом пластичность полученной массы, ее способность к формованию изделий пластичными методами будет снижаться по мере увеличения содержания в ней непластичных и снижения количества пластичных компонентов.

Практически необходимый минимум содержания пластичного глинистого вещества должен составлять 25–30%. Это означает, что предельное содержание Al_2O_3 в массах такого состава составит примерно 75–85%. При формовании изделий прессованием содержание связующей глины может быть снижено до 10–12%, что позволяет повысить количество Al_2O_3 в изделиях.

Технология высокоглиноземистых изделий муллитокорундового состава имеет следующие особенности: а) предварительный обжиг глинозема при 1450°С для полиморфного перехода Al_2O_3 и снижения последующих усадок изделия; б) совместный мокрый помол глинозема и вводимых плавней с дальнейшим смешиванием с глиной; в) обжиг изделий при 1400–1450°С в зависимости от вида и количества плавней.

Типичной высокоглиноземистой керамикой муллитокорундового состава с преобладанием кристаллов корунда являются изделия подгрупп 610, 620, 620.1 (ГОСТ 20419–83), широко применяемые в промышленности (табл. 7.6).

Физические и технические свойства высокоглиноземистой керамики муллитового и муллитокорундового состава зависят от многих факторов, в том числе от химического состава, главным образом от содержания Al_2O_3, соотношения Al_2O_3:SiO_2, содержания примесей и введенных добавок; от фазового состава и соотношения основных кристаллических фаз — корунда и муллита, а также от наличия и состава стекловидной фазы; от микроструктуры материала, в первую очередь от размера и формы кристаллических составляющих, характера распределения стекловидной фазы и пор.

Свойства высокоглиноземистой керамики, в том числе прочностные, как правило, улучшаются по мере увеличения количества Al_2O_3 и, как следствие, повышения содержания муллита, а затем и корунда (табл. 7.6). С повышением температуры прочность высокоглиноземистой керамики снижается.

Диэлектрическая проницаемость муллитокремнеземистой керамики составляет 5,5–6,5, муллитокорундовой 6,5–9, а чисто корундовой 10,5–12. При повышении температуры диэлектрическая проницаемость растет незначительно. Усредненные значения свойств высокоглиноземистой керамики различного состава показаны в табл. 7.7.

Электрические свойства высокоглиноземистой керамики зависят главным образом от наличия, содержания и состава стекловидной фазы. Стекла, содержащие ионы щелочных металлов, обладают большей электрической проводимостью, чем содержащие ионы щелочно-земельных элементов. В высокоглиноземистой керамике в качестве составляющих наиболее часто применяют CaO, MgO, BaO. Особенно благоприятно влияет на снижение электрической проводимости крупный ион бария, способствующий более плотной упаковке структурной сетки стекла.

Таблица 7.6

Механические свойства спекшейся высокоглиноземистой керамики

Вид керамики	Содержание Al_2O_3, %	Предел прочности			Модуль упругости, $E \cdot 10^{-2}$, ГПа
		при сжатии, МПа	при изгибе, МПа	при ударном изгибе, кДж/м²	
Муллито-кремнеземистая	45–60	400–500	60–80	2–3	1–1,1
	60–70	500–100	80–120	3–4,5	1,1–1,5
Муллито-корундовая	70–80	1000–1500	120–180	4,5–6	1,5–2,3
	80–95	1500–2000	180–250	5,5–6,5	2,3–2,8

Обычно в высокоглиноземистые массы вводят в виде добавок оксиды двух элементов. Считается, что электрофизические свойства образующегося стекла при этом улучшаются вследствие нейтрализационного эффекта их совместного действия.

Высокоглиноземистую керамику применяют главным образом в радиотехнике и электротехнике. Керамику «Уралит» используют для производства изоляторов свечей зажигания для двигателей внутреннего сгорания. Ее также широко применяют в качестве мелющих тел благодаря повышенной плотности и малой истираемости.

Таблица 7.7

Основные свойства муллитокорундовой керамики

Свойства	Группа керамики					
	610	620	620.1	780	786	786.1
Средняя плотность, г/см³	2,6	2,8	2,9	3,2	3,4	3,5
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	120	150	240	200	250	280
Предел прочности при ударном изгибе, кДж/м²	3	3,5	3,5	3,8	4,1	4,6
ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$ в интервале 20–600°С, K^{-1}	4–7	4–7	5–8	–	5,5–8	–
Удельное объемное сопротивление при 20°С/600°С, Ом · см	$10^{13}/10^6$	$10^{13}/10^6$	$10^{14}/10^7$	$-/10^7$	$-/10^8$	$10^{14}/10^6$
Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta \cdot 10^4$ при частоте 50 Гц	–	–	–	1	0,9	–
Электрическая прочность при 50 Гц, кВ/мм	17	15	20	10	–	15
Относительная диэлектрическая проницаемость	6,5–8,5	6,5–8	7–8,5	7–9	7–9	8–10
Коэффициент теплопроводности, при 20–100°С, Вт/(м · К)	2–6	6–15	–	10–16	14–24	14–24

7.2.2. Клиноэнстатитовая (стеатитовая) керамика

В системе $MgO-SiO_2$ имеются два химических соединения – метасиликат магния ($MgO \cdot SiO_2$) и ортосиликат магния ($2MgO \cdot SiO_2$). Метасиликат магния существует в трех модификационных формах: энстатита (ромбической сингонии), клиноэнстатита (моноклинной сингонии) и протоэнстатита (ромбической сингонии), которые отличаются плотностью и строением кристаллической решетки. Низкотемпературной формой является энстатит. При нагревании до 1100–1200°С он необратимо переходит в высокотемпературный протоэнстатит, минуя клиноэнстатитовую форму. При охлаждении протоэнстатит иногда не полностью переходит в устойчивую форму – клиноэнстатит. В присутствии протоэнстатита процесс перехода замедляется, что приводит к необратимому изменению свойств, называемому старением керамики.

Клиноэнстатитовую керамику принято называть стеатитовой, так как ее изготовляют из разновидности минерала талька – стеатита. Клиноэнстатит плавится инконгруэнтно при 1557°С с образованием форстерита ($2MgO \cdot SiO_2$). Основным сырьем для производства клиноэнстатитовой керамики является тальк – гидросиликат магния состава $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, включающего мас. %: SiO_2 – 63,5; MgO – 31,7; H_2O – 4,8. Твердость талька по шкале Мооса составляет 1, плотность 2,7–2,8 г/см^3. При нагревании до 1000–1300°С из талька удаляется вода, образуется метасиликат магния и кремнезем.

В природных тальках всегда содержится некоторое количество примесей Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, Na_2O, ухудшающих свойства изделий, особенно электрофизические. Поэтому для производства клиноэнстатитовой керамики радиотехнического назначения пригодны только разновидности талька, содержащие не более 1% Fe_2O_3 и 1% CaO, не менее 28% MgO; потери при прокаливании не должны превышать 7%. Наиболее пригодными по своему составу являются тальки Онотского и Шабровского месторождений. Перспективны также Альгуйское, Сыростанское и Киргитейское месторождения.

В зависимости от вида стеатитовых изделий используют различные исходные массы – пластичные, малопластичные и непластичные, содержащие разное количество пластифицирующих компонентов (табл. 7.8).

Изделия из пластичных масс (группа 220, ГОСТ 20419-83) изготавливают по схеме, подобной производству фарфора, но часть талька обжигают при температуре 1300°С для разрушения его пластинчатой структуры и устранения гидрофобности. Малопластичные массы, предназначенные для прессования изделий подготавливают аналогично пластичным. Высушенные брикеты измельчают, полученный пресс-порошок с зернистостью 0,5–1 мм увлажняют до 8–10%. Эти массы предназначены для изготовления высоковольтного стеатита.

Из непластичных масс изготовляют изделия для использования в полях высокой частоты, называемые высокочастотным стеатитом. Технология такого стеатита двустадийна. На первой стадии изготавливают из малоглинистой массы тонкие стержни или крошку, которые обжигают при температуре 1200–1250°С. Полученный спек измельчают до высокой дисперсности. На второй стадии из порошка формуют заготовки (чаще всего горячим литьем под давлением), после удаления связки их обжигают при заданной температуре.

Химический состав различных типов стеатитовых масс представлен в табл. 7.9. От химического состава в значительной степени зависят поведение заготовок в обжиге, фазовый состав и свойства обожженных изделий.

Следствием различия химического состава исходных масс является различное количество в обожженных изделиях стекловидной фазы, разный ее состав, температурный интервал размягчения и вязкость.

Таблица 7.8

Состав стеатитовых масс

Исходные материалы	Содержание исходных материалов, мас. %		
	Пластичная	Малопластичная	Непластичная
Тальк сырой	15–25	20–40	75–85
Тальк обожженный	50–55	40–60	–
Глина пластичная	7–12	2–5	2–4
Бентонит	3–5	–	–
Карбонат бария	10–14	10–14	16–18
Оксид магния	3–5	–	3–5
Мел	8–10	–	–

Таблица 7.9

Химический состав стеатитовых масс

Тип стеатитовой массы	Химический состав, мас. %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	BaO	R_2O
Пластичная	55–57	4–6	0,5–0,6	27–29	–	8–10	0,3–0,5
Малопластичная	57–60	1,5–2,5	0,2–0,25	29–30	0,5	8–12	0,1–0,15
Непластичная	48–55	0,5–1	0,3–0,7	28–32	0–0,2	12–16	Следы

Таблица 7.10

Основные свойства клиноэнстатитовой керамики

Свойства	Вид стеатитовой керамики				
	Пластичное формование	Полусухое прессование	Литье под давлением	Вакуум-плотная	
	группа 220	группа 210	группа 220.1	ВКЛ3 2.63-1	ВКЛ-2
Средняя плотность, г/см³	2,6	2,5	2,6	2,6	2,65
Пористость, %	0,7	0	0	0,02	0,02
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	90	120	120	120	150
Предел прочности при ударном изгибе, кДж/м²	2,5	2,2	2,5	–	–
Модуль упругости, $E \cdot 10^{-2}$, ГПа	80	60	80	–	–
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	2–3	1–2,5	2,3	–	–
ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$ в интервале 20–800°С, K^{-1}	5–9	5–6	5–6	9,2	8,2
Электрическая прочность, кВ/мм	20	–	20	–	–
Относительная диэлектрическая проницаемость	5–7	–	5–7	6,2	6,3
Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta \cdot 10^4$ при частоте 50 Гц	5	25	5	15	15
Удельное объемное сопротивление при 20°С/600°С, Ом·см	$10^{13}/10^8$	$-/10^4$	$10^{13}/10^8$	$10^{13}/-$	$10^{13}/-$

Наличие в стеатитовой керамике стекловидной фазы с низкой температурой размягчения, а также легкоплавких эвтектик в системах $RO-SiO_2$ является причиной сравнительно низкой (1190–1300°С) температуры спекания стеатитовых масс различных марок.

Отличительной чертой обжига стеатитовых масс является весьма короткий интервал их спекания, составляющий всего 10–40°С, что обусловлено весьма быстрым нарастанием количества жидкой фазы в процессе нагревания. Одновременно с образованием жидкой фазы при повышении температуры резко уменьшается ее вязкость. В результате этого при наличии 40–45% жидкой фазы изделие деформируется. Поэтому обжиг должен быть закончен до наступления деформации.

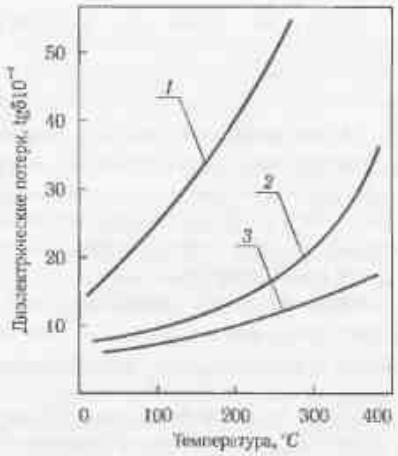


Рис. 7.9. Зависимость диэлектрических потерь tgδ от температуры при частоте 1 МГц стеатитовой керамики из массы пластичной (*1*), малопластичной (*2*), непластичной (*3*)

Обжиг стеатитовой керамики является весьма ответственным процессом, требующим применения печей со строго регулируемой температурой по сечению печи. В табл. 7.10 приведены температуры и интервалы обжига некоторых видов стеатитовой керамики, а также их свойства. Как следует из табл. 7.10, для всех видов стеатитовой керамики характерны низкие значения диэлектрических потерь, высокая механическая прочность, в два раза превышающая прочность электротехнического фарфора, большое значение пробивного напряжения. Благодаря этим свойствам стеатитовую керамику широко используют в электро- и радиотехнике в качестве высоковольтных и высокочастотных диэлектриков (рис. 7.9).

7.2.3. Форстеритовая керамика

Форстерит представляет собой ортосиликат магния $2MgO \cdot SiO_2$, его температура плавления 1890°С, плотность 3,22 г/см³, твердость по шкале Мооса 7. Кристаллы форстерита относятся к ромбической системе, показатели преломления $N_g=1{,}668$ и $N_p=1{,}636$. Модификационных превращений не имеет.

Форстерит получают из талька и оксида магния или магнезита и диоксида кремния с минерализующими добавками при температуре 1450°С:

$$3MgO \cdot 4SiO_2 + 5MgO \rightarrow 4(2MgO \cdot SiO_2).$$

Получение форстерита возможно также непосредственно из оксидов

$$2MgO + SiO_2 \longrightarrow 2MgO \cdot SiO_2.$$

Из-за высокой (1800°С) температуры синтеза из оксидов в промышленности форстерит не получают. Для снижения температуры спекания требуется введение добавок. Как правило, к тальку для улучшения электрофизических свойств стекловидной фазы форстеритовых изделий добавляют $BaCO_3$, для улучшения спекания вводят небольшое количество пластичной огнеупорной глины.

Форстеритовые изделия обычно формуют прессованием и горячим литьем под давлением. Технология форстеритовой керамики методом литья под давлением двустадийная: на первой производят синтез форстерита и подготовку тонкодисперсного форстеритового порошка, на второй пластификацию массы, литье и обжиг. Температура обжига изделий 1320–1380°С. Свойства типичных видов форстеритовой керамики приведены в табл. 7.11.

Характерными особенностями форстеритовой керамики с плотной спекшейся структурой являются высокие значения электрофизических свойств и повышенный по сравнению с клиноэнстатитовой керамикой коэффициент линейного расширения, что позволяет применять форстеритовую керамику в электровакуумной технике для создания согласованных спаев с металлами, главным образом с титаном (ТКЛР форстерита – $(8–9) \cdot 10^{-6}$, титана – $(9–9{,}5) \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$). Форстеритовую керамику также применяют для изготовления основания резисторов.

Таблица 7.11

Основные свойства форстеритовой керамики

Свойства	Марка керамики	
	ВФ 52.42-1	ВФ 46.43-1
Средняя плотность, г/см³	2,9–3	3,04
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	170	160–200
Предел прочности при ударном изгибе, кПа · м	–	3,5
Диэлектрическая проницаемость при частоте 1 МГц	6,9	6,8–7
Удельное объемное сопротивление при 400°С, Ом · см	10^{11}	10^{11}
Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta \cdot 10^3$ при температуре 20°С и частоте 1 МГц	5	5
Электрическая прочность, кВ/мм	40–50	35–45
ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$ в интервале 20–900°С, $К^{-1}$	8	8–10

7.2.4. Кордиеритовая керамика

Кордиерит $Mg_2Al_4Si_5O_{12}$ – единственное тройное соединение в системе $MgO–Al_2O_3–SiO_2$; кристаллизуется в поле муллита. Плавится инконгруэнтно с выделением муллита и магнезиального расплава при температуре около 1435°С. Плотность кордиерита 2,6–2,8 г/см³, твердость по шкале Мооса – 7–7,5, система кристаллов – ромбическая.

Кордиеритовую керамику изготовляют из природных материалов – талька, огнеупорных глин – и искусственных – глинозема, электроплавленного корунда. Образование кордиерита протекает по следующей суммарной реакции, при условии, что тальк и каолинитовая глина дегидратированы

$$4(3MgO \cdot 4SiO_2) + 7(Al_2O_3 \cdot SiO_2) + 5Al_2O_3 \longrightarrow 6(2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2). \quad (7.20)$$

Наряду с кордиеритом, содержание которого достигает 80%, из этих исходных материалов попутно образуются также муллит и клиноэнстатит.

Кордиеритовые изделия формуют пластическим прессованием (крупные изделия), полусухим прессованием и горячим литьем под давлением. По последнему методу технология двустадийная: сначала синтезируют кордиерит в виде спека, затем его измельчают до тонкодисперсного порошка, пластифицируют и отливают изделия. После выжигания парафина изделия обжигают при температуре от

Таблица 7.12

Основные свойства кордиеритовой керамики

Свойства	Плотная группа 400	Пористая группа 500
Средняя плотность, г/см³	2,1	1,8–1,9
Открытая пористость, %	0	20–30
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	60	15–40
Ударная прочность, кДж/м²	1,8	0,8–1,4
Диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц	4–6	–
Удельное объемное сопротивление, Ом · см	10^{11}	$10^{8}–10^{10}$
Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta \cdot 10^3$ при частоте 50 Гц	25	–
Электрическая прочность, кВ/мм	10	–
ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$ в интервале 20–600°С, $К^{-1}$	1–3	2–6

1300 до 1410°С. Наряду с плотной кордиеритовой керамикой изготовляют и пористую (до 85% пор).

Свойства кордиеритовой керамики приведены в табл. 7.12. Отличительным свойством кордиеритовой керамики является низкий термический коэффициент линейного расширения, благодаря чему кордиеритовая керамика отлично переносит резкие тепловые удары, т. е. является весьма термостойким материалом.

Высокая термостойкость кордиеритовой керамики позволяет применять ее в высоковольтной и низковольтной электротехнике, в частности для изготовления деталей дугогасительных камер в высоковольтных выключателях. Из кордиеритсодержащих масс изготавливают огнеприпас для обжига керамических изделий.

7.2.5. Цельзиановая керамика

Минерал цельзиан $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ относится к группе полевых шпатов, кристаллизуется в моноклинной модификации, выше 1600°С переходит в гексагональную модификацию. Температура плавления 1740°С, плотность 3,21–3,28 г/см^3, твердость по минералогической шкале 6.

Цельзиановую керамику изготовляют синтезом цельзиана из глины или каолина и $BaCO_3$ при 1250–1300°С. Для снижения температуры синтеза и кристаллизации моноклинной модификации вводят добавки $CaCO_3$, апатита ($2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$). Синтез цельзиана сопровождается большой (до 40%) усадкой массы вследствие диссоциации $BaCO_3$ и дегидратации глины и каолина. Поэтому технология двустадийная, спековая. После обжига спек размалывают, вновь смешивают с сырыми материалами и формуют преимущественно методом прессования. Изделия из цельзиана можно формовать и другими методами. Обжигают цельзиановые изделия в слабоокислительной или нейтральной среде при 1380–1400°С. Свойства цельзиановой керамики приведены в табл. 7.13.

Таблица 7.13

Основные свойства цельзиановой керамики

Свойства	Значения
Средняя плотность, г/см^3	3–3,1
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	90–110
Температурный коэффициент $ТК_\varepsilon$ 10^6, $К^{-1}$	30–100
Диэлектрическая проницаемость	6,5–7
Удельное объемное сопротивление при 20°С, Ом · см	10^{15}–10^{16}
Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta \cdot 10^3$	10
Электрическая прочность, кВ/мм	35–40
ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$ в интервале 20–200°С, $К^{-1}$	3–5

Благодаря ряду ценных свойств, особенно высокой термостойкости, цельзиановая керамика применяется для производства некоторых видов изделий для радиотехники, например каркасов катушек индуктивности.

7.2.6. Сподуменовая керамика

В системе $Li_2O–Al_2O_3–SiO_2$ имеются три кристаллические фазы: эвкриптит ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), сподумен ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) и петалит ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$).

Для технологии керамики наибольшее значение имеет сподумен, поэтому керамику называют сподуменовой. Сподумен имеет тетрагональную симметрию кристаллов, температура плавления 1423°С, плотность – 2,47 г/см^3.

Керамические изделия готовят главным образом из природного минерала сподумена, а также из смеси глины, тонкодисперсного кварца и карбоната лития. Формование можно осуществлять всеми методами, принятыми в технологии керамики. При изготовлении изделий методом горячего литья под давлением технология двустадийная.

Отличительной особенностью сподуменовой керамики является исключительно малое значение вплоть до отрицательной величины ТКЛР, благодаря чему она имеет высокую термостойкость,

Таблица 7.14

Основные свойства сподуменовой керамики

Свойства	Значения	
	С-100 плотная	ЛС-9 пористая
Истинная плотность, г/см^3	2,47	–
Средняя плотность, г/см^3	2,34	1,45–1,48
Открытая пористость, %	0,2	37–38
Предел прочности при изгибе, МПа	60–80	40–50
Предел прочности при сжатии, МПа	450	120–150
Удельное объемное сопротивление, Ом · см	–	$(1–5) \cdot 10^6$
ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$ при 20–100°С, $К^{-1}$	1,7	–0,56
ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$ при 20–700°С, $К^{-1}$	1,85	0,49

например выдерживает охлаждение в проточной воде после нагревания до 1100°С. Сподуменовую керамику изготавливают как плотного, так и пористого строения.

Основные свойства сподуменовой керамики приведены в табл. 7.14. Благодаря отличной термической стойкости сподуменовую керамику применяют в условиях, при которых изделия испытывают резкие смены температур, например для теплообменников, защитных трубок для термопар, радиотехнических изоляторов.

7.2.7. Волластонитовая керамика

Волластонит — это метасиликат кальция состава $CaO \cdot SiO_2$. Он существует в двух модификациях: α-$CaO \cdot SiO_2$ — псевдоволластонит и β-$CaO \cdot SiO_2$ — собственно волластонит; α-форма кристаллизуется в псевдогексагональной системе, а β-форма — в триклинной. Переход из волластонита в псевдоволластонит происходит при 1125°С необратимо с незначительным изменением объема, так как их плотности близки и составляют у α-формы 2,905, у β-формы 2,915 г/см^3. Температура плавления волластонита 1540°С, твердость обеих модификаций по шкале Мооса 4,5–6.

Изделия из волластонитовой керамики изготовляют из природного сырья высокой чистоты. Волластонит является непластичным материалом, поэтому для изготовления изделий исходные массы пластифицируют.

Волластонитовая керамика обладает высокими электрофизическими свойствами, поэтому ее применяют в радио- и электротехнике. Ниже приведены основные свойства волластонитовой керамики.

Таблица 7.15

Основные свойства волластонитовой керамики

Свойства	Значения
Средняя плотность, г/см^3	2,7–2,85
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	150–180
Диэлектрическая проницаемость	6,5–7
Удельное объемное сопротивление, Ом · см	10^{13}
Диэлектрические потери tgδ при частоте 1 МГц и температуре 20°С	$(3–4) \cdot 10^{-4}$
Электрическая прочность, кВ/мм	50
ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$ в интервале 20–700°С, К$^{-1}$	5,6–7

7.2.8. Титансодержащая керамика

Кристаллические фазы, обладающие повышенным, высоким и сверхвысоким значениями диэлектрической проницаемости ε используют для изготовления конденсаторной, сегнето- и пьезоэлектрической керамики. Каждая из этих групп имеет свои технологические особенности и различается по свойствам.

Конденсаторная керамика весьма разнообразна. Массы для ее изготовления находятся в области составов систем: $BaTiO_3$–$BaSnO_3$, $BaTiO_3$–$BaSrO_3$, $BaTiO_3$–$CaZrO_3$, $BaTiO_3$–La_2O_3–$3TiO_2$ и др.

Указанные соединения синтезируют из соответствующих оксидов высокой степени чистоты, что в производстве конденсаторной керамики играет исключительно важную роль, так как колебания содержания основного вещества и примесей даже в доли процента изменяют значения свойств более чем на 10–15%.

Главный оксид, входящий в перечисленные выше составы, — это TiO_2. Диоксид титана является синтетическим материалом, который получают химической переработкой содержащих титан руд — ильменита ($FeTiO_3$), сфена ($CaTiSiO_5$), перовскита ($CaTiO_3$). Диоксид титана существует в трех модификационных формах: анатаза, брукита и рутила. Устойчивой высокотемпературной формой является рутил, в который необратимо переходят анатаз и брукит. Для производства конденсаторной керамики используют специальную марку диоксида титана под названием конденсаторный, представляющую собой мелкий (1–6 мкм) порошок светло-желтого цвета, содержащий не менее 99% TiO_2.

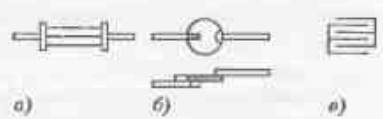


Рис. 7.10. Высокочастотные конденсаторы:
а — трубчатый КТК; *б* — дисковый КДК;
в — монолитный КМ

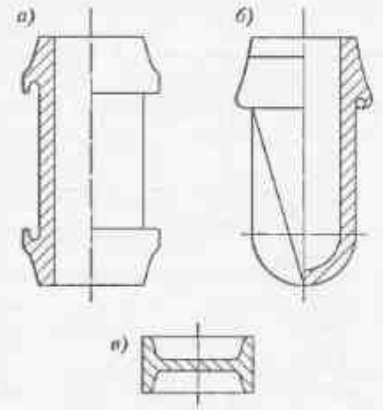


Рис. 7.11. Высоковольтные конденсаторы:
а — трубчатый; *б* — горшковый; *в* — бочкообразный

Керамические конденсаторы подразделяют на низковольтные и высокочастотные — для радиотехники и высоковольтные — для электротехники сильных токов. Они различаются по составу масс, форме и размеру изделий. Низковольтные выпускают нескольких видов: дисковые (КДК), трубчатые (КТК), слоистые (КС), монолитные (КМ) (рис. 7.10). Наибольшей удельной ем-

костью обладают монолитные конденсаторы, что и определяет их преимущественное производство. Высоковольтные конденсаторы выпускают трех видов — трубчатые, горшковые и бочоночные (рис. 7.11).

Большое разнообразие конденсаторов по емкости, форме и размерам делает необходимым применение не только различных исходных материалов, но и разных технологических приемов их изготовления.

Дисковые низковольтные конденсаторы прессуют на прессах-автоматах, трубчатые выдавливают на поршневых прессах, слоистые производят путем пакетирования прессованных пластин или отлитых пленок, монолитные конденсаторы изготовляют методом пленочного литья.

Высоковольтные конденсаторы, имеющие массу до 1 кг, изготавливают следующих видов: трубчатые — протягиванием через мундштук с последующей механической обработкой, горшковые — шликерным литьем в гипсовые формы (крупные изделия) и горячим литьем (мелкие). Бочоночные конденсаторы производят обточкой заготовок (крупные) и горячим литьем под давлением (мелкие).

Радиотехнике и электротехнике требуются керамические конденсаторы с широким номиналом емкости (ОСТ 110309—86 материалы керамические для электронной техники). Поэтому для их изготовления используют разнообразные материалы, отличающиеся диэлектрической проницаемостью и температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости. Эти значения для некоторых типичных фаз, применяемых в производстве конденсаторов, приведены в табл. 7.16.

Таблица 7.16

Некоторые электрофизические свойства кристаллических фаз конденсаторной керамики

Соединение	ε при 20°С	$TK_\varepsilon \cdot 10^6$, K^{-1} при 20—80°С	$tg\delta \cdot 10^4$ при 10^6 Гц и 20°С
$SrTiO_3$	250	−2500	3
$CaTiO_3$	150	−1500	3
TiO_2	90	−800	10
$BaSrO_3$	38	−350	–
$ZrTiO_4$	40	−100	5
$MgTiO_4$	14	60	3
$MgTiO_3$	14	70	3
$SrZrO_3$	30	100	5
$CaSnO_3$	14	110	5
$SrSnO_3$	18	180	5

Как видно из табл. 7.16, материалы имеют как положительное, так и отрицательное значение TK_ε. Многие фазы имеют различное значения TK_ε, зависящее от температуры.

Наиболее ценными являются конденсаторы, которые имеют минимальные значения TK_ε. Благодаря высокому значению свойств некоторых материалов появилась возможность резко снизить габариты и массу конденсаторов. Таковы, например, слоистые конденсаторы для микросхем с толщиной слоя диэлектрика ~20 мкм.

Производство конденсаторов, как правило, двустадийное. На первой стадии осуществляют синтез необходимой фазы. Для этого исходные оксиды в виде тонкодисперсных порошков тщательно смешивают и обжигают в виде порошка и брикетов. Как правило, синтез идет в твердой фазе и полностью заканчивается при температурах 1100—1300°С. В последнее время для получения исходных материалов стали применять химические методы, преимущество которых заключается в получении порошков высокой чистоты с заданным размером зерен. Последнее особенно важно для изготовления тонкопленочных конденсаторов для микросхем.

На второй стадии из синтезированных порошков по приемлемому для данного изделия методу проводят формование. Обжиг изделий производят при температуре от 1200 до 1350°С в слабоокислительной среде. Восстановительная среда приводит к восстановлению содержащих титан соединений, что ведет к потере электроизоляционных свойств. Конденсаторы металлизируют серебром, платиной, палладием, их сплавами и другими металлами. Затем припаивают к ним выводы, после чего покрывают цветной эмалью, соответствующей классу керамики по TK_ε.

В соответствии с ОСТ 110309—86 «Материалы керамические для электронной техники» для конденсаторной керамики используют материалы типов А и Б, которые по значению TK_ε подразделяют на классы I—V, обозначаемые буквами русского алфавита (группы) и арабскими цифрами (категории).

При комнатной температуре свойства указанной керамики изменяются в широких пределах: диэлектрическая проницаемость — от десятков единиц до 20000, величина TK_ε — от значений (−)3300±300 до 100±30, $tg\delta$ — от 0,0006 до 0,035, удельное объемное сопротивление при этом должно составлять не менее 1 ГОм · м, электрическая прочность не менее 6—8 МВ/м, ТКЛР не более $12 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}.

Для производства этих типов и классов керамики используют разнообразные материалы, в частности титанаты кальция и циркония, комбинации материалов в системах: $CaTiO_3$—$LaAl_2O_3$, $BaTiO_3$—$SrTiO_3$, $BaTiO_3$—$BaSnO_3$, $BaTiO_3$—$La_2O_3 \cdot 3TiO_2$ и др.

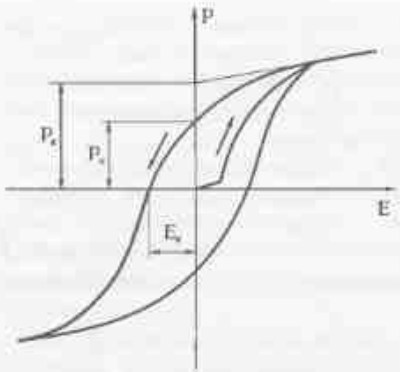


Рис. 7.12. Схема сегнетоэлектрической петли гистерезиса: P_s — спонтанная поляризация; P_r — остаточная поляризация; $E_к$ — коэрцитивное поле

Сегнетоэлектрическая керамика получила свое название по подобию ее свойств с сегнетовой солью $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, у которой впервые была обнаружена резко выраженная зависимость диэлектрической проницаемости ε от напряженности электрического поля и от температуры. Другой особенностью сегнетоэлектриков является наличие у них так называемого сегнетоэлектрического гистерезиса — явления отставания изменения поляризации от изменения напряженности электрического поля (рис. 7.12). В зависимости от формы петли гистерезиса различают сегнетоэлектрики сегнетожесткие, сегнетомягкие и с прямой петлей гистерезиса. Сегнетокерамика обладает спонтанной поляризацией, т. е. самопроизвольной ориентацией диполей, а также соответственно доменной структурой. Сегнетокерамика не обладает пьезоэлектрическими свойствами, которые возникают только после поляризации сегнетоэлектрика, т. е. ориентации электрических моментов в доменах в одном определенном направлении. Следовательно, пьезокерамика — это поляризованная сегнетокерамика, характеризующаяся резко выраженной нелинейной зависимостью ε от температуры.

Пьезокерамику оценивают по следующим основным свойствам: 1) диэлектрической проницаемости ε; 2) пьезомодулям d_{31}, d_{33}, d_{15}, зависящим от направления действия силы; 3) чувствительности, представляющей собой отношение d/ε; 4) диэлектрическим потерям, $tg\delta$; 5) пределу прочности при изгибе.

Сегнетоэлектрическими свойствами обладает большинство титанатов щелочно-земельных металлов второй группы и некоторые другие соединения. В настоящее время известно несколько сотен соединений, которые являются сегнето- или антисегнетоэлектриками.

Титанаты Ca, Ba, Sr, Cd, Pb имеют кубическую структуру типа перовскита ($CaTiO_3$), который сам не имеет сегнетоэлектрических свойств. В перовските возможно замещение иона титана на ионы Zr^{4+}, Hf^{4+}, Th^{4+} и др., а иона Ca^{2+} на Pb^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и др. Почти все указанные титанаты обладают способностью образовывать между собой твердые растворы замещения с неограниченной растворимостью, что является основой для создания многих видов сегнето- и пьезокерамики. Меняя сочетание двойных и тройных твердых растворов титанатов, можно резко изменять свойства соответствующей керамики.

Первым керамическим материалом, у которого в 1944 г. были открыты сегнетоэлектрические (Б.М. Вул и И.М. Гольдман) и пьезоэлектрические (А.В. Ржанов) свойства, был титанат бария ($BaTiO_3$). До настоящего времени он является основой для производства многих видов сегнето- и пьезокерамики. В последующие годы сегнето- и пьезосвойства были обнаружены у многих соединений, к которым относятся титанаты, цирконаты, ниобаты, танталаты щелочных металлов. Эти материалы представляют собой индивидуальные химические соединения либо твердые растворы двух и более соединений с подобной структурой.

Титанат бария кристаллизуется в решетке типа перовскита, при этом ионы Ba^{2+} и O^{2-} образуют плотную октаэдрическую упаковку. В центре октаэдра, образованного шестью ионами кислорода, находится ион титана. Точка Кюри $BaTiO_3$ равна 120°С. Выше этой температуры титанат бария имеет идеальную кубическую решетку и теряет сегнетоэлектрические свойства. Титанат бария может находиться в четырех кристаллографических состояниях, три из которых сегнетоэлектрические и обратимые. Ниже 120°С решетка из кубической переходит в тетрагональную, устойчивую до 5°С. Ниже 5°С решетка ромбическая, а ниже 90°С — ромбоэдрическая.

При переходе из кубической в тетрагональную решетку ион Ti^{4+} внутри кислородного октаэдра смещается к одному из ионов кислорода, также смещающегося со своего положения, в результате чего образуется дипольный момент. Одинаково ориентированные диполи образуют домены.

Титанат бария является искусственным материалом, который синтезируют из TiO_2 и $BaCO_3$. Технология керамики двустадийная. Первая стадия — это синтез титаната из тонкомолотых порошков TiO_2 и $BaCO_3$ при 1300—1325°С.

На второй стадии изготавливают керамические изделия. Титанат бария применяют главным образом для изготовления пьезокерамики и керамических конденсаторов. При производстве изделий наиболее распространены методы прессования, выдавливания и горячее литье под давлением. При прессовании массу следует пластифицировать. При горячем литье вводят 8—10% парафина и 1.5—2% олеиновой кислоты.

Обжиг изделий из титаната бария производят в слабоокислительной среде во избежание восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+}. После обжига изделия металлизируют тонким слоем серебра нанесением пасты и ее вжиганием при 800—830°С.

Металлизированное изделие (элемент) подвергают поляризации. С физических позиций поляризация — это направленная ориентация электрических моментов в доменах под действием элект-

рического поля, в результате чего у керамики появляются пьезоэлектрические свойства. С технологической точки зрения поляризация заключается в обработке изделий в трансформаторном масле током высокого напряжения при 110–115°С, напряженности поля в 6–30 кВ/см и более. Степень поляризации зависит от приложенного напряжения, длительности воздействия электрического поля и температуры. Поляризация изделий является характерной и отличительной особенностью технологии пьезокерамики.

Изделия на основе титаната бария, включая титанаты бария, кальция, свинца, имеют следующие значения некоторых свойств (табл. 7.17). Из других титанатов для производства пьезокерамики имеет значение титанат свинца $PbTiO_3$, который, однако, в чистом виде не применяют. Его точка Кюри составляет 490°С, ε – 46. При нормальной температуре он кристаллизуется в тетрагональной системе. Является сегнетожестким сегнетоэлектриком. При 1000°С диссоциирует с выделением летучего оксида свинца, что затрудняет обжиг изделия. С другими титанатами легко образует твердые растворы, благодаря чему находит широкое применение в производстве пьезокерамики. Некоторое применение имеет титанат кальция как компонент твердого раствора $BaTiO_3$–$CaTiO_3$.

Таблица 7.17

Основные свойства керамики на основе титанатов бария

Свойства	Марка изделий		
	ТБ-1	ТБК-3	ТБКС
Средняя плотность, г/см³	5,3	5,3	5,2
Предел прочности при сжатии, МПа	300	250	300
Диэлектрическая проницаемость	1500±300	1200±200	4450±50
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,02	0,02	0,02
Удельное объемное сопротивление, Ом · см	10^8	10^8	10^{10}
Электрическая прочность, кВ/мм	3	3	3
Коэффициент электромеханической связи (K_p)	0,2	0,25	0,17
Пьезоэлектрические модули $d \cdot 10^{12}$, d_{31}/d_{33}, см/(ст · В)	1,35/3	1,3/2,5	0,6/1,5
Температурный коэффициент частоты, 10^6, K^{-1}	2000	–	100
Механическая добротность ($Q_м$)	100	300	350

Пьезоэлектрическими свойствами обладает ряд цирконатов щелочно-земельных элементов, среди которых особое значение имеет цирконат свинца $PbZrO_3$, образующий с титанатом свинца твердый раствор с общей формулой: $Pb(ZrTi)O_3$. Цирконат свинца является антисегнетоэлектриком, кристаллизуется в кубической системе типа перовскита, точка Кюри 230°С, ниже которой переходит в моноклинную фазу.

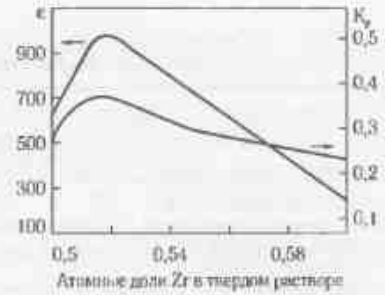


Рис. 7.13. Зависимость ε и K_p от состава твердых растворов

Твердые растворы цирконата и титаната свинца или тройную систему обозначают как ЦТС (цирконат-титанат свинца, в английской транскрипции PZT также по первым буквам элементов). Они характеризуются составами с широко изменяющимися свойствами – ε, $TK_ε$, T_K, K_p и др. (рис. 7.13).

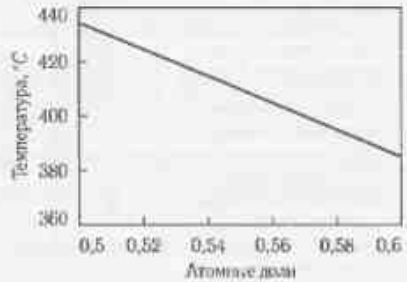


Рис. 7.14. Фазовая диаграмма твердых растворов $Pb(Zr_{0,5-x}Ti_{0,5-x})O_3$–$Pb(ZrTi)O_3$ вблизи морфотропного превращения

В зависимости от состава твердый раствор может существовать в тетрагональной либо ромбоэдрической форме. Граница морфотропного перехода из тетрагональной модификации в ромбоэдрическую находится в области составов $PbTiO_3$ – 47,5% и $PbZrO_3$ – 52,5% (молярные доли) (рис. 7.14).

Максимальные значения ε и K_p соответствуют составу $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$. Массы системы ЦТС, как правило, с целью усиления тех или иных свойств содержат модифицирующие добавки трех или пятивалентных элементов, таких как La_2O_3, Ta_2O_5, Nb_2O_5 и других, а свинец частично замещают стронцием. Например, пьезокерамика ЦТС-19 имеет формулу $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3+Nb_2O_5$ (1% сверх 100). Введение модифицирующих добавок существенно меняет свойства пьезокерамики.

Производство изделий (элементов) пьезокерамики имеет свои особенности. На первой стадии производят синтез соединения заданного состава и введение модифицирующей добавки. Синтез проводят путем обжига подготовленных тщательно перемешанных и спрессованных порошков (брикетов) в условиях, исключающих потерю свинца при

Таблица 7.18

Основные свойства пьезокерамики на основе цирконата-титаната (ниобата) свинца

Свойства	Марка изделий				
	ЦТС-19	ЦТС-21	ЦТС-23	НБС-1	НБС-3
Средняя плотность, г/см³	7	7	7	5,6	5,5
Предел прочности при сжатии, МПа	300	300	350	200	200
Диэлектрическая проницаемость	1525±325	550±150	1075±225	1600±300	1800
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,035	0,025	0,0075	0,02	0,025
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	10^{10}	10^{11}	10^{10}	10^{11}	10^{10}
Электрическая прочность, кВ/мм	3	4	3	3,5	4,5
Коэффициент электромеханической связки (K_p)	0,4	0,2	0,43	0,28	0,2
Пьезоэлектрические модули $d \cdot 10^6$, d_{31}/d_{33}, см/(ст·В)	3/6	0,8/2	3/6	2/5	1,2/3
Температурный коэффициент частоты, 10^6, K^{-1}	150	200	–	200	100
Механическая добротность ($Q_м$)	50	100	200	150	300

температуре 910°С. Для этого синтез проводят в самозапирающихся никелевых коробах; благодаря засыпке из дробленых изделий поддерживается определенное давление паров оксида свинца, иначе может нарушиться стехиометрическое соотношение и, как следствие, произойдет недопустимое изменение свойств керамики.

Синтезированное соединение после дробления брикетов, помола и очистки порошка поступает на формование методами прессования, выдавливания или литья под давлением. Отформованные изделия в виде дисков, брусков и т. п. после сушки или удаления связки обжигают. Обжиг, как и синтез, производят в пакетах в засыпке, состоящей из смеси PbO и ZrO_2 (соотношение от 1:1 до 4:1). Замкнутый объем пакета препятствует термической диссоциации твердых растворов ЦТС, сохраняя тем самым заданный состав и необходимые свойства. Обжиг ведут при температуре

1210–1220°С с выдержкой 3–4 ч. Обожженные изделия подвергают механической обработке (шлифованию и полированию) до заданных размеров, после чего металлизируют серебром. Далее изделие в зависимости от состава подвергают поляризации при температуре 140–300°С и напряжении 5–8 кВ/мм. Средние значения свойств наиболее распространенных видов пьезокерамики ЦТС представлены в табл. 7.18.

Пьезосвойства изделий на основе ЦТС более высокие и стабильные, чем у керамики из титаната бария. Керамика ЦТС находит применение как в режиме излучения, так и в режиме приема.

Кроме титаната бария и материалов в системе ЦТС для производства пьезокерамики применяют ниобаты, например $PbNb_2O_6$, и соединения с частичным замещением свинца, например на барий с общей формулой $(Pb_xBa_{1-x})Nb_2O_6$ и твердые растворы различных ниобатов на его основе.

В производстве пьезокерамики находят применение также танталаты калия и натрия, твердые растворы танталатов-ниобатов, станнаты, их твердые растворы и ряд других соединений. Многочисленные исследования в области пьезокерамики привели к разработке новых составов с улучшенными свойствами. Например, получена многокомпонентная керамика ЦТС, представляющая собой твердый раствор трех – пяти компонентов. Их можно представить в следующем виде

$$Pb(Ti, Zr)O_3 - \Sigma(PbB'_{1-x}B''_x)O_3, \qquad (7.21)$$

где x=1/2; 1/3; 1/4 (в зависимости от зарядов B' и B''); B' – Nb^{5+}, Sb^{5+}, Ta^{5+}, W^{6+}, B'' – Li^+, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+} и другие элементы.

В качестве дополнительного компонента вводят соединение со структурой перовскита с двумя катионами в положении B этой структуры (ABO_3), что позволяет значительно расширить состав масс и, следовательно, достигнуть разнообразия свойств, необходимых для различных областей применения.

Для изготовления некоторых видов пьезокерамических элементов, например пластин, применяют горячее прессование. Полученный брикет затем разрезают алмазной пилой на тонкие пластины нужных размеров. Свойства горячепрессованных изделий на 20–25% превосходят таковые у изделий, изготовленных по обычной технологии. При этом температура горячего прессования на 50–100°С ниже, чем при обычном спекании.

Наряду с использованием в качестве конденсаторов и пьезоэлементов сегнетоэлектрическую керамику применяют для изготовления терморезисторов с положительным температурным коэффициентом сопротивления, например на основе $BaTiO_3$ с микродобавками РЗЭ.

Перспективным направлением использования керамических сегнетоэлектриков является электрооптическая керамика. Наиболее исследована и широко применяется керамика ЦТС с частичным замещением ионов свинца на ионы лантана, известная под названием ЦТСЛ с общей формулой $(PbLa)(ZrTi)O_3$. При приложении электрического или механического напряжения происходит направленная ориентация диполей, и керамика приобретает способность к сложному преломлению. На этом электрооптическом эффекте основано применение керамики ЦТСЛ в различных устройствах. Аналогичными свойствами обладает скандат-ниобат свинца (СНС) состава $Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$.

Пьезокерамика, содержащая свинец, токсична. При ее производстве необходимо соблюдать специальные правила техники безопасности.

7.2.9. Магнитная керамика (ферриты)

Ряд соединений, содержащих оксид железа (Fe_2O_3) и оксиды других металлов с определенными кристаллическими структурами, обладает ферромагнитными свойствами, которые они обнаруживают как в отсутствие магнитного поля, так и после воздействия на них магнитного поля.

Наибольшее применение в технике получили имеющие кубическую структуру феррошпинели состава $MeO \cdot Fe_2O_3$, где Me^{2+} – это ионы Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} и др. Магнитными свойствами обладают также феррогранаты состава $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, где Me^{3+} – это ионы иттрия и редкоземельных элементов, и гексаферриты состава $MeO \cdot 6Fe_2O_3$, имеющие гексагональную структуру.

Феррошпинели образуют между собой твердые растворы. Наиболее распространенными являются смешанные феррошпинели – никель-цинковые ($Ni_{1-x}Zn_x \cdot Fe_2O_4$) и марганец-цинковые ($Mn_{1-x}Zn_x \cdot Fe_2O_4$). При изменении в них соотношения двухзарядных оксидов можно получать изделия с различными свойствами. Производство ферритов в принципе основано на методах, принятых в технологии керамики, однако имеются некоторые особенности, касающиеся подготовки масс для формования и обжига изделий.

Исходным сырьем для изготовления магнитной керамики являются оксиды соответствующих металлов либо их соли в виде карбонатов, нитратов и оксалатов.

Производство магнитной керамики является двустадийным. На первой стадии осуществляют синтез феррита, на второй – изготовление собственно изделий.

В технологии ферритов решающее значение имеет чистота сырья, так как даже незначительное содержание примесей существенно изменяет свойства магнитной керамики.

Важнейшими свойствами ферритов являются магнитная восприимчивость, магнитная проницаемость, коэрцитивная сила, форма петли магнитного гистерезиса и температура Кюри.

Синтез ферритов в зависимости от их состава, свойств и назначения может осуществляться по разным схемам, из которых следует выделить три следующие: 1) из порошков оксидов; 2) путем термического разложения; 3) из гидроксидов или карбонатов солей, полученных совместным осаждением.

По первому способу чистые тонкоизмельченные порошки оксидов с размером зерен 1–3 мкм прессуют в виде брикетов и обжигают в окислительной среде при 500–1000°С в зависимости от состава феррита. Обожженные брикеты дробят, измельчают и из порошка формуют изделия.

Способ термического разложения солей основан на смешивании кристаллогидратов солей, в основном сульфатов, в расчете на стехиометрию по катионам будущего феррита. При нагревании до 60–70°С смесь расплавляется, при 100–120°С закипает, а при 300–320°С соли разлагаются. В процессе нагревания происходит смешивание на молекулярном уровне солей, при потере кристаллизационной воды смесь твердеет. Твердую смесь солей прокаливают при 950–1100°С. При обжиге протекает реакция образования нужной фазы – феррошпинели, феррограната и т. п.

Прокаливание проводят при хорошей вентиляции и поглощении отходящих газов. Практикуется повторное измельчение, брикетирование и обжиг до 900–1000°С в целях повышения гомогенности материала. Обожженный спек вновь измельчают, а из порошка с временной технологической связкой формуют изделия прессованием или литьем под давлением.

При синтезе из гидроксидов или солей осаждают смесь гидроксидов или нерастворимых солей, например карбонатов и оксалатов в стехиометрическом соотношении к будущему соединению. Осадок промывают, фильтруют и сушат, а затем брикетируют, прокаливают до полного удаления влаги или кислотного остатка при температуре 500–1000°С. При этом протекает процесс ферритизации. Обожженные брикеты дробят и измельчают, из порошка формуют изделия, которые обжигают в зависимости от состава феррита при 1000–1400°С. Обжиг ведут в печах с карбидокремниевыми нагревателями. Изделия с подсыпкой глинозема устанавливают на шамотные подставки или на бомзы из феррита того же состава.

При обжиге ферритов в печи создают соответствующую газовую среду, в которой при температуре обжига и охлаждения должно сохраняться равновесие между давлением диссоциации феррита и давлением кислорода. Для обжига большинства ферритов необходима окислительная среда при нормальном давлении кислорода. Однако для активно диссоциирующих ферритов, какими, например, являются марганец-цинковые

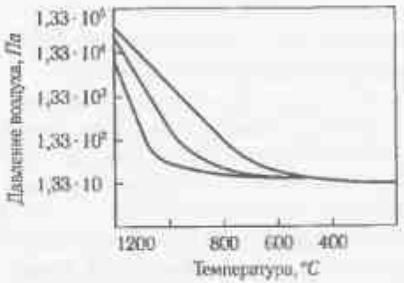


Рис. 7.15. Типовые программы давления воздуха в печи в зависимости от температуры при охлаждении изделий из Mn–Zn ферритов

ферриты, необходимо устанавливать газовый режим с меняющимся парциальным давлением кислорода. В марганец-цинковом феррите марганец находится в двухзарядном состоянии и только при его сохранении феррит будет обладать магнитными свойствами. Однако при нагревании на воздухе, когда парциальное давление кислорода возрастает, происходит окисление Mn^{2+} до Mn^{4+} и магнитные свойства при этом теряются. Чтобы восстановить Mn^{4+} обратно до Mn^{2+} при охлаждении изделия, снижают парциальное давление кислорода по специальному режиму (рис. 7.15), что позволяет сохранить равновесное состояние кислорода между материалом и средой в процессе синтеза и охлаждения.

Таблица 7.19

Основные свойства некоторых простых ферритов

Состав феррита	Точка Кюри, °С	Начальная магнитная проницаемость, Гн/м	Коэрцитивная сила H_c, э
$FeFe_2O_4$	585	70	3
$MnFe_2O_4$	300	250	0,4–1
$NiFe_2O_4$	590	30	4–10
$CoFe_2O_4$	520	1,1	400
$CuFe_2O_4$	455	90	1,5
$MgFe_2O_4$	440	60	11

Таблица 7.20

Магнитные свойства керамики на основе гексаферритов

Свойства	Гексаферрит бария		Гексаферрит стронция
	изотропный	анизотропный	
Остаточная индукция Br, Гс	5,3	5,3	5,2
Коэрцитивная сила H_c, э	300	250	300
Максимальная энергия ВН/м·10^6, Гс·э	1500±300	1200±200	4450±50
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	0,02	0,02	0,02
Точка Кюри, °С	10^8	10^9	10^{10}

Для создания газовой среды с понижающимся парциальным давлением кислорода обжиговую печь помещают в вакуумную камеру, в которой снижается давление по так называемой вакуумной программе.

Другим способом изменения парциального давления является обжиг в среде из смеси азота и кислорода в герметичных туннельных печах со шлюзовой загрузкой и выгрузкой изделий. Необходимое парциальное давление создается изменением состава газа.

Составы и назначение ферритов весьма разнообразны. В нашей стране принята единая система классификации, в основу которой положена принадлежность феррита к группе материалов с определенными свойствами. Важнейшими группами ферритов являются: магнитомягкие, для СВЧ-диапазона, с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ) и магнитотвердые. Свойства некоторых феррошпинелей показаны в табл. 7.19.

Магнитная керамика представляет собой обычно изделия на основе никель-цинковых (система $NiO–ZnO–Fe_2O_3$) и никель-марганцевых (система $NiO–MnO–Fe_2O_3$) ферритов.

Для СВЧ-диапазона используют различные ферриты: иттриевые феррогранаты ($Y_3Fe_5O_{12}$) с различными добавками, твердые растворы на основе систем: $MgO–Cr_2O_3–Fe_2O_3$, $MgO–Al_2O_3–Fe_2O_3$, $MgO–MnO–Fe_2O_3$ и др.

Ферриты с ППГ изготавливают, как правило, из материалов на основе твердых растворов в системе $MgO–MnO–Fe_2O_3$ с введением добавок различных оксидов.

Магнитожесткие ферриты на основе гексаферритов бария – $BaO·6Fe_2O_3$ и стронция – $SrO·6Fe_2O_3$, а также некоторых других соединений используют в качестве постоянных магнитов. Средние значения некоторых свойств такой керамики приведены в табл. 7.20.

У смешанных ферритов бария, стронция и свинца с общей формулой $Ba_{1-X}·Sr_X·6Fe_2O_3$ максимальная энергия $(BH)_M$ достигает $1{,}45·10^6$ Гс·э, а у анизотропных состава $Sr_{0,75}·Pb_{0,25}·6Fe_2O_3$ – $4{,}4·10^6$ Гс·э.

Области применения магнитной керамики в современной технике весьма обширны и разнообразны. Их используют в радиоэлектронике, радиотехнике, телевизионных устройствах, радиолокационных приборах, радиорелейных системах связи, в качестве элементов памяти в ЭВМ, для создания постоянных магнитов и других устройств.

7.2.10. Сверхпроводящая керамика

Явление сверхпроводимости, заключающееся в исчезновении электрического сопротивления ниже определенной, так называемой критической температуры, было открыто Г. Каммерлинг-Оннесом в 1911 г. Это явление имеет место у многих металлов, сплавов и химических соединений, как правило, при очень низких температурах, близких к абсолютному нулю, так как при этом резко возрастает количество сверхпроводящих электронов.

Сверхпроводимость при более высоких температурах обнаружена недавно. Это дало толчок к разработке нового класса материалов — керамических сверхпроводников, характеризующихся по сравнению с традиционными сверхпроводящими материалами феноменально большими значениями критической температуры, однако сравнительно малым значением критического тока.

В настоящее время предприняты попытки реализовать уникальные свойства керамических сверхпроводников нового поколения в практических целях путем изготовления высокопроводящих пленок на различных подложках, поликристаллических нитей и объемных изделий методами спекания и кристаллизации расплава.

Наиболее перспективными с целью получения высокотемпературных сверхпроводников оказались системы: La–Ba–Cu–O, Bi–Ca–Sr–Cu–O, Tl–Ca–Sr–Cu–O, Y–Ba–Cu–O.

Все сверхпроводящие фазы в этих системах имеют кристаллическую структуру типа перовскита. При этом сверхпроводящие свойства демонстрируют лишь соединения со строго определенной нестехиометрией по кислороду. Поэтому парциальное давление кислорода в тепловом агрегате, в котором производят обжиг, является важным как на стадии синтеза, так и при спекании изделий.

В настоящее время одним из наиболее изученных и перспективных является соединение состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (так называемая фаза 1:2:3) при значении $X=0,1-0,5$, для которого критическая температура составляет 92–95 К и критический ток до 10^3 А/см^2.

Синтез указанного соединения осуществляют в твердой фазе спеканием брикетированной смеси оксидов иттрия и меди с карбонатом бария при температуре 920–950°С и повышенном давлении кислорода с последующим дроблением и измельчением спека. Для полноты синтеза практикуют многократное повторение операций брикетирования, обжига и измельчения.

7.3. КЕРАМИКА ИЗ НЕОКСИДНЫХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

К неоксидным тугоплавким соединениям относят бескислородные соединения металлов с такими элементами, как азот — нитриды; углерод — карбиды; бор — бориды; кремний — силициды; сера —

сульфиды; фосфор — фосфиды и с другими элементами, а также соединения с указанными выше элементами и кислородом — с азотом и кислородом — оксинитриды, с углеродом и кислородом — оксикарбиды, с кремнием, алюминием, кислородом и азотом — сиалоны.

Многие из этих соединений обладают высокими температурами плавления, прочностью химических связей, теплопроводностью, электрической проводимостью или диэлектрическими свойствами, химической стойкостью. Это делает их перспективными для применения в качестве конструкционной керамики — деталей двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей, режущих инструментов, керамических подшипников. Керамику с электрической проводимостью используют для изготовления нагревательных элементов. Высокая прочность химической связи позволяет использовать эти материалы в качестве легкой брони, поскольку при очень быстром механическом взаимодействии пули с броней бóльшая часть кинетической энергии тратится на разрыв химических связей броневого материала.

Сочетание высоких диэлектрических свойств с высокой теплопроводностью позволяет успешно применять некоторые соединения в электронной технике.

Отличительной особенностью неоксидных соединений является значительно большая по сравнению с оксидами доля ковалентности и прочность химических связей. Кристаллы и поликристаллические тела многих из этих соединений обладают высокой твердостью и прочностью, что затрудняет механическую обработку изделий. Весьма высокая электрическая проводимость многих видов неоксидной керамики позволяет эффективно применять электроискровые (электроэрозионные) методы обработки, для которых твердость материала не имеет решающего значения.

Разрыв прочных химических связей в кристаллах, происходящий при их плавлении, требует больших энергетических затрат, поэтому эти соединения имеют высокие температуры плавления (табл. 7.21).

Как видно из табл. 7.21, температура плавления в основном понижается в ряду *карбид — нитрид — борид — силицид*. Температура плавления соединений данного вида возрастает внутри группы периодической таблицы Д.И. Менделеева при движении сверху вниз.

По кристаллической структуре бескислородные соединения могут быть разделены на два основных класса. По эмпирическому правилу Хэгга, если отношение радиуса металла к радиусу неметалла больше 1,7, то образуются фазы внедрения, в которых атомы металла образуют типичные для металлов кристаллические решетки — кубическую (гранецентрированную или объемно центрированную) или гексагональную, а атомы неметалла располагаются в октаэдрических или тетраэдрических пустотах. Подрешетка металла обеспечивает таким соединениям металлоподобные свойства — высокую теплопроводность и электрическую проводимость. Если отношение

Таблица 7.21

Температуры плавления некоторых бескислородных соединений

Карбиды	$T_{пл}$, °C	Нитриды	$T_{пл}$, °C	Бориды	$T_{пл}$, °C	Силициды	$T_{пл}$, °C
SiC*	2540	Si_3N_4*	1900	SiB_6	1900	–	–
TiC	3257	TiN*	2950	TiB_2	2790	TiSi*	1570
ZrC	3530	ZrN	2980	ZrB_2	3200	ZrSi*	2095
HfC	3890	HfN	3310	HfB_2	3250	HfSi	2200
VC	2648	VN	2050	VB	2250	VSi_2	1680
NbC	3610	NbN	2300	NbB	2260	$NbSi_2$	1930
TaC	3985	TaN	3087	TaB	3090	$TaSi_2$	2200
Cr_3C_2*	1895	–	–	CrB	2100	$CrSi_2$	1475
αMoC	2600	–	–	βMoB	2550	$MoSi_2$	2020
αWC*	2785	–	–	βWB	2300	WSi_2	2160

* – Температуры плавления соединений, плавящихся с разложением, даны условно.

меньше 1,7, то образуются соединения со сложной структурой главным образом цепочечного и слоистого типа. К этому классу относятся все бориды переходных металлов, некоторые нитриды (BN, AlN) и карбиды (SiC). Такая структура обеспечивает соединениям полупроводниковые или даже диэлектрические свойства.

Высокодисперсные порошки из неоксидных соединений получают различными методами: твердофазным, газофазным, СВС, плазмохимическим. Весьма распространенными являются карботермические методы, когда взаимодействие при высоких температурах происходит в присутствии в качестве восстановителя углерода или углеродсодержащих соединений.

Формование изделий из неоксидной керамики осуществляют полусухим прессованием, пластическим формованием и литьем. Неоксидные соединения могут окисляться, что необходимо учитывать при выборе технологических связок и особенно при их удалении. Связки в окислительных средах удаляют при температурах, когда окисление керамического порошка очень мало́. При разложении связок в восстановительной или нейтральной средах могут образовываться углерод и карбиды. Разрабатывают специальные связки, которые могут полностью разлагаться в инертной среде, не образуя при этом углерода или окисляющих агентов. Некоторые виды связок, например на основе парафина или полиэтиленгликолей, можно

удалять в среде CO_2, находящегося при сверхкритических условиях: давление – 20 МПа, температура 50°С. При этом исключается окисление, а время удаления связки из отформованных инжекцией образцов сокращается до нескольких часов. Важным достоинством этого метода является отсутствие границы *газ – жидкость* и соответствующего поверхностного натяжения, приводящего к возникновению неравноплотностей в заготовке при удалении связки.

Диффузионные процессы в кристаллах неоксидных соединений по сравнению с оксидами происходят очень медленно, благодаря высокой доле ковалентности и прочности химической связи. Этим объясняют высокую прочность и низкую ползучесть кристаллов при высоких температурах. Это практически исключает возможность спекания таких соединений, как SiC, Si_3N_4, AlN по твердофазному механизму. Соединения с меньшей долей ковалентности химической связи, такие как TiC, NbC, ZrB_2 и ряд других, можно спекать и по твердофазному механизму.

Для спекания неоксидной керамики обычно используют реакционное спекание или специальные добавки, которые образуют жидкую фазу и обеспечивают жидкофазное спекание. Реализация процесса *растворение – кристаллизация* позволяет снизить количество необходимой для получения плотной керамики жидкой фазы. При повторных нагревах до высоких температур вновь появляется жидкая фаза и высокотемпературная прочность керамики резко падает. В связи с этим содержание добавок стараются максимально снизить, но это заставляет использовать более дорогие методы – горячее прессование и горячее изостатическое прессование ГИП.

Для решения этой проблемы используют добавки, которые после жидкофазного уплотнения керамики улетучиваются или образуют в результате необратимой химической реакции между собой, с основной фазой и газовой средой новую высокоогнеупорную твердую фазу. Жидкая фаза исчезает, и высокотемпературные свойства керамики в дальнейшем при эксплуатации не ухудшаются. Поиск таких добавок весьма затруднителен, а процесс улетучивания требует к тому же длительных выдержек при высоких температурах. Есть предложения удалять наиболее легкоплавкие компоненты жидкой фазы из изделия с помощью высокотемпературного электролиза. Использование повышения подвижности элементов кристаллической решетки при полиморфном переходе (эффект Хэдвала) в сочетании с применением высокодисперсных порошков и ГИП позволяет иногда получать плотную керамику без применения добавок.

Неоксидную керамику без использования добавок получают также реакционным спеканием. При этом усадка образцов очень мала, что важно для изготовления изделий с точными размерами. Спеченная керамика обычно имеет пористость более 15%, что

сильно уменьшает ее прочность при низких температурах, но из-за отсутствия добавок прочность мало меняется с повышением температуры, поэтому при высоких температурах прочность реакционноспеченных образцов начинает превосходить прочность плотной керамики с добавками. Реакционное спекание можно объединить с горячим прессованием, что дает возможность несколько снизить пористость изделий. Использование добавок в сочетании с реакционным спеканием позволяет уменьшить их количество.

Реакционное спекание можно проводить в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и комбинировать его с горячим прессованием. При этом удается получать плотную керамику с небольшим количеством не успевших прореагировать исходных веществ, которые могут ухудшать эксплуатационные свойства изделий.

Для некоторых изделий из неоксидной керамики положительный результат дает использование взрывного прессования. Этим методом можно получить сырец с относительной плотностью 90–99%. При последующей термообработке изделие упрочняется в основном за счет поверхностной диффузии. Таким способом получены пластины TiB_2 с относительной плотностью 98%. Однако метод требует специального оборудования и соблюдения требований техники безопасности. Проблемой является получение равноплотной заготовки, особенно при ее сложной конфигурации.

Существенным недостатком неоксидных соединений является их способность к окислению кислородом воздуха. Это может приводить к потере изделием своих эксплуатационных свойств. Устойчивость к окислению у соединений, не содержащих кислорода, как правило, ниже, чем у соединений, содержащих кислород. Так, нитрид кремния окисляется быстрее, чем оксинитрид. Однако скорость окисления в первую очередь зависит от свойств образующейся оксидной пленки. Образование сплошной оксидной пленки резко снижает скорость процесса. Для предохранения от окисления на поверхности изделий часто специально создают защитное оксидное покрытие. Проблемой является сохранение сплошности этого покрытия при термоциклировании из-за различия в ТКЛР с основной фазой керамики.

7.3.1. Керамика из карбидов

Карбиды обладают наиболее высокими среди бескислородных соединений температурами плавления, высокой прочностью и твердостью. Это позволяет использовать их для изготовления высокоогнеупорной, износостойкой, высокопрочной керамики, например форсунок, фильер для волочения проволоки, режущих инструментов, подшипников, деталей двигателей, в авиационной и ракетно-космической технике.

Большинство карбидов обладает высокой теплопроводностью и является проводниками или полупроводниками. Их можно применять в электронике, электротехнике, в частности для получения электронагревательных элементов. Электрическая проводимость карбидов позволяет использовать для их обработки электроэрозионные методы. По сравнению с другими бескислородными соединениями карбиды, как правило, более устойчивы к окислению и соответственно их можно использовать в окислительной среде при более высоких температурах.

WC и TiC широко используют в качестве основной фазы, добавок, покрытий в режущих инструментах. TiC и NbC применяют для замены дефицитных добавок TaC в поликарбидных режущих инструментах.

Карбид бора B_4C имеет плотность 2,52 г/см^3. Керамику с относительной плотностью 93–98% получают при 1700–2200°C без приложения давления и методом горячего прессования при использовании в качестве добавок соединений алюминия и кремния. Керамика имеет прочность при изгибе 330–680 МПа, твердость по Виккерсу 22 ГПа. Благодаря высокой твердости, прочности и легкости B_4C используют для изготовления легкой керамической брони, компонентов композиционных инструментов и других керамических композиционных материалов.

Наибольшее применение находит карбид кремния, иногда называемый карборундом, который существует в виде двух основных модификаций: β-SiC – кубический со структурой сфалерита и α-SiC – гексагональный. Он имеет несколько десятков гексагональных (H) и ромбоэдрических (R) политипов, отличающихся количеством слоев в элементарной ячейке, составляющих период вдоль оси C. Наиболее распространены шести-, четырех- и пятнадцатислойные политипы, например 6H, 4H, 15R.

Кристаллическая форма политипа зависит от физико-химических условий получения карбида кремния: температуры, газовой среды, а также добавок. Например, увеличение содержания алюминия приводит к превращениям: 6H→15R→6H→4H, а увеличение содержания бора – к 6H→4H→15R. α-SiC считали высокотемпературной формой, а β-SiC – низкотемпературной. Последние исследования показали, что β-SiC может существовать и при высоких температурах, но является метастабильной фазой при всех температурах. Добавки бора и азота способствуют превращению β→α, а железа – α→β. Переход β→α-SiC в плотной керамике приводит к аномальному росту гексагональных кристаллов α-SiC, что разрыхляет структуру и уменьшает прочность образцов по сравнению с керамикой из чистого β-SiC. При определенных условиях этот процесс может приводить к самоармированию и повышению K_{1C}. Наличие в керамике анизотропных по ТКЛР кристаллов α-SiC приводит к тому, что прочность материала с ростом температуры возрастает и имеет максимум. Для самосвязанного SiC он находится в области 1200°C.

Алмазоподобную структуру с высокой прочностью химической связи кристаллам обеспечивает sp^3-гибридизация в SiC. По теоретическим расчетам, в энергии связи: Si—C 78% — ковалентная составляющая, 3% — состояние, когда оба валентных электрона находятся на атоме углерода; 10% — доля смешанных состояний.

Монокристалл α-SiC имеет плотность — 3,21 г/см^3, коэффициент теплопроводности $\lambda_{20°C}$ — 490 Вт/(м·К), $\lambda_{627°C}$ — 90 Вт/(м·К); ТКЛР в интервале 20—1000°С $(5,1-5,8)\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$, твердость по Виккерсу 35 ГПа.

Карбид кремния обладает высокой химической стойкостью. При комнатной температуре не взаимодействует с кислотами и растворами щелочей. При 200—250°С взаимодействует с H_3PO_4. SiC взаимодействует с фтором, а выше 600°С — с хлором. Реагирует с расплавами гидроксидов, карбонатов, сульфидов щелочных металлов. В окислительной атмосфере керамика может служить до 1500—1650°С. Образующаяся на поверхности пленка SiO_2 замедляет дальнейшее окисление. Выше 1300°С пленка переходит в кристобалит. Различия в ТКЛР SiO_2 и SiC, а также объемные изменения при полиморфных переходах кристобалита приводят к нарушению сплошности пленки при термоциклировании и потере ее защитных средств. На воздухе керамику из SiC можно кратковременно использовать до 1650°С. Окислительное действие окружающей среды является причиной медленного роста трещин в материале, находящемся под действием механической нагрузки.

Основную часть SiC получают по способу Ачесона, основанному на восстановлении SiO_2 углеродом в электрических керновых печах сопротивления при 2200—2700°С. Образующиеся поликристаллические сростки дробят, рассевают, а полученные порошки, состоящие из α-SiC, используют в основном в качестве абразивов, для изготовления электронагревателей, огнеупоров и частично конструкционной керамики. Отечественная промышленность выпускает карбид кремния двух видов — зеленый и черный.

Высококачественную конструкционную керамику изготовляют из высокодисперсных порошков, получаемых химическими методами. Монофракционные порошки с размером частиц менее 1 мкм можно изготовлять, например, восстановлением углеродом монофракционного порошка SiO_2, получаемого по золь-гель- технологии или в луче лазера из смеси SiH_4 и C_2H_4. Химическими методами обычно получают порошки β-SiC.

Изделия сложной формы, такие как роторы газовых турбин, изготовляют методами литья под давлением из неводных, например парафиновых, шликеров.

Спекание без добавок при 2150—2200°С не позволяет получать беспористые изделия как из-за низкого коэффициента объемной диффузии, так и из-за высокой летучести SiC при этих температурах. Получаемый материал называют рекристаллизованным карбидом кремния. Благодаря отсутствию добавок он мало меняет свои прочностные свойства до 1500°С.

Реакционное спекание осуществляют за счет взаимодействия смеси SiC+C с кремнием. Кремний вводят путем пропитки пресовки расплавом или через газовую фазу. При пропитке обычно остается непрореагировавший кремний, ухудшающий высокотемпературные свойства, но изделия почти не дают усадки в процессе обжига. Наличие непрореагировавшего кремния приводит к высокой скорости ползучести материала уже при 1350°С.

Использование добавок бора и (или) алюминия с углеродом позволяет получать без горячего прессования беспористую керамику, применяемую в качестве конструкционной. Например, при введении 0,3 мас. % B и 0,5 мас. % C изготовляют керамику с относительной плотностью >96%. Плотная керамика на основе SiC имеет модуль упругости 380—480 ГПа, прочность при изгибе 700—1000 МПа; K_{1C}=3—4 МПа·м$^{1/2}$; ТКЛР=$(3,5-4)\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ в интервале 20—1000°С; коэффициент теплопроводности 65—320 Вт/(м·К); твердость по Кнупу (500г) 25 ГПа. Если в процессе спекания создают условия для возникновения в керамике кристаллов неизометрической формы (самоармирование), то K_{1C} может возрастать до 7—8 МПа·м$^{1/2}$. Значение K_{1C} можно повысить и при создании композиционных материалов на основе SiC, например при введении дисперсной фазы TiB_2 он повышается до 7—8 МПа·м$^{1/2}$. При высоких температурах керамика сохраняет высокие прочностные свойства: при 1500°С прочность при изгибе достигает 500 МПа.

Добавка Al_2O_3, как правило, позволяет уменьшить размер кристаллов до 1—2 мкм, в то время как при использовании B_4C размер кристаллов составляет 10—40 мкм. Поэтому обычно прочность при комнатной температуре керамики с добавкой Al_2O_3 достигает 750 МПа, а с добавкой B_4C — 350 МПа. В то же время образование алюмосиликатов по границам кристаллов SiC при нагревании приводит к тому, что горячая прочность при температурах выше 1000°С у керамики с добавкой Al_2O_3 ниже, чем с добавкой B_4C.

Для исключения нежелательного перехода β→α-SiC в процессе службы, приводящего к снижению прочности, получают керамику из α-SiC. Облегчению перехода β→α-SiC способствуют добавки, например BeO, AlN , а также введение до 5 мас. % α-SiC в качестве затравок.

Керамические детали из плотного SiC используют для изготовления роторов газовых турбин, накладок на поршни, подшипников, фильер, высокотемпературных теплообменников, форсунок, горелок и т. д. Керамические пресс-формы из SiC выдерживают до 500 тыс. циклов. Для предотвращения окисления на поверхность изделий наносят оксидные покрытия, которые часто содержат редкоземельные элементы.

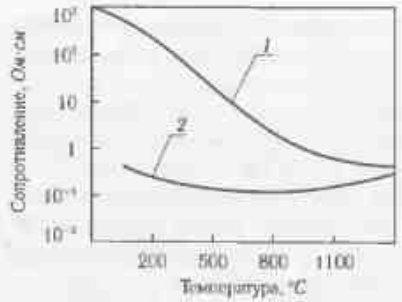


Рис. 7.16. Температурная зависимость электрического сопротивления различных видов карбида кремния: *1* — черного; *2* — зеленого

Для спекания карбида кремния можно применять различные связки: оксидные — кремнеземистые, алюмосиликатные; нитридные — Si_3N_4 и оксинитридные — Si_2ON_2.

Полупроводниковые свойства SiC на оксидных алюмосиликатных связках используют в производстве варисторов — элементов с нелинейными вольт-амперными характеристиками.

Добавка BeO позволяет получить керамику, в которой кристаллы SiC разделены электроизолирующими, но теплопроводными прослойками (коэффициент теплопроводности 270 Вт/(м·К), диэлектрическая проницаемость 40—100, прочность при изгибе до 450 МПа, плотность 3,1 г/см^3). Такую керамику можно использовать в качестве теплопроводящих электроизолирующих элементов электронных приборов (подложки, прокладки, корпуса и т. д.).

Карбид кремния широко используют при производстве электронагревателей. Для этой цели применяют зеленый SiC, который отличается от черного зависимостью электросопротивления от температуры (рис. 7.16). Карбидокремниевые электрические нагреватели (КЭН) обычно представляют собой трубку или сплошной стержень, у которых средняя часть имеет более высокое сопротивление, чем выводные концы. Для снижения сопротивления выводные концы либо пропитывают металлом (КЭН—ВП), либо заполняют концы трубок более электропроводящим составом (КЭН—В), либо надевают на трубку и припекают манжеты из более электропроводящего карбидокремниевого материала (КЭН—А). Для повышения сопротивления рабочей части по сравнению с выводами ее можно выполнить в виде ленточной спирали (КЭН—С).

Повышения термостойкости нагревателей добиваются использованием зернистых масс, которые формуют обычно пластическим методом. Наличие пор, в первую очередь открытых (20—25%), увеличивает окисление и уменьшает срок службы. При окислении по границам кристаллов образуются прослойки SiO_2 и сопротивление нагревателей возрастает. Это явление называют старением нагревателей. Максимальная допустимая рабочая температура на поверхности промышленных КЭН при службе в воздушной среде составляет 1450°С, ее повышение до 1500—1600°С возможно за счет снижения открытой пористости до 10—12%. Газовые среды основного характера, особенно содержащие оксиды щелочных металлов, например при варке некоторых стекол, резко сокращают срок службы нагревателей. Для увеличения срока службы на рабочую часть нагревателей наносят специальные оксидные покрытия, защищающие карбид кремния от окисления.

7.3.2. Керамика из нитридов

Нитриды — соединения металлов и неметаллов с азотом. Они, как правило, имеют более низкие температуры плавления и менее устойчивы к окислению, чем карбиды соответствующих элементов.

Большинство нитридов относится к фазам внедрения, обладает металлическим блеском, электрической проводимостью, большой твердостью, но они нестойки к воде, кислотам и щелочам, что ограничивает их применение. Некоторые нитриды элементов III и IV групп периодической системы не относятся к фазам внедрения и являются полупроводниками или диэлектриками.

Нитриды в качестве основной фазы или добавок используют в керамике или керамических композиционных материалах, применяемых в машиностроении. Например, нитрид титана используют как основную фазу или как добавку в керамике для режущих инструментов и подшипников. Методом ГИП получают плотную керамику на основе TiN с прочностью при изгибе 500 МПа, K_{1C} — 5 МПа·м$^{1/2}$, твердостью по Виккерсу — 19 ГПа. В воздушной среде керамику можно использовать до 750°С. Наиболее широко используют нитриды кремния, алюминия и бора.

Порошки нитридов получают описанными выше для бескислородных соединений способами из исходных элементов или элемент- и азотсодержащих соединений. Широко распространены карботермические методы. Вариантом этих методов является обработка в азотсодержащей среде соответствующих элементоорганических соединений. Эффективным является предварительное получение имидов при низких температурах из элементсодержащих соединений (хлоридов, гидридов, алкоксидов) и жидкого аммиака. Имиды можно рассматривать как соединения, получаемые при замене части водорода в аммиаке на соответствующий элемент. Дальнейшая термообработка в азоте приводит к образованию высокодисперсных порошков нитридов.

Кремний образует с азотом только одно соединение — нитрид кремния Si_3N_4 в виде двух гексагональных модификаций: α-Si_3N_4 с плотностью 3,169 г/см^3 и β-Si_3N_4 с плотностью 3,192 г/см^3. В зависимости от содержания примесей или добавок, состава и давления газовой среды, а также температуры возможен переход из одной модификации в другую, чаще из α в β. Происходящая при этом активация диффузионных процессов, приводящая к уплотнению изделия и к росту зерен, иногда приобретающих столбчатую форму, сильно влияет на свойства получаемой керамики. Обычно про-

растание кристаллов β-Si_3N_4 в матрице из α-фазы приводит к разрыхлению структуры, уменьшению прочности, но способствует повышению K_{1C}.

Плотная керамика из нитрида кремния имеет твердость по Кнупу (500 г) 15 ГПа; модуль упругости при 25°С 290–300 ГПа; прочность при изгибе 700–1000 МПа; K_{1C} – 3–5 МПа·м$^{1/2}$; ТКЛР – 2,7–3,2·10^{-6} К$^{-1}$ в интервале 20–1200°С; коэффициент теплопроводности 10–40 Вт/(м·К). Образование в процессе спекания кристаллов неизометрической формы (самоармирование) может повышать K_{1C} до 5–7 МПа·м$^{1/2}$. Выше 1900°С нитрид кремния разлагается. Более низкий, чем у SiC, ТКЛР в сочетании с высокой долей ковалентности и прочностью химических связей обеспечивает керамике на основе Si_3N_4 более высокую термостойкость. Теоретически по комплексу термомеханических свойств керамика на основе Si_3N_4 наиболее подходит для применения в машиностроении.

Нитрид кремния имеет при 20°С удельное электрическое сопротивление 10^{13}–10^{14} Ом·см, т. е. является хорошим диэлектриком. Его нельзя обрабатывать электроискровым методом. Чтобы исключить этот недостаток, в керамику на основе нитрида кремния можно ввести достаточное для образования непрерывной фазы количество электропроводящей добавки, например TiC, SiC, TiN и т. д.

Нитрид кремния обладает устойчивостью к кислотам, парам воды, многим расплавленным металлам: Al, Pb, Zn, Sn и др., достаточно устойчив к окислению при умеренных температурах. Это позволяет применять его в качестве основной фазы при изготовлении резцов для обработки нержавеющих сталей, цветных металлов и их сплавов. Они обеспечивают скорость резания до 1000 м/мин, не содержат дефицитных компонентов, менее изнашиваются и по комплексу свойств превосходят резцы на основе WC. Экономия затрат от замены резцов на основе WC на резцы из Si_3N_4 составляет 25–70%.

Шариковые подшипники из нитрида кремния успешно используют при температуре до 800°С, в то время как металлические – не выше 120°С. Хорошие электроизолирующие свойства позволяют использовать нитрид кремния для изготовления свечей зажигания. Малая истинная плотность Si_3N_4 является дополнительным преимуществом при использовании керамики в двигателях и особенно в авиационной и ракетно-космической технике.

Для синтеза высокодисперсных порошков Si_3N_4 используют те же методы, что и для других бескислородных соединений, например, SiC. Порошки состоят из α- и β-Si_3N_4 или являются рентгеноаморфными. Высокочистые высокодисперсные порошки с большим содержанием α-Si_3N_4 получают термообработкой имида кремния $Si(NH)_2$. Содержание α-формы называют иногда α-степенью, и ее повышение считают положительным фактором.

Керамику на основе Si_3N_4 спекают различными методами: реакционным спеканием, горячим прессованием, их комбинацией.

Реакционное спекание без добавок обычно не позволяет получать изделия с относительной плотностью >85%. Добавки, особенно при использовании ГИП, позволяют получать плотную и высокопрочную керамику, но ее прочность при высоких температурах резко падает при появлении жидкой фазы. В качестве добавок наиболее часто используют оксиды щелочно-земельных и редкоземельных металлов. Наиболее широко применяют добавки: MgO, Y_2O_3, CeO_2. Обычно материалы с наиболее дешевой добавкой MgO имеют более низкую прочность при комнатной и высоких температурах, что обусловлено более низкой прочностью силикатов магния, образующихся на границах кристаллов. Хорошие результаты дают комплексные добавки: $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$; $BeO \cdot Al_2O_3$ и т. п. Использование перехода α→β-Si_3N_4 в получаемых из имидов порошках в сочетании с ГИП (1900°С, 150 МПа, 2 ч) позволило изготовить высокоплотную керамику без применения добавок. Полученная керамика имеет при 1400°С прочность при изгибе 750 МПа, что значительно превосходит прочность керамики с добавками. Плотную керамику без добавок получают также при использовании реакционного спекания порошка кремния под высоким и меняющимся по определенному закону давлением азота.

Для повышения устойчивости к окислению при высоких температурах на поверхности изделия предварительно создают оксидный слой, содержащий SiO_2 и другие оксиды. Простейшим способом является резкий нагрев деталей в окислительной среде и образование на их поверхности сплошного слоя SiO_2. На воздухе керамику из Si_3N_4, полученную реакционным спеканием, можно использовать до 1400°С, а горячепрессованную – до 1500°С.

Алюминий образует с азотом два соединения – нитрид алюминия AlN и триазид алюминия $Al(N_3)_3$ – очень гигроскопичное взрывчатое вещество белого цвета. AlN имеет только одну гексагональную модификацию типа вюрцита, что упрощает технологию керамики. Нитрид алюминия обладает твердостью 9 по шкале Мооса, плотностью 3,27 г/см^3. Плотная керамика из AlN имеет твердость по Кнупу (500 г) 12 ГПа, модуль упругости 300–310 ГПа, прочность при изгибе 300–450 МПа; ТКЛР в интервале 25–1000°С 4,8–5,6·10^{-6} К$^{-1}$; удельное электросопротивление 10^{12}–10^{13} Ом·см; при 25°С и частоте 10^6 Гц $tg\delta = (2–10)\cdot 10^{-4}$ и ε=8,5–10. Выше 1900–2000°С AlN разлагается. Он имеет высокую химическую стойкость к расплавам многих цветных металлов и их сплавов. На воздухе плотную керамику на основе AlN можно применять до 1450°С.

Керамика на основе AlN имеет высокую теплопроводность – до 250 Вт/(м·К) (максимальное значение теоретически – 320 Вт/(м·К)). Это позволяет использовать AlN вместо высоко-

токсичного BeO в электронных устройствах, где требуется сочетание диэлектрических свойств с высокой теплопроводностью (подложки интегральных схем, теплоотводящие электроизолирующие прокладки и т. д.).

Порошки AlN получают всеми перечисленными для нитридов способами. Керамику изготавливают методами реакционного спекания, горячего прессования, их комбинацией. Применение добавок оксидов, фторидов или боратов щелочно-земельных или редкоземельных металлов позволяет получать высокоплотную керамику и без использования горячего прессования. Особенно часто применяют оксиды и фториды иттрия и кальция и бораты кальция. Оксидная добавка способствует уплотнению в основном за счет механизма растворения — кристаллизации. На заключительной стадии спекания добавка концентрируется в местах контакта нескольких граней кристаллов, в то время как остальные области граней практически не содержат добавки и имеют достаточно совершенное строение. Это обеспечивает высокую теплопроводность керамике из AlN , несмотря на присутствие оксидных добавок, имеющих значительно меньшую теплопроводность.

Высокая теплопроводность снижает термомеханические напряжения, возникающие при эксплуатации изделий из AlN, что в сочетании с достаточной химической стойкостью позволяет использовать керамику в качестве конструкционной. Получена прозрачная керамика, а также керамика с прочностью при изгибе 500 МПа. Высокие твердость и теплопроводность позволяют применять AlN в качестве добавки в режущих инструментах.

Бор образует с азотом одно соединение — *нитрид бора* BN, существующее в виде трех модификаций: графитоподобной гексагональной α-BN; кубической β-BN и гексагональной плотно упакованной γ-BN. Имеются данные о существовании ромбоэдрической модификации BN. В технологии керамики используют α-, β- и γ-BN.

Плавление α-BN протекает с разложением при 3000°С, α-BN имеет плотность 2,29 г/см^3. Аналогичная графиту низкая микротвердость и низкий коэффициент трения позволяют использовать α-BN в качестве высокотемпературной смазки, например в керамических подшипниках. При этом слой α-BN можно создавать в процессе изготовления керамических деталей, имеющих трущиеся поверхности. Керамику из α-BN, как и графит, легко механически обрабатывать.

Плотная керамика из α-BN имеет модуль упругости 30 ГПа; твердость по Кнупу (500 г) — 0,07 ГПа; прочность при изгибе 50 МПа; высокую термостойкость. Керамика из α-BN — хороший диэлектрик: удельное электросопротивление 10^{11}—10^{12} Ом·см; при 20°С и частоте 10^6 Гц tgδ — (1—3)·10^{-4} и ε — 4—5,5. Керамика имеет высокую теплопроводность, 15—50 Вт/(м·К). Сочетание высоких диэлектрических свойств с высокой теплопроводностью позволяет использовать керамику в электронных устройствах, работающих в космосе.

Керамика из α-BN химически устойчива в восстановительных средах, в вакууме. Как и графит, α-BN не смачивается многими расплавами металлов, стекол и солей. Керамика неустойчива в окислительных средах, в воде и водных растворах кислот и оснований. На воздухе ее можно использовать до 1000°С.

Порошки α-BN получают описанными выше для нитридов методами. Порошки могут иметь промежуточное строение между кристаллическим и аморфным — турбостратный BN. Такие порошки имеют более высокую активность к спеканию.

Для спекания керамики из α-BN используют горячее прессование и реакционное спекание. Применение порошков из турбостратного BN с такими добавками, как MgO, CaO, La_2O_3, позволяет спекать керамику и без применения горячего прессования. С помощью ГИП (30—50 МПа, 1800°С, 1 ч) получают керамику с прочностью при изгибе 200 МПа. При спекании положительную роль играет B_2O_3, образующийся при окислении BN. Последующее нагревание керамики под вакуумом или в среде NH_3 уменьшает содержание B_2O_3.

Осаждением из газовой фазы на соответствующие подложки, например графитовые, получают слои толщиной до 5 мм из пиронитрида бора α-BN. Материал сильно анизотропен, поскольку пластины α-BN ориентированы так, что ось С перпендикулярна подложке.

Модификации высокого давления γ-BN и β-BN обычно получают из α-BN. При давлении 5—10 ГПа и температуре 1600—2000°С образуется кубический β-BN со структурой цинковой обманки (ZnS), аналогичной структуре алмаза. Для облегчения синтеза и спекания β-BN используют добавки металлов: Li, Mg, Ca, Al и др., их боридов, нитридов и борнитридов.

Плотность β-BN равна 3,45 г/см^3, твердость по Виккерсу 70 ГПа (алмаз 100—160 ГПа). Плотная керамика из β-BN имеет модуль упругости 810 ГПа; твердость по Кнупу (500 г) 7 ГПа; коэффициент теплопроводности 80—88 Вт/(м·К). Уже при 500°С β-BN начинает окисляться, однако образующийся B_2O_3 замедляет скорость процесса. Скорость окисления сохраняется низкой вплоть до 1300°С, когда она резко возрастает из-за испарения B_2O_3. Алмаз начинает заметно окисляться уже выше 800°С. В неокислительной атмосфере при нормальных условиях кубическая форма β-BN сохраняется до 1600°С.

Материал обладает высокой теплопроводностью, приближающейся к алмазу, и является хорошим диэлектриком. Керамику на основе β-BN используют для изготовления резцов, фильер, теплоотводящих электроизолирующих элементов и т. д., применяют в качестве абразива под названием эльбор и боразон.

Из гексагонального α-BN взрывным прессованием получают γ-BN. Его используют для изготовления абразивного инструмента и резцов. В

нашей стране его выпускают под названием гексанит. В отличие от алмаза резцы на основе BN широко используют для обработки железосодержащих сплавов, поскольку BN к ним значительно более химически устойчив.

7.3.3. Керамика из боридов

Бориды — соединения бора с металлами — в соответствии с правилом Хэгга обычно образуют сложные цепочечные, слоистые и каркасные структуры. Бориды имеют высокие температуры плавления и разложения (табл. 7.21), обладают высокой твердостью и теплопроводностью. Часть из них имеет высокую электрическую проводимость, например TiB_2, ZrB_2. Их можно использовать в качестве нагревательных элементов.

Бориды устойчивы против воздействия минеральных кислот, но разлагаются расплавами щелочей. Существенным недостатком боридов является то, что они окисляются при 800—1200°С.

Получение порошков и спекание керамики осуществляют методами, принятыми для бескислородных соединений. Керамику на основе TiB_2 используют для изготовления режущих инструментов.

Бориды перспективны для применения в качестве основной фазы или добавок при получении конструкционной керамики и керамических композиционных материалов.

7.3.4. Керамика из силицидов

Силициды — это соединения металлов с кремнием. Согласно правилу Хэгга они практически не образуют фаз внедрения, а имеют слоистые, цепочечные и каркасные структуры. Они обычно имеют более низкие, чем карбиды, нитриды и бориды соответствующих элементов, температуры плавления (табл. 7.21). Силициды обладают высокой теплопроводностью, большинство из них является электрическими проводниками.

Силициды стойки к окислению до 1500—1700°С благодаря образованию защитной пленки SiO_2. Образующиеся при спекании и при эксплуатации керамики прослойки SiO_2 по границам кристаллов и происходящие полиморфные переходы, в основном $\alpha \rightarrow \beta$ кристобалита, снижают механические свойства изделий. Некоторые силициды перспективны для применения в качестве основной фазы или добавок при получении конструкционной керамики или керамических конструкционных материалов.

Наибольшее применение получил дисилицид молибдена $MoSi_2$, имеющий слоистую структуру, состоящую из двух слоев атомов кремния и одного слоя атомов молибдена. Он имеет температуру плавления 2030°С, высокую теплопроводность 35—40 Вт/(м·К); ТКЛР в интервале 20—1500°С — $9{,}2 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$; прочность при изгибе при 20°С — 500 МПа, при 1200°С — 400 МПа, твердость по Виккерсу 13—15 ГПа.

Керамику на основе $MoSi_2$ применяют для изготовления нагревателей, способных работать до 1800°С в окислительной среде. Нагреватели из $MoSi_2$ серийно выпускают в промышленности. Пленка из SiO_2 защищает образцы от окисления. Поскольку пленка при термоциклировании разрушается, нагреватели рекомендуют использовать в постоянном режиме нагрева или не охлаждать их ниже 900°С. Температура и продолжительность использования нагревателей определяется защитными свойствами образующейся пленки. Ее можно повысить введением соответствующих добавок.

7.3.5. Керамика из оксикарбидов, оксинитридов. Симоны, сиалоны

Существует класс высокоогнеупорных соединений, содержащих различные металлы в сочетании с кислородом и одним или несколькими элементами из ряда углерод, азот, бор, кремний. Их можно рассматривать как замену в соответствующих бескислородных соединениях части углерода, азота, бора или кремния на кислород; это оксикарбиды, оксинитриды, симоны. Эти соединения, как правило, более устойчивы к окислению, чем соответствующие бескислородные соединения, поскольку их решетка уже насыщена по отношению к кислороду, однако результаты могут искажаться из-за определяющего влияния образующегося защитного оксидного слоя.

Порошки этих соединений можно получать теми же способами, что и соответствующих бескислородных соединений. Особенностью является то, что газовая среда содержит некоторое количество кислорода, или при синтезе из исходных кислородсодержащих соединений процесс ведут так, чтобы определенная часть кислорода осталась в продукте.

Спекание также проводят методами, принятыми для неоксидной керамики: реакционное спекание, горячее прессование. Иногда в процессе химической реакции между исходными компонентами и газовой средой временно образуется жидкая фаза, которая способствует жидкофазному спеканию, а затем превращается в высокотемпературные соединения и исчезает. Из этого класса соединений наиболее широко используют оксинитриды кремния, алюминия, сиалоны.

Оксинитрид кремния Si_2ON_2 можно получать, например, при обжиге в азоте смеси кремния и оксида кремния по реакции

$$SiO_2 + 3Si + 2N_2 \longrightarrow 2Si_2ON_2. \qquad (7.22)$$

В качестве однофазной керамики оксинитрид кремния употребляют редко, но его достаточно широко применяют в многофазной керамике, например для связывания зерен Si_3N_4.

Оксинитрид алюминия AlON может существовать в двух модификациях: кубической γ-фазы и тетрагональной δ-фазы. Эти фа-

зы являются аналогами соответствующих фаз Al_2O_3. Различия в ионных радиусах и степенях окисления кислорода и азота приводят к возникновению в структуре оксинитрида вакансий, облегчающих спекание. Из оксинитрида получена прозрачная керамика. Оксинитрид алюминия используют для производства керамических композиционных материалов. Керамика, состоящая из матрицы α-Al_2O_3 и дисперсной фазы γ-оксинитрида алюминия и получаемая горячим прессованием (2070 К, 40 МПа, 30 мин) смеси Al_2O_3 и AlN, имеет при 20 и 1400°С прочность при изгибе 380–550 и 300 МПа и K_{1C} – 3 и 4,3 МПа · м$^{1/2}$ соответственно.

В начале 70-х годов появились материалы, названные по буквам входящих в него элементов – Si, Al, O, N – сиалонами. Алюминий может быть заменен другими металлами – Be, Ga, Sc и т. д. Поэтому этот класс соединений называют симонами.

Сиалон был получен при изучении системы Si_3N_4–AlN–Al_2O_3–SiO_2. В системе выделяют несколько видов сиалонов: гексагональный β-сиалон, аналогичный β-Si_3N_4, имеющий состав $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$, где $0<x\leqslant4{,}2$, гексагональный α-сиалон, аналогичный α-Si_3N_4, а также фазы, обозначаемые индексами: 8H, 15R, 12H, 21R, 27R и 2Hδ, являющиеся политипами AlN и называемые 8H-сиалон, 15R-сиалон и т. д. Кроме того, в системе обнаружены ромбическая O-фаза, аналогичная Si_2ON_2 и моноклинная X-фаза, аналогичная муллиту. Фаза α-сиалона стабилизируется соответствующими добавками и имеет состав: $Me_x(Si, Al)12(O, N)16$, где $0<x\leqslant2$, Me – Li, Na, Ca, Mg, Y или РЗЭ.

Наиболее широко используют β-сиалоны. Структуру β-сиалона многие авторы рассматривают как твердый раствор на основе β-Si_3N_4, однако есть достаточно обоснованное предположение, что это твердый раствор на основе соединения, способного существовать не в чистом виде, а только в виде твердого раствора, – фазы Курнакова.

Плотную керамику из β-сиалона можно получать как из предварительно синтезированных порошков, так и при объединении синтеза и спекания. При изготовлении из порошков используются добавки оксидов щелочно-земельных и редкоземельных металлов и, как правило, применяют горячее прессование. Во втором варианте можно использовать различные комбинации следующих исходных порошков: Si; SiO_2; Si_3N_4; Si_2ON_2; Al; Al_2O_3; AlN; AlON; $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. При этом удается получать без введения добавок плотную керамику, причем как с применением горячего прессования, так и без него. Исходные компоненты, условия синтеза и спекания подбирают таким образом, чтобы временно образующейся жидкой фазы было достаточно для получения беспористой керамики.

Беспористая керамика на основе β-сиалона имеет плотность 3–3,1 г/см^3, твердость по Виккерсу 13–15 ГПа; модуль Юнга 200–280 ГПа; ТКЛР в интервале 20–1200°С $(2{,}4–3{,}2) \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$.

Изделия на основе β-сиалона имеют более низкую теплопроводность, чем керамика на основе Si_3N_4, что дает им определенное преимущество при использовании в качестве теплозащиты.

Керамика на основе β-сиалона обычно имеет примерно на 30% меньшую прочность при изгибе, чем керамика на основе Si_3N_4, но на порядок более высокую стойкость к окислению. При этом защитный слой не состоит, как у Si_3N_4, из чистого SiO_2, и не испытывает опасных полиморфных превращений, поскольку его состав приближается к муллиту. Отсутствие добавок, образующих при нагревании жидкую фазу, приводит к тому, что высокие прочностные свойства керамики на основе β-сиалона сохраняются до 1200°С.

Помимо β-сиалона находит применение и α-сиалон. Керамика на основе α-сиалона, полученная горячим прессованием, обладает плотностью 3,2 г/см^3 и при 20 и 1200°С прочность при изгибе составляет 700 и 500 МПа соответственно.

В системе Si_3N_4–AlN–Y_2O_3 имеется область, где α-сиалон сосуществует с β-Si_3N_4. В этой области составов без использования давления получена керамика с прочностью при изгибе 900 МПа, твердостью 20 ГПа, K_{1C} – 6 МПа · м$^{1/2}$.

Керамику на основе сиалонов, особенно β-сиалона, используют в двигателестроении, производстве режущих инструментов, подшипников, насадок на горелки и т. д. Благодаря меньшей теплопроводности и большей стойкости к окислению сиалоны считают более подходящими для использования в адиабатических двигателях, чем нитрид кремния.

Из SiC, оксикарбида алюминия Al_2OC и AlN, имеющих гексагональную вюрцитовую структуру, получен твердый раствор, названный SiCAlON по аналогии с сиалоном. В этой системе получена двухфазная керамика SiCAlON–SiC с плотностью около 3 г/см^3 и относительной плотностью >97%. Керамика, полученная в среде азота без применения горячего прессования при температурах, не превышающих 2100°С, обладает прочностью при изгибе 300 МПа. При горячем прессовании (1800–2000°С, 35 МПа) прочность при изгибе составила 600 МПа, твердость 25 ГПа, K_{1C} – 4 МПа · м$^{1/2}$. Керамика с небольшими добавками алюминия, бора и углерода сохраняет высокие прочностные свойства до 1600°С. Керамика на основе SiCALON перспективна для использования в машиностроении.

7.4. ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ ФАРФОР

Электротехнический фарфор предназначен для изготовления изделий, работающих при постоянном и переменном напряжении тока частотой до 100 Гц. Их используют для крепления проводов и других токоведущих деталей с целью изоляции друг от друга и от заземленных частей электрооборудования.

Изделия в зависимости от использования подразделяют на изоляторы высокого (>1000 В) и низкого (<1000 В) напряжения. Их, в свою очередь, подразделяют на линейные (подвесные, стержневые, штыревые), станционные (опорные, опорно-штыревые, стержневые, проходные и др.) и на линейные для силовых сетей и линий связи.

Материалы на основе щелочных алюмосиликатов (фарфоры) в зависимости от содержания оксида алюминия и свойств делят на следующие группы: 1) силикатный фарфор (Al_2O_3 до 30 мас. %); 2) глиноземистый фарфор (Al_2O_3 от 30 до 50%); 3) глиноземистый фарфор высокой прочности (Al_2O_3>50%).

Изделия указанных групп должны обладать следующими основными свойствами (табл. 7.22).

Для обеспечения высоких механических и электротехнических свойств изделия должны обладать однородной структурой, высокой плотностью, минимальным содержанием газовой фазы. С этой целью в состав исходной массы вводят несколько больше полевого шпата (до 33–36%), чем это принято для классического твердого фарфора, хотя известны электрофарфоры также с повышенным содержанием кварца, каолина и глинозема. Ухудшение диэлектрических свойств за счет повышенного содержания щелочных оксидов в высокополевошпатовом фарфоре компенсируется увеличением плотности и лучшим растворением кварца в расплаве при сравнительно невысокой (1320°С) температуре обжига.

Для производства силикатного электрофарфора применяют традиционное сырье: беложгущиеся пластичные глины (новорайские, дружковские, веселовские), просяновский и кыштымский каолины; особо чистые кварцевые пески; полевошпатовые породы (асу-булакские, лянгарские, чупинские, елисеевские). При этом

Таблица 7.22

Требования к изделиям электротехнического фарфора

Свойства	Группа 1	Группа 2	Группа 3
Плотность, г/см³	2,45	2,7	–
Средняя плотность, г/см³	2,3	2,4	2,5
Открытая пористость, %	0	0	0
Предел прочности при изгибе, МПа	60	110	140
ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	3–6	3–6	5–7
Электрическая прочность, кВ/мм	25	30	20
Удельное сопротивление, Ом·см	10^{13}	10^{13}	10^{13}

особое внимание уделяется качеству полевого шпата, в котором должен преобладать K_2O, который обеспечивает по сравнению с Na_2O повышенные диэлектрические свойства и снижает склонность в обжиге к деформации изделий за счет высокой вязкости полевошпатового расплава.

Некоторые заводы для повышения механической прочности вводят в обычные составы 2–3% глинозема. Для производства ответственных изделий применяют высокоглиноземистые составы, используя глинозем типа ГК (содержание α-Al_2O_3 в нем более 90%). При этом температуру обжига повышают до 1420–1450°С. Для снижения температуры обжига практикуют введение дополнительных плавней (доломит, карбонат бария и др.).

Для изготовления массы на всех заводах используют схему мокрого измельчения сырья. Дробленные в стругачах пластичные материалы распускают в пропеллерных мешалках, реже в роторных мельницах. Доведенные до заданной плотности (каолин – 1,29, глина – 1,2 г/см³) суспензии подают в мерные баки с поплавком, регулирующим объем, и затем в бассейн под шаровой мельницей. Известны также схемы, когда часть глины измельчают в шаровой мельнице совместно с непластичными материалами.

Песок измельчают мокрым способом в шаровых мельницах периодического действия в течение 6–8 ч. Возможен также вариант предварительного измельчения песка в конической мельнице, при этом домол в шаровой сокращается до 2,5–3 ч, обеспечивается получение весьма однородного продукта заданного зернового состава.

Полевой шпат и пегматит последовательно дробят и измельчают в комбинированном агрегате, состоящем из щековой и валковой дробилок, конической и шаровой мельниц. На ряде заводов успешно применяют компактную конусную инерционную дробилку, которая обеспечивает при большой производительности высокую степень измельчения.

Для окончательного тонкого измельчения непластичных материалов предпочитают шаровые мельницы большой емкости, которые загружают и разгружают под вакуумом.

Для измельчения применяют мелющие тела из ультрафарфора (цилиндры 20×20 мм). Соотношение *тела : материал* – 1,5:1, влажность суспензии в зависимости от состава шихты 45–60%, длительность помола 5–7 ч.

Распущенные глинистые материалы смешивают с измельченными непластичными материалами в пропеллерных мешалках, располагаемых обычно под шаровыми мельницами и рассчитанных на обслуживание двух мельниц.

Обогащение полученной суспензии осуществляют на комбинированных установках, включающих вибросита и электромагниты, далее суспензию подают в усреднительные бассейны, оборудован-

ные пропеллерными мешалками, куда также поступают предварительно распущенные брак сушки и стружка, образующаяся при обточке заготовок изоляторов. Соотношение стружки со свежей массой зависит от ассортимента изделий и близко к 2:1.

Типичным и пока преобладающим является обезвоживание подогретой до 40–50°С суспензии в рамных фильтр-прессах (диаметр рам 500–800 мм), которую подают мембранными насосами при конечном давлении 1,5–2 МПа. Длительность фильтрации ~2 ч, конечная влажность в зависимости от способа предстоящего формования составляет от 19–20 до 22–23%.

Известна схема подготовки массы для пластического формования, согласно которой часть суспензии обезвоживают до 2–3% в башенной распылительной сушилке, а затем увлажняют исходным высоковлажным шликером в смесителе интенсивного действия.

Как и после фильтр-прессов, в этом варианте окончательную доработку массы производят в вакуумных ленточных прессах. Конечная влажность массы – 19–20%. Достоинство метода – автоматизация процесса, недостаток – высокие капитальные и энергетические затраты. Распылительную сушку применяют также при последующем формовании порошкообразных масс. Из порошка штампуют низковольтные изоляторы, а также изготовляют заготовки для крупных (до 1,5 м высотой) изоляторов методом изостатического прессования предварительно вакуумированных порошков.

В настоящее время подавляющее количество высоковольтных фарфоровых изоляторов изготовляют из пластичной предварительно вакуумированной массы влажностью 19–20% методом выдавливания полнотелых и трубчатых заготовок (цилиндрических, конических, цилиндроконических) на горизонтальных (предпочтительно) и вертикальных вакуумных прессах. Максимальный диаметр протягиваемых заготовок 1200 мм, высота – до 2,5 м.

Для придания заготовкам прочности и снижения усадки в процессе сушки производят подвяливание крупных заготовок естественным путем с прикрытием бумагой или пленкой в течение 1–3 сут, средние – токами промышленной частоты в пульсирующем режиме подачи напряжения в течение 18–20 ч в вертикальном положении. Хотя при этом теряется всего до 1,5% влаги, снижение объема достигает 40% от общей усадки в процессе всей сушки. Применяют подвяливание заготовок в горизонтальном положении при одновременном их вращении, что обеспечивает равномерность процесса и уменьшение опасности деформации заготовки, а также глубокое подвяливание, в ходе которого происходит практически вся воздушная усадка. Подвялку заготовок небольших размеров производят в конвейерных сушилках конвекцией. Некоторые крупногабаритные изделия (покрышки вводов и др.) можно подвяливать в радиационных сушилах.

Придание изоляторам окончательных геометрических очертаний производят различными методами в зависимости от размера и формы. Наиболее распространенным применительно к высоковольтным изоляторам сложной формы является метод обточки подвяленных цилиндрических заготовок на токарных станках петлевыми резцами, конфигурация режущей кромки которых соответствует профилю изолятора. Полые заготовки при этом насаживают на скалку, а сплошные зажимают между наконечниками вращающихся шпинделей станка. Станки могут быть горизонтальными и вертикальными, в том числе с фотокопирующим суппортом.

Кроме обточки для формования изоляторов применяют прессформовку с последующей оправкой, а также метод формования в гипсовых формах.

Наиболее крупные изоляторы формуют склеиванием отдельных предварительно изготовленных деталей жижелем и глазурным составом, а после обжига деталей – склеиванием эпоксидной смолой.

Сформованные изоляторы, имеющие влажность от 12–14% (штампованные) до 17–18% (обточенные и др.) подвергают сушке до влажности 1–2% . В зависимости от размеров изоляторов применяют разные методы сушки: конвективную, радиационную, радиационно-конвективную, а также токами промышленной и высокой частоты. Сушилки могут быть периодическими и непрерывнодействующими (камерные, конвейерные, туннельные). Крупногабаритные изделия сушат в радиационных сушилках периодического действия. Нагреватель помещают внутри полых покрышек. Иногда совмещают этот метод с подачей теплого воздуха из калорифера, что ускоряет процесс сушки.

Высушенные изоляторы после обдувки сжатым воздухом и нанесения гидрофобных составов на участки, не подлежащие глазурованию, покрывают глазурными составами методами окунания, полива, накатки, пульверизации, распыления глазури в поле высокого напряжения. Преобладающим является метод окунания, который в массовом производстве однотипных изделий механизирован.

В настоящее время для глазурования применяют преимущественно белые тугоплавкие сырые глазури, содержащие полевой шпат, кварц, молотый брак изделий, доломит, каолин и глину. Их ТКЛР обычно несколько ниже, чем у собственно фарфорового изолятора, что исключает образование це́ка – тонких волосяных трещин на глазурном покрытии.

Обжиг изделий осуществляют преимущественно в непрерывных автоматизированных туннельных печах, отапливаемых природным газом. В зависимости от вида изделий длина печей находится в пределах 40–140 м. Наиболее крупногабаритные изделия обжигают в

периодических печах (горнах) с выкатным подом. Для защиты изоляторов от прямого удара пламени их обкладывают огнеупорными плитами. Длительность обжига растет с увеличением размеров изоляторов и колеблется от десятков часов до нескольких суток.

Весьма эффективными агрегатами для обжига изоляторов являются периодические печи челночного типа со скоростными горелками с турбулентной подачей газов, что предотвращает образование неравномерного температурного поля по высоте печи и обеспечивает равномерный обжиг.

Объем печей 55–75 м^3, в них помещается 3–5 вагонеток, на которых можно помещать изделия высотой до 4,5 м. Температура обжига 1350°С, длительность около 70 ч. Печь мобильна, имеет три комплекта вагонеток. Печь футерована высокоэффективными огнеупорами, в том числе высокоглиноземистым легковесом и волокнистой теплоизоляцией.

После обжига проводят ультразвуковой контроль изоляторов для выявления макропористости, ухудшающей свойства изоляторов. Массовыми испытаниями являются определение прочности на изгиб, проверка электрическим потоком искр, выборочно оценивают термостойкость и ряд электрофизических свойств.

Завершают производство армированием изоляторов, то есть закреплением на них металлической арматуры для последующего крепления изоляторов на опорах линий электропередачи, трансформаторах и т. п. Армирование производят с помощью цементно-песчаных растворов на основе высокомарочного портландцемента и кварцевого песка.

Глава восьмая

ОГНЕУПОРЫ

8.1. НАЗНАЧЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Огнеупорными (огнеупорами) называют изделия и неформованные материалы, применяемые для футеровки печей и других тепловых агрегатов. Они должны обладать комплексом свойств, характеризующих их пригодность для службы при высоких температурах: огнеупорностью (не ниже 1580°С), высокой температурой начала деформации при нагружении, постоянством объема, термической и химической стойкостью, теплоизоляционной способностью и др. На практике, как правило, имеет место одновременное воздействие многих факторов, что ставит огнеупоры в крайне сложные условия службы, поэтому к их качеству предъявляют очень высокие требования.

В принципе не существует огнеупоров, сочетающих в равной мере все рабочие свойства, необходимые для устойчивой службы в любых условиях. Поэтому для правильного выбора и эффективного использования огнеупоров в различных областях необходимо иметь четкое представление, с одной стороны, об их важнейших свойствах, а с другой – об условиях службы огнеупоров.

Многочисленные разновидности имеющихся огнеупоров (табл. 8.1) подразделяют по химико-минеральному составу. Эта классификация является основной, другие классификационные признаки являются дополнительными и характеризуют отдельные свойства.

Огнеупоры подразделяют на формованные изделия, имеющие определенную геометрическую форму и размеры, и на неформованные материалы без определенной формы в виде порошков или масс, готовых к применению. Неформованные материалы, исходя из формальных позиций, к керамическим изделиям не относятся.

Огнеупоры классифицируют также по следующим показателям:

- огнеупорности – на изделия средней (от 1580 до 1770°С), высокой (от 1770 до 2000°С) и высшей (более 2000°С) огнеупорности;
- форме и размерам – на нормальный кирпич «прямой» и «клиновой»; на фасонные изделия – простые, сложные, особо сложные и крупноблочные, сюда же включают монолитные огнеупорные бетоны;
- способу изготовления – на изделия, полученные пластичным формованием, полусухим прессованием или трамбованием, литьем из шликера, горячим литьем из парафинированных масс, гидростатическим прессованием, литьем из расплава, выпиливанием из горных пород или из плавленых блоков;

Таблица 8.1

Классификация огнеупорных изделий

Тип	Группа	Содержание определяющих химических компонентов, %
Кремнеземистые	Кварцевые	$SiO_2 \geq 97$
	Динасовые	$SiO_2 \geq 93$
	Динасовые с добавками	$80 \leq SiO_2 < 93$
	Кварцевые (бетонные и безобжиговые)	$SiO_2 \geq 85$
Алюмосиликатные	Полукислые	$SiO_2 < 85$, $Al_2O_3 < 28$
	Шамотные	$28 \leq Al_2O_3 \leq 45$
	Муллитокремнеземистые	$45 \leq Al_2O_3 \leq 62$
	Муллитовые	$62 \leq Al_2O_3 \leq 72$
	Муллитокорундовые	$72 \leq Al_2O_3 \leq 90$
	Из глиноземно-кремнеземистого стекла (волокнистые)	$40 \leq Al_2O_3 \leq 90$
Глиноземистые	Корундовые	$Al_2O_3 > 90$
Глиноземисто-известковые	Алюминаткальциевые	$Al_2O_3 > 60$, $10 < CaO < 35$
Магнезиальные	Периклазовые	$MgO \geq 85$
Магнезиально-известковые	Периклазоизвестковые	$50 < MgO < 85$, $10 < CaO < 45$
	Периклазоизвестковые стабилизированные	$35 < MgO \leq 75$, $15 < CaO \leq 45$
	Известково-периклазовые (доломитовые)	$10 < MgO \leq 50$, $45 \leq CaO \leq 85$
Известковые	Известковые	$CaO \geq 85$
Магнезиально-силикатные	Периклазофорстеритовые	$65 < MgO < 85$, $SiO_2 \geq 7$
	Форстеритовые	$50 \leq MgO \leq 65$, $25 \leq SiO_2 \leq 40$
	Форстеритохромитовые	$45 \leq MgO \leq 60$, $20 \leq SiO_2 \leq 30$, $5 < Cr_2O_3 < 15$
Магнезиально-шпинелидные	Периклазохромитовые	$MgO \geq 60$, $5 \leq Cr_2O_3 \leq 20$
	Хромитопериклазовые	$40 \leq MgO \leq 60$, $15 \leq Cr_2O_3 \leq 35$
	Хромитовые	$MgO < 40$, $Cr_2O_3 > 30$
	Периклазошпинелидные	$50 \leq MgO \leq 85$, $5 \leq Cr_2O_3 \leq 20$, $Al_2O_3 \leq 25$
	Периклазошпинельные	$MgO > 40$, $5 \leq Al_2O_3 \leq 55$
	Шпинельные	$25 \leq MgO \leq 40$, $55 \leq Al_2O_3 < 70$
Хромистые	Хромоксидные	$Cr_2O_3 \geq 90$

Тип	Группа	Содержание определяющих химических компонентов, %
Цирконистые	Бадделеитовые	$ZrO_2 > 90$
	Бадделеитокорундовые	$20 \leq ZrO_2 \leq 90$, $Al_2O_3 \leq 65$
	Цирконовые	$ZrO_2 > 50$, $SiO_2 > 25$
Оксидные	Специальные из огнеупорных оксидов BeO, MgO, Al_2O_3, Cr_2O_3, оксиды РЗЭ, ZrO_2, ThO_2, Y_2O_3, Sc_2O_3 и др.	Максимально достижимое содержание перечисленных оксидов, соединений и твердых растворов на основе этих оксидов
Углеродистые	Графитированные	$C > 98$
	Угольные	$C > 85$
	Углеродсодержащие	$8 \leq C \leq 85$
Карбидокремниевые	Карбидокремниевые	$SiC > 70$
	Карбидокремнийсодержащие	$15 \leq SiC \leq 70$
Бескислородные	Из нитридов, карбидов, боридов, силицидов и других бескислородных соединений, кроме углеродистых	Максимально достижимое содержание перечисленных соединений

– характеру термической обработки – на безобжиговые, обожженные, горячепрессованные и отлитые из расплава;
– величине пористости – на особо плотные спекшиеся (с пористостью менее 3%); высокоплотные (3–10%); плотные (10–20%); среднеплотные (20–30%); низкоплотные (30–40%); высокопористые (45–75%); ультрапористые (более 75%).

8.2. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОГНЕУПОРОВ

Огнеупоры, как правило, изготавливают из природного сырья, значительно реже – из специально синтезированных материалов.

Формованные в отличие от других видов керамики имеют зернистое строение, придаваемое изделиям с целью обеспечения малой усадки, что позволяет сохранить форму и размеры, а также значительно повысить термическую стойкость изделий. Поэтому практически все огнеупоры состоят из крупнозернистого (до 3–4 мм) инертного заполнителя и высокодисперсной связки, как правило, из того же материала, обеспечивающей упрочнение изделий в обжиге.

Для получения заполнителя методом пластического или полусухого прессования изготавливают брикеты или используют раздробленные до определенного размера куски природного материала. Температура обжига заполнители зависит от природы исходного материала, дисперсности используемого для изготовления брикета порошка, плотности брикета или природного кускового материала, содержания примесей.

Назначение предварительного обжига — получение достаточно плотного материала, не имеющего при обжиге изделий, в которые вводятся этот заполнитель, значительной усадки, и получение определенного фазового состава заполнителя. Дисперсную связку изготавливают дроблением и последующим измельчением исходного природного материала, например глины, или после его предварительного обжига, например при производстве магнезиальных и других видов огнеупоров. Связку вводят в количестве 15—50%, обеспечивая совместно с заполнителем при формовании определенную структуру и прочность.

Большинство видов огнеупоров формуют полусухим прессованием. При подготовке массы необходимо равномерно распределить заполнитель, дисперсную составляющую и клеящую добавку, обеспечить заданную влажность.

Важным фактором является предварительное уплотнение массы, улучшающее прессование изделий при сохранении зернового состава заполнителя. Для подготовки массы — перемешивания наполнители и связки, увлажнения, введения клеящей добавки, уплотнения массы — обычно применяют смесительные бегуны.

Прессование изделий осуществляют на мощных механических или гидравлических прессах при достаточно высоких удельных давлениях, особенно если в массы вводят небольшое количество дисперсной составляющей, что обеспечивает изделиям максимальную плотность. Применяют также такие методы формования, как вибропрессование и гидростатическое прессование.

Обжиг изделий проводят в туннельных, реже, если требуется специальный режим, в печах периодического действия. Назначение обжига — придание изделиям определенной структуры, фазового состава и свойств.

8.3. КРЕМНЕЗЕМИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ

8.3.1. Динасовые огнеупоры

Динасом называют огнеупор, содержащий не менее 93% SiO_2, изготовляемый из кварцевых пород с известково-железистым или иным минерализатором, обеспечивающим полиморфное превращение кварца в тридимит и кристобалит.

Параметры технологического процесса динаса и свойства изделий определяются полиморфными превращениями исходного кремнезема.

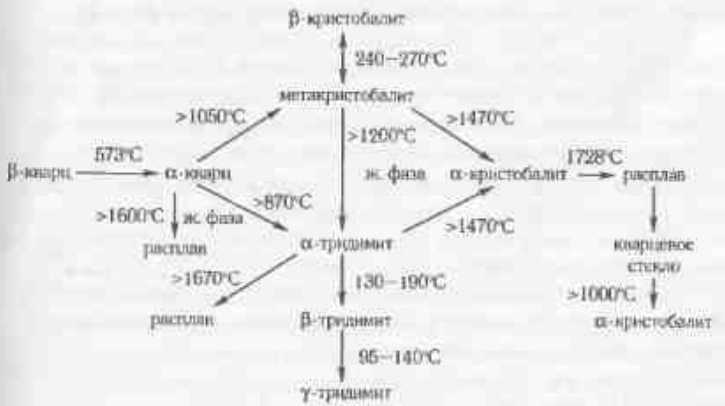
Наиболее распространенной в природе формой SiO_2 является β-кварц в виде кварцевого песка, кварцитов, различных видов горного хрусталя как составная часть изверженных пород, песчаников и как примесь — в глинах и каолинах.

Стабильный при обычной температуре β-кварц при 573°С превращается в α-кварц. Температурная область его стабильности находится в пределах 573–870°С. В присутствии минерализаторов, применяемых в производстве динаса, α-кварц переходит в α-тридимит в основном через промежуточную фазу при 1200–1470°С. Интенсивно этот процесс протекает выше 1300°С. В отсутствие плавня-минерализатора α-кварц при нагревании до 1300–1450°С через фазу метакристобалита медленно переходит в α-кристобалит (см. схему).

При достаточно быстром нагревании выше 1600°С кварц плавится, минуя переход в другие модификации. При плавлении получается жидкость высокой вязкости. В природе α-тридимит не встречается, так как температурная область стабильности его 870–1450°С. При охлаждении он через промежуточную форму — β-тридимит — переходит в γ-тридимит. При температурах выше 1470°С начинается медленный переход в α-кристобалит. При быстром нагревании выше 1670°С α-тридимит может быть превращен в вязкий расплав (кварцевое стекло). β-тридимит является лишь промежуточной модификацией, быстро переходящей (при 72°С) в γ-тридимит. Область возможного существования γ-тридимита небольшая — от 72 до 150°С.

Переходы γ→β→α-тридимита связаны с относительно небольшим его расширением; γ-тридимит метастабилен, но при комнатной температуре существует в течение любого времени. При нагревании α-тридимита выше 1470°С весьма медленно образуется α-кристо-

Схема превращения различных модификаций кварца



балит, который остается стабильным до 1728°С. При 1728°С α-кристобалит без изменения объема переходит в расплав кварцевого стекла. При охлаждении α-кристобалит в метастабильном состоянии переходит в β-кристобалит. Температура перехода колеблется в пределах 240–270°С. Изотропный метастабильный кристобалит образуется ниже предела устойчивости α-кристобалита, т. е. ниже 1470°С, а изотропный стабильный – выше этой температуры.

β-кристобалит является метастабильной формой, которая может существовать бесконечно долго при обычных условиях, поэтому он, хотя и редко, встречается в природе. Полученный искусственно, например в динасовом кирпиче, β-кристобалит имеет характерную микроструктуру, напоминающую булыжную мостовую. При нагревании в пределах 240–270°С β-кристобалит быстро превращается в α-кристобалит со значительным увеличением объема.

Различные формы кремнезема нагреванием до высоких температур могут быть превращены в расплав. Расплавленный кремнезем может быть охлажден без выделения кристаллов в стеклообразном состоянии (кварцевое стекло), которое при нагревании в пределах температурного интервала от 20 до 1000°С имеет очень низкий температурный коэффициент линейного расширения, равный $0{,}5 \cdot 10^{-6}\ К^{-1}$.

При нагревании до температуры выше 1000°С кварцевое стекло расстекловывается в α-кристобалит. Последний при охлаждении ниже 240 – 270°С переходит в β-кристобалит. Вследствие изменения объема при превращении α↔β кристобалита изделия растрескиваются. Процесс образования в кварцевом стекле кристаллов α-кристобалита протекает медленно, что позволяет применять изделия из кварцевого стекла в лабораторной и производственной практике до 1000°С.

Полиморфизм кремнезема имеет сложный характер. В температурных областях стабильности одних кристаллических форм могут существовать в нестабильном состоянии другие формы.

Превращения α-модификации в β-модификацию протекают сравнительно быстро. Превращения α-кварца в β-кристобалит протекают медленно, α-кварца в тридимит – также медленно и только при наличии минерализаторов – в основном через метакристобалит. Превращения α-кварц→α-тридимит→α-кристобалит необратимы.

Скорость и степень медленно протекающих превращений зависят от температуры и продолжительности ее воздействия, величины зерен, микроструктуры и присутствия минерализаторов. Высокие температуры ускоряют превращения.

Важнейшим для технологии керамики следствием полиморфных превращений являются связанные с ними изменения истинной плотности или объема, достигающие значительных значений величин. Изменения объема при полных превращениях кремнезема приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Модификации, объемные изменения и температуры превращения кремнезема

Модификация	Температура превращения, °С	Объемный эффект превращения при данной температуре, %	Модификация	Температура превращения, °С	Объемный эффект превращения при данной температуре, %
β-кварц→α-кварц	573	+0,82	α-кристобалит → → α-тридимит (в присутствии посторонних ионов)	>1200	+0,6
γ-тридимит → → β-тридимит	117	+0,2	α-тридимит → → α-кристобалит	1470	–0,6
β-тридимит → → α-тридимит	163	+0,2	α-кварц → кремнеземистое стекло	1610	+15,5
β-кристобалит → → α-кристобалит	180–270	+3,7	Кремнеземистое стекло → → α-кристобалит	1000	–0,9
α-кварц → → α-кристобалит	>1050	+15,4	α-кварц → → α-тридимит	>870	+16

На основе схемы полиморфных превращений кремнезема и значений объемных изменений можно сделать ряд важных выводов для технологии динасовых огнеупоров.

1. Необходимо изготовлять динас, содержащий α-тридимит, объемные изменения которого при низкотемпературных превращениях примерно в 10 раз меньше, чем у α-кристобалита, что уменьшает вероятность растрескивания изделий при охлаждении после обжига.
2. Температура обжига изделий не должна превышать 1470°С, чтобы α-тридимит не переходил в α-кристобалит.
3. Для обеспечения кристаллизации фазы α-тридимита при обжиге в шихту необходимо вводить определенные минерализаторы.

Сырьевые материалы. Основным сырьем для изготовления динаса являются цементные и кристаллические кварциты, содержащие не менее 95% SiO_2.

Кварциты для изготовления ответственных динасовых изделий отличаются плотным, иногда раковистым изломом, отсутствием резко выраженного сланцевого строения и посторонних примесей.

Для производства динаса чаще применяют кристаллические кварциты. Они сохраняют достаточно плотную структуру и после обжига, но показывают наименьшую скорость перерождения.

Таблица 8.3

Группы кварцитов по скорости перерождения

Группа	Истинная плотность после обжига, г/см³
Быстро перерождающиеся	2,4
Со средней скоростью перерождения	2,4–2,45
С замедленным перерождением	2,45–2,5
Весьма медленно перерождающиеся	>2,5

Цементные кварциты, состоящие из зерен кварца и базального цемента с тончайшей структурой, перерождаются быстрее, поэтому их используют в основном в виде добавок. Тонкий помол кварцита и введение железистых минерализаторов в значительной мере уменьшают разрыхление и ускоряют перерождение.

В кристаллических кварцитах содержание SiO_2 должно составлять не менее 97%, R_2O — не более 0,25%, CaO — не более 1%. Огнеупорность кварцитов, применяемых для ответственных изделий, должна быть не менее 1750°С.

В основу технологической классификации положена скорость перерождения кварцитов, характеризующихся изменением истинной плотности после обжига при 1460°С с выдержкой в течение 1 ч при максимальной температуре. Подразделение кварцитов на группы по скорости перерождения представлено в табл. 8.3.

Скорость полиморфных превращений β-кварца в модификации с низкой истинной плотностью связана с увеличением объема, определяет скорость повышения температуры, максимальную температуру обжига динаса и продолжительность выдержки при этой температуре. Большая скорость перерождения часто является причиной растрескивания динаса при обжиге.

Кварциты со средней скоростью перерождения, с замедленным и весьма медленным перерождением являются наиболее приемлемым сырьем, так как позволяют регулировать скорость объемных изменений при обжиге изделий путем изменения скорости их нагревания, что не обеспечивается при слишком большой скорости перерождения кварцитов.

Минерализаторы. Основное назначение минерализатора — обеспечить перерождение кварца в высокотемпературную модификацию — тридимит как наиболее выгодную с точки зрения постоянства объема. В отсутствие минерализатора происходит сухое перерождение в кристобалит, которое сопровождается значительным увеличением объема и разрыхлением динаса.

При введении минерализатора в ходе обжига образуется жидкая фаза, которая должна обладать следующими свойствами: температура

ее образования должна быть несколько ниже температуры начала сухого перерождения; она должна хорошо смачивать поверхность зерен кварца и метакристобалита и хорошо их растворять; из пересыщенного раствора должна кристаллизоваться стабильная модификация — тридимит, вязкость расплава должна быть достаточно низкой, чтобы обеспечить высокую скорость растворения и диффузии в расплаве и рост кристаллов тридимита.

В качестве минерализаторов используют гашеную известь в виде известкового молока и тонкоизмельченные железистые вещества (окалину, сварочные шлаки, колошниковую пыль и др.)

Количество минерализатора должно быть минимальным, чтобы не снижалась существенно огнеупорность динаса, но одновременно достаточным для образования жидкой фазы и перекристаллизации кварца, в основном в тридимит. Технология динаса представлена на схеме.

Технологическая схема производства динаса



Количество вводимой извести, считая на CaO, колеблется от 0,2 до 2,5% в зависимости от назначения изделий и требований к их огнеупорности.

Железистые добавки вводят в количестве от 0,5 до 1,5%. Динас, содержащий 1,5% железистых добавок, после обжига приобретает буро-коричневый или буро-зеленый цвет и называется черным динасом.

При совместном введении извести и железистых добавок жидкая фаза образуется в системе $CaO–FeO–SiO_2$ при температуре 1105°С (в реальных материалах эта температура существенно ниже).

При одновременной добавке CaO и FeO оксид железа является основным компонентом, а известь — вспомогательным. Хорошие результаты получаются при соотношении CaO:FeO в пределах от

Таблица 8.4

Зерновой состав динасовой массы, %

Вид динаса	Размер зерен, мм			
	>3	3–2	2–0,5	<0,5
Для сталеварения	до 3	15±3	35±5	50±3
Коксовый и стекольный	до 3	13±1	35±5	52±3
Высокоплотный	до 3	17±2	35±3	48±2

1:4 до 1:2. При этом уменьшается рост динаса в обжиге, улучшается тридимитизация, повышается механическая прочность и снижается пористость динаса.

Подготовка массы. Кварциты предварительно моют, чтобы освободить от земли, мягкого известняка, глины и т. д. Дробят их обычно на щековых дробилках, а затем размалывают на помольных бегунах. Измельченный кварцит просеивают на вибрационном сите, отсев домалывается в бегунах и частично в трубной мельнице для получения тонкой фракции. Смешивание проводят в смесительных бегунах, куда подают известковое молоко или смесь минерализаторов. Для повышения прочности полуфабриката целесообразно вводить клеящие добавки.

Динасовые массы должны иметь зерновой состав, обеспечивающий наиболее плотную структуру изделий, ограниченный по возможности рост их в обжиге, а в службе – наименьшую разрыхляемость. Оптимальный зерновой состав динасовых масс представлен в табл. 8.4.

Повышенная влажность масс благоприятно влияет на механическую прочность полуфабриката, поэтому целесообразно придавать массе максимальную влажность, допустимую по условиям прессования. Оптимальная влажность массы для прессования изделий составляет 5,8±0,5%.

Динас прессуют на механических прессах при удельном давлении 25–60 МПа; высокоплотный – при 100 МПа. Средняя плотность отпрессованного полуфабриката должна быть не ниже 2,2 г/см^3.

Полуфабрикат сушат в туннельных сушилках длиной 30 м горячим воздухом с температурой 120–150°С. Влажность высушенных изделий составляет 1–1,5%. Время высушивания изделий в зависимости от их размеров и конфигурации составляет от 6–9 до 35–40 ч.

Обжиг динаса является одной из важнейших и ответственных стадий технологического процесса. При обжиге динаса происходит взаимодействие SiO_2 и CaO с образованием метакальциевого силиката, дающего с метасиликатом монооксида железа твердый раствор. При температуре около 900°С образуется богатый SiO_2 расплав, который растворяет кварц и метакристобалит, а из насы-

щенного расплава выкристаллизовывается тридимит; при охлаждении расплав застывает в стекловидное вещество.

Процесс обжига динаса впервые разработал В.Е. Грум-Гржимайло, который полагал, что при добавлении к кварциту минерализаторов при обжиге образуется около 8–10% расплава, смачивающего зерна кварца и тем самым их цементирующего. При высокой температуре зерна кварца растрескиваются и растворяются в расплаве.

Роль расплава заключается в снижении напряжений, возникающих при различных превращениях кварца, связывании кристаллических частиц и заполнении образующихся трещин, частичном растворении кварца.

В отсутствие жидкой фазы увеличивающиеся зерна кварца, лишенные подвижности, не в состоянии разместиться в объеме изделия за счет его пор; трещины не заполняются жидким стеклом и изделие не в состоянии сохранить свои размеры.

Чтобы предохранить динас при обжиге от разбухания и трещиноватости, в печи необходимо поддерживать слабо восстановительную среду, которая при наличии минерализаторов обеспечивает образование жидкой фазы при достаточно низкой температуре в связи с переходом Fe_2O_3 в FeO и плавления эвтектической жидкости в системе $CaO–FeO–SiO_2$.

Максимальная температура обжига динасовых изделий составляет 1430–1450°С. На конечных стадиях обжига скорость нагревания изделий должна быть небольшой, чтобы преимущественно образовался тридимит, а не кристобалит, что уменьшает вероятность возникновения трещин.

При кристаллизации тридимита из расплава его кристаллы срастаются между собой, образуя прочный каркас, в порах которого располагается стекловидная фаза. Такое строение огнеупора обеспечивает высокую температуру деформации под нагрузкой.

Научно обоснованный режим обжига, учитывающий физико-химические процессы на различных стадиях, обусловил продолжительность обжига в туннельных печах в течение 5–8 сут, а в периодических печах для сложных фасонных изделий – 15–18 сут.

Контроль качества динаса, т. е. степени перерождения кварца в тридимит и кристобалит в обжиге, может быть осуществлен различными методами: определением истинной плотности; рентгенофазовым количественным, микроскопическим и дилатометрическим анализами. Требования к динасу регламентируются ГОСТом (табл. 8.5).

Важнейшими свойствами динаса являются высокая температура начала деформации, составляющая под нагрузкой 0,2 МПа в среднем 1650°С, отсутствие заметного расширения динаса при температурах выше ~600°С, что позволяет использовать этот материал в диапазоне 600–1600°С в условиях резких термоударов.

Таблица 8.5

Технические требования по физико-химическим свойствам динаса

Химический состав (%) и свойства	Для кладки мартеновских печей (ГОСТ)			Для электросталеплавильных печей	Для кладки коксовых печей	Для кладки стекловаренных печей
	особого назначения	класс				
		1	2			
SiO_2, не менее	94,5	94,5	93	96	94	93
Al_2O_3, не более	1,5	1,5	–	1,5	–	–
CaO, не более	2,8	–	–	2	–	3,5
Огнеупорность, °С, не менее	1710	1710	1690	1720	–	1710
Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С, не менее	1660	1650	1620	1660	1650	–
Истинная плотность, г/см³, не более	2,36	2,38	2,4	2,34	2,37	2,38
Пористость открытая, %, не более	23	23	25	22	16	22
Прочность при сжатии, МПа, не менее	22	20	18	25	50	15

Кроме обычного тридимитового динаса, в котором содержится примерно 90% кристаллической фазы при соотношении тридимита и кристобалита 80:20 и 10% стеклофазы, выпускают также высококремнеземистый высокоплотный динас, который может быть более стойким из-за большего содержания SiO_2 и меньшей пористости.

Для его производства используют кристаллический кварцит, содержащий 98–98,8% SiO_2. Максимальный размер частиц кварцита не превышает 2 мм. Прессование осуществляют при давлениях не ниже 150 МПа до плотности не менее 2,4 г/см³. Количество минерализатора, вводимое в такой динас, меньше примерно в два раза, что обусловливает кристаллизацию при обжиге в основном фазы кристобалита (70–80%), тридимита содержится 12–18%, кварца – 9–12%; стекловидной фазы – несколько процентов. Истинная плотность динаса 2,35 г/см³, средняя открытая пористость около 12%.

Высокоплотный динас предназначен для печей черной и цветной металлургии, в которых он служит в 1,5–2 раза дольше обычного динаса, а также для стекловаренных и коксовых печей.

В целях придания некоторых специальных свойств производят также такие разновидности динаса, как динасокарборунд, динасохромит, динасовый легковес.

Важной проблемой в производстве динаса является обеспечение минимальной запыленности помещений. Эффективным средством обеспыливания является увлажнение зернистых порошков до 3%, а тонкомолотых – до 6%. Разработана схема производства динаса без выделения пыли. В отличие от установившейся технологии в новых схемах известковое молоко заменено карбонатом кальция – мелом, который диспергируется совместно с частью кварцита в трубной мельнице мокрого помола, после чего суспензию подвергают распылительной сушке. Виброгрохота заменены пневматическими классификаторами. Шихту приготавливают в смесительных бегунах, куда подают зернистую часть и высушенную до влажности 5–6% тонкодисперсную составляющую. Масса поступает к прессам с влажностью 4–6%. Вся система работает под разрежением, что гарантирует отсутствие пыли в производственных помещениях.

8.3.2. Кварцевые огнеупоры

Кварцевой керамикой называют изделия, получаемые из измельченного плавленого кварца способами формования и спекания, принятыми в технологии керамики. В зависимости от чистоты исходного сырья и условий спекания изделия могут быть непрозрачными и прозрачными. Кроме того, изготовляют плавленолитые изделия из непрозрачного кварцевого стекла, например брусья для стекловаренных печей.

Для производства кварцевой керамики в качестве исходного материала используют кварцевое стекло, полученное из обогащенного кварцевого песка (SiO_2 не менее 99,2%) или горного хрусталя (SiO_2 не менее 99,75%). Для производства кварцевой керамики экономически целесообразно использовать также отходы (бой, брак) изделий из кварцевого стекла.

Плавленый кварц подвергают грубому дроблению, а затем сухому или мокрому измельчению, которое проводят в шаровых мельницах с футеровкой из резины или кварцевого стекла. В качестве мелющих тел применяют кварцевые шары. Чаще всего изделия формуют способом шликерного литья, а также полусухим прессованием, горячим литьем и горячим прессованием.

При шликерном литье кварцевое стекло подвергают длительному мокрому измельчению до удельной поверхности 7000–10000 см²/г. Наиболее важным является получение высококонцентрированного шликера, поэтому помол проводят при минимальном (16–18%) содержании воды, однако такой шликер имеет высокую вязкость и в таком виде непригоден для литья. По-

этому после измельчения для стабилизации его выдерживают при непрерывном перемешивании в течение 3–4 сут, в результате чего вязкость шликера уменьшается в 5–10 раз вследствие выделения воды из связанного гидратированного слоя и перехода ее в свободное состояние (явление синерезиса). Стабилизация является обязательным технологическим процессом, который снижает вязкость, повышает седиментационную устойчивость суспензий, плотность и прочность заготовок на их основе.

Для получения наиболее плотных заготовок, что обеспечивает малую усадку и высокую степень спекания, необходимо применять суспензии с разрывным зерновым составом твердой фазы, что при наборе массы в гипсовой форме приводит к плотной укладке частиц. Пористость отформованных заготовок при этом снижается с 10–18 до 5–12%.

Отлитые изделия сначала подсушивают вместе с формой при комнатной температуре в течение суток, а затем высушивают при 120°С 3–4 сут. Высушенные изделия дают усадку 0,1–0,5% и легко извлекаются из формы. Обжиг проводят при температурах 1200–1300°С со скоростью нагревания 100–300°С в 1 ч и выдержке при максимальной температуре до 30 мин. Режим обжига должен обеспечить уплотнение изделий при отсутствии кристаллизации кристобалита.

После обжига изделия имеют среднюю плотность 1,8–2,2 г/см^3; открытую пористость 20–25%; прочность на изгиб 20–70 МПа; диэлектрическую проницаемость 3–3,5; тангенс угла диэлектрических потерь $2 \cdot 10^{-4}$.

Отличительными свойствами изделий из кварцевой керамики являются низкий ТКЛР, равный $0,5 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$, и высокая термостойкость.

Температура относительно длительной службы изделий из кварцевой керамики составляет 1200–1300°С; возможно кратковременное использование в области температур 1600–1700°С. Основной причиной, ограничивающей температуру применения керамики из кварцевого стекла, а также плавленолитых кварцевых изделий, является кристаллизация кристобалита, имеющая место при температуре около 1200°С и приводящая к резкому снижению прочности и термостойкости. Причиной кристаллизации кристобалита являются примеси, поэтому керамика, изготовленная из более чистого сырья, устойчивее к процессу кристобалитизации.

Кварцевую керамику широко применяют в атомной, авиационной, ракетной и многих других областях новой техники. Керамику на основе плавленого кварца применяют при непрерывной разливке стали в виде стаканов, труб и других изделий, деталей, применяемых при точном литье по выплавляемым моделям и т. д. Используют в технике также высокопористую кварцевую керамику, изготавливаемую пенометодом.

8.4. АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ ОГНЕУПОРЫ

8.4.1. Фазовый состав алюмосиликатных огнеупоров

Алюмосиликатные огнеупоры – полукислые, шамотные и высокоглиноземистые – характеризуются последовательным изменением соотношения оксидов Al_2O_3 и SiO_2. Все остальные оксиды, количество и состав которых зависят от чистоты исходного сырья, являются примесями. Содержание Al_2O_3 в алюмосиликатных изделиях изменяется от 18–28% в полукислых до 99–100% в высокоглиноземистых и корундовых огнеупорах. Изменению химического состава алюмосиликатных изделий соответствует изменение их фазового состава и всех свойств изделий.

Диаграмма состояния равновесия двухкомпонентной системы Al_2O_3–SiO_2 дает представление об этом изменении фазового состава огнеупорных изделий (см. рис. 7.8). В данной системе образуется одно химическое соединение – муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (71,8% Al_2O_3 и 28,2% SiO_2), который является единственной фазой для составов, содержащих от 5,5 до 72% Al_2O_3, устойчивой при достаточно высоких температурах. Муллит плавится конгруэнтно при 1910±20°С и дает две эвтектики: с SiO_2 при 1585°С, содержащей 5,5% Al_2O_3 и 94,5% SiO_2, и с Al_2O_3 при 1850±20°С, содержащей около 21% SiO_2 и 79% Al_2O_3. Муллит в области составов 71,8–78% Al_2O_3 образует с корундом твердые растворы. По представлениям зарубежных исследователей, в этой области возникает муллитоподобный минерал состава $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (77,2% Al_2O_3 и 22,8% SiO_2).

В первом приближении можно считать, что количество кристаллической фазы в алюмосиликатных огнеупорах зависит от содержания Al_2O_3. В стекловидную фазу входит избыточный кремнезем, образующийся после превращения каолинита в муллит, и примесные оксиды. В части диаграммы до муллитового состава SiO_2 по отношению к муллиту при температурах выше 1585°С становится плавнем, образующим жидкость и этим снижающим огнеупорные свойства изделия. Присутствие дополнительного количества плавней в виде примесей снижает температуру возникновения расплава и его вязкость. Последняя является важным фактором, так как огнеупорные свойства изделий зависят не только от температуры образования расплава и его количества, но также от его вязкости при данной температуре.

Иначе характеризуются фазовые изменения в огнеупорах при содержании в них Al_2O_3 выше 72%. Устойчивыми кристаллическими фазами являются твердый раствор корунда в муллите и корунд. Жидкая фаза возникает лишь при температуре 1850°С в момент плавления эвтектической смеси. Обычно присутствующие в исходных материалах примеси в количестве 2–3% снижают температуру возникновения жидкой фазы и увеличивают ее количество. Это

служит причиной снижения температуры начала деформации муллитосодержащих огнеупоров до 1620–1650°С.

Таким образом, по мере повышения содержания Al_2O_3 в алюмосиликатных огнеупорах должно увеличиваться содержание кристаллической фазы, их огнеупорность и температура деформации при условии минимального содержания примесей.

8.4.2. Полукислые огнеупоры

Полукислые изделия в зависимости от вида используемого сырья бывают кварцевоглинистыми или кварцевокаолиновыми; они имеют огнеупорность соответственно не ниже 1610 и 1710°С. Их изготавливают из природных глин и каолинов, содержащих свободный кварц в количестве до 50%. Природное отощенное кварцем глинистое сырье является готовым дешевым исходным материалом для изготовления изделий.

Кварц в глинах и каолинах присутствует в виде мелкозернистой (менее 0,2 мм) или относительно крупнозернистой (размер зерен 0,5–0,2 мм) составляющей, что отражается на характере спекания изделий, их фазовом составе и свойствах.

Мелкозернистый кварц при температурах обжига до 1260°С приводит к разбуханию изделий и повышению их пористости, обусловленным расширением кварца при $\beta \rightarrow \alpha$ переходе и начальными стадиями кристаллизации кристобалита. При более высоких температурах (1300–1350°С) спекание и уплотнение изделий усиливается за счет образования эвтектической жидкости, что приводит к образованию плотной структуры и потере термической стойкости. Температура начала деформации под нагрузкой полукислых изделий с мелкозернистым кварцем невысока (~1300°С).

Огнеупорность снижается в присутствии мелкозернистого кварца тем больше, чем выше содержание плавней в используемом сырье и чем меньше величина зерен кварца, т. е. больше поверхность взаимодействия кварца и глины. Для снижения количества стекловидной фазы и повышения огнеупорности изделий в исходные материалы, содержащие мелкозернистый кварц, вводят шамот с размером зерен менее 0,5 мм в количестве 10–20%.

Иначе ведет себя материал с крупнозернистым кварцем. Он взаимодействует с глинистой связкой лишь на ограниченной поверхности крупных зерен, флюсующего действия кварцевой мелочи в этом случае не наблюдается. Однако при высоких температурах обжига на поверхности взаимодействия кварцевых зерен и глины может образовываться количество жидкости, достаточное для получения плотных изделий. Вместе с тем при достаточно большом содержании кварца (не менее 75% SiO_2) температура начала деформации таких изделий может достигать 1350–1400°С; температура же полной деформации остается низкой (1450–1500°С), т. е.

для полукислых изделий характерен достаточно узкий интервал деформации под нагрузкой.

Отличительным свойством полукислых, особенно крупнозернистых изделий, является постоянство их объема в обжиге, обусловленное расширением кварца, которое компенсирует усадку спекающейся глины. Постоянство объема сохраняется и в службе, что в некоторых случаях позволяет отдать им предпочтение по сравнению с шамотными огнеупорами низших марок.

Полукислые огнеупоры используют для кладки участков коксовых печей, работающих при пониженных температурах, для футеровки сталеразливочных ковшей. Равномерное растворение в стекломассе плотного и богатого содержанием SiO_2 полукислого огнеупора уменьшает свилеватость стекла. Это позволяет использовать полукислый огнеупор в стекловаренных печах при температурах ниже температуры его размягчения.

8.4.3. Шамотные огнеупоры

Шамотными называют изделия, изготавливаемые из огнеупорных глин и каолинов с отощением их шамотом или непластичной не размокающей в воде глинистой породой. Шамотом называют обожженную глину.

Сырьевые материалы. Сырьем для производства шамотных изделий служат глинистые материалы, содержащие не менее 28% Al_2O_3 и имеющие огнеупорность не ниже 1580°С. Максимальное содержание Al_2O_3 в шамотных изделиях может достигать 45% при использовании чистых каолинов.

Технологический процесс производства. В производстве шамотных изделий огнеупорную глину применяют в качестве дисперсной связки и для получения отощающего материала – шамота.

Подготовка связующей глины. Карьерную глину с влажностью примерно 20% перед измельчением высушивают до влажности 8–11%. Для более эффективной работы сушильного аппарата глину предварительно дробят на мелкие куски при помощи глинорезательной машины (стругача).

Глину сушат в сушильных барабанах, работающих по принципу прямоточного движения глины и горячих газов, что позволяет использовать газы с температурой до 600–800°С без опасения перегрева глины до ее частичной дегидратации. Продолжительность пребывания глины в барабане зависит от длины барабана, его наклона и скорости вращения. Температура отходящих из барабана газов должна быть не ниже 110–120°С. При более низких температурах возможна конденсация паров воды на выходящей из барабана глине.

При уменьшении остаточной влажности в глине до 3–5% увеличивается количество уносимой дымовыми газами глинистой пыли и при последующем измельчении глины возрастает пылеобра-

зование. Повышение влажности сверх указанной нормы увеличивает крупность помола и вызывает налипание глины на пальцы корзин дезинтегратора.

Нормальная работа дезинтегратора требует равномерной подачи глины кусками размером 15–35 мм, что достигается установкой питателя. Для предотвращения попадания в дезинтегратор металлических предметов перед дезинтегратором устанавливают магнитный сепаратор.

Помол глины в дезинтеграторе при нормальной ее влажности позволяет получить до 80% частиц менее 0,5 мм. Более крупные зерна отделяют на ситах.

Установка воздушного сепаратора после дезинтегратора позволяет отделять меньшие по размеру частицы, однако при этом увеличивается расход электроэнергии.

После магнитной сепарации измельченная отсеянная глина поступает в бункер.

Подготовка шамота. При производстве шамотных изделий в качестве отощающего материала применяют шамот, т. е. предварительно обожженную глину с определенной величиной зерна.

Глину для получения шамота иногда обжигают в шахтных печах с газовым отоплением. Для равномерного питания печей однородной кусковой глиной с предельной величиной ~200 мм ее необходимо брикетировать. Для этого ее дробят, увлажняют и перерабатывают на ленточном прессе. Выходящий из пресса брус разрезают на брикеты, которые без допрессовки поступают на сушку и обжиг. Значительное улучшение качества брикета и увеличение его прочности достигается с помощью пресс-вальцов.

Наиболее эффективным агрегатом для обжига глины на шамот является вращающаяся печь, в которой можно обжигать глину в виде шлама, например после мокрого обогащения. Подача и выгрузка сырья просты и полностью механизированы, достигается высокая температура обжига и большая степень спекания шамота, устраняется неравномерность обжига, присущая шахтным печам. Небольшой размер кусков выходящего из печи шамота исключает необходимость его дробления. Однако при использовании шлама имеет место значительный пылеунос, достигающий 10–15%. Поэтому для обжига применяют глину в виде кусков, полученных после стругача, или в виде брикетов небольшого размера, получаемых с помощью пресс-вальцов. Обожженный шамот подвергают дроблению до зерен заданного размера.

Критерием качества является его водопоглощение: оно должно быть менее 5%, у особо качественного — менее 2%. Качество шамота зависит от свойств глины и способа ее подготовки, плотности брикета, температуры обжига.

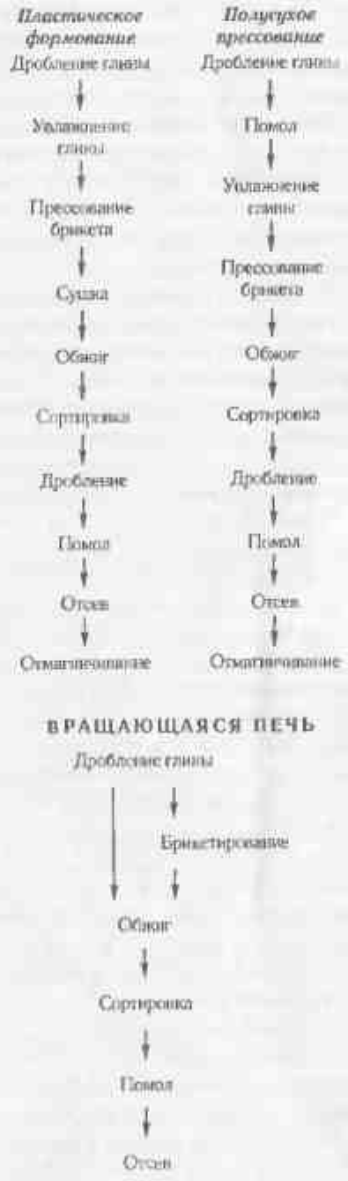
Удельный расход условного топлива при обжиге глины на шамот во вращающихся печах примерно в 1,5 раза выше, чем в шахтных печах.

Вращающиеся печи используют прежде всего на крупных заводах, а также при производстве различных высокоогнеупорных материалов, требующих весьма высоких температур обжига. Преимуществом обжига глины на шамот во вращающихся печах является устранение ряда подготовительных операций, что видно из приведенных схем.

Дробление и измельчение шамота. Шамот дробят и затем измельчают до предельной величины зерна 3–4 мм при содержании мелкой фракции (мельче 0,5 мм) около 40–45%. Для этого шамот дробят в щековых, реже в конусных дробилках до кусков размером 20–30 мм, а затем измельчают в шаровых мельницах непрерывного действия с периферийной разгрузкой либо в трубных мельницах.

При многошамотной технологии изделий используют плотноспекшийся шамот с водопоглощением менее 3–5% и определенным соотношением крупных (3–1 мм) и мелких (менее 0,1–0,2 мм) фракций, производя рассев измельченного шамота на фракции и их последующее смешивание для приготовления шихты. Более дешевым и простым считают двухступенчатый помол

Схемы получения шамота



с целью получения фракций разного размера: крупной фракции — на вальцах или короткоконусной дробилке и мелкой фракции — в трубной мельнице. При этом требуется просев шамота лишь крупной фракции для ограничения предельной величины зерна (3–4 мм); количество мелкой фракции при измельчении на вальцах и дробилке получается в допустимых пределах. Измельченный шамот обязательно отмагничивают и затем подают в бункера.

Подбор зернового состава шамота. Наиболее существенным фактором в производстве шамотных изделий является зерновой состав шамота, регулируя который можно изменять их свойства, например получить плотный и прочный огнеупор повышенной шлакоустойчивости или менее плотный зернистого строения, но более термостойкий.

В обычных шамотных массах, содержащих 40–50% связующей глины и шамот с непрерывным зерновым составом, плотность укладки зерен шамота не обеспечивает получения изделий высокой плотности. Изменяя содержание в шамоте наиболее мелкозернистой фракции, можно лишь в некоторой ограниченной мере регулировать свойства изделий. Так, увеличение количества этой фракции, даже независимо от повышения предельной крупности зерна до 4–5 мм, увеличивает прочность, плотность и непроницаемость изделий, однако термическая стойкость при этом несколько снижается, а усадка повышается на 2–3%. Наоборот, уменьшение количества мелкозернистой фракции, даже при снижении предельной крупности зерна до 1–2 мм, вызывает разрыхление изделий и уменьшение их прочности. При этом повышаются пористость и термическая стойкость. Это обусловлено образованием внутренних разрывов и микротрещин между связкой и зерном и в самой связке из-за снижения общей усадки изделий ввиду образования каркаса из крупных зерен шамота. Рядовой шамот для изделий общего назначения с 40–50% связующей глины содержит около 40–45% зерен размером менее 0,5 мм и около 25–30% зерен меньше 0,2–0,1 мм.

Большинство огнеупоров, в том числе и из огнеупорной глины, изготавливают по так называемой многошамотной технологии, где имеется возможность существенного регулирования пористости, газопроницаемости, усадки, термостойкости, т. е. свойств, от которых зависит стойкость изделий в службе. Количество шамота доводят до 80–85%, при этом незначительное количество глины, присутствующей в массе и тонким слоем покрывающей зерна шамота, мало влияет на плотность их укладки. В связи с этим возможно осуществить максимально плотную укладку зерен путем создания разрывного зернового состава при использовании двух фракций шамота — крупной с размером зерен 3–0,5 мм и мелкой — менее 0,1 мм. При этом мелкая фракция заполняет свободное пространство между плотно уложенными крупными зернами, что позволяет

существенно снизить пористость изделий. Для повышения плотности изделий мелкую фракцию шамота смешивают с глиной в трубных мельницах.

При получении высококачественных изделий по многошамотной технологии необходимо выдерживать определенные требования, предъявляемые к зерновому составу шамота, обеспечивающего плотнейшую упаковку частиц и низкую пористость изделий. Эти требования сводятся к следующим: шамот должен иметь низкое (<2%) водопоглощение; фракции шамота должны быть узкими; разрыв между размером фракций должен быть в 8–10 раз; количество мелкого шамота должно быть таким, чтобы он заполнил промежутки между крупными зернами; при использовании двух фракций их отношение должно быть примерно 3:7 (30% мелкой и 70% крупной).

Дальнейшее увеличение количества фракций дает лишь небольшое повышение плотности; к тому же, исходя из технологических соображений, нельзя применять зерна очень крупного размера, а использовать фракции шамота менее 10–20 мкм нецелесообразно, так как их трудно получить, а кроме того, роль третьей мельчайшей фракции играет вводимая в массу глина. Поэтому на практике ограничиваются двумя фракциями шамота.

Максимальную плотность обожженного изделия при содержании 15–20% глины получают при содержании крупной фракции (3–0,5 мм) – 50–40%, мелкой (менее 0,1 мм) – 35–40%. Указанное количество глины оказывается достаточным, чтобы обеспечить в условиях хорошего контакта вместе с мелкой фракцией шамота интенсивное спекание и упрочнение изделий при температуре ~1400°С.

Преимущества многошамотной технологии заключаются в придании изделиям низкой (15–18%) пористости, что повышает шлакоустойчивость, высокой прочности, термостойкости, а также малой усадки, что позволяет получать изделия точной формы и размеров даже сложной конфигурации.

Технология получения шамотных огнеупоров



Подготовка массы и формование изделий. Наиболее широко для формования огнеупоров используют полусухое прессование по представленной выше схеме. Обработка массы перед прессованием оказывает решающее влияние на качество изделий. Для обработки шамотной и многошамотной массы применяют тяжелые смесительные бегуны. При этом необходимо равномерно распределить глину и шамот, уплотнить массу, обеспечить контакт зерен шамота с глиной, что повышает плотность изделий при прессовании.

При подготовке обычных шамотных масс с большим количеством глины в бегуны сначала загружают шамот. Для лучшего сцепления шамотных зерен с глиной их замачивают глиняным шликером с влажностью ~70%, который готовят из части вводимой глины и разжижителей-электролитов. Количество шликера должно быть таким, чтобы вместе с остальной глиной в целом влажность массы составляла 8–9%.

При перемешивании шамота, смоченного шликером, происходит впитывание влаги шликера зернами шамота и на их поверхности образуется тонкая глинистая пленка, облегчающая в дальнейшем связь с остальной связующей глиной. Затем к замоченному шликером шамоту добавляют остальную глину в виде тонкого порошка. Перемешивание и перетирание массы под тяжестью катка обеспечивает образование хорошей связи между зернами и глиной, которая плотно налипает на влажные зерна.

При подготовке многошамотных масс необходимо применять тонкодисперсную высокопластичную глину, при этом часть глины следует использовать в виде шликера. Для равномерного распределения глины по поверхности шамотных зерен необходима особо тщательная обработка массы в смесителе. Для увеличения связности массы и прочности отпрессованных изделий в глиняный шликер обязательно добавляют 0,5–1% ЛСТ (считая на сухую массу).

При обработке массы в бегунах может иметь место нежелательное изменение зернового состава шамота в результате домола крупной фракции. Поэтому многошамотную массу рекомендуется перемешивать в следующей последовательности: мелкозернистый шамот подают в смесительные бегуны и замачивают шликером, затем туда же вводят остальную глину; полученную массу смешивают с крупнозернистым шамотом. Последняя стадия перемешивания массы в достаточно толстом слое и особенно при возможности регулирования давления катка уменьшает домол крупной фракции.

Для обеспечения более тесного контакта глины с тонкой фракцией шамота и домола крупных комков глины их предварительно перемешивают в трубной мельнице. Полученная таким образом тонкая смесь совместного помола поступает в смесительные бегуны, в нее вводят шликер и затем крупную фракцию шамота. Следует отметить, что при запуске в смеситель первоначально тонкой

фракции шамота из-за негерметичности оборудования возможно сильное пыление. Поэтому обычно уменьшают давление катка на чашу и первоначально загружают крупную фракцию шамота, которая в этих условиях при последующем смешивании со шликером домалывается очень незначительно, затем добавляют глину, перемешивают с крупной фракцией шамота, потом добавляют тонкую фракцию или смесь совместного помола. Когда материалы полностью загружены, давление катка на массу возрастает, что приводит к ее уплотнению, но крупная фракция сохраняется, так как нет непосредственного дробящего действия от катка в связи с тем, что зерна окружает мягкая масса в виде глины. Такая последовательность смешивания обеспечивает беспылевую работу агрегата, хорошую обработку массы и небольшой домол крупной фракции.

Иногда используют упрощенный способ изготовления многошамотных масс. Заполнителем служит нефракционированный шамот с предельной величиной зерна 3–4 мм и содержанием мелкой фракции (<0,5 мм) 40–60%. Количество глины в массе составляет 20–25%, перемешивание шамота и глины осуществляют по схеме, принятой для обычных шамотных масс.

Прессование обычных шамотных масс осуществляют на коленно-рычажных прессах при давлении около 40 МПа. Многошамотные массы прессуют при повышенных давлениях – 80–100 МПа. Для этих целей используют коленно-рычажные прессы и мощные гидравлические 1000- и 1500-тонные прессы, одновременно прессующие три кирпича нормальных размеров при давлении около 125 МПа.

Изделия снимают со стола пресса механическими захватами, приводимыми в действие сжатым воздухом.

При многошамотном производстве повышается себестоимость изделий из-за большего содержания шамота, большего износа оборудования и пресс-форм, более тщательной переработки массы, более мощного прессового оборудования и более высокой температуры обжига. Поэтому такую технологию используют при изготовлении ответственных изделий (ковшевого и доменного припаса, подвесного свода нагревательных печей и др.). Стоимость многошамотных изделий на 20–25% выше, чем обычных огнеупоров.

Сушка и обжиг. Исходные заготовки в зависимости от способа формования содержат от 5 до 20% воды. Перед обжигом их необходимо высушивать до минимальной влажности. Введение шамота в массы значительно облегчает сушку благодаря пористости и увеличению размера пор, по которым влага свободно выходит из объема изделий.

Шамотные изделия сушат главным образом в туннельных сушилках, оборудованных приборами для автоматического регулирования температуры и влажности теплоносителя, что обеспечивает равномерность высушивания изделий при минимальном браке.

Полусухое прессование огнеупоров допускает форсированный режим сушки. Теплоносителем служит воздух, взятый из зоны охлаждения печи, его температура при входе 180–250°С, при выходе – 60–80°С. Изделия из сушилки поступают в туннельную печь нагретыми до температуры примерно 50°С. Продолжительность сушки составляет обычно 10–12 ч и зависит от габаритов изделий. Во избежание повреждений углов и ребер изделий при перекладке с вагонетки на вагонетку их после прессования сразу устанавливают на печные вагонетки, которые после сушилки поступают непосредственно в туннельную печь.

Обжиг является завершающим этапом производства. В отличие от многих других огнеупоров обжиг шамотных изделий относительно прост. Процессы перекристаллизации и образования муллита, достижение равновесия в фазовом составе не являются решающими. Обжиг должен обеспечить спекание в такой степени, чтобы изделия имели постоянство объема в последующей службе при высокой температуре, необходимую прочность и заданную пористость. При обжиге шамотных изделий процессы спекания и формирования фазового состава связаны с физико-химическими превращениями, проходящими в глинистой составляющей, так как в зернах шамота они завершены при его получении. Значительные объемные изменения глины при спекании могли бы быть причиной возникновения трещин на изделиях. Однако при введении в массу шамота, уменьшающего усадку до 1–3%, а в многошамотных – до 0,2–0,5%, и умеренных скоростях обжига трещин обычно не возникает. Этому также способствуют пластические свойства шамотного огнеупора, приобретаемые им при температурах интенсивного спекания (1100–1250°С) вследствие образования жидкой фазы.

Обжиг шамотных изделий обычно завершается при температуре, превышающей на 100–150°С температуру спекания связующей глины. Это необходимо для равномерного интенсивного прогревания изделий по всему сечению и завершения всех процессов, связанных с формированием фазового состава огнеупора. Выдержка (5–6 ч) при максимальных (1350–1400°С) температурах необходима, так как завершение всех процессов проходит во времени.

Процесс охлаждения шамотных изделий сопровождается лишь нормальным термическим сокращением их объема; скорость охлаждения изделий обычно составляет 60–80°С в 1 ч.

Обожженные огнеупоры содержат около 50% кристаллической фазы, в основном муллита, ~50% стекловидной фазы, образующейся из дисперсного кремнезема, выделяющегося из каолинита, и 5–7% примесей, содержащихся в исходном сырье. Игольчатые кристаллы муллита равномерно распределены в стекловидной фазе.

Шамотные изделия обжигают главным образом в туннельных печах. В периодических печах обжигают лишь большемерные и фасонные изделия, требующие индивидуальных режимов обжига и разнообразной конфигурации садки. Современная типичная туннельная печь

для обжига шамотных изделий имеет длину 120, ширину – 3, высоту – 2,1 м. В нее помещают 40 вагонеток длиной по 3 м. На каждую из них грузят 12–14 т изделий. Печи отапливают мазутом или природным газом. Продолжительность обжига составляет 32–36 ч.

8.4.4. Шамотно-каолиновые огнеупоры

Целесообразность применения каолина в качестве исходного сырья обусловлена повышением содержания Al_2O_3 в обожженном изделии и уменьшением суммы примесей. Каолины содержат 40–45% Al_2O_3 (на прокаленное вещество) и 2,5–3% примесей, в том числе не более 0,5% щелочей. Огнеупорность каолина 1750–1770°С.

Технология каолиновых изделий подобна производству шамотных изделий. Имеющиеся различия обусловлены чистотой исходного сырья и меньшей дисперсностью, что выражается в более высоких температурах обжига как шамота, так и изделий. Температура спекания каолина – около 1450–1500°С.

Длительное мокрое измельчение каолина, увеличивающее степень дисперсности, снижает температуру его спекания на 50°С. Введение в каолин пластичной легко спекающейся глины, например 10–20% часов-ярской, снижает температуру спекания на 100°С и обеспечивает необходимую связность и формуемость при обжиге каолина на шамот, в том числе во вращающейся печи. Однако введение глины снижает чистоту изделий и тем самым огнеупорные и химические свойства, поэтому ее целесообразно вводить лишь в минимальных количествах.

Применение вращающихся печей для изготовления каолинового шамота позволяет проводить обжиг при температуре 1450–1500°С. Обжиг проводят в брикетах, которые получают пластическим формованием на ленточных прессах из массы, приготовленной из суспензии измельченного каолина, обезвоженной на фильтр-прессе, либо полусухим прессованием пресс-порошка, полученного сушкой распылением.

Изготовление каолиновых изделий осуществляют полусухим прессованием из многошамотной массы с введением органического связующего. Давление прессования составляет ~100 МПа. Обжигают каолиновые изделия при температуре 1500°С. Изделия содержат около 55% кристаллической фазы и около 45% стекла. Благодаря меньшему содержанию примесей стекловидная фаза в каолиновых огнеупорах является химически более стойкой, чем в шамотных.

Изделия, получаемые из многошамотной массы, имеют пористость 10–14%, среднюю плотность 2,32–2,35 г/см^3, прочность на сжатие 100 МПа и весьма высокую стеклоустойчивость. Температура начала деформации под нагрузкой таких изделий составляет 1500°С. Большая стоимость исходного сырья оправдывается повышенными свойствами каолиновых изделий.

8.4.5. Высокоглиноземистые огнеупоры

Высокоглиноземистыми называют огнеупорные изделия, содержащие более 45% Al_2O_3, т. е. сверх того количества, которое может быть в чистом прокаленном каолине. Для их производства используют различные виды природного и искусственного высокоглиноземистого сырья: минералы группы силлиманита (кианит, андалузит, силлиманит, топаз, дюмортиерит), природные гидраты глинозема (гидраргиллит, бемит, диаспор, входящие в боксит), искусственный оксид алюминия, электроплавленный корунд.

Диаграмма состояния системы Al_2O_3-SiO_2 (см. рис. 7.8) показывает, что с повышением содержания Al_2O_3 в смеси при температуре выше 1585°С увеличивается количество твердой фазы муллита или корунда и соответственно уменьшается количество жидкой фазы, что повышает огнеупорные свойства изделий. Примеси других оксидов существенно снижают огнеупорные свойства системы, так как увеличивают количество жидкости, снижают температуру ее образования и вязкость. Поэтому высокоглиноземистое сырье должно быть достаточно чистым, иначе повышение содержания Al_2O_3 становится неэффективным, т. е. одновременно с повышением содержания Al_2O_3 должно быть максимально снижено содержание примесей.

При содержании в огнеупоре менее 72% Al_2O_3 устойчивой кристаллической фазой вплоть до предельно высокой (1910°С) температуры является муллит, который образуется независимо от вида сырья, используемого для введения Al_2O_3 в огнеупор. При дальнейшем повышении содержания Al_2O_3 в огнеупоре появляется другая высокоогнеупорная кристаллическая фаза — корунд. Одновременно может присутствовать муллит или твердый раствор корунда в муллите. Для изделий, содержащих более 72% Al_2O_3, при отсутствии плавней жидкость должна образовываться лишь при температуре плавления эвтектики между муллитом и корундом, т. е. при 1850°С. Практически благодаря присутствию в сырье примесей температура образования расплава снижается на 100–200°С, что сопровождается также снижением температуры начала деформации под нагрузкой.

Термическая стойкость высокоглиноземистых изделий зависит прежде всего от особенностей их строения. В муллитокремнеземистой керамике с повышением содержания Al_2O_3 возрастает содержание муллита и уменьшается количество стекловидной фазы, что приводит также к повышению термостойкости. Для муллито-корундовых и корундовых изделий характер изменения термической стойкости может быть иным. Повышение в изделиях количества корунда, имеющего больший ТКЛР, чем муллит, приводит обычно к некоторому снижению термостойкости.

Наибольшей термостойкостью характеризуются изделия муллитового состава, близкого по содержанию Al_2O_3 к 72%, что обусловлено небольшим содержанием стекла и сравнительно низким ТКЛР ($\sim 5.10^{-6}$ K^{-1}).

Повышение количества корунда в изделиях повышает прочность, теплопроводность, а также химическую стойкость по отношению к основным и особенно кислым шлакам. Наибольшее повышение шлакоустойчивости наблюдается для чисто корундовых изделий (~99% Al_2O_3), что объясняется большей химической инертностью корунда по сравнению с муллитом. Вместе с тем по стойкости к основным шлакам корундовые изделия значительно уступают периклазсодержащим огнеупорам.

Изделия на основе минералов силлиманитовой группы. Для производства высокоглиноземистых изделий муллитокремнеземистых составов могут быть использованы минералы силлиманитовой группы: кианит (дистен), андалузит и силлиманит.

Технология изделий из минералов силлиманитовой группы основана на связывании тонкоизмельченного концентрата, обогащенного огнеупорной глиной. Однако такие изделия, обожженные при 1500°С, что необходимо для их спекания и полноты кристаллизации муллита, характеризуются недостаточной термостойкостью из-за плотного строения. Для повышения их термостойкости необходимо увеличивать размер зерен наполнителя. При этом требуется брикетирование концентрата с небольшим количеством огнеупорной глины, обжиг брикетов при температуре около 1500°С, дробление брикета, измельчение и рассев. Изделия изготовляют по многошамотной технологии с введением в качестве связки тонкомолотого андалузита, силлиманита или смеси глинозема и глины, приближающейся по составу к муллиту. Изделия обжигают при 1500–1550°С. Температура деформации под нагрузкой таких изделий составляет 1500–1600°С. Добавление к массе технического глинозема для связывания свободного кремнезема, образующегося при превращении силлиманитовых минералов, увеличивает количество муллита в огнеупоре и уменьшает содержание в нем стекловидной фазы.

Изделия на основе гидроксидов алюминия. Гиббсит, бемит, диаспор при нагревании теряют химически связанную воду, превращаясь сначала в γ-глинозем, а затем в α-глинозем (корунд) согласно схеме $Al_2O_3 \cdot 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot H_2O \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$. γ- и α-глинозем реагируют с кремнеземом из соответствующей породы или из связующей глины, образуя муллит.

Практическое значение для огнеупорной промышленности представляют чистые разновидности бокситов и диаспоровые породы. Обогащение диаспора позволяет получить концентрат следующего состава (мас. %): Al_2O_3 – 70–72, SiO_2 – 20–25, сумма плавней 3–3,5.

Использование обогащенного диаспора в сочетании с глиняной связкой обеспечивает получение изделий с монолитным строением, так как порошок концентрата состоит из зерен сравнительно не-

большого (~0,1 мм) размера. Для получения огнеупора зернистого строения концентрат предварительно брикетируют на глиняной связке, обжигают при 1500°С и вводят в массу в виде наполнителя определенной зернистости. Такие изделия обычно изготавливают по многошамотной технологии с 10–15% связующей глины. Готовые изделия, обожженные при 1500°С, характеризуются следующими свойствами: содержание Al_2O_3 – 60–65%, сумма плавней – 3,5–4%, огнеупорность – 1800–1850°С, пористость – 20–25%, температура начала деформации под нагрузкой 1500–1550°С.

Муллитовые и муллитокорундовые изделия. Эти виды высокоглиноземистых изделий получают с применением технического глинозема, огнеупорных глин и каолинов. Глинозем целесообразно использовать для получения огнеупоров с содержанием Al_2O_3 не менее 70%, так как для изделий с меньшим содержанием Al_2O_3 более выгодно применять природное алюмосиликатное сырье высокой степени обогащения.

При обжиге в смеси с глиной глинозем взаимодействует с аморфным кремнеземом, выделяющимся при кристаллизации муллита из глины, образуя так называемый вторичный муллит, что приводит к увеличению содержания кристаллической фазы в огнеупорах и повышению их свойств.

Технический глинозем представляет собой γ-форму Al_2O_3, находящейся в стадии перехода в α-форму. Содержание Al_2O_3 в техническом глиноземе составляет 99–99,5%. Особенностью строения технического глинозема является наличие пористых сферолитов диаметром ~20–70 мкм, состоящих из частиц размером 1–2 мкм. Для повышения реакционной способности технического глинозема его подвергают тонкому измельчению сухим способом в трубомельницах.

Основой производства огнеупорных изделий является получение плотноспекшегося высокоглиноземистого заполнителя, который связывается при формовании изделий глиной, каолином либо смесью глины и глинозема такого же состава, как и заполнитель.

Брикеты изготовляют из тонкомолотого глинозема и огнеупорной глины или каолина, как правило, методом пластического формования. Огнеупорная глина служит исходным компонентом для синтеза муллита в заполнителе и изделии и одновременно выполняет роль связующего для глинозема при формовании брикета.

Высокая степень дисперсности компонентов брикета и тщательное их смешивание обеспечивают завершение муллитизации при 1400–1500°С и спекание брикета при 1500–1650°С.

Процесс образования муллитового брикета схематически может быть представлен в следующем виде. При температуре 1200–1300°С γ-Al_2O_3 переходит в α-Al_2O_3, каолинит из глины превращается в муллит и свободный аморфный кремнезем по реакции $3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2$. Глинозем взаимодействует с избыточным кремнеземом при температурах выше 1300°С с образованием вторичного муллита.

Содержание Al_2O_3 в брикете определяется заданным его содержанием в готовом изделии. Максимальное содержание Al_2O_3 в изготавливаемых промышленностью изделиях, как правило, не превышает 80%, так как свойства изделий при дальнейшем повышении доли Al_2O_3 существенно не улучшаются.

При введении глинозема в количестве, обеспечивающем содержание Al_2O_3 в изделиях более 72%, наряду с муллитом образуется и корунд.

Спекшийся высокоглиноземистый шамот дробят и измельчают до требуемого зернового состава. Изделия изготавливают по многошамотной технологии с применением двух фракций заполнителя для обеспечения плотной упаковки частиц. Максимальный размер зерен шамота составляет 1,5–2 мм. В качестве связки используют огнеупорную глину или смесь глины и глинозема муллитового состава в количестве 15–20%.

При этом имеет место некоторое увеличение объема изделий при обжиге за счет образования вторичного муллита. Поэтому количество такой связки должно быть минимальным. Иногда в связку добавляют тонкомолотую фракцию высокоглиноземистого заполнителя.

Пористость высокоглиноземистых муллитовых и муллитокорундовых изделий составляет около 15–20%, предел прочности при сжатии – 150–200 МПа, температура начала деформации не ниже 1600–1650°С.

8.4.6. Глиноземистые огнеупоры

Корундовые изделия зернистого строения. Для их производства в качестве заполнителя используют белый электроплавленный корунд, выпускаемый промышленностью в виде узких фракций от 5–10 мкм до 2–3 мм, а также спекшийся корунд, полученный из технического глинозема. Для получения корундовых изделий с повышенной термической стойкостью применяют так называемый пластинчатый корунд, имеющий удлиненную форму частиц и образующий в изделии подобие армированного строения.

Использование в качестве заполнителя в изделиях электроплавленного корунда технологически и экономически более рационально, чем спекшегося. Расход теплоты, затрачиваемой на выплавку корунда, лишь немного превышает расход теплоты, затрачиваемой на спекание брикета. Технологическая же схема производства изделий с применением плавленого корунда упрощается.

В качестве дисперсной связки вводят различные материалы: огнеупорную глину или каолин, обожженный измельченный глинозем, электроплавленный измельченный корунд.

Изделия из корунда на глинистой связке. Технология таких изделий основана на связывании огнеупорной глиной зерен корунда различного размера. При полусухом прессовании изделий мини-

малое количество глины составляет 10–15%. Обычно применяют две фракции корунда для уменьшения пористости получаемых изделий. Обжигают изделия при температуре 1500–1550°С.

При обжиге корундовых изделий на глинистой связке свободный кремнезем, образующийся при муллитизации глины выше 1300°С, взаимодействует с мелкими фракциями корунда, образуя вторичный муллит.

Образовавшаяся в процессе обжига связка содержит помимо муллита и корунда примеси из глины, поэтому температура деформации таких изделий ниже, чем у муллитовых огнеупоров. Кроме того, удовлетворительное постоянство объема сохраняется лишь до 1600–1650°С. При нагревании до 1750°С дополнительная усадка достигает 2–4%. Таким образом, глинистая связка не соответствует высоким огнеупорным и стабильным свойствам корундового заполнителя, что приводит к снижению температуры деформации изделий и некоторому разрыхлению материала при синтезе вторичного муллита. Температура службы таких изделий не превышает 1600°С; термостойкость их оказывается сравнительно невысокой. Поэтому повышение температуры службы и других свойств изделий из зернистого корунда может быть достигнуто только при устранении из их состава глинистой связки.

Изделия из корунда на глиноземистой связке. Высокоогнеупорной и прочной связкой в корундовых изделиях является тонкомолотый предварительно обожженный технический глинозем. В качестве заполнителя применяют зерна электроплавленного корунда, спекшегося корунда или боя изделий. Технический глинозем предварительно обжигают при 1450–1500°С для перевода его в α-форму и измельчают до размера частиц 1–3 мкм. Содержание глинозема в шихте составляет 15–20%, для повышения прочности отпрессованных заготовок в шихту вводят около 1% ЛСТ. Формуют изделия при давлении 100–200 МПа, обжигают при 1700–1750°С.

Получаемые таким образом корундовые огнеупоры имеют пористость 15–20%, удовлетворительную термостойкость, предельную температуру службы до 1850°С.

Прессование электроплавленного корунда без введения тонкодисперсной связки при давлении не ниже 200 МПа позволяет получать после обжига при 1750°С достаточно плотные и прочные изделия за счет срастания (припекания) зерен по их контактам, образующимся при больших давлениях прессования. Одновременно при таких условиях прессования возникает и некоторое количество мелких фракций из дробящихся крупных зерен корунда. Температура деформации под нагрузкой, прочность и плотность таких изделий даже несколько превышают эти свойства для корундовых изделий с вводимой дисперсной связкой.

Таблица 8.6

Свойства алюмосиликатных огнеупоров

Виды огнеупоров	Содержание Al_2O_3, %	Содержание плавней, %	Содержание стеклофазы, %	Температура обжига, °С	Пористость, %	Прочность при сжатии, МПа	Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	Максимальная температура службы, °С
Полукислые	28	4–5	75–80	1300–1350	25–30	15	1300–1350	1350
Шамотно-глинистые	38	5–6	50	1400	25–30	15	1400	1400
Шамотно-каолиновые	42	2,5	45	1500	20–25	40	1500	1500
Андалузитовые	55	2,7	35–40	1450	17	35–40	1450	1500
Дистенсиллиманитовые	65	3,5	25–30	1600	10–15	40	1570	1600
Муллитовые из глины и глинозема	73	3,5	15–20	1600	15	50	1580	1650
Муллитовые из чистых оксидов	72	1	5–10	1700	20	50–100	1750	1750
Корундовые	99	1	1	1750	20	100–300	1800–1850	1850

Такой метод производства изделий не требует сложных технологических операций и является экономически целесообразным, однако необходимо применение мощного прессового оборудования и малоизнашиваемых пресс-форм.

Стойкость плотного корундового огнеупора по отношению к кислым и основным шлакам, а также расплавленному стеклу значительно более высокая, чем прочих алюмосиликатных огнеупоров. Это обусловлено относительной инертностью корунда к химическому взаимодействию.

Корундовые огнеупоры широко используют для футеровки рабочего пространства многих высокотемпературных печей, в качестве огнеприпаса для обжига различных видов керамических изделий и т. д. Свойства алюмосиликатных и корундовых огнеупоров приведены в табл. 8.6.

8.5. МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ (ПЕРИКЛАЗОВЫЕ) ОГНЕУПОРЫ

Магнезиальными (периклазовыми) называют огнеупоры, содержащие не менее 85% MgO. Их используют для кладки различных печей, футеровка которых контактирует с расплавами металлов и основных шлаков. Магнезитовые порошки применяют для набивки пода металлургических печей, торкретирования их футеровки, в качестве заполнителей бетонов; они являются также сырьем для производства периклазсодержащих изделий.

Сырьем для производства периклазовых огнеупоров является магнезит, состоящий в основном из карбоната магния. В России месторождения магнезита имеются на Урале (г. Сатка) и в Сибири. В странах, где нет крупных залежей магнезита, оксид магния получают из морской воды, в которой содержится до 1,5–2% солей магния. Такой оксид магния отличается высокой чистотой и содержит более 98% MgO.

Природный магнезит содержит около 9% примесей, в том числе 2–2,5% CaO, 2–2,5% SiO_2, ~3% Fe_2O_3 и 1% Al_2O_3, которые существенно влияют на фазовый состав и свойства огнеупоров.

Природный магнезит подвергают предварительному обжигу при 1750°С во вращающихся печах для разложения карбонатов и спекания оксида магния. Магнезит поступает на обжиг в виде кусков размерами 20–30 мм, более мелкие фракции целесообразно обжигать после специальной подготовки, во избежание сильного пылеуноса.

Основной недостаток при обжиге магнезита во вращающихся печах по сухому способу заключается в большом уносе пыли, достигающем 20–25%. Для улавливания пыли применяют грубую очистку в осадительных камерах и последующую тонкую очистку дымовых газов в батарейных циклонах и электрофильтрах. Уловленную пыль называют каустическим магнезитом. Она содержит более 80% частиц размером менее 0,06 мм. Степень улавливания пыли превышает 95%. Ее возвращают обратно на обжиг во вращающуюся печь в брикетированном виде.

При обжиге магнезита до 650°С происходит его разложение с образованием MgO. При дальнейшем нагревании происходит взаимодействие MgO и CaO с примесными оксидами с образованием разнообразных соединений. Выше 650°С CaO с Fe_2O_3 образует моно-, а затем и дикальциевый феррит. Оставшийся несвязанный оксид железа реагирует с MgO с образованием магнезиоферрита ($MgFe_2O_4$). Вслед за этим образуются алюминаты и простые ортосиликаты кальция и магния ($CaSiO_3$ и $MgSiO_3$). При температурах выше 1000°С магнезиальные силикаты реагируют с ферритами кальция, в результате чего образуются ортосиликат кальция и магнезиоферрит. Выше 1200°С ортосиликат кальция и магния реагируют между собой и в зависимости от их соотношения образуют монтичеллит $CaMgSiO_4$ или мервинит $Ca_3Mg(SiO_4)_2$. Примесь Al_2O_3 образует с MgO алюмомагнезиальную шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$. Фазообразование и спекание завершаются при 1600–1650°С. Конечная температура обжига магнезита обычно составляет 1700–1750°С.

Таким образом, фазовый состав природного обожженного магнезита оказывается весьма сложным и включает соединения с различной температурой плавления. Наиболее легкоплавкими являются монтичеллит и мервинит, имеющие температуры плавления соответственно 1492 и 1575°С. Остальные соединения являются достаточно тугоплавкими: магнезиоферрит – 1773°С, форстерит – 1890°С, шпинель – 2130°С, ортосиликат кальция – 2130°С. Монтичеллит и мервинит весьма существенно ухудшают важнейшие свойства изделий, изготавливаемых из обожженных природных магнезитов. При температуре обжига изделий эти соединения находятся в расплавленном состоянии, причем их расплав является маловязким, хорошо смачивает кристаллы периклаза и поэтому легко распределяется в виде тонких прослоек между кристаллами.

Такое распределение монтичеллита и мервинита приводит к резкому снижению температуры деформации под нагрузкой, химической стойкости, термостойкости. Поэтому для изготовления огнеупорных изделий необходимо использовать наиболее чистые разновидности природного магнезита либо проводить достаточно глубокое предварительное обогащение с целью снижения содержания примесей CaO и SiO_2 и предотвращения образования монтичеллита.

Изделия изготавливают из спекшегося магнезита, измельченного до зерен размером не более 2 мм при содержании примерно 40% фракции размером менее 0,1 мм для лучшей упаковки частиц и спекания изделий при обжиге.

Технологический процесс производства периклазовых изделий включает операции: измельчение спекшегося магнезита, его рассев на две фракции, их дозировку в необходимом соотношении, увлажнение с введением небольших (0,5–1%) количеств органических клеящих добавок, прессование, сушку и обжиг изделий. В качестве тонкой фракции в периклазовых изделиях применяют получаемый в трубных мельницах тонкомолотый обожженный магнезит, который вводят в состав массы в количестве до 40%. Влажность приготовленной шихты обычно составляет около 3–5%.

На способ приготовления массы в производстве периклазовых изделий влияет наличие в обожженном магнезите свободного оксида кальция, который образуется при прокаливании примеси $CaCO_3$. Гидратация оксида кальция в изделиях может приводить к их растрескиванию, поэтому свободный оксид кальция предварительно гидратируют, а массу затем перемешивают для равномерного распределения порошка гидроксида кальция по объему шихты.

14. Заказ № 1692

Этот процесс осуществляют в бункерах, куда порошок поступает предварительно увлажненным в двухвальных смесителях. При вылеживании температура порошка не должна превышать 40–45°С. После вылеживания в течение 2–3 сут порошки перемешивают и увлажняют раствором ЛСТ. Для ускорения гидратации массу подогревают паром в сушильных барабанах, при этом температуру подогрева подбирают так, чтобы не было кристаллизации гидроксида магния.

Для получения достаточно плотных изделий шихта должна иметь следующий зерновой состав фракций: 1–0,5 мм – 20–30%, 0,5–0,088 мм – 30–50%, <0,06 мм – 30–50%.

Изделия формуют на гидравлических прессах при давлении 80–120 МПа для получения высокой плотности заготовок. Высушивают изделия во избежание гидратации периклаза при невысоких (50–60°С) температурах сухим воздухом при большом коэффициенте обмена.

Обжигают периклазовые изделия в туннельных печах. Особенность обжига заключается в сравнительно небольшой (примерно 1 м) высоте садки изделий, причем изделия укладывают на их бо́льшую плоскость (плашку). Необходимость такой садки обусловлена тем, что температура обжига изделий превышает температуру начала деформации. Температура обжига обычно составляет 1600–1750°С.

Обожженные обычные изделия имеют пористость около 25%, температуру начала деформации – 1550°С, прочность на сжатие – около 50 МПа. Применение для изделий плотного, хорошо спеченного магнезита при уменьшенном максимальном размере частиц позволяет снизить пористость до 12–15%.

Для повышения качества изделий на основе природного магнезита применяют его обогащение и введение добавок оксида алюминия и хромита. Обогащение сырья до содержания MgO более 98% позволяет изготавливать изделия с очень малым количеством расплава, преимущественно с прямой связью между кристаллами периклаза, что резко повышает температуру начала деформации, химическую и термическую стойкость.

Используют следующие методы обогащения природного магнезита: разделение в тяжелых суспензиях, флотацию, электроплавку, химическое обогащение.

Из обогащенного оксида магния прессуют брикеты, обжигают их при высоких температурах до спекания, дробят, рассевают на фракции, которые используют для изготовления высококачественных изделий.

Растворы солей магния, содержащиеся в морской воде, озерах, в отходах при производстве солей калия, все больше вытесняют естественные магнезиты в качестве сырья для получения периклаза высокой чистоты, особенно в тех странах, где запасы природного магнезита малы или отсутствуют.

В морской воде содержатся $MgSO_4$ и $MgCl_2$, которые и являются основными исходными компонентами для получения MgO. Сначала растворы концентрируют и обрабатывают серной кислотой для удаления гидрокарбоната кальция. Образующийся сернокислый магний переводят раствором $CaCl_2$ в хлорид, а затем из раствора хлорида магния осаждают гидроксид магния гидроксидом кальция. Осадок гидроксида магния отделяют от маточного раствора и образующуюся пасту прокаливают для получения MgO при температурах 1000–1100°С, а затем брикетируют и обжигают при 1750°С и выше. Получающийся брикет имеет пористость 10–12%, его дробят, рассевают на фракции, которые используют для изготовления изделий.

Сырье, полученное из морской воды, содержит MgO более 99%, из него изготавливают наиболее качественные изделия для службы в ответственных узлах различных тепловых агрегатов.

В СНГ наибольшее значение как сырье имеют продукты, содержащиеся в рапе Сиваша. Содержание солей магния в них составляет: $MgSO_4$ – 0,8–1,1% и $MgCl_2$ – 1,3–2,2%, а общее содержание всех солей в 3,5 раза больше, чем в воде океанов и в 7 раз больше, чем в воде Черного моря.

Для уменьшения вредного влияния монтичеллита и улучшения ряда свойств огнеупоров, изготавливаемых из природного сырья, вводят добавки глинозема и хромита, которые при взаимодействии с MgO образуют шпинели, значительно хуже смачиваемые расплавом монтичеллита. Это приводит к перераспределению расплава, образованию связей периклаз – шпинель – периклаз, способствующих повышению термостойкости и химической стойкости.

Количество технического глинозема, вводимого в периклазовые изделия, составляет 5–8%. При взаимодействии с Al_2O_3 с MgO образуется шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$. Такие изделия называют периклазовыми на шпинельной связке. Присутствие шпинели, имеющей меньший ТКЛР, чем периклаз, приводит к образованию микротрещиноватой структуры, способствующей резкому повышению термостойкости изделий, которая достигает более 100 теплосмен. Монтичеллит располагается в основном в виде небольших скоплений и не образует в областях присутствия шпинели непрерывных прослоек между кристаллами периклаза, что приводит к повышению температуры начала деформации до 1600°С.

Одновременное повышение плотности и термостойкости достигается, если вместо технического глинозема вводят металлический алюминий в количестве 4–5%. Окисление алюминия происходит с увеличением объема, что сопровождается уменьшением пористости. При этом образуется активный оксид алюминия, который легко вступает во взаимодействие с оксидом магния, образуя $MgO \cdot Al_2O_3$. Это приводит к увеличению прочности изделий.

Периклазовые изделия на шпинельной связке с пониженной пористостью отличаются высокой химической стойкостью и другими улучшенными эксплуатационными свойствами.

Распространенной добавкой к периклазовым изделиям является хромит, отличающийся очень высокой стойкостью к основным шлакам. Хромит при нагревании не претерпевает каких-либо существенных изменений и сохраняет почти полное постоянство объема вплоть до 1700°С. При более высоких температурах он дает небольшую усадку.

Собственно хромит ($FeO \cdot Cr_2O_3$) редко встречается в природе в чистом виде, поэтому в производстве огнеупоров применяют хромистый железняк, который представляет собой твердый раствор $FeO \cdot Cr_2O_3$ и $MgO \cdot Al_2O_3$ – $(Mg,Fe)(Cr,Al)_2O_4$, также называемый хромитом. Основной примесью природных хромитов является серпентин [$Mg_6(OH)_8Si_4O_{10}$], который при нагревании разлагается, образуя легкоплавкий клиноэнстатит ($MgO \cdot SiO_2$). При содержании 20% и более серпентина смесь хромита с ним становится неогнеупорной. Поэтому для изготовления огнеупоров следует применять обогащенные хромиты, содержащие не более 5–8% SiO_2.

Практически используют кемпирсайские (Казахстан) и сарановские (Урал) хромиты. Первые содержат около 48–52% Cr_2O_3 и 9–12% Al_2O_3, вторые – 33–38% Cr_2O_3 и 15–20% Al_2O_3.

Существуют различные варианты технологии огнеупоров из смеси обожженного магнезита и хромита. Для стеновой кладки обычно применяют изделия, изготовленные из смеси равных количеств хромита и обожженного магнезита, измельченных до величины зерен менее 1 мм. Такие огнеупоры часто содержат 40–60% MgO, 15–35% Cr_2O_3 и называются хромитопериклазовыми (ХП). Технология этих изделий аналогична изготовлению магнезитовых огнеупоров.

Термостойкие изделия, предназначенные для кладки сводов мартеновских печей, изготовляют из шихт, содержащих 20–30% хромита и 80–70% спекшегося периклаза. Изделия называют периклазохромитовыми (ПХ); они содержат более 60% MgO, 15–18% Cr_2O_3. Имеются два варианта технологии таких изделий. При одном из них хромит используют в виде фракции размером 3–0,5 мм, а спекшийся периклаз – с зернами размером менее 0,8 мм. Второй вариант предусматривает обратное соотношение размера зерен этих компонентов. При этом хромит и часть обожженного магнезита подвергают совместному тонкому измельчению. Изделия, изготовленные по второму варианту, называют периклазошпинелидными (ПШ); они содержат 5–20% Cr_2O_3.

Компоненты шихты смешивают в смесительных бегунах с добавлением ЛСТ, влажность массы составляет 3–5%. Изделия прессуют при давлениях не ниже 120–150 МПа. Обжигают их при 1700–1750°С.

При обжиге изделий из смеси периклаза и хромита протекают сложные физико-химические процессы. При 600–700°С серпентин дегидратируется и переходит в форстерит и метасиликат магния:

$$Mg_6(OH)_8Si_4O_{10} \longrightarrow 2Mg_2SiO_4 + 2MgSiO_3 + 4H_2O. \qquad (8.1)$$

Периклаз взаимодействует с метасиликатом магния и переводит его в форстерит. Примеси CaO, реагируя с форстеритом, приводят к образованию монтичеллита и периклаза:

$$CaO + Mg_2SiO_4 \longrightarrow CaMgSiO_4 + MgO. \qquad (8.2)$$

Монтичеллит остается в изделии, поэтому содержание CaO должно быть строго ограничено как в хромите, так и в спекшемся магнезите.

Взаимодействие хромита с периклазом приводит к замещению в хромите монооксида железа (II) оксидом магния, поскольку MgO имеет более основной характер, чем FeO.

Монооксид железа (II) в окислительной среде переходит в оксидную форму, которая с оксидом магния образует магнезиоферрит $MgO \cdot Fe_2O_3$.

Таким образом, в результате всех этих процессов образуется сложный фазовый состав по суммарной схеме:

$$(Fe, Mg)(Cr, Al)_2O_4 + MgO + O_2 + \text{примеси} \rightarrow$$
$$\rightarrow MgO \cdot CrO_3 + MgO \cdot Al_2O_3 + MgO \cdot Fe_2O_3 +$$
$$+ 2MgO \cdot SiO_2 + CaO \cdot MgO \cdot SiO_2. \qquad (8.3)$$

Степень взаимодействия периклаза с хромитом зависит от дисперсности компонентов и максимальна при использовании измельченной смеси хромита.

В связи с тем, что расплав монтичеллита плохо смачивает шпинели, образующийся хромшпинелид при высоких температурах смещает оболочки силикатов с поверхности зерен периклаза, что способствует образованию связей периклаз – периклаз или периклазшпинелид – периклаз. Это приводит к повышению прочности огнеупоров при высоких температурах.

Огнеупоры из смесей хромита и периклаза характеризуются высокой термостойкостью и химической стойкостью, пористость в зависимости от дисперсности исходных компонентов колеблется в пределах 15–25%, температура начала деформации существенно не повышается по сравнению с магнезитовыми огнеупорами и составляет 1450–1580°С.

Для повышения качества огнеупоров, состоящих из смеси периклаза и хромита, необходимо использовать обогащенные исходные материалы с минимальным содержанием примесей.

В последние годы стали широко применять в качестве добавки к периклазовым огнеупорам углерод (периклазоуглеродистые огнеупоры), который позволяет существенно повысить стойкость огне-

упоров к расплавам металлов и шлаков. Применяют, как правило, естественные сорта графита, вводимые в огнеупоры в количестве до 20%. С целью уменьшения степени выгорания графита добавляют полифосфат натрия, который одновременно является упрочняющим компонентом, так как обладает вяжущими свойствами.

Подобные составы применяют в основном для изделий, используемых при разливке стали, и футеровки кислородных конвертеров.

8.6. ПЕРИКЛАЗОИЗВЕСТКОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Периклазоизвестковыми называют огнеупоры, изготовленные из породы, главной составляющей которой является минерал доломит $CaMg(CO_3)_2$. Массовое соотношение CaO:MgO составляет 1,39. При увеличении соотношения от 1,7 до 3,0 породы называют известковистыми доломитами, при 3–10 – доломитизированными известняками, а при 0,1–1,4 – доломитизированными магнезитами.

В доломите содержатся примеси SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_3O_4 и редко – щелочи. Общее содержание примесей не превышает 5–6%.

Различают следующие виды периклазоизвестковых огнеупоров: смолодоломитовые безобжиговые; обожженные, содержащие свободный оксид кальция; водоустойчивые, содержащие оксид кальция в виде соединений в основном с кремнеземом.

При изготовлении первых двух видов огнеупоров доломит предварительно обжигают во вращающихся печах. После обжига доломит содержит свободную известь, которая сравнительно легко гидратируется на воздухе, вызывая разрушение изделия. Это обусловливает определенные особенности технологии изделий, а главное – ограничивает сроки хранения изделий.

Перед обжигом доломит дробят и классифицируют. Для производства смолодоломитовых изделий доломит обжигают в виде фракций с размером зерен 5–15 или 5–25 мм. Фракцию <5 мм обычно отсеивают во избежание образования наварки на футеровке для улучшения химического состава спеченного доломита и обеспечения однородности продукта.

Температура обжига доломита зависит от его способности к спеканию и повышается с увеличением размера кристаллов доломита и снижением содержания полуторных оксидов. Наиболее способны к спеканию мелкокристаллические доломиты с пониженным содержанием свободных оксидов кальция и магния. Температура обжига природного доломита обычно колеблется в пределах 1600–1800°С.

При обжиге доломита примеси в результате реакций с оксидом кальция образуют силикаты, алюминаты и ферриты кальция, которые хотя и понижают огнеупорность обожженного доломита, но одновременно играют и положительную роль, предотвращая гидратацию оксида кальция, разрыхление и потерю им механической прочности.

В обожженном доломите содержатся соединения с высокой температурой плавления: CaO – 2570°С, MgO – 2800°С, $3CaO \cdot SiO_2$ – 2070°С, $2CaO \cdot SiO_2$ – 2130°С и относительно легкоплавкие: $2CaO \cdot Fe_2O_3$ – 1436°С и твердые растворы с $2CaO \cdot Fe_2O_3$.

Недостаточное содержание при высоких температурах жидкой фазы, обусловленное малым количеством образующихся легкоплавких соединений, затрудняет спекание. Избыток же жидкой фазы понижает шлакоустойчивость.

Обжиг особо трудно спекающихся однородных доломитов проводят с добавкой 2–3,5% окалины или железной руды, так как Fe_2O_3 улучшает спекание, образуя ферриты кальция и магнезиоферрит. Иногда с целью повышения плотности обожженного доломита и устойчивости его против гидратации при хранении вводят добавку 1% CaF_2.

Введение добавок, способствующих спеканию доломита, часто приводит к ухудшению химической стойкости огнеупора. Поэтому в последние годы во многих странах для производства огнеупорных изделий для футеровки конвертеров используют доломитовые порошки высокой чистоты. Увеличение степени спекания в этом случае достигается при использовании тонкого помола, предварительного прокаливания сырья при 1200–1400°С, брикетирования и высокотемпературного обжига с подачей кислорода в факел. Эту технологию считают наиболее перспективной для получения высококачественных доломитовых изделий.

Для изготовления смолодоломитовых изделий плотный обожженный доломит обычно содержит 1,5–3,7% SiO_2 и 1,5–3,5% полуторных оксидов; потери при прокаливании составляют 0,2–0,6%, кажущаяся плотность 2,9–3,3 г/см^3. Наибольшую стойкость имеют изделия при содержании в доломите 35–38% MgO, 54–57% CaO, 1–2% SiO_2 и до 3% смеси Fe_2O_3, Al_2O_3, Mn_3O_4. Количество Fe_2O_3 для обеспечения наилучшей стойкости огнеупоров в отношении температурных и шлаковых воздействий должно быть минимальным, так как избыток Fe_2O_3 способствует быстрому окислению углеродистой связки огнеупора, что увеличивает скорость износа футеровки.

Максимальный размер зерен обожженного доломита обычно не превышает 15 мм, содержание зерен величиной 15–1 мм должно составлять не менее 60%. В шихте должно быть определенное (15–20%) количество мелких фракций для обеспечения достаточно плотной упаковки частиц при прессовании.

Для изготовления изделий стремятся использовать обожженный недробленый доломит, так как после обжига на поверхности зерен образуется плотный слой, состоящий из извести, периклаза, трехкальциевого силиката и стекловидной фазы. Этот слой характеризуется большой степенью кристаллизации и плотностью. Об-

разующиеся после обжига стекловидные силикаты окружают известь и защищают ее от гидратации при хранении на воздухе. При дроблении обожженного доломита происходит нарушение целостности поверхности зерен, что способствует повышению его гидратационной способности.

В качестве связующего при производстве безобжиговых смолодоломитовых изделий применяют препарированную каменноугольную смолу. Связующее придает массам способность твердеть в естественных условиях после прессования и приобретать высокую прочность, выполняет роль защитного покрытия на зернах доломита и повышает устойчивость изделий к гидратации. При термической обработке в огнеупорах возникает коксовый скелет, который обеспечивает прочную связь между зернами огнеупорного материала, необходимую плотность и прочность изделий. Кроме того, наличие углерода в порах изделий ухудшает смачивание их металлом и шлаком и уменьшает проникновение последних внутрь огнеупоров.

Фракции доломита с 4,6–4,8% смолы, нагретые до 90–100°С, смешивают в течение 20–30 мин в обогреваемых при 85–95°С планетарных и двухвальных смесителях, а также в бегунах. Массу в плотно закрытых контейнерах охлаждают в течение 3–5 сут, затем прессуют под давлением 100–120 МПа в формах, нагретых до 30–60°С. Применяют также прессование изделий из свежеприготовленной, еще не остывшей шихты.

Крупные блоки и части футеровки агрегатов массой до 250 кг формуют горячим пневматическим трамбованием или прессованием при вибрации.

Доломитовые изделия, свежеотпрессованные из охлажденной массы, имеют предел прочности при сжатии от 7–10 до 25 МПа, пористость 5–6%, а из горячей массы после полного их охлаждения прочность достигает 40–60 МПа.

Смолодоломитовые безобжиговые изделия применяют в основном для футеровки кислородных конвертеров. Однако из-за сравнительно низкой прочности и особенностей условий службы футеровка подвержена разрушению за счет истирания и скалывания. Поэтому в ряде случаев предпочтение отдают обожженным доломитовым изделиям.

Сырой доломит для получения обожженных доломитовых изделий со свободной известью должен содержать не менее 19% MgO, не более 1,6% SiO_2 и меньше 2,7% полуторных оксидов. После обжига он должен иметь пористость не выше 4%. Измельченный пресс-порошок содержит 35–40% зерен 1–4 мм и 25–30% зерен меньше 0,12 мм. Связующим служат безводные органические добавки в количестве 3–4%. Изделия, отпрессованные под давлением 100 МПа, за 1–2 ч нагревают в инертной среде без паров воды до 250–300°С и обжигают при 1600–1700°С с выдержкой 5 ч.

Такие изделия содержат около 45% свободного CaO и сохраняются на воздухе до 2 мес. Прочность изделий на сжатие составляет 150–170 МПа, плотность 3,04–3,12 г/см^3.

Даже самые прочные и шлакоустойчивые обожженные огнеупоры не могут эффективно работать в футеровке конвертеров при отсутствии в их составе углерода, так как рабочий слой изделий быстро пропитывается шлаком и скалывается при термических напряжениях. Поэтому обожженные доломитовые изделия обязательно пропитывают перед установкой в конвертер смолой или пеком. При этом рекомендуется проводить термическую обработку изделий без доступа воздуха перед их укладкой в футеровку конвертера. В этом случае коксовый остаток образуется без выгорания углерода в поверхностном слое, как это происходит при разогреве футеровки в конвертере. После такой термической обработки огнеупоры становятся менее склонными к разрыхлению и скалыванию в процессе разогрева футеровки.

Дальнейшее повышение качества доломитовых огнеупоров может быть достигнуто при использовании огнеупоров с нулевой или близкой к нулевой пористостью, изготовленных из обогащенного сырья с содержанием примесей не более 2–3%, с прямой связью кристаллов и мелкими порами (<5 мкм).

Стабилизированные, не содержащие свободного оксида кальция водоустойчивые доломитовые и периклазодоломитовые изделия и набивные массы состоят из MgO, $3CaO \cdot SiO_2$ (преобладает), $2CaO \cdot SiO_2$ и алюмоферритов кальция. Сырьем служат чистые доломиты, кварциты или трепел; фосфориты – для стабилизации двухкальциевого силиката, имеющего полиморфное превращение. Добавки вводят в таком количестве, чтобы полностью связать свободный оксид кальция в соединения.

Исходную смесь тонко измельчают мокрым способом и после брикетирования обжигают во вращающихся печах при 1550–1650°С. Пресс-порошок получают из клинкера, который дробят на бегунах до содержания зерен: 4–6 мм – 12–20%, 1–4 мм – 25–34%, менее 0,12 мм – 28–34%. После прессования при давлении 100 МПа изделия высушивают при 90–180°С до влажности не более 0,8% и обжигают при 1550–1600°С с выдержкой 6–10 ч. Изделия имеют плотность 2,8–2,9 г/см^3, прочность при сжатии – 100–130 МПа, температуру начала деформации – 1550–1600°С.

Наличие в фазовом составе гидравлически активных силикатов кальция обусловливает твердение отпрессованных изделий, что позволяет применять их также и в безобжиговом виде.

Доломитовые водоустойчивые изделия применяют для стен и под подинами мартеновских и электроплавильных печей, в насадке регенераторов, в плавильном поясе вагранок для выплавки чугуна, в зоне спекания вращающихся цементных печей.

8.7. МАГНЕЗИАЛЬНО-СИЛИКАТНЫЕ (ФОРСТЕРИТОВЫЕ) ОГНЕУПОРЫ

Форстеритовыми называют огнеупорные изделия, в которых основными минералами являются форстерит (до 85%), периклаз и магнезиоферрит.

Форстерит – ортосиликат магния $2MgO \cdot SiO_2$ – имеет температуру плавления 1890°С, плотность 3,2 г/см^3, модификационные превращения при нормальном давлении отсутствуют.

Сырьем для производства форстеритовых изделий служат: оливиниты [$(Mg, Fe)_2SiO_4$+примеси]; серпентиниты [$3(Mg, Fe)O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$+примеси]; дуниты, представляющие собой оливиниты в стадии серпентинизации и содержащие 45–60% оливинита и 40–55% серпентинита; тальк [$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$] и талькомагнезиты. Примесями во всех этих породах являются оксиды NiO, CaO, MnO, Al_2O_3 и др.

Природные силикаты магния (оливиниты, дуниты) содержат не чистый форстерит, а его твердый раствор с фаялитом $(Mg,Fe)_2SiO_4$ – оливин. При нагревании до 600–900°С в окислительной среде монооксид железа, содержащийся в оливине, окисляется до оксида железа, а оливин переходит в форстерит ($2MgO \cdot SiO_2$) и клиноэнстатит ($MgO \cdot SiO_2$). При температурах выше 1200°С оксид железа взаимодействует с форстеритом по реакции

$$Mg_2SiO_4 + Fe_2O_3 \longrightarrow MgSiO_3 + MgFe_2O_4. \qquad (8.4)$$

Метасиликат магния $MgO \cdot SiO_2$ имеет низкую (1557°С) температуру плавления и существует в четырех модификациях, переходящих друг в друга с изменением объема, что указывает на нецелесообразность присутствия метасиликата магния в огнеупорах. Поэтому для устранения образования в изделиях $MgO \cdot SiO_2$ в шихту вводят оксид магния, который переводит метасиликат магния в форстерит.

Магнезиоферрит образует с форстеритом псевдобинарную систему с эвтектикой при 1690°С, т. е. на 200°С ниже температуры плавления форстерита. Чем больше содержание FeO в оливине, тем больше образуется расплава при этой эвтектической температуре и тем большая добавка оксида магния необходима. Поэтому целесообразно использовать сырье с возможно меньшим содержанием оксидов железа.

Оксид алюминия образует в форстеритовых огнеупорах шпинель, находящуюся в твердом растворе в магнезиоферрите, что еще больше понижает эвтектическую температуру. Поэтому Al_2O_3 в форстеритовых огнеупорах является вредным компонентом и его содержание не должно превышать 0,5–1%.

Таблица 8.7

Модули магнезиального сырья

Породы	MgO/SiO_2	$MgO/(FeO+Fe_2O_3)$
Форстерит (минерал)	1,34	–
Оливинит	1,24	3,5
Дунит	1,2	4,3
Серпентинит	1	4,4
Тальк	0,5	10,6

Еще более сильным плавнем в форстеритовых огнеупорах является CaO, который образует легкоплавкий монтичеллит $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ (температура инконгруэнтного плавления 1492°С). Содержание оксида кальция в связи с этим в форстеритовых огнеупорах должно быть минимальным (не более 2–3%).

Качество сырья оценивают по значению модулей – магнезиально-силикатного MgO/SiO_2 и магнезиально-железистого $MgO/(FeO+Fe_2O_3)$, которые приведены в табл. 8.7.

Чем больше значение модулей, тем выше качество сырья, так как при этом оно более огнеупорно и требует меньшего количества оксида магния для связывания всего кремнезема в форстерит, а оксидов железа – в магнезиоферрит.

Чем больше требуется вводить оксида магния, тем, естественно, менее экономически выгодно при прочих равных условиях использовать такое магнезиально-силикатное сырье. Наиболее ценным сырьем по этому критерию являются оливиниты и дуниты. В производстве форстеритовых огнеупоров наиболее широко используют нижнетагильские Соловьевогорского месторождения и талькомагнезиты Шабровского месторождения.

В связи с трудностью получения низкопористого материала и необходимостью введения в шихту значительного количества спекшегося магнезита талькомагнезиты значительно уступают дунитам и тем более оливинитам, поэтому их применяют для производства форстеритовых огнеупоров реже.

При производстве изделий из оливинитов и дунитов их предварительно дробят, измельчают совместно с обожженным магнезитом, брикетируют и обжигают при 1420–1460°С. Шихта состоит из измельченного брикета определенного зернового состава и тонкомолотого спекшегося периклаза. Содержание фракции 2,0–0,5 мм составляет около 50%, фракции меньше 0,09 мм – 35–40%. Влажность массы составляет 3–4% при добавке ЛСТ в количестве 0,5–1% на сухое вещество. Давление прессования составляет

100 МПа, средняя плотность полуфабриката 2,55–2,6 г/см^3. Изделия высушивают до влажности 0,5% и обжигают в туннельных печах при температурах 1550–1650°С.

Прочность на сжатие форстеритовых изделий составляет 25–30 МПа, пористость 22–25%, температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа не ниже 1550°С, огнеупорность не ниже 1750°С.

Содержание MgO в изделиях должно быть не менее 54%, а SiO_2 не более 32%.

Форстеритовые огнеупоры применяют для кладки насадок, стен и сводов регенераторов и других частей нижнего строения мартеновских печей.

Введение избытка оксида магния существенно повышает качество форстеритовых изделий. Хромофорстеритовые изделия (с добавками хромита) отличаются высокой термостойкостью. Очень перспективно применение в качестве наполнителя электроплавленых магнезиально-силикатных материалов.

8.8. ЦИРКОНИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ

К этой группе материалов относят бадделеитовые (ZrO_2 более 90%), бадделеито-корундовые (20%< ZrO_2<90%) и цирконовые (ZrO_2>50%, SiO_2>25%).

Для изготовления огнеупоров применяют стабилизированный диоксид циркония, содержащий (молярные%) 12 CaO, либо 10 Y_2O_3, либо 15 MgO, а также комбинацию этих оксидов. Для стабилизации диоксида циркония исходный порошок ZrO_2 смешивают со стабилизирующей добавкой, прессуют брикеты, обжигают их при 1750°С, затем дробят, рассевают на фракции и применяют в качестве заполнителя для изготовления изделий. Обычно используют две фракции заполнителя для получения плотной упаковки частиц. В качестве дисперсной связки применяют тонкомолотый стабилизированный диоксид циркония, который вводят в шихту в количестве 15–25%. Изделия прессуют при давлении ~100 МПа и обжигают при 1750°С.

Для изготовления огнеупоров из ZrO_2 широко применяют электроплавленный стабилизированный диоксид циркония, который получают плавкой смеси ZrO_2 и стабилизирующей добавки в дуговых электрических печах или индукционной плавкой в холодных тиглях.

Пористость изделий из электроплавленного диоксида циркония составляет 20–30%, прочность при сжатии 50–100 МПа. Изделия из полностью стабилизированного диоксида циркония характеризуются сравнительно низкой термостойкостью. Для повышения термостойкости в шихту добавляют 25–30% моноклинной модификации электроплавленного ZrO_2, что придает изделиям микротрещиноватое строение.

Изделия из диоксида циркония зернистого строения применяют в сталеплавильном производстве для разливочных и стопорных систем в качестве вставок-дозаторов и скользящих затворов, для футеровки стекловаренных и других печей, в виде тиглей для плавки металлов и огнеприпаса для обжига некоторых изделий технической керамики.

Длительный нагрев стабилизированного диоксида циркония при температуре 2000°С и выше приводит к интенсивной рекристаллизации, что существенно снижает прочность и приводит к разрушению изделий. Для уменьшения роста кристаллов, стабилизации структуры и свойств изделий из ZrO_2 при температурах до 2200°С заранее при спекании таких изделий формируют двухфазную структуру, состоящую из кубического и тетрагонального твердого раствора. При этом тетрагональный твердый раствор должен выделяться по границам кристаллов кубического твердого раствора, препятствуя их росту. Такая структура может быть создана различными приемами, например обжигом изделий при 2100–2200°С с пониженным, но определенным количеством стабилизатора с последующим медленным охлаждением изделий или их длительной выдержкой при 1000–1200°С.

Цирконовые изделия изготовляют из циркона ($ZrO_2 \cdot SiO_2$), который не имеет при нагревании полиморфных превращений, но разлагается в твердой фазе при 1676°С на диоксид циркония и кристобалит; характеризуется высокой химической стойкостью к кислым средам и расплавам сталей.

Для промышленных целей циркон извлекают из цирконовых песков обогащением при помощи отсадочных машин, флотацией, а также обработкой кислотами для удаления примесей, содержащих оксиды железа. В цирконовом концентрате содержание ZrO_2+HfO_2 должно быть не менее 60%, а оксидов железа не более 0,15%.

Для изготовления огнеупоров циркон измельчают до зерен размером 1–2 мм. Зерновой состав шихт выбирают с учетом максимальной упаковки частиц, в качестве связки вводят тонкомолотый циркон или 5–10% огнеупорной глины. Давление прессования изделий составляет 80–120 МПа, температура обжига 1550–1600°С. Обожженные изделия имеют пористость 12–16%, прочность на сжатие ~100 МПа, температуру начала деформации 1520–1570°С, термостойкость более 20 воздушных теплосмен.

Цирконовые огнеупоры применяют в условиях воздействия расплавленных хлоридов, кислых шлаков и расплавов золы углей. Из циркона изготавливают вставки-дозаторы, стаканы и втулки для установок непрерывной разливки стали.

Циркон применяют также в шихте бадделеитокорундовых плавленолитых огнеупоров «бакор».

8.9. ПЛАВЛЕНЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Для повышения температуры варки стекломассы, производительности стекловаренных печей, увеличения продолжительности их службы разработали технологию плотных и химически стойких плавленых огнеупоров.

Для их производства шихту плавят в электропечах до получения однофазного жидкого расплава, который затем выливают в формы. Затвердевшее изделие имеет в поверхностном слое однородный химический состав и стабильную кристаллическую структуру, что позволяет получать малопористые изделия, в которых выделяющиеся кристаллы плотно срастаются друг с другом. Изделия обладают химической стабильностью, коррозионной стойкостью и износостойкостью. Однако из-за низкой пористости и монолитности строения изделия из некоторых материалов имеют сравнительно невысокую термическую стойкость.

Первыми электроплавленными огнеупорами были муллитовые. Предполагалось использовать для их изготовления боксит — наиболее дешевое и доступное высокоглиноземистое сырье. Этот вид сырья, однако, содержит значительное количество примесей — прежде всего Fe_2O_3, а также CaO и TiO_2.

Невысокое качество получаемых изделий из боксита обусловило использование для плавки муллитовых изделий чистого сырья — глинозема. В качестве кремнеземсодержащего компонента использовали каолин в количествах, обеспечивающих содержание 25—27% SiO_2. Из такого сырья получают достаточно качественные изделия, однако их стеклоустойчивость ниже, чем у других видов плавленых огнеупоров. Изготовление плавленых корундовых изделий, имеющих повышенную пористость, также не позволило существенно повысить стеклоустойчивость брусьев, поэтому корундовые литые изделия применяют в основном в металлургии для кладки доменных печей, нагревательных печей и т. д.

Необходимость повышения стеклоустойчивости изделий привела к созданию литых огнеупоров, содержащих ZrO_2 и Al_2O_3, — бадделентокорундовых огнеупоров («бакор»).

В настоящее время промышленность выпускает изделия с содержанием 33, 37 и 42% ZrO_2. В качестве исходных материалов используют обогащенный циркон и глинозем. Обожженные изделия содержат бадделеит (ZrO_2) и корунд (α-Al_2O_3) в виде мелкокристаллической смеси, закристаллизованной из расплава. Содержание стеклофазы составляет 15—20%. В связи с тем, что ZrO_2 находится в материале в моноклинной модификации, снижающей прочность изделий, иногда вводят добавку CaO, который переводит диоксид циркония в кубическую модификацию.

Важнейшим процессом в производстве плавленолитых огнеупоров является их отжиг — процесс снятия напряжений, возникающих

при затвердевании и охлаждении отливок. Отжиг проводят в специальных термоящиках, обеспечивающих медленное охлаждение изделий, или в туннельных печах с заданным температурным режимом.

Бадделентокорундовые огнеупоры характеризуются структурной неоднородностью и зональным строением, которые вызваны неравномерным охлаждением периферийной и центральной частей отливок. На поверхности изделий наблюдается образование наиболее мелкокристаллической структуры, которая постепенно укрупняется к центру отливки.

В последнее время разработан способ регулирования структуры по всему объему отливки путем контролируемого затвердевания бруса при непрерывной подпитке расплавом, получаемым плазменной горелкой. Изделия в этом случае не требуют механической обработки.

Одной из важнейших особенностей плавленолитых огнеупоров является низкая открытая пористость, что исключает пропитку огнеупоров расплавом стекла. Изделия имеют высокие прочность и температуру начала деформации под нагрузкой, но из-за наличия моноклинного диоксида циркония характеризуются невысокой термостойкостью. Однако в условиях длительной непрерывной службы в качестве огнеупора для футеровки стен и бассейна стекловаренных печей это свойство не имеет существенного значения. Наибольшее разрушение огнеупоров наблюдается на уровне зеркала расплава стекломассы, поэтому в этой части печи используют огнеупоры с высоким содержанием ZrO_2.

Для повышения коррозионной стойкости плавленолитых огнеупоров разрабатывают новые составы материалов, в основном в системе Cr_2O_3—Al_2O_3—ZrO_2—SiO_2. Для промышленного производства рекомендованы два состава плавленолитых хромалюмоциркониевых огнеупоров — ХАЦ-30, включающий: Cr_2O_3 — 30%; Al_2O_3 — 30%; ZrO_2 — 26%; SiO_2 — 13%; Na_2O — 1%, и ХЦ-45, включающий: Cr_2O_3 — 45%; Al_2O_3 — 5%; ZrO_2 — 32,5%; SiO_2 — 16%; Na_2O — 1,5%. Огнеупор ХАЦ-30 предназначен для промышленного использования в контакте с многощелочными расплавами.

Плавленолитые огнеупоры используют для кладки стекловаренных печей и для футеровки отдельных узлов агрегатов черной металлургии.

8.10. УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕУПОРЫ

Углерод в плотном состоянии по ряду свойств представляет собой идеальный огнеупорный материал. Температура его плавления при давлении 10 МПа составляет около 3700°С. При высоких температурах он химически инертен, не взаимодействует с основными и кислыми шлаками, кислотами и щелочами, не деформируется под

нагрузкой, прочность его с повышением температуры не падает, а несколько повышается. Термостойкость графита исключительно высока, его модуль упругости ($0{,}02 \cdot 10^5$ МПа) более чем на два порядка меньше, чем у спекшихся разновидностей керамики. Графит также характеризуется высокой теплопроводностью и электрической проводимостью. Слоистая структура графита характеризуется анизотропностью некоторых его свойств — теплопроводности, температурного коэффициента термического расширения.

Графит энергично окисляется уже около 600—700°С, является сильным восстановителем, при высоких температурах образует карбиды со многими тугоплавкими оксидами, растворяется в металлах. В связи с этим области применения графитсодержащих огнеупоров ограничиваются средой, не содержащей кислорода. Поэтому технологические решения по изготовлению графитсодержащих огнеупоров направлены на уменьшение их окисляемости в основном путем создания защитных оболочек вокруг зерен графита.

Графитошамотные огнеупоры изготовляют из графита, шамота и огнеупорной пластичной глины. Химическая инертность, шлакоустойчивость, высокая теплопроводность и низкий ТКЛР графита придают изделиям повышенную термостойкость. Огнеупорная глина в процессе обжига изделий создает защитную пленку на зернах графита и в известной мере предохраняет его от выгорания.

В производстве графитошамотных огнеупоров используют крупнокристаллический графит, окисляющийся при температуре около 700°С. Применение находят также чешуйчатые графиты Завьяловского, Бороголовского и Кыштымского месторождений, характеризующиеся сравнительно невысокой (около 10%) зольностью.

Основной задачей в производстве графитошамотных огнеупоров является необходимость образования на поверхности графита глинистой защитной пленки. Для этого используют тонкодисперсные пластичные активно спекающиеся глины, например часовярскую, латненскую, кумакскую и др.

Графитошамотные огнеупоры в зависимости от назначения изготовляют из масс, содержащих 10—50% графита, 45—50% огнеупорной глины и 20—30% шамота. Размер частичек графита составляет 0,25—0,5 мм. Свойства таких огнеупоров зависят от содержания графита, которое определяется условиями службы огнеупора.

При переработке графитсодержащих формовочных масс применяют различные способы, обеспечивающие обволакивание частиц графита глиняной связкой: смешивание в шаровой мельнице, обработку в мешалках периодического действия и в бегунах, многократный промин в ленточном прессе, последующее длительное вылеживание массы.

Для полусухого прессования используют высушенный и измельченный графитсодержащий брикет, полученный пластичным

формованием. Этот брикет вводят в массу сырым, а также обожженным при 800 или 1300°С. При приготовлении массы обязательно часть глины вводят в виде шликера.

В целях предохранения выгорания графита изделия обжигают в засыпке из кокса, электродного угля и др. Температура обжига определяется температурой спекания используемой глины и обычно составляет 1350—1400°С.

Графитошамотные изделия используют лишь в условиях службы, предотвращающих или ограничивающих соприкосновение их с кислородом воздуха. Такими изделиями являются тигли для плавки черных и цветных металлов в индукционных электропечах и горнах, пробки и стаканы сталеразливочных ковшей, трубы, кирпич для футеровки сталеразливочных ковшей.

Углеродистые огнеупоры в основном состоят из углерода в виде кокса (собственно углеродистые изделия — неграфитированные) и искусственного графита (графитированные).

Углеродистые (коксовые) изделия изготавливают из каменноугольного кокса, термоантрацита (в качестве заполнителя) и каменноугольной смолы в качестве связующего, придающего массе пластические свойства и обеспечивающего спекание огнеупора.

Шихта для изготовления небольших изделий состоит из кокса и смолы, а для крупных блоков — из термоантрацита, небольшого (до 5%) количества графита и смолы. Кокс используют с размером зерен не более 0,2, а антрацит до 5—10 мм. Содержание смолы в массе должно быть около 20%.

Углеродистый заполнитель и смолу смешивают в смесительных бегунах, обогреваемых паром. Полученная тестообразная масса поступает на формование при температуре 90—100°С. В зависимости от размеров и формы изделий их формуют различными способами — выдавливанием, прессованием, трамбованием. Обжигают изделия в газовых многокамерных печах без доступа воздуха под слоем углеродистой засыпки. Максимальная температура обжига в зависимости от назначений изделий составляет 1100—1450°С. Продолжительность обжига — 15—30 сут.

Получаемые углеродистые изделия содержат 85—92% углерода и менее 10% серы. Они практически не плавятся и не деформируются при высоких температурах, плохо поддаются механической обработке. Пористость изделий составляет 15—20%, предел прочности при сжатии — 12—50 МПа, температура окисления — около 400°С. Степень графитизации углеродистых (коксовых) изделий незначительна.

Графитированные изделия получают дополнительной термообработкой углеродистых изделий в восстановительной среде при температуре около 2500°С. При этом аморфный углерод переходит в искусственный графит, и процесс называют графитированием. Наблюдаются рост и упорядочение кристаллов углерода, в резуль-

тате чего возникает своеобразная макроструктура: каркас из графитированных частичек кокса, связанных между собой графтированным коксовым остатком связующего.

Графитированные изделия существенно отличаются от обычных углеродистых. Содержание углерода в них составляет более 99%, теплопроводность увеличивается в 10 раз, электросопротивление существенно снижается, изделия легко поддаются механической обработке.

Они отличаются анизотропией теплопроводности, электрической проводимости, термического расширения, что обусловлено анизотропией кристаллов графита и их преимущественным расположением вдоль длинных осей углеродистых частиц.

Сырьем для графитовых изделий служат высокочистый прокаленный при 1200–1350°С нефтяной кокс (~75%) и каменноугольный пек (~25%), применяемый в качестве связующего. Зольность каждого из них не выше 0,3%.

Технология графитированных изделий подобна таковой для углеродистых изделий из каменноугольного кокса.

Высококачественные изделия изготавливают из искусственного графита. Это высокоплотный и прочный графит, получаемый многократной пропиткой связующим с последующей термообработкой; рекристаллизованный графит, пирографит.

Углеродистые огнеупоры обладают уникальным сочетанием технических свойств, однако имеют и крупный недостаток – окисляемость.

Эффективным средством повышения стойкости к окислению является покрытие поверхности изделий тугоплавкими соединениями (карбидом кремния, дисилицидом молибдена и др.), а также пропитка в кипящем расплаве кремния (силицирование).

Малые величины модуля упругости и термического расширения при высокой теплопроводности обеспечивают очень высокую термическую стойкость углеродистых огнеупоров, которые обладают и другим ценным свойством – увеличением механической прочности с повышением температуры по крайней мере до 2400°С.

Благодаря указанным свойствам углеродистые огнеупоры используют для футеровки доменных печей (горна, лещади, заплечиков, летки и других частей), пода печей для плавки свинца, алюминия, магния и других цветных металлов, а также в печах для производства карбида кальция, фосфора, ферросплавов и др.

Из углеродистых материалов изготавливают тигли, фасонные блоки, трубы, стержни, электронагреватели сопротивления, детали для теплообменников, оснастку для горячего прессования, электроды для дуговых электропечей.

Высококачественные изделия из графита широко применяют в ядерной и ракетной технике, графитовые волокна используют для изготовления теплозащитных материалов.

8.11. КАРБИДОКРЕМНИЕВЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Основой огнеупоров данного вида является карбид кремния, выпускаемый промышленностью двух видов, – черный и зеленый. Черный содержит больше примесей и уступает зеленому по абразивным свойствам.

Карбид кремния получают высокотемпературной обработкой при 2000–2200°С смеси кремнезема и углеродистого материала. В качестве кремнеземистой составляющей обычно используют чистые кварцевые пески с содержанием SiO_2 не менее 98,5%, а углеродистой составляющей – малозольные антрациты или нефтяной кокс. Для получения более чистого SiC в шихту вводят 2–7% поваренной соли, которая препятствует обогащению карбида кремния углеродом и способствует образованию и последующему удалению хлоридов железа и алюминия.

Синтезированный карбид кремния дробят, очищают от графита, кремнезема, железа и других примесей и классифицируют на ситах на узкие фракции, которые широко используют в абразивной промышленности, а также для изготовления нагревателей и огнеупорных изделий.

Промышленный карбид кремния представляет собой смесь двух кристаллических модификаций – кубической (β) и гексагональной (α). Карбид кремния возгоняется и разлагается на составляющие элементы, заметно этот процесс протекает при температурах выше 2300°С. Плотность SiC составляет 3,2–3,21 г/см^3, теплопроводность – около 60 Вт/(м·К), ТКЛР в интервале 20–1700°С – $4,5 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$.

В окислительной среде при повышенной температуре карбид кремния окисляется, что является его важнейшим недостатком, ограничивающим применение его как огнеупорного материала. Продуктом окисления является кремнезем, образующий на поверхности зерен SiC пленку, которая несколько замедляет, но не предотвращает процесс окисления.

Скорость и степень окисления карбида кремния зависят от чистоты, размера частиц, температуры, времени, состава окисляющей газовой среды. Температура интенсивного окисления в зависимости от размера частиц колеблется от 1100 до 1500°С.

Карбид кремния – типичное соединение с ковалентной связью, поэтому вследствие практического отсутствия диффузионных процессов в кристаллической решетке даже при очень высоких температурах не удается получить плотные изделия обычным спеканием.

Спекание за счет испарения и последующей конденсации можно осуществлять в материалах на основе карбида кремния при температурах 2000–2200°С, однако это приводит лишь к некоторому упрочнению изделий без снижения пористости.

Распространение получили главным образом огнеупоры из карбида кремния на различных связках, вводимых в исходную шихту, либо синтезируемых непосредственно в ходе термической обработки: алюмосиликатной, кремнеземистой, нитридной, оксинитридной, карбидокремниевой или комбинированной, содержащей два или более огнеупорных соединения.

Изделия с алюмосиликатными связками получают смешиванием, формованием и обжигом композиций, содержащих смесь зерен карбида кремния с огнеупорной глиной, которая является пластификатором при прессовании и спекающим компонентом в обжиге. Глину частично в виде шликера вводят в количестве 3–20%, в шихту добавляют также некоторое количество ЛСТ. Изделия формуют вибропрессованием, полусухим прессованием или трамбованием и обжигают при температурах 1350–1400°С. Пористость изделий составляет 20–25%, прочность на сжатие не превышает 50 МПа.

Изделия из карбида кремния на кремнеземистой связке получают из смеси зерен SiO_2 с различной крупностью, пластификатором служит ЛСТ. Обжигают изделия при температурах 1350–1400°С в открытой садке в пламенных печах. Образующийся за счет окисления кремнезем скрепляет зерна карбида кремния и частично заполняет поры, повышая прочность и плотность изделий. Наиболее плотные (открытая пористость 15–20%) и прочные ($\sigma_{сж}$ до 120 МПа) изделия получают при использовании 50–60% крупных и средних фракций SiC и 40–50% фракции меньше 0,025 мм.

Эффективным способом получения плотных изделий из карбида кремния является реакционное спекание. Для получения изделий на нитридной (Si_3N_4) связке применяют состав, содержащий карбид кремния и кремний. Соотношение SiC:Si может изменяться в широких пределах; для достижения максимальной плотности оптимальным является содержание 20–30% кремния, вводимого в виде тонких фракций. Карбид кремния используют в виде крупных (до 2 мм) и средних фракций. Изделия обжигают при 1450°С в среде азота, очищенного от кислорода, с промежуточной выдержкой при 1300–1350°С. Кремний взаимодействует с азотом с образованием нитрида кремния, при этом его объем по сравнению с кремнием при полном завершении процесса увеличивается в 1,23 раза. Это приводит к заполнению пор между частицами карбида кремния нитридом кремния и соответственно к уплотнению и упрочнению изделий. Минимальная открытая пористость, которая может быть достигнута, составляет 12–15%, прочность на сжатие таких изделий достигает 200 МПа.

Обжиг изделий из SiC, содержащих смесь Si и SiO_2, в среде технического азота приводит к образованию наряду с нитридом кремния преимущественно оксинитрида кремния (Si_2ON_2). Для получения изделий на оксинитридной связке используют также углеродистые засыпки или смесь кокса с кварцевым песком. Оксинитридная связка образуется при взаимодействии кремния с азотом в присутствии оксида углерода. Наряду с оксинитридом образуется также некоторое количество других соединений (SiO_2, Si_3N_4, β–SiC).

Наибольшее уплотнение достигается при обжиге заготовок из карбида кремния, содержащих определенное количество углерода, в парах или расплаве кремния. При взаимодействии углерода с кремнием образуется вторичный карбид кремния, заполняющий поры между исходными зернами SiC и превращающий спекаемую заготовку в плотное и прочное изделие. Такие изделия, называемые самосвязанными, состоят в основном из SiC и имеют плотность ~95% от теоретической. Особенности технологии таких изделий заключаются в необходимости применения достаточно сложной аппаратуры и высоких температур обжига.

Высокоплотные и прочные изделия из карбида кремния получают также методом горячего прессования высокодисперсных порошков с различными добавками (Al_2O_3, MgO, B, Al, C).

Наряду с огнеупорами, содержащими преимущественно карбид кремния, широко применяют материалы, в которых SiC является одним из компонентов шихты, вводимым главным образом для повышения теплопроводности и термостойкости. Карбид кремния добавляют в шамотные, высокоглиноземистые, динасовые, периклазовые огнеупоры обычно в количестве до 30% в виде достаточно мелких фракций.

Свойства огнеупоров из карбида кремния весьма разнообразны, что объясняется различием природы связующих компонентов. Характерными для всех материалов, содержащих SiC, являются относительно невысокий ТКЛР, повышенная теплопроводность, высокая термостойкость, устойчивость к деформации, стойкость к кислым шлакам.

Благодаря своим специфическим свойствам огнеупоры на основе карбида кремния находят широкое применение в различных областях техники, в том числе в черной и цветной металлургии, химической и керамической промышленности и др. Особенно целесообразно использовать изделия на основе карбида кремния в тех случаях, когда требуется высокая теплопроводность, термостойкость и шлакоустойчивость при температурах службы до 1500°С, например для муфелей, рекуператоров, для изготовления капселей и этажерок для обжига керамических изделий, чехлов для термопар, визирных трубок, направляющих плит в туннельных печах и т. д.

Стойкость огнеупоров к расплавам различных цветных металлов, несмачиваемость ими обусловливают их применение в цветной металлургии при производстве цинка, алюминия и других металлов. Особенно высокую стойкость показывают в этих условиях изделия с нитридной и оксинитридной связками.

8.12. ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ И БЕЗОБЖИГОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ. НЕФОРМОВАННЫЕ ОГНЕУПОРЫ

К материалам, применяемым при строительстве и эксплуатации промышленных печей в безобжиговом измельченном виде, относят: мертели, бетоны, набивные массы, покрытия (торкрет-массы).

Огнеупорные мертели представляют собой измельченные смеси огнеупорных заполнителей и связующих материалов, которые в смеси с водой (растворы) используют при кладке огнеупорных кирпичей. Они должны хорошо заполнять неровности на кирпичах, образовывать тонкие швы, быть после обжига малопористыми, малогазопроницаемыми, прочными, хорошо свариваюшимися с огнеупорными изделиями в службе.

По своему химическому составу мертели должны быть близки к огнеупорным изделиям, иметь минимальную усадку, равномерное расширение при нагревании, чтобы в швах не возникало значительных напряжений.

Мертели по способности к упрочнению, т. е. по типу применяемого связующего подразделяют на твердеющие при нагревании, воздушно-твердеющие, гидравлически твердеющие. К твердеющим при нагревании относят смеси, состоящие из заполнителя и огнеупорной, хорошо спекающейся глины. В качестве заполнителя применяют зерна шамота, динаса, магнезита, хромита и др. Размер зерен заполнители определяется назначением мертеля.

Воздушно-твердеющие мертели содержат связки, придающие растворам и кладке повышенную прочность до и в начале ее прогрева, такие как жидкое стекло, воздушно-твердеющие вяжущие, фосфатные связки. При использовании жидкого стекла для связывания щелочи дополнительно вводят боксит, гидроксид алюминия или технический глинозем.

В хромомагнезитовых и хромитовых мертелях твердение обусловливается добавкой периклазового цемента — тонкомолотого обожженного магнезита, затворенного водным раствором $MgSO_4$ или других солей.

Воздушно-твердеющие алюмосиликатные мертели на алюмофосфатных связках получают добавлением к заполнителю гидроксида алюминия и ортофосфорной кислоты или уже готовых алюмофосфатных связок.

В гидравлически твердеющих смесях в качестве связки применяют глиноземистый цемент, а в качестве заполнителя — зерна различных материалов.

Для подготовки исходных материалов и их смесей используют то же оборудование, что и для получения мелкозернистых составляющих порошков в различных производствах огнеупорных изделий. Растворы из мертелей приготавливают в передвижных мешалках периодического действия непосредственно перед их использованием.

Огнеупорный бетон — это безобжиговый камнеподобный материал, обладающий достаточной прочностью до нагревания и способный при длительном воздействии высоких температур сохранять в необходимых пределах свои свойства.

Бетоны состоят из заполнителя и гидравлически- или воздушно-твердеющего вяжущего, в которое обычно вводят тонкомолотую минеральную добавку, обусловливающую физико-химический процесс твердения связки. Заполнителем является дробленый огнеупорный материал, в том числе его бой или соответствующая горная порода, например кварцит, хромит и др. Различают заполнители бетонов: крупные — с зерном от 5—25 до 40 мм; мелкие — <5 мм, в том числе зерен <0,14 мм не более 15%; тонкомолотые и добавки <0,14 мм.

При нормальной температуре связка скрепляет между собой зерна заполнителя и придает бетону необходимую прочность. При нагревании происходят физико-химические процессы, которые придают бетону необходимые для огнеупорного материала свойства.

Огнеупорные бетоны должны достаточно быстро твердеть при нормальных температурах, умеренно снижать прочность при нагревании до температур разложения продуктов твердения, а при более высоких температурах увеличивать прочность в результате спекания; иметь достаточную плотность, огнеупорность, высокую температуру начала деформации под нагрузкой, постоянство объема при высоких температурах, достаточно высокую термостойкость.

По сравнению с огнеупорной кладкой из штучных изделий огнеупорные бетоны имеют преимущества в скорости сооружения футеровки, меньшей пористости, газо- и воздухопроницаемости, меньшей теплопроводности, большей монолитности и стойкости к удару.

Бетоны подразделяют на высокоогнеупорные (>1770°С), огнеупорные (1580—1770°С) и тугоплавкие (1300—1580°С).

В качестве связки в гидравлически твердеющих бетонах применяют глиноземистый или высокоглиноземистые цементы, портландцемент, а в воздушно-твердеющих бетонах — периклазовый цемент, жидкое стекло, алюмофосфатные связки, в которые вводят различные добавки и огнеупорные заполнители.

Высокотемпературным и быстротвердеющим вяжущим огнеупорных бетонов являются воздушно-твердеющий цемент на основе $BaO \cdot Al_2O_3$ и гидравлический на основе $2BaO \cdot Al_2O_3$ с $BaO \cdot Al_2O_3$. Заполнителями служат магнезиальные, хромитовые и алюмосиликатные материалы. Эти бетоны имеют хорошие защитные свойства от радиоактивных излучений, а также перспективу применения в каналах МГД-генераторов.

Средняя плотность бетона определяется природой заполнителя, поэтому бетоны могут быть тяжелыми, легкими или теплоизоляционными. В теплоизоляционные огнеупорные бетоны в качестве заполнителя вводят легковесный шамот, диатомит, вермикулит, минеральные волокна, пористый силлиманит, а в специальные — пористые оксидные материалы.

Хромитовые, хромомагнезитовые бетоны на глиноземистом цементе используют для ответственных элементов печей металлообрабатывающей промышленности и в топках паровых котлов. Воздушно-твердеющие бетоны из металлургического магнезита на периклазовом цементе применяют в воздушных каналах, задних стенках, крышках завалочных окон мартеновских печей. Бетон из высокоглиноземистого шамота и цемента используют для тепловой и электрической изоляции охладителей на сводах электроплавильных печей.

Бетоны на портландцементной связке с тонкомолотыми добавками могут быть использованы в топках паровых котлов, в зоне колошника и фундаментах доменных печей, в кожухах регенераторов мартеновских печей.

Набивные массы используют в тех случаях, когда отдельные части футеровки настолько сложны или велики, что изготовление их обычными керамическими способами и обжигом практически невозможно. В качестве набивных масс используют обычные огнеупорные материалы определенной зернистости с введенными в них связками.

Одним из основных требований, предъявляемых к набивным массам, является постоянство объема в службе. В соответствии с этим подбирают зерновой состав и количество связки. Иногда для компенсации усадки вводят расширяющиеся в обжиге минералы — кварц, кианит и др. В качестве связок применяют жидкое стекло, алюмофосфаты, магнезиальный цемент. В отдельных случаях набивные массы изготавливают на каменноугольных смоляных и пековых связках.

Предельная величина зерен набивных масс составляет 3—5 мм и зависит от размера набиваемой конструкции. Набивную массу готовят непосредственно перед набивкой или доставляют в готовом виде. После набивки футеровку медленно сушат и разогревают по удлиненным режимам, предотвращающим ее растрескивание и разрушение. Наиболее широко набивные массы используют при футеровке электроплавильных индукционных печей. Для кислых футеровок индукционных печей при выплавке стали некоторых цветных металлов используют кварциты с размером зерна менее 3 мм с добавкой 1—1,5% B_2O_3. Высокую стойкость футеровки в индукционных печах обеспечивают алюмосиликатные набивные массы, упрочненные алюмофосфатными связками. В качестве заполнителя применяют полукислые, шамотные, высокоглиноземистые или корундовые материалы.

Для набивки стен сталеплавильных электропечей широко применяют магнезитовые набивные массы с каменноугольной смолой в качестве связки.

Огнеупорные покрытия (торкрет-массы) представляют собой порошки из разных огнеупорных материалов определенной зернистости со связующими добавками. Покрытия наносят на рабочую поверхность огнеупорной футеровки торкретированием, обмазкой и другими методами.

Огнеупорные покрытия должны обладать хорошей схватываемостью с ремонтируемыми или защищаемыми ими материалами футеровок, малыми объемными изменениями при сушке и высоких температурах, стойкостью против химических и механических разрушений.

Торкретирование продлевает срок службы футеровки и представляет собой процесс нанесения тонкими слоями увлажненной торкрет-массы на холодную или нагретую до высоких температур футеровку. Торкрет-массы наносят струей сжатого воздуха с помощью торкрет-машин.

Состав и зернистость торкрет-масс определяются способом их нанесения, видом ремонтируемой футеровки и условиями службы. В составах масс содержатся заполнитель с размером зерен менее 2 мм при содержании тонких фракций менее 0,2—0,5 мм в количестве примерно 50%, связка, пластификатор и вода. Пластификаторами являются бентонит или другие пластичные огнеупорные глины, вводимые в количестве 5—10%. Связкой являются вводимые в количестве 1—15% жидкое стекло, хроматы, фосфаты, соли магния, шлаки, железистые добавки и др.

Торкретирование позволяет вести ремонты кладки при высокой температуре без остановки печей. Горячее торкретирование применяют для ремонта разрушенной части футеровки конвертеров, мартеновских печей, сталеразливочных и чугуновозных ковшей, термических печей и др.

При холодном торкретировании поверхности кладки очищают, насекают, иногда армируют. Толщина каждого торкрет-слоя колеблется от 10 до 30 мм. Для ремонта футеровки конвертеров широко применяют факельное торкретирование. Торкретирование разрушаемой части футеровки повторяют после износа нанесенного слоя, чем сохраняют ее в рабочем состоянии в течение всего срока работы печи.

8.13. СЛУЖБА ОГНЕУПОРОВ В МЕТАЛЛУРГИИ

Продолжительность работы огнеупоров в тепловых агрегатах зависит от строения и свойств огнеупоров и от условий их эксплуатации.

Служба огнеупоров как научно-техническая проблема включает: определение условий эксплуатации огнеупоров (температуры, состава расплава шлака или газовой среды, механических напря-

жений и др.), изучение физико-химических процессов, происходящих в огнеупорах под влиянием условий эксплуатации; разработку мероприятий по защите огнеупоров; рекомендации по выбору огнеупоров и созданию новых видов огнеупоров, обеспечивающих длительную и устойчивую работу различных тепловых агрегатов.

Ниже в качестве примеров приведены характерные особенности сложной службы огнеупоров в основных агрегатах черной металлургии.

Огнеупоры для доменной печи. Доменная печь служит для выплавки чугуна. Обычно доменные печи имеют объем 4000–5000 м^3, на их футеровку расходуют до 3–3,5 тыс. т огнеупоров. Условия службы огнеупоров в доменной печи весьма разнообразны, так как в ее зонах проходят совершенно различные физико-химические процессы. В связи с этим требования, предъявляемые в разных зонах, различны.

Для огнеупоров верхней части печи (колошника) требуются высокая износостойкость и устойчивость к растрескиванию, так как они испытывают ударное воздействие и истирание под действием загружаемой шихты, а также влияние температурных перепадов. В этой зоне используют высокопрочные шамотные изделия с низкой пористостью.

Огнеупорная кладка в верхней и средней частях шахты печи наряду с истиранием шихтой подвергается воздействию отложениями щелочей, углерода и цинка в швах, порах кирпича и трещинах. Углерод и цинк, отлагаясь в кладке, расширяют поры и трещины, создавая этим условия для новых отложений, которые, в свою очередь, вызывают дальнейшее расширение пор и трещин. Поэтому огнеупоры, устанавливаемые в этой зоне, должны быть износостойкими, прочными, иметь низкую пористость и не иметь трещин. Таким условиям удовлетворяют высокоплотные и прочные шамотные огнеупоры. С этого уровня печи применяют охлаждение футеровки, что снижает глубину проникновения щелочей и цинка.

В нижней части шахты, зоне восстановления (распаре) и горения (заплечиках), наблюдается возникновение трещин, выкрашивание и разрушение из-за тепловых ударов в начале эксплуатации печи, высоких термических напряжений, высокой температуры, проникновения щелочей и цинка, отложения углерода, влияния расплавленного шлака, образующегося в результате плавления рудной части шихты. В связи с этим огнеупоры для этой зоны должны иметь устойчивость к растрескиванию, низкую пористость и высокую износостойкость, высокие огнеупорность и температуру начала деформации под нагрузкой. Этим требованиям удовлетворяют высокоплотные высокоглиноземистые изделия, которые в последнее время заменяют карбидокремниевыми.

В зоне подачи горячего воздуха (фурмах) из-за воздействия высоких температур и тепловых ударов, проникновения углерода, щелочей, цинка и паров других веществ, истирающего воздействия пыли и

горновых газов применяют огнеупоры с низкой пористостью, высокой прочностью и износостойкостью. Такими огнеупорами являются высококачественные особо плотные высокоглиноземистые огнеупоры с содержанием 60–75% Al_2O_3, а также корундовые изделия.

Футеровка нижней части доменной печи (горна и лещади) служит в наиболее тяжелых условиях, подвергаясь воздействию жидкого чугуна и шлака, а также проникающих в изделия щелочей; там может происходить расширение швов под действием попадающего в них жидкого чугуна, затвердевающего при низких температурах с увеличением объема. В данном случае используют углеродистые плотные изделия на основе антрацита или кокса.

Для огнеупоров в области чугунной летки необходимы стойкость к растлаву шлака и металла, устойчивость к истиранию и термическому растрескиванию, монолитность и высокая термостойкость. Для этого участка доменной печи применяют низкопористые шамотные и высокоглиноземистые изделия с добавками SiC на смоляных связках, а также периклазоуглеродистые огнеупоры.

Интенсивное воздействие различных реагентов на футеровку заставляет применять в основном низкопористые прочные изделия с высокой огнеупорностью и низким содержанием примесей. При этом взаимодействие со щелочами и шлаками идет настолько интенсивно, что для обеспечения непрерывной длительной работы доменной печи приходится применять принудительное водяное охлаждение корпуса печи и футеровки. Это приводит к образованию гарнисажа – застывшего расплава продуктов взаимодействия огнеупоров и различных химических активных веществ, являющегося барьером для дальнейшего активного разрушения футеровки.

Для снижения отложений углерода и цинка в верхних зонах доменной печи применяют специальные конструктивные и технологические решения. Для уменьшения влияния напряжений, возникающих при отложениях цинка, в футеровке устраивают пустоты на границе температуры кристаллизации цинка. Для исключения отложений углерода применяют высокоплотные шамотные огнеупоры, пропитанные различными сернокислыми солями, и мертель, затворенный раствором сернокислого аммония, что предотвращает прохождение реакции образования углерода из его оксида.

Огнеупоры для мартеновской печи. Мартеновские печи предназначены для выплавки стали из чугуна и металлического скрапа (металлолома). Печь состоит из верхней и нижней частей. К верхней части относятся печные головки и плавильное пространство, а к нижней – регенеративные камеры для подогрева горючего газа и воздуха, дымовые борова, перекидные устройства.

В наиболее тяжелых условиях находятся огнеупоры в головках, своде и поде. Головки печи подвергаются действию высоких температур, потока газов, содержащих капли расплавленного металла и

шлака, что требует от материала футеровки высокой огнеупорности, износо- и химической стойкости. Для головок печи используют плотные периклазохромитовые огнеупоры.

Под мартеновской печи состоит из двух слоев — нижнего, который выкладывается из периклазового огнеупора, и верхнего — набивного, из металлургического периклазового порошка определенного зернового состава, уплотняемого вибрацией и пневмотрамбовкой.

Под подвергается резким перепадам температуры в период разогрева и слива расплавленного металла. Благодаря тому, что футеровка пода находится в термопластичном состоянии, она сохраняет свою строительную прочность. Кроме резких перепадов температуры поверхность пода подвергается воздействию механических ударов при загрузке печи, износу со стороны сливаемого металла и химическому воздействию при температуре 1700°С расплавленного шлака, который остается на поверхности пода после слива металла. Поверхность пода участвует в окислительно-восстановительных процессах обезуглероживания стали и оказывается местом концентрации газовых пузырьков, которые ускоряют процесс взаимодействия углерода и кислорода, растворенных в металле. Существенное влияние на стойкость пода оказывает проникновение в рабочий слой расплавленных чугуна и стали, продувка ванны кислородом т. д. Износ пода вызывает необходимость частых текущих ремонтов, которые проводят через 30—50 плавок.

Огнеупоры свода мартеновской печи подвергаются интенсивному химическому воздействию брызг шлака и металла, паров и плавильной пыли, истирающему влиянию газового потока, попеременному воздействию окислительной и восстановительной среды газов, давлению массы самого свода, действию высоких температур. Температура в подсводовом пространстве сталеплавильных печей доходит до 1800°С. Огнеупоры испытывают резкие колебания температуры, связанные с различными периодами плавки.

Поэтому сводовые огнеупоры должны иметь высокие огнеупорность и температуру начала деформации под нагрузкой, хорошую термостойкость, шлако- и металлоустойчивость, стойкость против механического износа, постоянство объема в службе в условиях насыщения изделий различными корродирующими веществами, точность формы и размера.

Ведущим требованиям — высокой огнеупорности, устойчивости к оксидам железа и термостойкости — отвечают изделия типа периклазохромитовых. Однако они имеют сравнительно низкую температуру начала деформации под нагрузкой и достаточно большую (~3 г/см^3) плотность. Из таких тяжелых изделий нельзя выкладывать своды большого пролета арочной конструкции, так как под влиянием тяжести самого свода горизонтальный распор может вызвать напряжения в изделиях, превышающие их прочность при высоких температурах.

Чтобы изделия периклазохромитового типа могли служить в своде, необходимо снять часть тяжести свода и стабилизировать нейтральную линию давления в оптимальном положении. Первое условие выполняется, если свод подвесить, второе достигается ограничением роста свода. Такая конструкция свода называется распорно-подвесной.

В процессе службы периклазохромитовые изделия приобретают зональное строение. Образование зон происходит всегда при градиенте температур и объясняется миграцией расплавов и другими физико-химическими процессами, зависящими от температуры. Выделяют три зоны: рабочую, переходную и малоизмененную. В рабочей зоне изменяются химический и минеральный составы и структура, в переходной — структура, в малоизмененной сохраняются исходный состав и структура. Рабочую зону подразделяют на подзоны: шпинелидную, пористую и плотную силикатную. Шпинелидная подзона — плотная, полностью перерожденная, в ней нет отдельных зерен периклаза и хромита, она состоит из шпинелидов сложного состава. В пористой подзоне зерна хромита имеют пористое строение из-за миграции расплава силикатов в следующую подзону. Нарушается связь между отдельными зернами и скоплениями зерен. В силикатной подзоне силикаты заполняют все имеющиеся поры и застывают. Образование силикатной подзоны идет главным образом по механизму термокапиллярной миграции.

В переходной зоне изменение структуры обусловлено процессами спекания в условиях сравнительно невысоких температур и их градиента, что приводит к неравномерному спеканию различных участков и образованию областей с различной плотностью.

Вследствие разных термомеханических свойств зон при колебаниях температуры в печи и, следовательно, в объеме изделий возникают напряжения и происходят сколы с поверхности изделий, размеры и частота которых определяют стойкость свода.

Большое влияние на стойкость свода оказывает также интенсивность процесса продувки металла кислородом, когда газовый поток, захватывая большое количество капель жидкого шлака, омывает поверхность огнеупорного свода, одновременно смывая легкоплавкие продукты химического взаимодействия шлака и огнеупора. Происходит оплавление свода.

Стойкость сводов можно повысить лишь применением высокочистых плотных огнеупоров с мелкопористым строением.

Следует отметить, что в последнее время доли выплавки стали в мартеновских печах снижается. Вместо них используют более совершенные агрегаты — кислородные конвертеры.

Огнеупоры для конвертеров. Конвертерный способ получения стали основан на использовании теплоты, выделяющейся при окислении содержащихся в чугуне примесей (C, Si, S, P, Mn) при обдувке поверхности расплавленного чугуна кислородом. Это

обеспечивает разогрев и поддержание температуры жидкого чугуна. Поэтому конвертерный способ получения стали связан с применением только жидкого чугуна и небольших количеств скрапа. Достоинствами конвертерного способа выплавки стали являются большая производительность и высокое качество стали.

Условия службы огнеупоров в конвертерах приводят к повышенному их разрушению по сравнению с другими печами. Это обусловлено тем, что процесс выплавки стали в конвертерах является динамичным, футеровка испытывает интенсивное тепловое, химическое и механическое воздействие, отсутствует защита огнеупорной кладки в виде наварного слоя или гарнисажа от охлаждения. Поэтому в конвертерах футеровка имеет большую толщину.

Кислород для окисления примесей подается через специальные фурмы в центр расплава, что определяет циркуляцию металла и шлака от оси конвертера к его стенкам. Происходит концентрированный выход газов у поверхности футеровки. Струя кислорода вызывает образование металлошлаковой эмульсии, которая интенсивно истирает и разъедает огнеупорную кладку горловины. Для уменьшения степени разрушения огнеупоров применяют многоканальные фурмы с соплами Лаваля, которые обеспечивают на выходе из сопла высокое давление газа при малой скорости. Это приводит к более глубокому проникновению кислорода в поверхностные слои металла и уменьшению скорости движения газового потока у поверхности огнеупорной кладки.

Футеровка конвертера подвергается также тепловым и механическим ударам при заливке жидкого чугуна, истиранию жидким металлом при его сливе после окончания процесса, химическому воздействию агрессивных шлаков при очень высоких температурах.

Для длительной и устойчивой работы конвертера необходимо обеспечить равностойкость огнеупоров, однако в полной мере это осуществить не удается из-за различной степени воздействия агрессивных факторов в разных участках футеровки. В местах наибольшего износа необходимо применять более высококачественные изделия.

Зону горловины, работающую в весьма широком диапазоне изменения температур, воздействия агрессивного газового потока, содержащего капли металла и шлака, футеруют известково-периклазовыми или плотными периклазошпинелидными изделиями. Конусную и цилиндрическую части также выкладывают высококачественными известково-периклазовыми изделиями.

Нижняя часть корпуса и днище по сравнению с другими участками меньше подвергаются износу, поэтому их футеруют обычными обожженными или смолоизвестково-периклазовыми изделиями. Сталевыпускное отверстие, подвергающееся сильному эрозионному износу и термическому растрескиванию, выкладывают электроплавленными периклазовыми огнеупорами.

Все огнеупорные изделия, применяемые для футеровки конвертера, обязательно пропитывают каменноугольной смолой или пеком. Присутствие углерода в порах огнеупоров снижает смачивание их расплавами металла и шлака и повышает стойкость футеровки.

Наибольший износ футеровки имеет место в зоне шлакового пояса из-за интенсивного шлакоразъедания. Большое влияние на этот процесс оказывает содержание оксида фосфора в шлаке, который образует с CaO и SiO_2 легкоплавкие соединения. Для уменьшения этого взаимодействия применяют флюсы, добавляемые в шлак в виде сырого доломита.

Для поддержания футеровки в зоне шлакового пояса в рабочем состоянии ее торкретируют периклазовыми или известково-периклазовыми торкрет-массами.

В очень тяжелых условиях эксплуатируются огнеупоры, применяемые для футеровки агрегатов, обеспечивающих непрерывное литье заготовок. Время пребывания стали в разливочных ковшах в два раза больше, чем при обычной разливке, а температура стали должна быть по крайней мере на 50°С больше. Поэтому для установок непрерывной разливки стали применяют высококачественные огнеупорные материалы различных видов, преимущественно высокоглиноземистые.

Глава девятая

ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА

Керамические изделия и материалы данного класса должны обладать повышенной пористостью (обычно более 30%), которую, как правило, создают преднамеренно. Она определяет решающим образом свойства, необходимые для их применения, такие как высокая тепло- и звукоизолирующая способность, проницаемость, удельная поверхность и некоторые другие.

В принципе из любого керамического материала соответствующими приемами можно изготовить изделия с пористой структурой, при этом пористость может быть повышена вплоть до 95–97%. В известной мере регулированию поддаются также форма, размер создаваемых пор и их связь между собой и с окружающей атмосферой, т. е. строение получаемых изделий.

9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

9.1.1. Классификация

Единой общепринятой классификации пористой керамики пока не существует. Обычно в каждой области (строительстве, огнеупорном производстве и т. п.) подразделяют пористую керамику на отдельные группы по характерным признакам, связанным с их производством, свойствами, строением и применением. Объединить эти признаки с учетом имеющихся практических данных можно следующим образом.

По виду основного сырья и фазовому составу пористую керамику подобно плотной подразделяют на кремнеземистые (динасовые, кварцевые), алюмосиликатные (полукислые, шамотные, каолиновые, различные высокоглиноземистые и др.), магнезиальные (магнезитовые, хромомагнезитовые, доломитовые, форстеритовые), оксидные (корундовые, бадделеитовые, периклазовые, бромеллитовые), бескислородные (карбидкремниевые, нитридкремниевые, углеродистые и др.). Известны и другие изделия — шамотно-силикатные, шамотно-бентонитовые, волластонитовые, кордиеритовые, перлитовые, вермикулитовые, диатомитовые, керамзитовые и т. п.

По методу порообразования различают керамику, у которой повышенная пористость получена подбором зернового состава узкофракционированного наполнителя, в том числе с собственной пористостью; введением и последующим удалением добавок, оставляющих после себя поры; введением отдельно приготовленной пены; за счет газообразования при химическом взаимодействии компонентов ших-

ты; формованием волокнистых материалов со связующими; вспучиванием массы в ходе термообработки; пропиткой керамической суспензией удаляемого при обжиге ячеистого органического носителя.

По строению различают изделия с зернами заполнителя, ячеистые, включая пенные, и волокнистые.

По внешнему виду различают изделия формованные штучные (кирпичи, блоки, плиты, трубы, стаканы и т. п.) и неформованные (пористые легковесные, в том числе жаропрочные, бетоны с керамическими заполнителями).

По пористости и плотности подразделяют на низкоплотные с относительно невысокой (30—45%) пористостью, легковесы (пористость 45—75%) и ультралегковесы (пористость >75%).

В строительстве пористые изделия классифицируют по средней плотности (кг/м^3), численно равной марке изделий, например марка 450 соответствует средней плотности от ⩾400 до ⩽450 кг/м^3.

По огнеупорности различают изделия неогнеупорные (легкоплавкие, тугоплавкие), у которых огнеупорность <1580°С; огнеупорные (1580—1770°С), высокоогнеупорные (1770—2000°С), высшей огнеупорности (>2000°С).

По назначению и характеру использования известны изделия теплоизоляционные, для которых решающим показателем является коэффициент теплопроводности; теплозащитные, показателем эффективности которых применительно к летательным аппаратам принято считать произведение теплопроводности и средней плотности; проницаемые, для которых важнейшим показателем является коэффициент проницаемости, зависящий как от канальной пористости, так и от размера пор.

По месторасположению в кладке тепловых агрегатов теплоизоляционных изделий различают открытую изоляцию (непосредственно у источника тепла) и защищенную изоляцию (располагается вторым слоем вслед за плотным огнеупором).

Применительно к строительству различают также хладоизоляционные материалы, звукоизоляционные, звукопоглощающие, а применительно к химическому катализу следует упомянуть пористые изделия, используемые в качестве носителей катализаторов, в которых важное значение имеет удельная поверхность, определяемая открытой пористостью, размером пор и их распределением.

9.1.2. Методы получения

Для повышения пористости керамических тел применяют разные приемы.

Использование узкофракционных зерен заполнителя. Известно, что при кубической укладке равновеликих шаров пустотность составляет почти 50%. Однако реализовать такую модель упаковки практически невозможно, так как керамические зерна не шаровидные и даже при узком фракционировании различаются по размерам. Кроме того, крупные зерна практически не спекаются, поэтому обычно вводят часть тонких зерен, образующих керамическую связку в обжиге, что также снижает пористость, поскольку тонкие зерна располагаются в пустотах между зернами крупных фракций. И наконец, пористость уменьшается при прессовании керамики как за счет сближения зерен, так и за счет их частичного разрушения.

Из сказанного можно заключить, что повышению пористости способствуют следующие факторы: близость формы зерен заполнителя к шаровидной, монофракционность зерен, минимально допустимое содержание тонких фракций (керамической связки), низкое давление прессования. Практически при использовании монофракционных зерен, содержании 10% тонких фракций, давлении прессования 5—10 МПа удается получать керамику с пористостью 35—40% и весьма равномерным строением. При этом размер пор зависит главным образом от размера зерен заполнителя.

При таком методе пористость может быть заметно повышена, если заменить плотные зерна заполнителя гранулами с собственной пористостью. С этой целью можно использовать непосредственно природные пористые материалы (диатомит, трепел) либо после соответствующей термообработки (вспученные перлит и вермикулит), а также искусственные пористые гранулы, полученные дроблением и рассевом обожженных пористых брикетов, или специально изготовленные полые микросферы. При этом имеется следующая закономерность: пористость тем выше, чем крупнее размер зерен, больше их содержание и собственная пористость гранул.

Методом введения пористого заполнителя достигается пористость 50—55% при прессовании и 60—65% при изготовлении изделий легкой утрамбовкой или вибрацией. Применение микросфер позволяет повысить пористость до 90%.

Введение и последующее удаление добавки. Метод основан на том, что после удаления добавки остаются поры. Удалять их в принципе можно испарением, возгонкой, растворением или выжиганием. Практическое распространение получил лишь вариант с введением выгорающих добавок.

Для получения изделий исходные керамические составляющие смешивают с твердыми горючими добавками. В зависимости от состава шихты, вида добавки и проектируемой конфигурации изделий используют порошкообразные, пластичные и жидкотекучие массы.

В качестве выгорающих добавок можно использовать любые горючие материалы, применение которых экономически и технологически целесообразно. Можно назвать такие как опилки, древесная мука, различные виды углей и продуктов коксования, горючие сланцы, шелуха злаков, полые полимерные гранулы, например пенополистирол.

Выбор выгорающих добавок зависит от метода формования и требуемой чистоты. Древесные материалы вследствие сильного упругого последействия оправдывают себя при пластическом формовании и шликерном литье; при прессовании предпочтительны прочные углистые материалы, особенно мелкозольные типа пекового или нефтяного кокса.

Введение выгорающих добавок является радикальным средством повышения пористости, однако их содержание имеет предел (опилки 25–30 мас. %, углистые 15–50 мас. %), с превышением которого разрыхляется структура и почти полностью теряется прочность.

Одной из ответственных операций технологического процесса является выжигание добавок, связанное с потерей прочности после выгорании добавок до начала интенсивного спекания керамики.

Обжиг масс с выгорающими добавками на первой стадии проводят в окислительной среде. Время выгорания добавок зависит от многочисленных факторов: вида, содержания и размера зерен добавки, режима обжига, толщины, пористости и газопроницаемости обжигаемых изделий и др. При установившемся процессе для изделий заданного размера время выгорания пропорционально квадрату радиуса выжигаемых частиц.

Методом введения выгорающих добавок можно повысить пористость керамических изделий примерно до 60–65%. Они характеризуются, как правило, невысокой прочностью, очень низкой теплопроводностью, повышенной газопроницаемостью, удовлетворительной термостойкостью.

Использование волокнистых материалов. Процесс изготовления пористых волокнистых изделий сводится к получению собственно волокон, формованию из них различными методами изделий в виде пластин, труб, блоков и других и стабилизации полученной пористой структуры путем применения разнообразных связующих.

Для связывания волокон используют как органические (битумы, синтетические смолы), так и неорганические (глины, цемент, растворимое стекло, алюмохромофосфаты, гели и золи оксидов алюминия и кремния) связующие, выбор которых определяется условиями предстоящей службы изделий. Первые обеспечивают большую прочность и пористость, вторые – более высокую температуростойкость.

Связки распыляют на волокна, затем смесь уплотняют валками. Избыток связующей жидкости отжимают либо удаляют с помощью вакуума через сетчатое дно.

Полученные полуфабрикаты подвергают тепловой обработке, характер которой зависит от вида используемых связующих.

Вспучивание в ходе термической обработки. Метод основан на способности некоторых горных пород и отдельных минералов к увеличению объема при быстром их нагревании. Причиной вспучивания и образования многочисленных, по большей части замкнутых, пор

является выделение либо расширение газа, находящегося или образующегося в материале в момент, когда последний под воздействием высокой температуры находится в пиропластическом состоянии.

Степень вспучивания характеризуют коэффициентом $K_в$, рассчитываемым как отношение объема вспученного материала V_2 к объему до нагревания V_1 либо обратной зависимостью соответствующих средних плотностей ρ с учетом потери при прокаливании (а):

$$K_в = V_2/V_1 = \rho_1(1 - a/100)/\rho_2. \qquad (9.1)$$

Коэффициент вспучивания зависит от природных свойств сырья, режима термической обработки, размера исходных зерен и может колебаться в очень широких (от 2–3 до 20–25) пределах.

Вспучивающими агентами могут служить содержащаяся в сырье свободная, физически и химически связанная вода, а также газы, образующиеся при разложении карбонатов и сульфатов, при выгорании углерода, при диссоциации и восстановлении оксидов железа.

На размягчение сырья при нагревании решающее влияние оказывает его химический состав, особенно содержание оксидов щелочных элементов, железа и кальция, которые обусловливают уже при относительно невысокой температуре образование низкотемпературных эвтектик в системах: $R_2O–CaO–SiO_2$, $Fe_2O_3–CaO–SiO_2$ и др.

Метод получил широкое распространение при изготовлении легких заполнителей – керамзитовых, перлитовых, вермикулитовых для введения в бетоны и керамические массы.

К увеличению объема в ходе термической обработки до 1400–1600°С способны минералы силлиманит и кианит, а также минералы группы кварца. Например, опал и халцедон при быстром нагревании образуют остеклованную массу со средней плотностью до 0,5 г/см^3.

Эффективно вспучивается при нагревании в вакууме непрозрачный плавленый кварц за счет расширения воздуха, находящегося в стекле. На этом основан пока мало разработанный вакуум-термический способ получения ультрапористого пенокварца.

Вовлечение в суспензию воздуха (пенометод). Для получения пористой ячеистой структуры, что имеет отношение ко многим теплоизоляционным керамическим изделиям (пенокерамика, газокерамика и др.), необходимо управлять процессом вспенивания, т. е. образованием и стабилизацией газонаполненных пузырей, образующих ячеисто-пленочную дисперсную систему (пену).

Образованию и сохранению пузырей способствует низкое поверхностное натяжение на границе раздела жидкость – газ, наличие определенной вязкости жидкости, противодействующей разрыву возникших пленок, образованию неоднородных по составу пограничных слоев, в которых концентрация вещества должна отличаться от его концентрации в растворе, т. е. должно иметь место явление адсорбции.

Количественно явление описывается уравнением Гиббса, связывающим адсорбцию Г с концентрацией С и поверхностным натяжением σ:

$$\Gamma=(C/RT)\cdot(d\sigma/dC). \qquad (9.2)$$

Образование устойчивой пены происходит, когда $d\sigma/dC$ является величиной отрицательной с большим абсолютным значением, хотя концентрация С может быть при этом чрезвычайно малой. Величину $(-d\sigma/dC)$ называют поверхностной активностью, а вещества, повышающие устойчивость пен вследствие изменения поверхностного натяжения, — поверхностно-активными веществами.

Образование и скорость роста пузырька в вязкой среде $(dr/d\tau)$ определяется свойствами вспениваемой массы

$$dr/d\tau=3(Pr-2\sigma)/8\eta, \qquad (9.3)$$

где P — давление в элементарном пузырьке; η — вязкость вспениваемой массы; σ — коэффициент поверхностного натяжения; τ — время; r — радиус пузырька.

При этом для роста пузырька должно выполняться условие $P>2\sigma/r$. Устойчивость пены тем больше, чем меньше размеры ячеек.

Вовлечение в суспензию воздуха и закрепление образующихся пузырьков широко применяют в производстве теплоизоляционных, в том числе огнеупорных, изделий, особенно при необходимости получения материалов с повышенной пористостью.

Сущность пенометода заключается в смешивании суспензии керамического материала с пенообразующими добавками или с отдельно приготовленной пеной. При этом проблемой является получение стойкой и прочной пены, которая бы не разрушалась при смешивании суспензии керамического материала с пенообразующими добавками или с отдельно приготовленной пеной.

Практическое применение нашли такие пенообразователи, как канифольное мыло, алюмосульфонафтеновый и др.

При смешивании керамической суспензии с пеной образуются так называемые трехфазные минерализованные пены (пеномассы). Устойчивость обычных двухфазных пен при их минерализации резко возрастает.

Технология пенокерамики в известной мере подобна технологии литья из водных суспензий, поэтому внимание следует уделять подбору оптимальных параметров шликера с учетом влияния коллоидно-химических и технологических факторов на структурно-механические и реологические свойства суспензии.

При образовании трехфазных пен существенное значение имеют следующие факторы: плотность исходного материала, состояние поверхности частиц, дисперсность, количественное соотношение фаз, т. е. влажность исходной суспензии и содержание пены, а также значение

pH. Получение качественной пеномассы возможно только при оптимальном для данного керамического материала значении pH. Типичная зависимость плотности от влажности и содержания пены на примере корундовой пеномассы показана на рис. 9.1, из которого следует, что для снижения плотности необходимо повышать количество пены и одновременно увеличивать влажность суспензии.

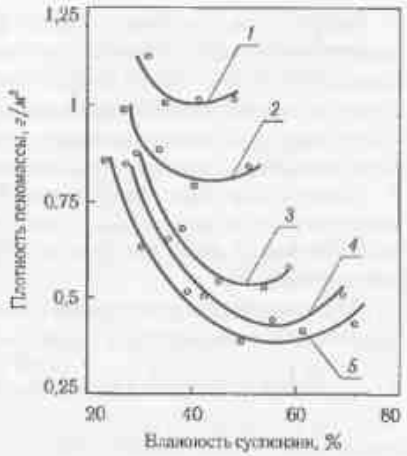


Рис. 9.1. Зависимость плотности пеномассы от влажности исходной суспензии и содержания пены: *1–5* — условные объемы пены на 100 г порошка

Для стабилизации пены и ячеистых масс применяют различные стабилизаторы. Столярный клей увеличивает стойкость, повышает структурную вязкость, удерживает от стекания воду в обкладках пены. Подобным же образом действуют желатин, агар-агар и др. Добавки типа гипса, опилок, алюмокалиевых квасцов жадно поглощают воду, способствуя загустению массы и ускорению сушки.

Одним из наиболее сложных этапов пенокерамической технологии является сушка высоковлажной непрочной ячеистой массы, в ходе которой наблюдается большая, притом неравномерная по высоте изделия усадка, что вызывает неравноплотность и расслоение нижней части заготовки. Это в известной мере ограничивает возможности пенометода и заставляет искать пути рационализации сушки и повышения прочности необожженных заготовок.

Одним из таких методов является охлаждение до отрицательных температур пеномассы, полученной с использованием в качестве пенообразователя алкилсульфатов натрия или аммония в сочетании с желатином. При охлаждении происходит быстрое увеличение вязкости за счет структурирования желатинового студня и процесс дубления его формалином, т. е. перевод белкового стабилизатора в неплавкое состояние, что увеличивает прочность сырца и позволяет осуществить быструю бездефектную сушку.

Соответствующим подбором зернистости используемых керамических порошков и охлаждением пеномассы обеспечивается также создание вторичной пористости — направленных и регулируемых по величине отверстий, соединяющих все газовые ячейки между собой и способствующих эффективному удалению воды при сушке и газообразных продуктов в процессе обжига.

Высушенные заготовки обжигают при температурах, принятых для данного вида керамики. Пенометод позволяет получать ячеистую керамику с пористостью вплоть до 90%, характеризующуюся относительно высокой прочностью благодаря наличию плотных спекшихся оболочек вокруг пор. Однако по этой же причине для пенокерамики характерна повышенная теплопроводность и ограниченная термостойкость.

Химическое порообразование. Метод основан на вспучивании массы газом, выделяющимся при химических реакциях взаимодействия или разложения присутствующих или специально вводимых добавок.

Для химического порообразования используют реакции между карбонатами и кислотами с выделением диоксида углерода:

$$CaMg(CO_3)_2+2H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4+MgSO_4+2H_2O+2CO_2\uparrow; \quad (9.4)$$

$$3CaMg(CO_3)_2+4H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2+Mg_3(PO_4)_2+6H_2O+6CO_2\uparrow; \quad (9.5)$$

между некоторыми металлами (Al, Ca, Mg, Zn и др.) и кислотами или основаниями с выделениями водорода

$$2Al+2NaOH+2H_2O \rightarrow Na_2O+Al_2O_3+3H_2\uparrow; \quad (9.6)$$

$$Al+3Ca(OH)_2+6H_2O \rightarrow 3CaO+Al_2O_3+3H_2\uparrow; \quad (9.7)$$

$$Al+3HCl \rightarrow AlCl_3+1.5H_2\uparrow; \quad (9.8)$$

между органическими соединениями с выделением углекислоты или других газов. Используют также реакции окисления или разложения карбонатов, пероксидов, силоксанов и т. п.

К газообразователям предъявляют следующие основные требования: равномерное выделение возможно большего объема газа в нужном температурном интервале, химическая стойкость при хранении, отсутствие токсичности, доступность и дешевизна.

Практически наиболее часто используют доломит или карбонатные примеси, вводимые с гипсом, в сочетании с серной или ортофосфорной кислотами, а также алюминиевую пудру с удельной поверхностью 4000–5500 $см^2/г$ в сочетании с соляной или ортофосфорной кислотами. В последнем случае могут быть получены безобжиговые материалы, твердеющие при температуре около 300°С за счет образования соответствующих фосфатов.

Химическое порообразование является комплексным процессом, освоение и регулирование которого осложняется непостоянством реологических свойств системы непосредственно в ходе вспучивания. На ход образования пористой массы оказывают влияние многочисленные параметры: температура, вязкость шликера, вид, содержание и дисперсность твердого газообразователя, количество и концентрация кислоты, природа и содержание стабилизатора, наличие ПАВ и др.

Все указанные факторы необходимо оптимизировать применительно к конкретным системам. При заниженной температуре реакция не завершается, при завышенной скорость ее чрезмерна, что ведет к недопустимому увеличению размера газовых пузырьков.

Особо важную роль играет вязкость суспензии, зависящая от влажности, дисперсности керамического порошка и pH суспензии. Она оказывает влияние на степень вспучивания, на удержание пузырьков газа в массе и их дисперсность. При малой вязкости образуются крупные ячейки, которые плохо удерживаются в шликере, масса после вспучивания может опасть; при большой – пузырьки мелкие и существует опасность их смывания, реакции протекают не полностью, продолжаются в ходе сушки, что ведет к образованию трещин.

Вид и дисперсность газообразователя влияют на скорость химической реакции, количество выделяющегося газа и размеры газовых пузырьков. Скорость взаимодействия не должна быть чрезмерной, так как при этом исключается возможность управления процессом, который становится нетехнологичным.

Важнейшей проблемой метода химического порообразования является стабилизация вспученной массы. Хороший эффект дает введение 5–15% гипса, обеспечивающего схватывание и упрочнение массы в момент ее максимального подъема, однако гипс оказывает нежелательное влияние на конечный химический состав и свойства материала. Высушенные заготовки обжигают по соответствующим для каждого материала режимам. Метод позволяет изготавливать ячеистую керамику с пористостью вплоть до 90% со свойствами, близкими к пенокерамике. Недостатком является необходимость введения стабилизаторов, которые, как правило, снижают огнеупорность изделий.

Использование полимерного ячеистого носителя. Газообразование можно осуществить при использовании органических соединений, достоинством которых является отверждение и упрочнение вспученной ячеистой массы. Перед вспучиванием в органическую композицию вводят керамический наполнитель, который затем оказывается в ячеистом каркасе. При обжиге органические составляющие выгорают без остатка, а керамические спекаются, образуя структуру типа пенокерамики.

При таком методе не требуется сушки, заготовки можно до обжига подвергать механической обработке, придавая им необходимую форму. Недостатки метода – безвозвратная потеря органических составляющих, большая усадка в обжиге, вызывающая опасность деформации и образования трещин, полная потеря прочности заготовки в момент выгорания органической части до начала спекания керамики, что сильно усложняет проведение обжига. Повысить промежуточную прочность и снизить усадку можно введением фосфатного связующего, образующего в ходе термо-

обработки алюмо- и силикофосфаты, однако это усложняет технологию и может ухудшить рабочие свойства.

Разновидностью данного метода является пропитка заранее изготовленного ячеистого полимерного каркаса суспензией керамического материала с последующей сушкой и термообработкой с целью выжигания органической составляющей и спекания керамической части.

Для этого можно использовать, например, эластичные пенополиуретановые заготовки, которые нарезают до заданных размеров, а затем пропитывают весьма концентрированной керамической суспензией. Избыток массы отжимают, пропуская заготовки между валками. Чем меньше щель между валками, тем большее количество суспензии будет отжато, т. е. имеется возможность регулировать содержание керамической составляющей и тем самым плотность и пористость изготовляемой керамики.

Пропитанные заготовки высушивают, а затем обжигают по режиму, который определяется типом органического носителя, формой и размерами заготовок, а также видом используемого керамического материала.

При таком варианте технологии также имеются недостатки, связанные с потерей прочности при выгорании органической части, и вытекающая из этого необходимость введения дополнительных компонентов для упрочнения заготовок на промежуточной стадии обжига. Этим способом могут быть получены высокопористые ячеистые материалы с различным размером пор, в том числе с крупными сообщающимися порами, обеспечивающими изготовление керамики с очень высокой проницаемостью для получения эффективных фильтров.

9.1.3. Строение и свойства

Строение керамики оказывает наряду с пористостью решающее влияние на все рабочие характеристики пористых изделий и притом в значительно большей мере, чем это имеет место у плотных материалов.

Характеристиками поровой структуры материалов являются: общая, или истинная, закрытая и открытая пористость, подразделяемая на сквозную (эффективную, проницаемую) и несквозную (непроницаемую); проницаемость; величина пор и их распределение по размерам; форма пор; удельная поверхность; степень анизотропности.

Из указанных характеристик важнейшими являются пористость, форма и размер пор. Для первичных текстур, получаемых при свободной укладке зерен, размер пор всегда является функцией размера частиц, хотя нет четкой математической зависимости между ними.

Реальные тела в отличие от моделей содержат частицы различных размеров и формы, возможны дефекты упаковки, поэтому оценка пористости и размера пор из геометрических соображений далека от истины и не может заменить экспериментальных данных. Размер пор в керамических телах изменяется в широких пределах от долей нанометров до нескольких миллиметров. Форма пор сложна и весьма разнообразна; схематически она может быть представлена несколькими типичными группами (рис. 9.2).

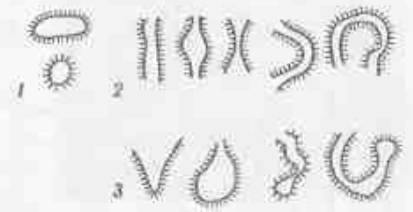


Рис. 9.2. Типичная форма пор в пористых изделиях: *1* — закрытые; *2* — открытые проницаемые; *3* — открытые тупиковые

В керамике различного назначения роль строения неодинакова. В проницаемых фильтрующих изделиях активное поровое пространство образует только сообщающиеся каналообразные поры. У изделий, используемых в качестве носителей катализаторов, активную роль могут играть также открытые тупиковые поры. В теплоизоляционной и теплозащитной керамике все поры являются барьером на пути распространения теплоты.

На поровую структуру при получении керамики разными методами влияют различные факторы.

Изделия изготовляют обычно прессованием или литьем вспененных масс (исключением является метод пропитки полимерных носителей керамическим шликером). При этом исходной является композиция из зерен или волокон либо суспензия. Прессованные зернистые массы (без или с введением выгорающих добавок) по строению существенно отличаются от волокнистых композиций и ячеистых масс, полученных газовыми методами.

При укладке любой порошковой смеси образуется пористая структура. При этом наибольшая пористость получается при использовании одинаковых зерен.

Дополнительно пористость снижается при переходе от первичной текстуры, полученной при свободной укладке зерен, к вторичной текстуре, образующейся при прессовании за счет приложения давления, при воздействии которого происходит сближение частиц, их деформация и частичное раздавливание.

Важным фактором, влияющим на строение, является процесс, называемый консолидацией, соединения зерен основного материала цементирующей связкой, в качестве которой используют удаляемые при термообработке органические добавки (сульфитная барда, поливиниловый спирт, парафин и др.), жидкие неорганические вещества, например растворимое стекло, алюмо- и хромоалюмофосфаты, а также высокодисперсные порошки, проявляющие свои связующие свойства в ходе спекания. Указанные добавки облегчают прессование, упрочняют заготовки до обжига и изделия после

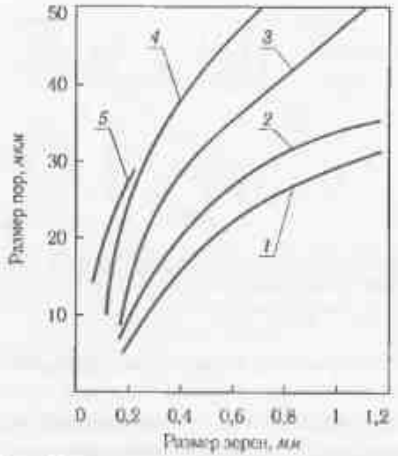


Рис. 9.3. Зависимость размера пор от исходных технологических параметров. Соотношение зерен заполнителя и связки: *1* – 50:50; *2* – 60:40; *3* – 70:30; *4* – 80:20; *5* – 90:10

обжига, но одновременно они заполняют часть порового пространства.

Таким образом, на строение керамики влияют размер и форма зерен наполнителя, его соотношение со спекающейся тонкозернистой составляющей, давление прессования, наличие органических пластификаторов, а также условия термообработки. Зависимость размера пор от исходных технологических параметров при одинаковых давлениях прессования и температуре обжига приведена на рис. 9.3, из которого следует, что при размерах зерен наполнителя от 50 до 1200 мкм средний размер пор меняется от 5 до 50 мкм. Пористость практически не зависит от размера зерен наполнителя, определяется при равном давлении прессования соотношением наполнителя и связки и обычно не превышает 35–40%.

При монофракционных зернах наполнителя строение пористой прессованной керамики характеризуется достаточной равномерностью, при этом форма пор весьма сложная и определяется конфигурацией зерен наполнителя и взаимным расположением после обжига указанных зерен и спекшейся тонкозернистой связки.

Выгорающие добавки существенно влияют на строение пористой керамики. Они разобщают частицы керамической составляющей, повышают пористость, которая закладывается уже в ходе формования, поскольку даже при тщательном смешивании исходной шихты невозможно добиться укладки, при которой зерна добавки были бы окружены частицами керамического материала. В принципе контактирование зерен выгорающей добавки статистически столь же вероятно, как и с частицами керамической составляющей, т. е. возможно и даже неизбежно после выгорания добавок образование относительно крупных пустот, разорванных контактов и в целом рыхлого строения, при котором все поры открыты и сообщаются друг с другом.

Вследствие недостаточности контактов спекание осуществляется в неблагоприятных условиях: одна часть зерен наполнителя связана спекшейся мелкозернистой составляющей, другая разобщена порами. С увеличением содержания выгорающих добавок указанные тенденции проявляются все более резко.

Равномерность строения может быть несколько улучшена использованием выгорающих добавок монофракционного состава, однако это не устраняет вышеизложенные недостатки.

Строение и пористость таких изделий при прочих равных условиях регулируют содержанием, размером зерен, конфигурацией и типом используемых выгорающих добавок.

Форма пор меняется в зависимости от конфигурации добавок. Для получения изделий с порами определенной геометрии рекомендуется выгорающим добавкам придавать желаемую форму. В этом отношении благоприятные результаты получены при введении в массу полых шариков пенополистирола, однако это дефицитный и относительно дорогой материал.

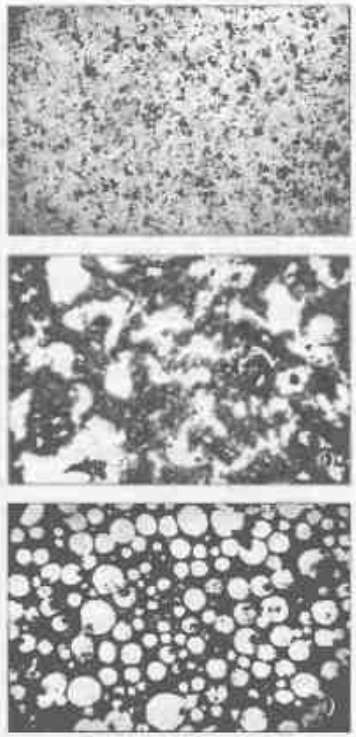


Рис. 9.4. Строение пористой керамики: *а* – прессованной; *б* – с выгорающими добавками; *в* – пенокерамики

На строение влияет тип выгорающих добавок. Опилки придают керамике неравномерное строение с крупными пустотами. Полная или частичная замена опилок лигнином, древесной мукой способствует улучшению строения, однако одновременно увеличивает плотность изделий. С технологической точки зрения при прессовании лучшей добавкой является монофракционный нефтяной кокс, обладающий низкой зольностью. Но и в этом случае неравномерность строения не устраняется.

Существенное влияние на строение оказывает также состав исходной керамической шихты, в частности отсутствие или наличие крупных зерен наполнителя, их размер, форма и содержание. Некоторое представление о структуре пористой керамики различного типа дает рис. 9.4.

Характерной особенностью газовых методов порообразования является создание высокопористой ячеистой структуры уже непосредственно в сырце; в сушке и обжиге происходят в основном упрочнение образованного каркаса.

При получении изделий химическим газообразованием размер сферических пор зависит от размера частиц порообразователя,

концентрации реагирующих веществ и температуры. Увеличение размера частиц способствует образованию более крупных газовых ячеек. При чрезмерно вязкой массе образуются раковины и в целом неравномерное строение.

Этот способ газообразования позволяет достаточно широко регулировать размер пор, пористость и строение керамики.

У керамики, полученной с использованием пенометода, размер образующихся сферических пор зависит в значительной степени от величины ячеек пены, характерной для каждого пенообразователя.

Отдельные виды известных промышленных пенолегковесных огнеупоров имеют неоднородное строение с большим количеством мелких трещин и пустот, что объясняется неблагоприятными реологическими свойствами исходной пеномассы, ее чрезмерной вязкостью и повышенным предельным напряжением сдвига.

Изменение реологических свойств пеномассы, например введением вспученного перлита, позволяет получать значительно более однородное строение.

При одинаковом пенообразователе строение может изменяться весьма существенно. В благоприятных условиях при достаточной дисперсности керамического порошка, оптимальном значении pH суспензии строение определяется вязкостью пеномассы, которая, в свою очередь, зависит от влажности суспензии и содержания пены.

Для пенокерамики характерно мелкопористое ячеистое строение. В ходе минерализации двухфазной пены, последующей сушке и обжиге размер пор по сравнению с газовыми ячейками исходной пены заметно уменьшается. Наиболее мелкопористое строение характерно для пеномасс на основе относительно маловлажных вязких шликеров при оптимальном содержании пены. При чрезмерном содержании пены масса нетекуча, плохо перемешивается, обладает неравномерной структурой. При чрезмерной влажности также образуется неравномерное крупнопористое строение, вследствие недостатка твердой фазы в шликере для минерализации всех ячеек пены они сливаются и образуют крупные поры и раковины.

Таким образом, равномерное строение образуется при соответствии влажности суспензии и содержания пены, т. е. оптимальном соотношении твердой, жидкой и газообразной фаз, которое устанавливают экспериментально для каждого конкретного керамического материала.

Наряду с относительно крупными сферическими порами, точнее, пустотами от введения пены в перемычках ячеистого каркаса пенокерамики содержатся мельчайшие поры в обычном понимании этого слова, содержание которых зависит от количества твердой фазы в исходной суспензии.

У хорошо спекающихся материалов, например оксидов Al_2O_3, ZrO_2, BeO и др., эти мелкие поры в ходе обжига исчезают, благодаря чему оболочки вокруг сферических пустот становятся беспористыми, полностью спекшимися. Напротив, у материалов недостаточно спекающихся, например SiC, Si_3N_4, SiO_2, мелкие поры в перемычках остаются, что существенно влияет на механические и теплофизические свойства. Усадка материалов в обжиге мало зависит от пустотности заготовок и практически полностью определяется пористостью перемычек и степенью их спекания.

Что касается сплошности пенокерамического каркаса, то это зависит от достаточности твердой фазы для покрытия всех стенок введенной пены. Чем пены больше, тем вероятнее разрыв в каркасе, объединение сферических пустот между собой и с атмосферой. В сплошном ячеистом каркасе значительная часть ячеек полностью изолирована. Чем выше средняя плотность пенокерамики, тем значительнее доля закрытых и труднодоступных пор и наоборот.

Основой волокнистых изделий является упругожесткий каркас, образующийся за счет взаимного переплетения тонких волокон. У такой керамики поры обычно открытые, сообщающиеся, имеют различный размер и форму. Повышенную пористость обеспечивают длинные прочные волокна.

Различают три вида структуры: 1) с хаотическим (неупорядоченным) расположением волокон в объеме изделия; 2) с упорядоченным расположением; 3) с комбинированным (частично упорядоченным) расположением слоев и волокон.

Обычно при оценке структуры рассматривают так называемую объемно-сетчатую модель, в которой степень неравномерности расположения волокон характеризуют коэффициентом анизотропии.

При высокой пористости волокнистых изделий площадь контактов между волокнами за счет связующего невелика и крепление волокон напоминает шарнирное. Спекание материала способствует увеличению контактов и их жесткости, что обеспечивает фиксированное положение волокон, прочность изделия, которая увеличивается с усилением извилистости и шероховатости волокон.

Обобщая изложенное, можно заключить, что пористые керамические материалы характеризуются следующими основными типами структуры.

Пористая керамика зернистого строения обладает каркасом, создаваемым зернами наполнителя, сцементированного связкой; характеризуется порами неправильной формы, отсутствием закрытых пор; непрерывной является газовая, прерывистой — твердая фаза.

При использовании полидисперсного наполнителя максимальная пористость не превышает 25%, при введении монодисперсного наполнителя она увеличивается на 10—15%, одновременно улучшается строение. Керамика этого типа обладает значительной прочностью, умеренной теплопроводностью и газопроницаемостью, хорошей термостойкостью.

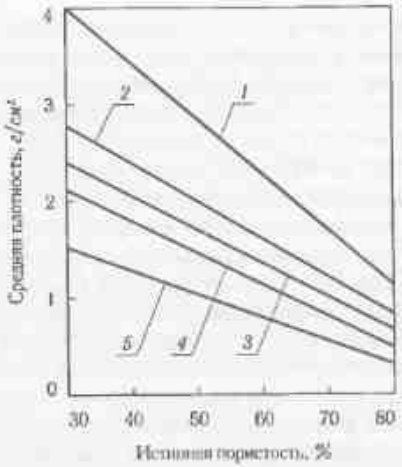


Рис. 9.5. Зависимость средней плотности и общей пористости для керамики различного состава: 1 – ZrO_2; 2 – Al_2O_3; 3 – MgO; 4 – BeO; 5 – SiO_2

Аналогичной структурой обладают зернистые изделия с выгорающими добавками, которые, однако, разрыхляют материал, разрывают контакты. Характеризуются весьма высокой (до 60–65%) пористостью, умеренной термостойкостью, низкой теплопроводностью, высокой газопроницаемостью, невысокой прочностью.

Ячеистая керамика со спекшимся каркасом характеризуется наличием плотных спекшихся перемычек и сферических пустот. Степень сплошности каркаса, соотношение замкнутых и сообщающихся воздушных ячеек зависят от общей пористости материала. Керамика этого типа обладает высокой пористостью, относительно высокой прочностью, в том числе под нагрузкой при нагревании, повышенной теплопроводностью, невысокой термической стойкостью, низкой газопроницаемостью при сплошном каркасе, заметно увеличивающейся по мере возникновения разрывов в каркасе.

Ячеистая керамика, не имеющая спекшегося каркаса, обладает частично спекшимися пористыми перемычками и сферическими пустотами. Характеризуется высокой и сверхвысокой пористостью, поскольку усадка в обжиге незначительна или вообще отсутствует, невысокой прочностью, умеренной проницаемостью, пониженной для ячеистой керамики теплопроводностью, высокой термостойкостью (в последнем случае, по-видимому, сказывается природа материалов SiC, Si_3N_4, плавленый кварц, для которых характерна такая структура перемычек).

В ячеистых типах структуры при значительной сплошности каркаса непрерывной является твердая фаза, прерывистой – газовая, разделенная оболочками каркаса. Ячеистая структура позволяет получать изделия с пористостью до 85–95%.

Возможны также комбинированные типы структуры, например при введении в качестве зерен наполнителя дробленых гранул пенокерамики, включающих сферические пустоты; либо при введении сферического пенополистирола, когда сочетаются элементы строения материала с выгорающими добавками и наличием изолированных сферических пустот.

Пористая керамика волокнистого строения характеризуется каркасом, образованным тонкими переплетающимися волокнами с точечными контактами со связующим. Керамика этого типа обычно обладает сверхвысокой открытой пористостью и газопроницаемостью, относительно невысокой прочностью, исключительно низкой теплопроводностью.

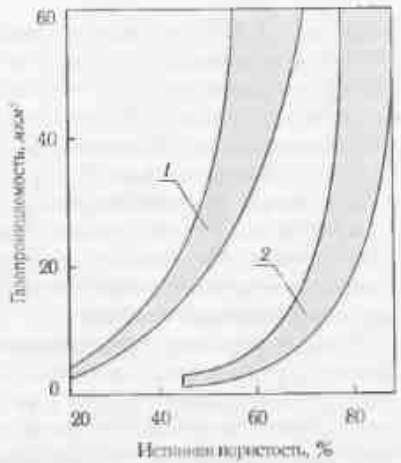


Рис. 9.6. Зависимость газопроницаемости пористой керамики от пористости и метода порообразования: 1 – с выгорающими добавками; 2 – пенокерамика

Свойства пористой керамики зависят от минерального состава, пористости и строения. Ряд свойств, определение которых связано с разрушением тела, например истинная плотность, огнеупорность, не зависят от пористости. Лишь природой материала определяется также термический коэффициент линейного расширения, на который практически не влияет ни пористость, ни строение.

Однако подавляющее большинство свойств полностью зависит от пористости и характера структуры. Поскольку последние меняются в широких пределах, то и свойства их весьма разнообразны и резко отличаются от свойств плотных изделий.

Рассмотрим некоторые закономерности изменения свойств в зависимости от пористости и строения на примерах различных известных пористых изделий, различающихся химическим и фазовым составом.

Важнейшим показателем пористой керамики является общая (истинная) пористость, которая может изменяться в пределах 30–97%. Что касается средней плотности (имеется в виду масса единицы объема, включая поры), то она при данной пористости зависит от плотности материала (рис. 9.5).

Важной физической характеристикой пористых материалов является их *проницаемость*, т. е. способность пропускать газы или жидкости при наличии перепада давления. Нет простой зависимости между пористостью и проницаемостью, поскольку последняя определяется не столько пористостью, сколько геометрией поровой структуры керамики. Поэтому при одинаковой пористости изделия разного строения могут иметь различный коэффициент газопроницаемости (рис. 9.6).

Расчетные величины обычно значительно отличаются от экспериментальных, так как не удается надежно определить параметры,

16. Заказ № 1692.

входящие в соответствующие уравнения. Поэтому на практике пользуются эмпирическими уравнениями, выведенными применительно к конкретной структуре, либо определяют проницаемость экспериментально. Например, для прессованной пористой корундовой керамики эмпирическое уравнение имеет вид $K=0{,}32\cdot\rho^{1.8}\cdot R^{1.6}$, где ρ — плотность в долях единицы; R — средний размер пор.

Прочность пористой керамики с ростом пористости, увеличением размера пор, разрыхлением структуры при введении выгорающих добавок, образованием разрывов в ячеистом каркасе при повышенном содержании пены снижается, притом интенсивнее по мере увеличения пористости.

Падение прочности объясняется эффектом ослабления живого сечения, уменьшением контактной поверхности соприкосновения зерен и концентрацией вокруг пор напряжений, зависящих от характера строения. Учет строения обязателен, так как в противном случае данные окажутся несопоставимыми. Например, при пористости 50% корундовая пенокерамика имеет прочность при сжатии 40–60 МПа, а с выгорающими добавками не более 5 МПа.

Для оценки влияния пористости (П) на прочность (σ) керамики и металлокерамики предложен ряд эмпирических формул

$$\sigma=\sigma_0(1-П)^m;\ \sigma=\sigma_0 e^{-bП};\ \sigma=-800(1-П)\lg(0{,}6П). \qquad (9.9)$$

где σ_0 — прочность беспористого тела; m и b — константы, зависящие от размера пор и строения.

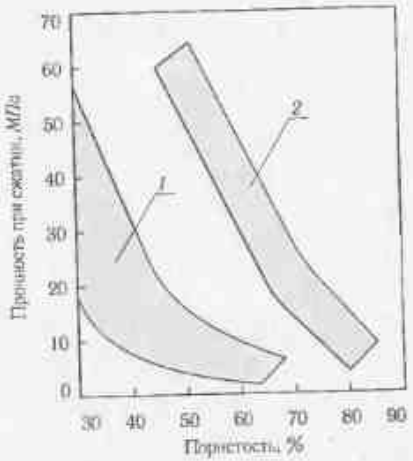


Рис. 9.7. Зависимость прочности при сжатии пористой керамики от пористости и метода порообразования: *1* — с выгорающими добавками; *2* — пенокерамика

При соответствующем подборе эмпирических констант расчетные величины удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Однако расчетные формулы применимы лишь для вполне конкретного керамического материала, поэтому прочность, как правило, определяют экспериментально, указывая метод изготовления керамики (строение), пористость и методику измерения. При этом строение оказывает решающее влияние на прочность при сжатии (рис. 9.7) и изгибе (рис. 9.8).

Следует также отметить, что для пористых изделий, по крайней мере для пенокерамики, характерны близкие величины сопротивления сжатию и изгибу. Первая превышает вторую примерно в 2 раза, в то время как у плотных изделий это различие 5–8-кратное.

С повышением температуры прочность пористых огнеупоров изделий заметно снижается. Например, при нагревании до 1300°С прочность при изгибе пористой прессованной корундовой керамики снижается в 2–3 раза, а у бромеллитовой пенокерамики при нагревании до 1500°С прочность при сжатии снижается почти в 10 раз.

При принятой для пористой керамики стандартной нагрузке, равной их средней плотности, температура начала размягчения с ростом пористости заметно снижается, при этом изделия ячеистого строения размягчаются при более высокой температуре, чем аналогичные по составу зернистые изделия с выгорающими добавками.

Ползучесть пористой керамики изучена недостаточно, однако на примере прессованной корундовой керамики зернистого строения установлено, что скорость деформации практически не зависит от размера пор, а ее величина на 1–2 порядка выше, чем у соответствующих плотных образцов. Судя по показателям степени уравнения для скорости ползучести и энергий активации материалов различной пористости, механизм, контролирующий скорость деформации, у них различен, но не выяснен до конца.

Известны также аналитические и эмпирические уравнения, связывающие упругие свойства, в частности модуль упругости (Е) с пористостью (П), например вида $E/E_0=1-П/(1+КП)$, где E_0 — модуль беспористого тела; К — эмпирическая константа. Это выражение проверено на керамике с непрерывной твердой фазой. У изделий зернистого строения модуль заметно ниже, чем у изделий ячеистого строения.

Из теплофизических свойств пористой керамики наибольший интерес представляет теплопроводность. Что касается теплоемкости и термического расширения, то они, как указывалось, не зависят от пористости и в данной главе не рассматриваются.

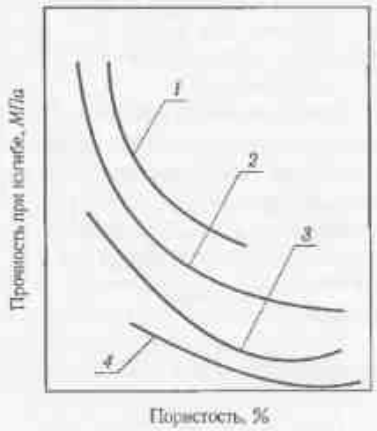


Рис. 9.8. Характер зависимости прочности при изгибе пористой керамики от размера пор, мкм: *1* — 26; *2* — 32; *3* — 41; *4* — 50

Теплопроводность является важнейшим свойством пористой керамики, характеризующим эффективность ее использования в качестве теплоизоляции и теплозащиты. Теплопроводность для данной твердой фазы целиком определяется пористостью и строением тела.

Перенос теплоты в пористых телах, оцениваемый эффективной теплопроводностью, – сложный процесс, являющийся результирующей комплекса явлений, связанных с четырьмя основными механизмами теплопередачи: проводимостью твердой фазы, проводимостью газа в порах, излучением через поры, конвекцией газа в порах.

На теплопроводность пористой керамики оказывают влияние следующие факторы: вид твердой фазы, пористость, строение, температура, вид заполняющего поры газа.

Вид твердой фазы оказывает большое влияние на теплопроводность пористых материалов (рис. 9.9), которые имеют температурный знак теплопроводности, присущий данной фазе, т. е. для материалов на основе Al_2O_3 BeO, MgO и других характерен отрицательный знак и падение теплопроводности при нагревании, а у пористой керамики из ZrO_2, SiO_2, а также на основе глин наблюдается увеличение теплопроводности. При этом, как и следовало ожидать, абсолютное значение из оксидных материалов наибольшее у бромеллитовой керамики, а минимальное – у бадделеитовой керамики.

Наиболее радикально на теплопроводность влияет пористость, поскольку воздушные прослойки благодаря низкой проводимости воздуха являются эффективным барьером на пути теплового потока. При низких и умеренных температурах у многих изделий наблюдается прямо пропорциональная зависимость теплопроводности от пористости (рис. 9.10). При пористости около 80% теплопроводность обычно в 8–10 раз ниже, чем у плотного тела того же химического состава.

Имеются теоретически рассчитанные и эмпирические выражения, связывающие теплопроводность и пористость. К сожалению, основанные на идеализированных схемах структуры керамики расчетные уравнения типа $\lambda=\lambda_1-(1{,}7-\rho/\rho_1)(\lambda_1-\lambda_2)$, где λ, λ_1, λ_2 – коэффициенты теплопроводности соответственно пористого тела, компактного тела и воздуха; ρ и ρ_1 – плотность пористого и компактного тел – недостаточно согласуются с экспериментальными данными и поэтому ограниченно пригодны.

Наряду с пористостью, особенно при высоких температурах, на теплопроводность влияет размер пор, что связано с увеличением значений теплопередачи конвекцией и радиацией, особенно заметных при крупных размерах пор. Поэтому при высоких температурах лучшими теплоизоляционными свойствами обладает керамика с мелкими порами. Роль радиационной составляющей теплопередачи в крупнопористой керамике может стать столь значительной, что в ряде случаев даже меняется характер температурной зависи-

мости теплопроводности. С точки зрения радиации, наиболее эффективными теплоизоляторами являются порошкообразные засыпки, волокнистые материалы с малыми порами, а также материалы с низкой излучательной способностью.

Заметное влияние на теплопроводность оказывает строение изделий. При равной пористости она выше у керамики со спекшимся ячеистым каркасом и непрерывной твердой фазой. У керамики с выгорающими добавками вследствие рыхлого строения, наличия микротрещин и разрывов теплопроводность ниже в 2–3 раза (табл. 9.1).

Чем ближе строение тела к идеальной модели с непрерывной газовой фазой, тем ниже теплопроводность и меньше ее зависимость от химической природы материала. Особенно четко это наблюдается в порошкообразной теплоизоляции, где спеченные контакты зерен вообще отсутствуют.

Некоторое влияние на теплопроводность оказывает анизотропия пористой прессованной керамики. Она больше в направлении, параллельном усилию прессования, что можно объяснить разной плотностью контактов между частицами в различных направлениях. У пенокерамики этого не наблюдается, хотя некоторая анизотропия строения имеет место из-за неравномерной усадки при сушке – она больше по высоте.

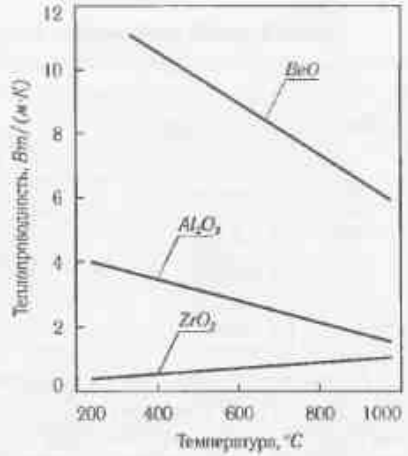


Рис. 9.9. Зависимость теплопроводности пенокерамики от природы твердой фазы и температуры (пористость керамики около 60 %)

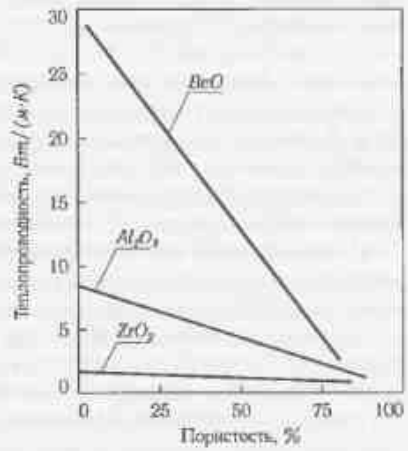


Рис. 9.10. Зависимость теплопроводности от пористости (средняя температура образцов 800°С)

Таблица 9.1

Влияние метода изготовления на теплопроводность керамики

Материал	Метод изготовления	Общая пористость, %	λ, Вт/(м·К) при средней температуре, °С			
			300	500	700	1000
Al_2O_3 корунд	Пенометод, выгор. добавки	70	2,32 0,76	1,86 0,61	1,57 0,52	1,34 0,51
ZrO_2 бадделеит	Пенометод, выгор. добавки	60	0,51 0,11	0,53 0,16	0,56 0,21	0,65 0,28

Большое влияние на теплопроводность оказывают условия эксперимента, и в первую очередь температура. Известно, что у плотных тел при определенной температуре (у Al_2O_3, например, при 1600°С) наблюдается изменение знака производной коэффициента теплопроводности, связываемое с явлением теплопрозрачности. У пористых изделий вследствие радиации и конвекции точки поворота имеют место при более низкой температуре и тем ранее, чем выше пористость. Поэтому при изготовлении теплоизоляционных изделий для предельно высоких температур не следует стремиться к сверхвысокой пористости, если это не связано с необходимостью уменьшения массы конструкции.

Наконец, известное значение имеет природа газа, заполняющего поры. Благодаря собственной высокой теплопроводности водород и гелий ухудшают теплоизоляционные свойства пористой керамики, азот равноценен воздуху, аргон несколько снижает теплопроводность, а сильно она снижается с увеличением степени разрежения в порах.

Из термических свойств, зависящих от пористости, наиболее важными представляются *термическая стойкость* и *постоянство в службе при высоких температурах*.

Высокопористая керамика весьма чувствительна к термическим ударам, что связано с ее низкой теплопроводностью и малой прочностью по сравнению с плотными изделиями при равном значении ТКЛР. О влиянии пористости на термостойкость имеются различные, иногда противоречивые суждения. Это объясняется тем, что сравнивались образцы не только разной пористости, но и разного строения. При сопоставлении образцов однотипного строения (спекшихся с пористо-спекшимися, плотных зернистых с пористыми зернистыми) установлено, что с ростом пористости термостойкость неизменно снижается.

При равной пористости и однотипной структуре термостойкость зависит от природы и свойств твердой фазы, в первую очередь от ТКЛР, а при равном значении термического расширения — от коэффициента теплопроводности (табл. 9.2).

Таблица 9.2

Взаимосвязь термостойкости с некоторыми параметрами высокопористой пенокерамики

Материал	Общая пористость, %	λ, Вт/(м·К) при средней температуре (600°С)	ТКЛР при 200 – 1000°С $\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	Термостойкость, водяных смен от 850°С до 25°С
Плавленый кварц (SiO_2)	81	0,24	0,5	20
Карбид кремния (SiC)	84	0,75	4,5	10
Бромеллеит (BeO)	83	2,67	9,3	6
Корунд (Al_2O_3)	82	0,87	8,5	2
Бадделеит (ZrO_2)	83	0,19	10,7	1

Радикальным средством повышения термостойкости является изменение строения пористого изделия введением зернистого наполнителя.

Например, бадделеитовая пенокерамика разрушается при первой же теплосмене, а зернистая керамика с выгорающими добавками при такой же пористости выдерживает до 15 циклов нагревания и охлаждения.

Для теплоизоляционных материалов важнейшее значение имеет постоянство в службе при высокой температуре. По существующим стандартам оценивают лишь постоянство объема определением дополнительной усадки или роста при повторном нагревании. Обычно у пористых изделий дополнительная усадка выше, чем у плотных.

Непостоянство объема является важным, но не единственным явлением, происходящим в службе пористых изделий. Этот комплекс изменений, называемый старением, для разных по природе изделий может включать рекристаллизацию, потерю массы вследствие испарения или разложения, изменение фазового состава за счет окисления или других видов взаимодействия с газовой атмосферой. Эти изменения оказывают заметное влияние на другие рабочие характеристики керамики — прочность, теплопроводность и т. п.

9.2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Основными этапами процесса изготовления любых пористых керамических изделий являются: 1) первичная переработка и подготовка основного сырья — тонких фракций используемых материалов; зернистых заполнителей желаемых размеров; волокнистых материалов; улучшающих и регулирующих спекание добавок, если

таковые используются; 3) выбор и подготовка порообразователей — выгорающих добавок, пено- и газообразователей, а также стабилизаторов ячеистой структуры; 4) дозировка исходных компонентов по заданной рецептуре; 5) приготовление масс, соответствующих выбранному методу формования — прес-порошков, шликеров, ячеистых и волокнистых композиций; 6) формование заготовок заданных размеров и конфигураций, включая разливку в формы ячеистых масс, в том числе вспучиваемых химическим путем непосредственно в формах; 7) сушка и переворачивание ячеистых заготовок; 8) термическая обработка по принятому для каждого конкретного изделия режиму; 9) механическая обработка (резка, шлифовка) в тех случаях, когда это необходимо; 10) сортировка и упаковка.

Многие из перечисленных этапов аналогичны таковым при изготовлении соответствующих плотных изделий (например, позиции 1, 2, 4; частично 5, 6, 7, 8), осуществляются на том же оборудовании и частично в едином потоке. Эти технологические приемы описаны выше применительно к изготовлению плотных изделий и поэтому в данной главе опускаются либо излагаются кратко с учетом особенностей технологии пористых изделий.

При выборе метода порообразования для получения материалов с заданной массой необходимо учитывать плотность исходного керамического материала. Чем она выше, тем больше должна быть и пористость для достижения необходимой средней плотности (табл. 9.3).

Например, средняя плотность в 1,5 г/см^3 для кремнеземистых и шамотных материалов может быть достигнута прессованием композиции с монофракционными зернами наполнителя; для BeO, SiC, MgO, Al_2O_3 в этом случае необходимо вводить выгорающие добавки, а для ZrO_2 необходима пористость >70%, что осуществимо только при использовании газовых методов порообразования. Средняя плотность в 0,5 г/см^3 легко достижима для первых четырех материалов, возможна для последующих шести материалов и практически невозможна для ZrO_2 без создания волокнистого строения.

Рассмотрим кратко технологию некоторых конкретных пористых изделий различного назначения, отличающихся составом и методом порообразования.

Наиболее массовыми и освоенными являются алюмосиликатные пористые изделия — шамотные, каолиновые, высокоглиноземистые, — сырьем для которых служат огнеупорные глины, каолины, природные высокоглиноземистые материалы (боксит, диаспор, кианит, силлиманит), а также технический глинозем.

Рассмотрим типовую технологию на примере шамотных теплоизоляционных изделий. Для их производства пользуются как методом введения выгорающих добавок, так и пенометодом.

При введении углистых выгорающих добавок заготовки получают прессованием, при введении древесных добавок — опилок,

Таблица 9.3

Взаимосвязь исходного материала с общей пористостью и средней плотностью различных пористых изделий

Материал	Плотность материала, г/см^3	Пористость (%) при средней плотности, г/см^3		
		1,5	1	0,5
Плавленый кварц	2,2	32,3	54,8	77,5
Динас	2,36	36,3	57,8	78,8
Шамот	2,68	44	62,7	81,3
Кордиерит	2,65	43,2	62,5	81,1
Бромеллит	3,02	50,3	66,8	83,4
Нитрид кремния	3,18	53	68,8	84,2
Карбид кремния	3,21	53,2	68,6	84,4
Периклаз	3,6	58,3	72,2	86,1
Корунд	3,99	62,4	75	87,5
Бадделеит	5,6	73,2	84,2	91,2

лигнина — пластическим методом или литьем. Масса для полусухого прессования содержит 30% шамота, 35% глины, 35% термоантрацита или кокса; для пластического формования 10—15% шамота, 20—25% глины, 60—65% опилок и лигнина. Конечная средняя плотность изделий обычно 1—1,3 г/см^3, а при использовании литья можно достичь 0,5—0,6 г/см^3.

Технологическая схема, например, при производстве изделий пластическим способом выглядит следующим образом. Молотую глину, шамот заданного зернового состава и выгорающие добавки смешивают на бегунах, дополнительно гомогенизируют массу на ленточном прессе, после выхода брус массы разрезают на заготовки, допрессовывают на механических прессах, сушат и обжигают в окислительной среде в туннельных, кольцевых или периодических печах.

Широко производят шамотные огнеупоры также пенометодом, при этом различают три основных вида изделий: ультралегковес, пенолегковес и пеношамотный легковес.

Ультралегковес (марка ШЛБ 0,4) изготавливают из 80% глины и 20% тонкоизмельченного шамота. Для стабилизации массы добавляют также опилки и алюмокалиевые квасцы. Дозированные по рецепту глину, шамот и опилки смешивают последовательно в барабанном смесителе (всухую) и пропеллерной мешалке, в по-

следнюю добавляют воду и раствор квасцов. Отдельно в пеновзбивателе готовят пену, используя клееканифольную пенообразующую добавку. Затем пену смешивают с основным шликером в пеносмесителе и полученную пеномассу разливают с помощью разливочной машины в деревянные формы, которые устанавливают на вагонетки с полками. Заготовки сушат в камерных сушилах сначала в формах, затем формы удаляют и сушат, переворачивая заготовки на ребро. Высушенные заготовки обжигают в туннельных или кольцевых печах, затем обрезают до заданных размеров, сортируют и упаковывают в бумагу.

Для снижения влажности массы, усадки в сушке и обжиге, ускорения сушки, улучшения строения в исходную массу можно вводить вспученный перлит.

Пенолегковес (марки ШЛБ 1,0; 0,8) изготовляют из высокоотощенных (80—95% шамота) масс с высокопластичной глиной в качестве связки. Для стабилизации вводят до 3% опилок и для снижения вязкости шликера — электролиты. Пенообразующая добавка и техника формования примерно такие же, как у ультралегковеса. Высокое содержание отощителя позволяет сушить заготовки пенолегковеса значительно быстрее. Высушенные изделия обжигают и шлифуют.

Пеношамотные изделия изготовляют смешиванием, увлажнением и последующим формованием 65—70% дробленого пенобрикета (пористых гранул размером 0,5—10 мм) с 30—35% глины и небольшим количеством опилок или без них. Массу с влажностью 30% перемешивают в мешалке, подвергают вылеживанию, а затем формуют с легкой утрамбовкой или вибрацией. Для повышения прочности заготовок в массу вводят лигносульфонат технический (ЛСТ).

Незначительная усадка в сушке и обжиге, точные размеры изделий, малое количество брака, повышенная термическая стойкость — достоинства пеношамотных изделий. Температура обжига шамотных изделий 1250—1350°С.

Техника изготовления высокоглиноземистых пористых изделий мало чем отличается от технологии шамотных. Использование отощителя, изготовленного из технического глинозема и глины в разных соотношениях, позволяет в широких пределах регулировать содержание Al_2O_3. Иногда в качестве отощителя используют зерна электроплавленного корунда. В связующую часть шихты вводят глину, каолин, смеси глины с глиноземом, в качестве выгорающих добавок используют различные виды кокса. Пенометодом изделия изготавливают из тонкомолотых смесей глины с глиноземом.

В отличие от шамотных, высокоглиноземистые изделия обжигают при более высокой температуре (1450—1550°С).

Примерно теми же способами изготовляют и другие алюмосиликатные пористые изделия на основе кордиерита ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), сподумена ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), анортита ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

На основе кремнезема изготовляют преимущественно изделия динасовые с выгорающими и пенообразующими добавками, а также пенокварцевые на основе плавленого кварца, в промышленном масштабе изготовляют в основном динас с выгорающими добавками (марка ДЛ-1,2). Шихта содержит 65—70% молотого кварца, 30—35% коксика или антрацита и известковое молоко из расчета 2—3% CaO, к которому добавляют 1—1,5% ЛСТ. Увлажненную шихту перемешивают на бегунах, прессуют заготовки на револьверных или фрикционных прессах, сушат в туннельных сушилках и обжигают при температуре 1300—1430°С в газокамерных или туннельных печах.

Пенодинас изготовляют из тонкомолотых кварцитов с добавлением в качестве связок и минерализаторов гипса в сочетании с глиной или быстросхватывающегося цемента (5—10%). Обжигают высушенные пенодинасовые заготовки при 1350°С.

Пенокварцевые изделия изготовляют обычным пенометодом, используя в качестве сырья тонкоизмельченный прозрачный или непрозрачный плавленый кварц. Пену вводят в суспензию с pH 3—4 и влажностью 40—50%. Обжиг высушенных заготовок ведут при температуре 1200—1300°С, чтобы исключить заметную кристаллизацию с образованием кристобаллита, наличие которого заметно повышает ТКЛР, снижает термостойкость и прочность изделий.

Пенокварц можно также получить вакуум-термическим способом, основанным на способности непрозрачного кварцевого стекла вспучиваться в вакууме при нагревании за счет расширения газа, содержащегося в материале. Образуется ячеистая структура с частично замкнутыми порами и сверхвысокой (90%) пористостью.

Большой интерес в качестве высокотемпературной изоляции представляют пористые материалы из чистых оксидов, таких как Al_2O_3, MgO, BeO, ZrO_2 и др. Наибольшее распространение получили изделия корундовые и бадделеитовые.

Корундовые пористые изделия различного назначения изготавливают всеми известными методами порообразования: прессованием монофракционных зерен корунда с различными связующими, то же с введением выгорающих добавок, пенометодом, химическим вспучиванием, пропиткой полимерного ячеистого каркаса. Выбор метода зависит от требуемой пористости и строения изделий.

Исходными материалами служат различного размера зерна электроплавленного или спеченного корунда и тонкоизмельченный глинозем, чаще предварительно обожженный, а также корундовые полые микросферы.

Для получения изделий методом прессования, в том числе с выгорающими добавками, целесообразно глинозем измельчать сухим способом. Технология такого рода изделий включает следующие операции: дозирование в заданном соотношении крупных зерен на-

полнителя, дисперсного глинозема (при необходимости), выгорающих добавок и раствора клеящей добавки: прессование заготовок необходимой конфигурации, сушку, обжиг при температуре около 1700°С.

Свойства и строение изделий регулируют размером зерен наполнителя, его соотношением с дисперсным глиноземом, видом, содержанием и размером частиц выгорающей добавки и давлением прессования.

Высокопористые корундовые изделия изготавливают пенометодом и химическим газообразованием. Поскольку исходной является суспензия, то глинозем целесообразно измельчать мокрым способом, регулируя при этом влажность и величину pH до оптимальных величин.

При пенометоде подготовленную суспензию смешивают с отдельно приготовленной пеной в заданных соотношениях, от чего зависит пористость получаемых изделий.

При химическом вспучивании в суспензию добавляют кислоты или основания (HCl, H_3PO_4, $Ca(OH)_2$ и др.) и порообразователь, например алюминиевую пудру, а также стабилизаторы вспученной массы (крахмал, гипс и др.) и интенсивно перемешивают.

Полученную пенометодом или химическим способом ячеистую массу разливают в формы, сушат, обжигают при температуре от 1650 до 1750°С, шлифуют. Некоторыми добавками, например TiO_2, температуру обжига можно снизить до 1500–1550°С.

Изготовление пористой керамики из других высокоогнеупорных оксидов производят по тем же технологическим схемам, что и из Al_2O_3, однако в каждом конкретном случае необходимо учитывать специфику каждого оксида, которая подробно описана применительно к технологии плотных изделий.

Так, при изготовлении пористых изделий из бадделеита учитывают его полиморфизм. При этом можно использовать так называемые сырые смеси с добавкой, совмещая в одном обжиге стабилизацию и спекание предварительно стабилизированный ZrO_2.

При использовании газовых методов порообразования известные трудности доставляет высокая плотность (5,6 г/см^3) ZrO_2, препятствующая получению ячеистых изделий со сверхвысокой пористостью.

Трудности при получении *периклазовых* пористых изделий связаны со способностью MgO к гидратации, что особенно проявляется при необходимости использования шликеров. Поэтому изделия из MgO целесообразно изготовлять, когда необходима высокая стойкость в щелочных средах и при этом предпочтительны методы прессования смесей с невысокой влажностью.

Малоперспективна также *бромеллитовая* пористая керамика из-за исключительно высокой теплопроводности BeO, не позволяющая получать теплоизоляционные изделия. Использование такой

керамики может быть целесообразным в тех случаях, когда возникает необходимость уменьшения теплопроводности и массы конструкции при сохранении таких достоинств BeO, как уникальные ядерные свойства, термостойкость и т. д. С технологической точки зрения, оксид бериллия позволяет изготовлять пористую керамику всеми известными методами.

Из неоксидных материалов внимание привлекает *карбид кремния* благодаря высокой термической стойкости изделий на его основе, в том числе пористых. Однако они способны к окислению, возрастающему с увеличением пористости, что ограничивает возможности их использования в содержащих кислород средах. Кроме того, карбид кремния обычным путем не спекается, поэтому вводят для связывания зерен карбида кремния добавки, например, алюмосиликатного состава либо проводят реакционное спекание в среде азота, вводя в шихту элементарный кремний, который образует нитрид кремния.

Из карбида кремния получают пористые изделия с выгорающими добавками и газовыми методами. Для этого к карбиду кремния добавляют 30–40% кокса, шихту прессуют и заготовки обжигают при температуре 1370–1400°С на начальной стадии в окислительной, а в конце – в нейтральной среде. При этом связывание зерен карбида кремния осуществляется кремнеземом, образующимся при окислении SiC.

При изготовлении изделий пенометодом шихта обычно состоит из тонкомолотой смеси карбида кремния и кремния, к полученной суспензии с pH 3–4 добавляют пену и формуют заготовки обычным путем. После сушки обжиг проводят в среде азота или в углеродистой засыпке при температуре 1300–1350°С. При этом образуются соответственно нитридная ($3Si+2N_2 \rightarrow Si_3N_4$) и карбидоксинитридная связки ($3Si+CO+N_2 \rightarrow SiC+Si_2ON_2$). Чем больше кремния в шихте, тем выше содержание образованных вновь продуктов. При использовании суспензии только из кремния этим же методом при обжиге в среде азота можно получить пенокерамику на основе нитрида кремния.

Особым классом являются пористые изделия на основе вспученных гидратированных горных пород – керамзита, перлита, а также вермикулита. Их используют преимущественно в качестве пористых заполнителей для производства легких бетонов. В меньшей степени их также используют для изготовления обжиговых керамических изделий.

Технология подобных изделий включает получение пористого заполнителя и изготовление собственно изделия.

Сырьем для получения керамзита служат различные глинистые породы с повышенным (4–6%) содержанием оксидов железа; для получения вспученного перлита – кислые вулканические водосодержащие горные породы (перлиты, обсидианы и др.); для получения вспученного вермикулита – слоистый минерал – вермикулит.

Технология вспученного материала слагается из следующих основных этапов: дробления сырья, отбора необходимых для вспучивания фракций, скоростного обжига во вращающихся или шахтных печах, охлаждения дробления, рассева на фракции, складирования в бункерах.

При пластическом способе подготовки сырья перед обжигом производят сушку. При шликерной подготовке в печь подают непосредственно суспензию, из которой образуются вспучиваемые гранулы. Весьма перспективным способом получения вспученного материала является обжиг сырья в кипящем слое за счет пропускания через слой зерен быстрого потока газов. Внутри кипящего слоя сжигается топливо. Способ высокопроизводителен, но связан с образованием значительного количества мелких зерен за счет истирания при их соударении.

Наряду со вспученными материалами для производства теплоизоляционных изделий применяют природные пористые материалы – диатомит и трепел в сочетании с выгорающими добавками либо при добавлении пены.

Технология керамоперлитовых и керамовермикулитовых обжиговых изделий включает следующие операции: подготовку связующей глины, дозирование глины и вспученных гранул, приготовление формовочной массы, формование заготовок, сушку и обжиг. Глину в количестве 10–15% подают обычно в виде шликера. Высушенные заготовки обжигают при температуре от 850–900 до 1200–1250°С в зависимости от вида наполнителя и связующей глины.

9.3. ТЕХНОЛОГИЯ ВОЛОКОН И КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Волокна в технологии керамики используют для улучшения свойств плотных керамических изделий, таких как прочность, термическая стойкость, ударная вязкость или сопротивление распространению трещин и других свойств, а также для приготовления высокопористой (до 95%) керамики, обладающей высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами.

В зависимости от условий использования применяют волокна с различной температурной стойкостью – от легкоплавких, например минеральных и стеклянных, до высокоогнеупорных каолинового состава и высшей огнеупорности на основе чистых оксидов и различных бескислородных соединений.

Неорганические волокна подразделяют по внешнему виду (длине) на непрерывные и короткие (штапельные); по степени совершенства кристаллической структуры – на аморфные (стеклянные), стеклокристаллические и кристаллические, включая монокристальные, именуемые также нитевидными кристаллами.

Известны следующие методы получения нитевидных кристаллов: осаждение из газовой фазы; осаждение продуктов химической или транспортной химической реакции; выращивание из растворов, в том числе в гидротермальных условиях; высаливание насыщенных растворов через пористые материалы и проницаемые мембраны; разрушение массивных кристаллов, выщелачивание стекловидной фазы.

Выращивание нитевидных кристаллов, особенно тугоплавких, из газовой фазы весьма трудоемко из-за необходимости поддержания высокой температуры, создания защитной среды, соблюдения требуемого для роста кристаллов пересыщения, высокого расхода нагревательных элементов и электроэнергии, а также из-за малого удельного съема кристаллов с единицы объема печи и большого содержания блочных и дефектных кристаллов.

Поэтому в промышленных условиях нитевидные кристаллы выращивают в ходе химических или химических транспортных реакций. При этом можно значительно снизить температуру, точно контролировать пересыщение, смещать равновесие реакции в нужном направлении, обеспечить автоматизацию и непрерывность процесса. Однако монокристаллические волокна очень дороги и пока применяются в весьма ограниченном количестве.

Более массовым является производство стекло- и поликристаллических волокон. Основные методы их получения следующие: раздув водяным паром расплава; выдавливание через фильеры суспензии и гелей с заданной вязкостью с последующей сушкой и обжигом; продавливание раствора через стенки цилиндра с отверстиями с последующей сушкой, выжиганием текстильного волокна и обжигом в заданной среде для синтеза волокон оксидного или безоксидного составов, пиролиз в защитной среде полимерных волокон, в частности ПАН-волокна, для изготовления углеродных (графитовых) и карбидных волокон.

В промышленных условиях многие виды волокон, в частности каолиновое, изготавливают методом раздува расплава.

При производстве каолинового волокна исходным сырьем служат технический глинозем и кварцевый песок в массовом соотношении 1:1, обогащенный каолин, гидраргилит и др. в виде зерен размером 3 мм в сочетании с тонкоизмельченными модифицирующими добавками. Получение каолиновай ваты осуществляют по приведенной ниже схеме.

При раздуве расплава скорость пара достигает 700 м/с. Для снижения сильного шума печь и волокнораздувающее устройство экранируют звуконепроницаемыми перегородками, а управление агрегатами осуществляют дистанционно автоматическими устройствами.

При формовании волокон выдавливанием через фильеры необходимо поддерживать вязкость в заданных пределах (10–100 Па·с). Для придания исходным массам необходимых реологических свойств вво-

дят полимеры, например полиэтиленоксид. Выдавливание производят через фильеры с диаметром отверстий 100–200 мкм, волокно наматывают с растяжением на вращающийся барабан, скоростью которого задают толщину растягиваемого волокна. Одновременно волокна сушат горячим воздухом.

Выдавливаемая через фильеру пластичная масса состоит из тонкодисперсных порошков керамического материала, в том числе полученных золь-гель-методом, и связки, в которой содержатся органические вещества. За счет высокого содержания твердой фазы в таких массах усадка волокон при обжиге меньше, чем у волокон, получаемых из растворов.

Указанными методами с последующим обжигом в условиях, обеспечивающих синтез оксидов, карбидов, нитридов и т. п., получают разнообразные волокна для службы при различных температурах. Например, для получения волокон из BN сначала вытягивают волокна из B_2O_3, а затем их обжигают в среде азота по заданному режиму до 1800°С.

Использование волокон связано с их особой удлиненной формой и набором уникальных свойств, присущих в наибольшей мере нитевидным кристаллам.

Плотность монокристальных волокон соответствует теоретической плотности слагающих их твердых фаз. Благодаря этому и совершенному, почти бездефектному строению нитевидные кристаллы обладают прочностью, близкой к расчетной и определяемой силами межатомного взаимодействия. Эти показатели заметно выше, чем у обычных керамических материалов.

Схема производства каолинового волокна



Нитевидные монокристаллы способны сохранять упругие свойства вплоть до температур, близких к точке плавления, восстанавливать форму деформированных при нагревании кристаллов; они обладают малой скоростью окисления, растворения и испарения, высокими магнитными, фотоэлектрическими и оптическими свойствами.

Прочность нитевидных кристаллов, в частности при растяжении, зависит не только от природы материала, но и от условий испытания, скорости нагрузки, геометрии, в

первую очередь толщины и длины кристаллов, что иллюстрируется зависимостью (рис. 9.11), удовлетворительно описываемой уравнением $\sigma_p = A/d + B$, где A и B – константы, d – диаметр кристалла.

Прочность значительно снижают поверхностные несовершенства кристаллов, при этом особенно опасными являются поверхностные концентраторы напряжения, среди которых выделяются ступени и пирамиды роста, микротрещины.

Среди других факторов, влияющих на прочность, следует отметить присутствие примесей, которые, скапливаясь, могут служить источниками дислокаций, т. е. концентраторов напряжений.

Разнообразие кристаллических форм нитевидных кристаллов определяет их морфологию, кристаллическую ориентацию, с которой связана анизотропия физических и химических свойств. Так, например, теоретическая прочность MgO в направлении <100> составляет 31,5 ГПа, а в направлении <110> – 120 ГПа, модули упругости – соответственно 274 и 794 ГПа.

Нитевидные кристаллы оксидов, карбидов, нитридов при комнатной температуре разрушаются хрупко, однако их предельно допустимая деформация намного выше, чем у изометрических кристаллов, и составляет 5,2% для MgO и 1,5% для ZrO_2.

При нагревании прочность нитевидных кристаллов понижается, однако остается на весьма высоком уровне. Так, прочность при растяжении α-Al_2O_3 при 2030°С (что всего на 20°С ниже температуры плавления) составляет 630 МПа, это выше прочности всех известных материалов при такой температуре.

Поликристаллические волокна значительно уступают по прочности нитевидным кристаллам, у лучших образцов прочность при растяжении составляет 2,5 МПа, однако они обладают достаточно высокой эрозионной стойкостью, абляционной эффективностью, высоким модулем упругости. Кроме того, они более однородны, чем монокристальные волокна, их производство лучше поддается механизации, более производительно, что значительно снижает их стоимость и доступность для практического использования по сравнению с нитевидными кристаллами.

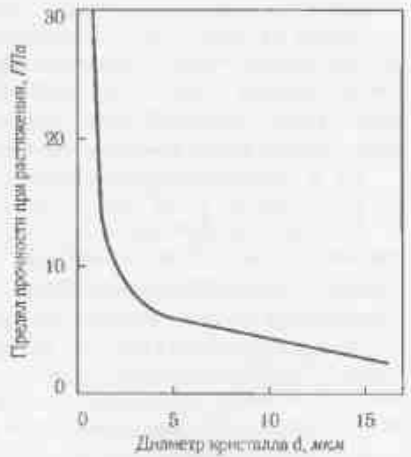


Рис. 9.11. Зависимость прочности при растяжении нитевидных кристаллов от их диаметра d

Существенным недостатком большинства волокон, ограничивающих температуру использования, является их способность к рекристаллизации при нагревании. Так, каолиновое волокно выше 1260°С интенсивно кристаллизуется, теряя при этом эластичность и прочность. Для уменьшения этого явления увеличивают содержание Al_2O_3 в волокнах, добавляют 2–5% ZrO_2, что тормозит кристаллизацию муллита и позволяет использовать каолиновое волокно вплоть до 1450°С.

Из волокон получают разнообразные теплоизоляционные материалы. Из каолиновой ваты при уплотнении валиками в сухом виде либо с использованием термореактивных связующих изготавливают непрерывную ленту, называемую рулонным материалом. При покрытии такого материала бумагой или полотном и прошивании нитками получают прошивные маты.

Плиты изготовляют распылением на волокна органических и неорганических связующих (поливинилацетатная эмульсия, формальдегидная смола, гели и золи оксидов алюминия, кремния, алюмохромфосфаты), смесь уплотняют валками под давлением 10–20 кПа, высушивают при 150–180°С, обеспечивая отверждение связки. Затем на конвейере производят раскрой плит. По другому способу волокна поливают связующим, избыток которого затем удаляют с помощью отжимного барабана и вакуумного насоса. Далее заготовка поступает в сушильно-полимеризационную камеру и на раскрой.

Штучные изделия сложной формы изготовляют из гидравлической массы (пульпы) или методом насыщения. Вату распускают в воде со связующими в мешалке, полученную массу помещают в форму с сетчатым дном, связанную с вакуумной системой откачки жидкости. Затем заготовки высушивают.

Бумагу (толщиной 2 мм) и картон (2–20 мм) изготовляют на листоформовочных машинах, применяемых в бумажной промышленности. В состав исходной массы кроме керамических волокон (85–92 мас. %) входит асбест, хлопковые очесы, бумажная масса и различные связующие – крахмал, этилсиликат, бентонит, кремне- и алюмогели и др.

Из волокон изготовляют также текстильные изделия – ровницу, нити, шнуры, фетр, ткани и др.

Свойства волокнистых керамических изделий определяются их составом, плотностью, структурой. По строению различают три группы: с хаотическим, упорядоченным и комбинированным расположением волокон в объеме изделия.

Важнейшим свойством этих материалов, определяющим эффективность их использования, является теплопроводность. Для оценки переноса теплоты в волокнистых изделиях предложены различные модели их строения, которые с разной степенью адекватности описывают процессы теплопередачи в зависимости от пористости, температуры и других факторов. В соответствии с этими моделями для расчета эффективной теплопроводности были предложены много-

численные уравнения, содержащие около 20 различных параметров, таких как пористость, структурные факторы, степень анизотропии, форма и диаметр волокна, расстояния между волокнами, теплопроводность материала волокон, теплопроводность газа между волокнами и др.

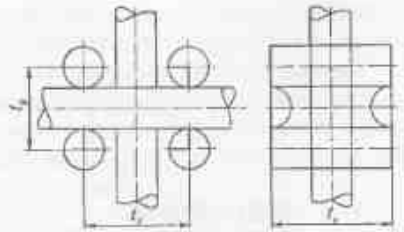


Рис. 9.12. Схема объемно-сетчатой модели волокнистого материала (по С.М. Кацу)

Поскольку известные уравнения носят преимущественно эмпирический характер и пригодны для оценки теплопроводности изделий с вполне конкретной структурой, на практике предпочитают определять это важнейшее свойство экспериментально. Из всех известных огнеупоров волокнистые изделия обладают самой низкой теплопроводностью. При 25°С теплопроводность изделия из каолинового волокна со средней плотностью 96 кг/м^3 составляет менее 0,03 Вт/(м·К). С увеличением температуры теплопроводность растет, достигая при 1000°С 0,26 Вт/(м·К).

Прочность волокнистых изделий также зависит от пористости и структуры, в том числе от характера контактов между волокнами, которые могут быть свободными шарнирными (до обжига) и фиксированными жесткими (после обжига).

Своеобразие волокнистых материалов заключается в том, что при нагружении выделенной ячейки (рис. 9.12) силой P волокна X и Z подвержены напряжениям на изгиб и поперечное сжатие, а волокна Y – продольному растяжению (сжатию). При этом несущая способность тела определяется волокнами, работающими на изгиб, а база изгиба α-волокна характеризуется коэффициентом $N=\alpha/b$, где b – размер ячейки материала. Относительную прочность $\tilde{\sigma}=\sigma/\sigma_0$, где σ и σ_0 – прочность пористого и плотного материалов, определяют по Кацу следующими уравнениями:

$$\tilde{\sigma}=8K_x/(B\cdot N\cdot\Pi^{1/2}\cdot W^{3/2}) \text{ при } b_x>b_z; \qquad (9.10)$$

$$\tilde{\sigma}=8K_z/(B\cdot N\cdot\Pi^{1/2}\cdot W^{3/2}) \text{ при } t_z>t_x,\ K_x=t_x/t_z \qquad (9.11)$$

где W – функция распределения микроструктуры. Упругие свойства волокнистых изделий можно характеризовать через прогиб волокон X и Z при трехточечном изгибе, отнесенном к высоте выделяемой ячейки материала, через поперечные сжатия двух волокон и продольные сжатия (растяжения) волокон Y.

Важное значение имеет также ползучесть, поскольку волокнистые огнеупоры применяют длительно при высоких температурах и наличии механических нагрузок. Относительная деформация ползучести зависит от объемной доли каждого вида волокон (X, Y, Z),

скорости ползучести при изгибе волокон X и Z, скорости ползучести волокон Y при продольном сжатии (растяжении).

Газопроницаемость волокнистых изделий, как и других пористых материалов, обычно аппроксимируется степенными зависимостями типа $K = AП^{-n}$, где П — пористость, A и n — коэффициенты, зависящие от структуры изделий.

9.4. ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Пористые керамические изделия играют важную роль в современной технике. Основные области использования связаны с их низкой теплопроводностью и теплоемкостью, высокой газо- и жидкостной проницаемостью, значительной адсорбционной способностью.

Преобладающую часть пористых керамических изделий используют в качестве теплоизоляции, при этом снижается масса и толщина ограждающих поверхностей тепловых агрегатов, уменьшаются потери теплоты на аккумуляцию и излучение, сокращается время разогрева и охлаждения, достигается равномерное распределение температур в рабочем пространстве, повышается производительность печей, улучшаются условия труда, обеспечивается эффективное регулирование теплового режима. Все это ведет к значительной экономии топлива, энергии, времени, капитальных затрат.

Теплоизоляционные изделия используют металлургия, машиностроение, электротермия, коксохимия, нефтехимия, промышленность строительных материалов и другие отрасли, где используются тепловые агрегаты. Практически все современные печи — туннельные, камерные, шахтные, башенные, колпаковые, щелевые, муфельные, вращающиеся, стекловаренные, мартеновские и многие другие — широко используют керамическую теплоизоляцию. Кроме того, ее используют в воздухонагревателях, миксерах, нагревательных колодцах, туннельных вагонетках, паровых котлах, атомных реакторах и т. п.

Керамические заполнители широко используют в гражданском и промышленном строительстве для изготовления тепло- и звукоизоляционных изделий на основе легких бетонов.

Важной областью применения пористых керамических материалов является теплозащита аппаратов от теплоты, поступающей извне. Она возникла в связи с развитием космической техники и необходимостью возвращения на землю объектов, входящих в земную атмосферу с огромными скоростями и разогреваемых до очень высоких температур. Для теплозащиты применяют материалы, обладающие высокой огнеупорностью, термостойкостью, выдерживающие аэродинамические нагрузки и вибрации, имеющие малую массу. Наиболее пригодными оказались ячеистые и волокнистые изделия на основе чистых оксидов и других высокоогнеупорных материалов.

Широкое применение пористые изделия нашли в различных областях в связи с их высокой проницаемостью, в первую очередь в качестве фильтров для очистки газов, жидкостей (грунтовых, минеральных и питьевых вод, масел, жиров, спиртов, вин, кислот, пульп и т. п.), расплавленных солей и металлов, а также в качестве бактериальных фильтров для отделения микробов от жидкостей. Весьма перспективны пористые проницаемые изделия для изготовления керамических мембран, которые во все больших масштабах применяются в различных областях техники.

Пористые изделия применяют для диспергации газов в жидкостях в процессах абсорбции, эмульгирования, экстракции, флотации, смешивания, пенообразования и др.; для продувки газами расплавленных цветных и черных металлов с целью их рафинирования; для охлаждения горячих поверхностей, например камер сгорания, методом подачи через пористую керамику охладителя в виде газа или жидкости. На принципе равномерного подвода газа основано также осуществление таких процессов, как реакции в кипящем слое, пневмотранспорт различных порошков (цемента, гипса), рыхление керамических материалов в бункерах.

Можно также отметить применение пористых керамических изделий как носителей электролита в тепловых элементах, используемых в качестве бортовых энергетических установок в летательных аппаратах; в качестве носителей катализаторов в различных областях химии, а также для очистки выхлопных газов автомобилей от соединений свинца и для дожигания оксида углерода.

В последнее время начали широко использовать волокнистые материалы и изделия на их основе.

Благодаря низким значениям теплопроводности, объемной теплоемкости, малой массе и малой тепловой инерции, относительно высокой стойкости к тепловым ударам, высокой эластичности, способности к упругому восстановлению после снятия нагрузки, вибростойкости, стойкости по отношению к расплавам легких металлов волокнистые материалы находят применение в металлургии, металлообработке, литейном производстве, печестроении и других областях в качестве особо эффективной теплоизоляции и теплозащиты, в качестве уплотнений и прокладок, армирующего слоя различных покрытий, в тепловых экранах, в качестве фильтров и т. п.

Использование волокнистых материалов в виде готовых крупных модулей позволяет существенно сократить затраты при монтаже печей, снизить капитальные затраты в 5—10 раз, массу футеровки — в 9—12 раз, аккумуляцию теплоты кладкой в 10—11 раз, что обеспечивает снижение расхода топлива в печах непрерывного действия на 10—15%, а в печах периодического действия — до 45%. Благодаря этому применение волокнистых материалов и изделий стремительно расширяется.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Августиник А.И.* Керамика. – Л.: Стройиздат, 1975. – 57 с.
2. *Андриевский А.А., Спивак И.И.* Нитрид кремния и материалы на его основе. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.
3. *Балкевич В.Л.* Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
4. *Беркман А.С., Мельникова И.Г.* Пористая проницаемая керамика. – Л.: Госстройиздат, 1969. – 141 с.
5. *Бобиенов П.Н., Григорьев Б.А., Глибина И.В.* Строительная керамика из побочных продуктов промышленности. – М.: Стройиздат, 1986. – 137 с.
6. *Бобыкин В.Н., Метелкин И.Н., Решетников А.М.* Вакуумплотная керамика и ее спаи с керамикой. – М.: Госэнергоиздат, 1973. – 223 с.
7. *Вассерман И.М.* Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
8. *Гальперина М.К., Смирнов Ю.С., Ерохина Л.В.* Перспективы развития сырьевой базы керамической промышленности. – М.: Стройиздат, 1973. – 205 с.
9. *Грибовский П.О.* Горячее литье керамических изделий. – М.: Госэнергоиздат, 1961. – 400 с.
10. *Горлов Ю.П.* Технология теплоизоляционных и акустических материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 520 с.
11. *Гуляев И.Я.* Высокоогнеупорная пористая керамика. – М.: Металлургия, 1971. – 208 с.
12. *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 311 с.
13. *Добровольский А.Г.* Шликерное литье. – М.: Металлургия, 1977. – 173 с.
14. *Иевлев В.А.* Феноменология спекания. – М.: Металлургия, 1985. – 245 с.
15. *Кингери У.Д.* Введение в керамику. – М.: Стройиздат, 1964. – 534 с.
16. *Казарновский Д.М., Тареев Б.М.* Испытания электроизоляционных материалов и изделий. – Л.: Энергия, 1980. – 214 с.
17. *Канаев В.К.* Новая технология строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1990. – 64 с.
18. *Комляк Л.Л., Калиновский В.В.* Производство изделий строительной керамики. – М.: Высшая школа, 1985. – 189 с.
19. *Кашкаев И.С., Шейнман Е.Ш.* Производство керамического кирпича. – М.: Высшая школа, 1983. – 223 с.
20. *Костюков Н.С., Харитонов Ф.Я., Антонова Н.П.* Радиационная и коррозионная стойкость керамики. – М.: Атомиздат, 1973. – 223 с.
21. *Кайнарский И.С.* Процессы технологии огнеупоров. – М.: Металлургия, 1969. – 350 с.
22. *Лепок Л.М., Журавлев Г.М.* Химия и технология ферритов. – Л.: Химия, 1983. – 254 с.

23. *Лурье М.А., Гончаренко В.П.* Легковесные огнеупоры в промышленных печах. – М.: Металлургия, 1974. – 239 с.
24. *Масленникова Г.Н., Мамагадзе Р.А., Мидзута С., Коумото К.* Керамические материалы. – М.: Стройиздат, 1991. – 315 с.
25. *Мороз Н.Н.* Технология фарфоро-фаянсовых изделий. – М.: Стройиздат, 1994. – 334 с.
26. *Нечипоренко С.П.* Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. – Киев: Наукова думка, 1968. – 73 с.
27. *Окадзаки К.* Пособие по электротехническим материалам: Пер. с яп. – М.: Энергия, 1979. – 432 с.
28. *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков. – М.: 1976. – 336 с.
29. *Ямамури Я.* Огнеупоры и их применение. – М.: Металлургия, 1984. – 446 с.
30. *Поляков А.А.* Технология керамических радиоэлектронных материалов. – М.: Радио и связь, 1989. – 200 с.
31. *Попильский Р.Я., Пивинский Ю. Е.* Прессование порошковых керамических материалов. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
32. *Скороход В.В., Солонин С. М.* Физико-металлургические основы спекания порошков. – М.: Металлургия, 1984. – 158 с.
33. *Стрелов К.К.* Структура и свойства огнеупоров. – М.: Металлургия, 1982. – 208 с.
34. *Стрелов К.К.* Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. – М.: Металлургия, 1985. – 480 с.
35. *Стрелов К.К., Кащеев И.Д.* Технология огнеупоров. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.
36. *Смоленский Г.А., Леманов В.В.* Ферриты и их техническое применение. – Л.: Наука, 1975. – 220 с.
37. *Тареев Б.М.* Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
38. *Янагида Х. /ред/.* Тонкая техническая керамика. – М.: Металлургия, 1986. – 278 с.
39. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. – М.: Наука, 1972. – 307 с.
40. *Чижский А.Ф.* Сушка керамических материалов и изделий. – М.: Стройиздат, 1971. – 107 с.
41. *Эванс А.Г., Ленгдон Т.Г.* Конструкционная керамика: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1980. – 256 с.

Содержание

Предисловие 3

Глава первая
ВВЕДЕНИЕ 5
1.1. Краткая история развития производства керамики 5
1.2. Классификация керамических изделий 11

Глава вторая
СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИКИ 13
2.1. Природное сырье 14
2.1.1. Глины 14
2.1.2. Кремнеземное сырье 26
2.1.3. Полевошпатовое сырье и его заменители 28
2.1.4. Карбонаты кальция, магния, бария и стронция 30
2.1.5. Другие природные материалы 32
2.2. Искусственное сырье 35
2.2.1. Оксиды металлов 36
2.2.2. Бескислородные тугоплавкие соединения 40
2.3. Техногенное сырье 40

Глава третья
ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ 47
3.1. Зерновой состав и измельчение компонентов 48
3.1.1. Характеристика зернового состава порошков 49
3.1.2. Принципы подбора зернового состава 50
3.1.3. Измельчение материалов 52
3.1.4. Основные закономерности измельчения 54
3.1.5. Разделение материалов по крупности 55
3.2. Химические методы получения оксидных и бескислородных порошков 56
3.3. Приготовление формовочной массы 74
3.3.1. Приготовление пресс-порошков 75
3.3.2. Приготовление суспензий для литья 76
3.3.3. Получение пластичных масс 77
3.4. Формование 77
3.4.1. Строение формовочной массы 77
3.4.2. Основные характеристики формовочных масс и полуфабриката 81
3.4.3. Полусухое прессование 82