

Лекция 2

Строение и свойства неметаллических материалов для энергетики и энергосбережения

Введение

В энергетике, а также в целях энергосбережения используется большое разнообразие материалов. Их условно принято делить на две большие группы - *металлические* и *неметаллические*. Каждая группа материалов характеризуется своим химическим составом, своими свойствами и имеет вполне определенные (различающиеся) области наиболее эффективного применения. В данной главе будут изучены основные виды неметаллических материалов.

Понятие *неметаллических материалов* включает в себя большой ассортимент таких веществ, как неорганические и органические вещества полимерного типа (включая различные виды пластмасс), дерево, композиты и керамики на неметаллической основе, силикатные и специальные стекла, стеклокерамики, графит, каучуки и резины, клеи, герметики, лакокрасочные и декоративные покрытия и др. К неметаллическим также относятся каменные (природные) материалы, дерево, минеральные и синтетические смолы (например, битум) и т.п., которые широко и давно используются в целях энергосбережения в силовых и ограждающих конструкциях разного назначения.

Неметаллические материалы служат важным дополнением к металлическим в качестве конструкционных материалов, в некоторых случаях с успехом заменяя металлы и сплавы, а иногда обладая абсолютно уникальными свойствами. Применение неметаллических материалов обеспечивает значительную энергетическую, технологическую и экономическую эффективность. Достоинством многих из них, при относительной дешевизне и меньшей энергоемкости, является сочетание часто не сочетаемых в металлических материалах свойств: более высокая прочность и жесткость, стойкость к нагреву и негорючесть, химическая стойкость и инертность, неподверженность деградации (старению), эластичность и малая плотность, прозрачность к электромагнитному излучению в различных областях спектра, особые электрические и магнитные свойства и др.

Неорганические неметаллические материалы и их классификация

Многие важнейшие на сегодняшний момент неорганические неметаллические материалы делают их незаменимыми в определенных практических применениях. Например, многие из них могут работать при высоких температурах. В результате

двигатели внутреннего сгорания из композитов либо керамики могут обходиться без водяного охлаждения, что невозможно при изготовлении их из металлических сплавов. Обтекатели ракет вообще делают только из неметаллических материалов (на основе графита, керамик и композитов). Трудно представить современные ограждающие конструкции без неметаллических материалов – керамик (бетон, кирпич), композитов (железобетон), пластмасс, стекла и др.

Одновременно следует отметить достаточно высокую технологичность получения и меньшую, чем у металлов энергоемкость, многих видов неметаллических материалов и эффективность при использовании. Трудоемкость при изготовлении изделий некоторых неметаллических материалов в 5–6 раз ниже, а стоимость в 4-5 раз дешевле по сравнению с металлическими. В связи с этим использование неметаллических материалов в разных отраслях экономики, включая энергетику и энергосбережение, непрерывно возрастает.

К неметаллическим неорганическим материалам (ННМ) можно отнести две больших группы природных и синтетических веществ – *минеральные* (керамики, композиты) и некристаллические материалы *полимерного типа* с каркасообразной структурой (стекла, ситаллы, некоторые виды пластмасс), а также их композиции.

Основой *природных и синтетических минеральных материалов* являются главным образом *оксиды и бескислородные соединения металлов и неметаллов*. Поскольку многие из прикладных неорганических материалов содержат различные соединения кремния с другими элементами, эти материалы объединяют общим названием *силикатные*. В то же время широкое применение нашли не только соединения кремния, но и чистые оксиды и бескислородные соединения таких металлов как алюминий, магний, цирконий и др., а также их композиции с оксидом кремния (в керамиках, кирпиче, бетонах, минеральной вате, стеклах и др.), обладающие часто более ценными прикладными свойствами, чем обычные силикатные материалы. Минеральные материалы применимы в широком диапазоне температур (от высоких до низких), они негорючи, их свойства не деградируют в процессе эксплуатации (долговечность), коррозионностойки. Однако у них достаточно высокая плотность, часто повышенная хрупкость и неэластичность.

К *неорганическим полимерным материалам* относятся *минеральные и синтетические стекла и стеклокерамики* (например, *ситаллы*), обладающие атомной структурой каркасного типа, и другие некристаллические вещества. Заметим, что иногда под керамикой понимают любые поликристаллические (зернистые) материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения. Такое определение керамик исключает из числа керамических материалов стекла и металлокерамики. Однако, как будет показано ниже,

закристаллизационные стекла с одной стороны подобны керамике, но присутствие в них фазы с полимероподобной структурой каркасного типа, нередко позволяет их рассматривать одновременно и как стекло, и как керамику. Для этого вида ННМ также характерна негорючесть, высокая стойкость к нагреву, химическая стойкость, отсутствие склонности к старению, а также высокая твёрдость при значительной сопротивляемости сжимающим нагрузкам. Однако они весьма хрупки, плохо переносят термоудары (резкое изменение температуры), слабо сопротивляются растягивающим и изгибающим нагрузкам, а также существенно тяжелее по сравнению с органическими полимерными материалами.

Заметим, что многие из ННМ известны и широко применяются с древних времен, например, фарфор (применяемый как стеклокерамика для электрических изоляторов), каменные строительные материалы и др.

Неорганические неметаллические материалы имеют ряд особенностей. Главной из них является их *широкое распространение*. В отличие от металлов, сплавов, а также органических полимеров, сырьё для производства многих ННМ буквально лежит под ногами, поскольку земная кора состоит из оксидов, среди которых основную роль играют силикаты. Отсюда и часто используемое название этой группы материалов - силикатные. Однако существуют ННМ, получаемые из природных оксидов других элементов (алюминия, магния, циркония, железа, кальция), а также синтетических высокочистых кислородсодержащих и бескислородных соединений; соединения металлов с кислородом и неметаллами. К числу последних, например, относятся силаны, состоящие из кремния, алюминия, кислорода и азота.

Второй особенностью ННМ является *обширный набор ценных физико-химических свойств*. Большинство из них, в отличие от металлов и органических полимеров, характеризуется очень высокой стойкостью к окислению, нагреву, резким перепадам температур, различным видам химических и механических воздействий.

Третья особенность состоит в том, что производство изделий из ННМ *менее токсичны и меньше загрязняют окружающую среду* (поскольку в большинство их входят природные компоненты), чем, к примеру, многие органические вещества и материалы.

Важным качеством ННМ является то, что *утилизация* отслуживших свой срок изделий из них *не составляет серьезной проблемы* и часто сводится лишь к их измельчению и повторному использованию в производстве.

Одной из главных характеристик многих ННМ является их *способность работать при очень высоких температурах, высокая сопротивляемость нагрузкам* (значительная твердость, прочность, износостойкость), *химическая стойкость, низкий коэффициент*

трения и некоторые другие, что обеспечивает очень широкие возможности для их применения. Практически нет областей человеческой жизни, где бы не применялись ННМ.

Огромную роль играют ННМ *в решении проблем защиты окружающей среды*. Большинство вредных неорганических веществ, включая радиоактивные, после капсулирования в ННМ становятся неопасными или существенно менее опасными. С другой стороны, такие изделия из ННМ, как катализаторы, фильтры, мембраны, позволяют не допускать образования или попадания вредных веществ в окружающую среду. Эффективная теплоизоляция ограждающих конструкций разного рода защитными покрытиями из ННМ снижает энергозатраты на отопление зданий и сооружений, уменьшая так называемое тепловое загрязнение окружающей среды. Высокотемпературные печи, созданные с использованием термостойких ННМ, позволяют сжигать органические отходы практически без выделения вредных газов, вплоть до разложения таких сверхстойких токсинов как диоксины.

Разнообразие образуемых структур и, соответственно, физико-химических свойств ННМ обеспечивает у изготовленных из них материалов и изделий обширный набор повышенных и уникальных рабочих характеристик.

По структуре ННМ подразделяют на монокристаллические, поликристаллические (литые, керамические, порошковые), аморфные, в том числе стеклообразные (витроиды), стеклокристаллические (например, ситаллы) и полимерообразные (с атомной структурой каркасного типа).

По набору свойств, которые и определяют области применения в энергетике и энергосбережении, к ННМ можно отнести следующие материалы:

- конструкционные;
- для ядерной энергетики (ядерное топливо, узлы термоядерных установок, контейнеры для радиоактивных веществ и др.);
- для тепловой энергетики (жаростойкостойкие, жаропрочные, огнеупорные, коррозионностойкие);
- для возобновляемой энергетики;
- аккумуляторные;
- акустические;
- сорбенты;
- вяжущие;
- фрикционные и антифрикционные ;
- абразивные;

- с особыми электрическими свойствами (полупроводниковые, электропроводящие, электроизолирующие (диэлектрики), сверхпроводящие, пьезоэлектрические, сегнетоэлектрические, конденсаторные, твердые электролиты, для терморезисторов и нагревателей и др.);
- с особыми магнитными характеристиками (магнитомягкие, магнитожесткие, низко- и высокочастотные ферромагнетики и др.);
- с особыми оптическими (для линз и фильтров, отражающих и просветляющих покрытий, экранов в системах энергоэффективного освещения), для волоконной оптики, фотоэлектродными, люминесцирующими, электрохромными, фотоэлектропроводящими и др. свойствами (в системах управления для достижения энергоэффективности и энергосбережения);
- с особыми теплофизическими свойствами (теплоизолирующие, теплопроводящие);

В отдельную группу иногда выделяют неорганические материалы с сенсорными свойствами, применяемые в датчиках температуры, давления, расхода, концентрации, влажности, pH среды и др.

Ко многим неорганическим материалам предъявляются очень высокие требования по чистоте (например, ядерным, полупроводниковым, оптическим (для волоконной оптики) и др.).

Стекла

Неорганические стекла являются твердыми аморфными (иногда полимероподобными с атомной структурой каркасного типа) материалами, получающимися в результате переохладения расплавов неорганических оксидов, водных растворов солей, а также после сверхбыстрого охлаждения металлических расплавов. Свойства и методы получения металлических стекол были рассмотрены в Части 2 данного пособия. В данном разделе будут рассмотрены лишь неметаллические стекла и стеклокерамики (ситаллы).

Неорганические стекла отличаются по структуре и физико-химическим характеристикам как от кристаллов, так и от жидкостей (см. рис. 2.1). Материалы из этого класса ННМ находятся в структурном состоянии, которое можно рассматривать как промежуточное между жидким и твердым. В отличие от кристаллических твердых тел, стекла находятся в некристаллическом или аморфном (стеклообразном, витроидном) состоянии, которое не обладает дальним порядком. Часто неорганические стекла обладают атомной структурой каркасного типа (рис. 2.1а), что сближает их с полимерами. С другой стороны, стекло отличается от переохлажденной жидкости. В последней атомы,

являющиеся ближайшими соседями (находящимися в первой координационной сфере) распределены неупорядоченно. В стеклах координационное число, как правило, сохраняется (рис. 2.1а), хотя атомы во второй и более далеких координационных сферах расположены случайным образом. Другими словами, в обычных стеклах существует ближний порядок, но отсутствует наблюдаемый в кристаллах дальний порядок (периодичность отсутствует). Именно поэтому стекла изотропны и рентгеноаморфны (не дают рефлексов на рентгенограммах).

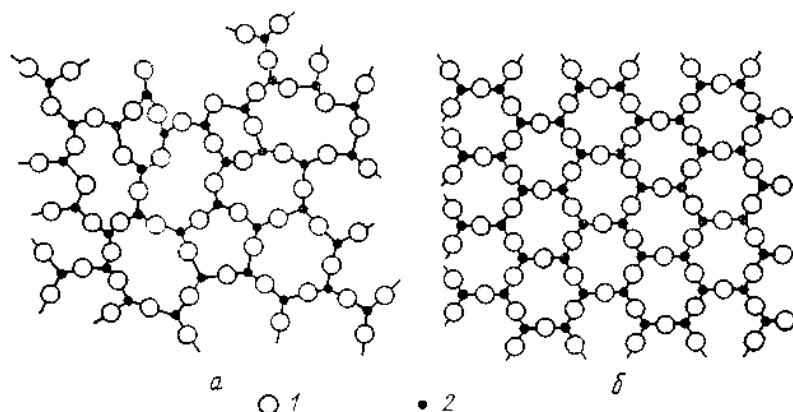


Рис. 2.1. Двумерная схема строения чистого оксида кремния в стеклообразном (а) и кристаллическом (б) состояниях: 1 — ион кислорода; 2 — ион кремния. На схеме изображены лишь три из четырех атомов кислорода, окружающих каждый атом кремния

С полимерами некоторые стекла сближает каркасный вид атомной структуры, а также тот факт, что они не имеют определенной температуры затвердевания или плавления. При охлаждении расплав стекла переходит из жидкого состояния сначала в вязкое (при температуре $T_{в}$), а затем в твердое (при температуре $T_{тв}$). Температурный интервал ($T_{в} - T_{тв}$), в котором происходит этот переход, называется *интервалом стеклования*.

Заметим, что в неорганических стеклах, кроме каркасной структуры, часто формируются образования в виде кластеров или атомных комплексов с размерами от 0,5 до 2 нм, а также включения размерами 5 - 100 нм технологического или ликвационного происхождения.

Стекла, изготовленные из расплавов неорганических оксидов и водных растворов солей, с механической точки зрения во многом подобны неравновесным кристаллическим веществам, но с термодинамической - существенно более неустойчивы (метастабильны).

В силу этого, стекла при определенных условиях склонны к кристаллизации. Этот процесс часто называют *расстекловыванием* или *старением стекла*.

В случае правильно организованного процесса охлаждения переход жидкого стекла в стеклообразное состояние не сопровождается кристаллизацией, а также скачкообразным изменением удельного объема и механических свойств (как при образовании обычных кристаллических твердых тел). Однако ниже *температуры перехода в стеклообразное состояние* $T_{\text{ТВ}}$ ряд свойств стекла претерпевает изменение. Например, коэффициент термического расширения (наклон зависимости удельного объема от температуры) в стеклообразном состоянии несколько меньше, чем в жидком.

Процесс перехода жидкость \leftrightarrow стекло при нагреве и охлаждении может быть обратимым, если при охлаждении не происходит кристаллизации. Как отмечено выше, температура $T_{\text{В}}$ есть температура перехода из жидкого состояния в вязкое, а $T_{\text{ТВ}}$ называется температурой перехода из вязкого состояния в твердое. Интервал стеклования ($T_{\text{В}} - T_{\text{ТВ}}$) для неорганического стекла зависит от химического состава и скорости охлаждения и обычно не превышает 100-200 °С.

В процессе стеклования при охлаждении из расплавленного состояния стекло приобретает жесткость благодаря постепенному возрастанию вязкости. Как показано на рис. 2.2, температурном интервале от 20 до 1500 °С вязкость стекол изменяется на примерно на 18 порядков (см. логарифмы вязкости η в средней части диаграммы). В твердом состоянии вязкость составляет примерно 10^{19} Па·с, тогда как в расплавленном состоянии – 10 Па·с. При низких температурах (до $T_{\text{ТВ}}$) вязкость меняется незначительно. Наиболее резкое снижение вязкости происходит в интервале 10^{15} – 10^7 Па·с.

Температурный ход вязкости расплавленных стекол (в области температур выше $T_{\text{В}}$) может быть приближенно выражен уравнением Френкеля – Андраде

$$\eta = A \exp (E_{\eta}/k_{\text{B}}T),$$

где E_{η} – энергия активации, k_{B} – постоянная Больцмана. Константа A по порядку величины равна 10^{-4} – 10^{-5} Па·с и зависит от химической природы вещества. Она может быть рассчитана из уравнения Эйнштейна

$$A = Nh/V,$$

где N – число Авогадр, h – постоянная Планка, V – мольный объем.

Энергия активации в интервале стеклования зависит от температуры. В общем случае повышение температуры сопровождается увеличением свободного объема, необходимого для перемещения частиц, что обуславливает уменьшение E_η . Типичные зависимости вязкости η от температуры T показаны на рис. 2.2 в виде *технологической шкалы вязкости*. Эта шкала служит основой для определения основных температурных режимов получения стекол - варки, формования, термообработки и др.



Рис. 3.2.2. Технологическая шкала вязкости

Характеристические температурные области изменения вязкости показаны справа - твердое состояние, отжиг, размягчение (ниже $T_{\text{ТВ}}$) и отжиг, область рабочих температур (стеклование, спекание) и др. Температура размягчения, определяемая по методу Литтлтона (удлинение нити при нагревании под действием собственной массы), соответствует вязкости $10^{6,6}$ Па·с.

Как отмечено выше, стеклообразное состояние термодинамически неравновесно. Оно может возникнуть только в случае подавления диффузии атомов, и как следствие, кристаллизации. Это достигается путем быстрого охлаждения через температурный интервал стеклования, расположенный непосредственно за термодинамической точкой затвердевания $T_{\text{в}}$, т.е. интервал, в котором начала бы образовываться кристаллическая фаза, если бы расплав выдерживался при ней достаточно долго для достижения равновесия. Поэтому при комнатной температуре структура стекла и его свойства в большой мере зависят от скорости охлаждения расплава в указанном интервале температур.

Как отмечено выше, в силу метастабильности стекла имеют тенденцию к переходу в более равновесное, кристаллическое состояние за длительный период времени. Этот переход получил название *старения (расстекловывания)*. В результате обычные силикатные стекла за счет старения теряют прозрачность вследствие появления в аморфном стекле зерен кристаллической фазы, на границах которых часть света отражается (что и создает эффект помутнения стекол). При температуре окружающей среды для проявления эффекта старения необходимы сотни лет.

В стеклокерамиках добиваются ускорения расстекловывания специальными методами.

Структура силикатных стекол. Поскольку большинство неорганических стекол относится к силикатам, рассмотрим кратко особенности их атомной структуры.

Основной структурной единицей большинства стекол служит имеющий вид тетраэдра полиэдр SiO_4 , образованный четырьмя анионами кислорода, между которыми расположен меньший по размеру катион. В стеклообразном состоянии возникает искаженная, образующая каркас трехмерная сетка (см. рис. 2.1а), в которой соседние тетраэдры соединены атомами кислорода, расположенными в вершинах. В кристаллическом кремнеземе эти тетраэдры формируют правильную решетку кристаллического твердого тела (рис. 2.1б).

Искажение сетки достигается либо быстрым охлаждением расплава либо введением оксида-модификатора, например, оксида натрия (заштрихованные атомы натрия показаны на рис. 3.2.3а). Как видно, крупные ионы натрия не встраиваются в сетку, а находятся в

междоузлиях, образуя ионные связи с окружающими атомами. Лишние катионы кислорода присоединяются к сетке, способствуя ее искажению. Это происходит вследствие того, что из-за избытка отрицательных ионов кислорода часть связей разрывается, ослабляя прочность сетки. В результате координация атомов в ячейках каркаса изменяется (рис. 3.2.3а) по сравнению с той, что показана на рис. 3.2.1а. Как следствие, это приводит к уменьшению вязкости стекломассы и снижению температуры размягчения T_v . Например, добавление к кремнезему 15 вес.% Na_2O и 10 вес.% CaO понижает температуру размягчения с 1600 до 700 °С. Стекла такого состава называются натрий-кальциевыми. Они широко используются в качестве оконных стекол, при изготовлении колб электрических ламп и др. Простота производства и последующей обработки этого типа стекол обуславливает их относительно небольшую стоимость.

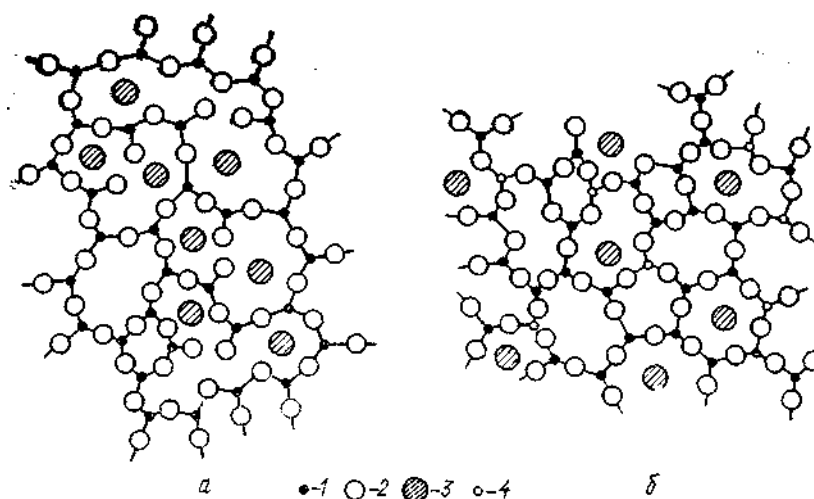
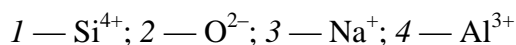


Рис. 2.3. Стекло (а), содержащее модификатор сетки (оксид натрия), дающий атомы натрия (натрий-кремнеземистое стекло), и стекло (б), содержащее промежуточный оксид (глинозем) и дающее атомы алюминия (глинозем- кремнеземистое стекло):



Влияние на структуру стекла промежуточных оксидов схематически показано на рис. 2.3б. Катионы промежуточного оксида (например, алюминий, поступающий из глинозема Al_2O_3) имеют малые размеры и могут образовывать тетраэдрическую группу типа AlO_4 , которая способна заместить полиэдр SiO_4 в сетке каркаса. Так как валентность алюминия ниже, чем у кремния (3, а не 4), то для сохранения электронейтральности каркаса в нем необходимо присутствие ионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Способность оксидов образовывать стеклообразную каркасную структуру определяется следующими правилами:

1) атом кислорода не может быть связан более чем с двумя катионами атомов металлов;

2) число атомов кислорода, которые окружают каждый катион, должно быть как можно меньшим (равным 4 или ниже);

3) полиэдры, образованные атомами кислорода вокруг катиона, должны соединяться друг с другом вершинами, а не ребрами или гранями;

4) для обеспечения существования трехмерной сетки (каркаса) не менее трех вершин каждого полиэдра (тетраэдра) должны быть соединены с соседними.

Существуют конкурирующие теоретические модели формирования силикатных стекол, которые приводят к отклонениям от этих правил. Кинетическая модель рассматривает образование стекла через формирование зародышей. Ее основными параметрами являются энергия активации зарождения кристаллитов, вязкость, температура ликвидуса, а также концентрация дефектов, которые действуют как центры зарождения кристаллитов. Согласно кинетической теории, жидкие стеклообразователи приводят к повышению вязкости, что и препятствует атомам и молекулам образовать кристаллическую решетку. Вязкость жидких стекол близка к 10^2 Па·с, что существенно отличается от вязкости нормальных жидкостей 10^{-2} Па·с. Эта особенность обычно связывается либо с большой молекулярной массой (как в высокополимерах) либо сильным межмолекулярным взаимодействием. Кристаллическое состояние стеклообразователей всегда характеризуется низким координационным числом (равным числу ближайших соседей в модели плотнейших шаровых упаковок). Поэтому плотность и свободная энергия стеклообразного и кристаллического состояний близки.

Типы силикатных стекол. Силикатное стекло, состоящее из одного только кремнезема, варится при температуре порядка 2000 °С и его принято называть *плавленным кварцем* или *кварцевым стеклом*. Это простейшее стекло по своим химическим и физическим свойствам обладает такими полезными характеристиками как:

- высокая прочность при температурах вплоть до 1000 °С;
- низкий коэффициент теплового расширения, что придает кварцевому стеклу стойкость к быстрому изменению температуры (*термоудару*);
- весьма высокое объемное и поверхностное удельное электрическое сопротивление;
- высокий коэффициент пропускания электромагнитного излучения как в видимой, так и ультрафиолетовой областях.

В то же время, высокая стоимость кварцевого стекла (вследствие энергоемкости процесса из-за высокой температуры варки) ограничивает его применение изделиями

специального назначения (химическая лабораторная посуда, колбы ртутных ламп, компоненты оптических систем, работающие при высоких температурах, и др.).

Добавление соды в кремнезема позволяет получать *натриево-силикатные стекла* с температурой плавления примерно на 900 °С ниже, чем чистый кремнезем, поскольку оксид натрия действует как сильный флюс. Хотя такие стекла весьма востребованы промышленностью, из них нельзя изготавливать многих изделий, поскольку такие стекла растворяются в воде. Этот недостаток натриево-силикатных стекол можно устранить добавлением в шихту извести, а также небольших количеств таких оксидов MgO, Al₂O₃ и BaO. Примерно 90 % производимого стекла является известковым, поскольку они относительно легкоплавки, технологичны (хорошо перерабатываются в изделия), а компоненты шихты для них относительно не дороги.

Свинцовые стекла изготавливают сплавлением оксида свинца с кремнеземом, содой или поташем, а также малыми добавками других оксидов. Свинцово-натриево(или калиево)-силикатные стекла дороже известковых стекол, однако они плавятся еще легче и более просты в изготовлении. Диэлектрические свойства этих стекол очень высоки, что делает их одними из лучших изолирующих веществ для электротехники и силовой электроники. Высокое содержание оксида свинца приводит к сильному улучшению таких важных для некоторых оптических приложений параметров, как показатель преломления и дисперсия света.

Стекла с высоким содержанием SiO₂, низким содержанием щелочного металла и значительной концентрацией оксида бора называются *боросиликатными*. Борный ангидрид действует как флюс для кремнезема, так что содержание щелочного металла в шихте может быть резко уменьшено без чрезмерного повышения температуры плавления стекла. Боросиликатные стекла марки *пирекс* обладают стойкостью к термоудару в 2–5 раз более высокой, чем у известковых или свинцовых стекол. Пирекс применим в электротехнике, а также намного превосходят другие стекла по химической стойкости. Такое сочетание свойств пирекса позволило применять его для производства промышленных труб, рабочих колес центробежных насосов и др.

Существуют много других типов стекол специального назначения - *алюмосиликатные, фосфатные, боратные* и др. Им можно придавать разнообразную окраску, что позволяет их использовать при изготовлении осветительного оборудования, линз, светофильтров и других целей.

Физико-химические свойства и применение стекол

Оптические свойства. Самым важным свойством стекол является их прозрачность в определенных областях спектра электромагнитного излучения. Оксидные неорганические стекла характеризуются высоким коэффициентом прозрачности I/I_0 (I_0 - интенсивность падающего на поверхность стекла света, I - интенсивность света, прошедшего сквозь стекло) в видимом диапазоне длин волн. Например, для обычного оконного неорганического стекла прозрачность составляет 0,83-0,90, а для оптического - 0,95-0,99.

Прозрачность является следствием того, что после охлаждения из жидкого состояния стекло, как правило, не содержит газовых пузырей, трещин и кристаллитов и других внутренних границ раздела, размер которых близок к длине световой волны. Именно эти дефекты служат источником рассеяния электромагнитного излучения керамиках и композитах, полученных спеканием. Показатель преломления стекол можно варьировать соответствующими добавками.

Высокая прозрачность неорганических стекол сделало их незаменимыми для остекления зданий и различных транспортных средств, изготовления ламп различного ассортимента и назначения, осветительной аппаратуры, волоконно-оптических линий связи, зеркал и оптических приборов (включая лазерные), химической аппаратуры и лабораторной посуды и др.

В зависимости от состава и условий получения неорганические стекла могут приобретать способность преломлять, рассеивать и поглощать электромагнитное излучение не только в видимой области (свет), но и в ультрафиолетовой, инфракрасной и рентгеновской областях спектра. Некоторым неорганическим стеклам свойственна также фоточувствительность, т.е. способность изменять коэффициент поглощения под действием видимого света, а также жестких, в том числе, ядерных излучений (ультрафиолетового, рентгеновского, α - и β -частиц, нейтронов). Такие стекла используют для производства так называемых фотохромных неорганических стекол для изготовления энергосберегающих стекол в стеклопакетах; аппаратуры и приборов для радиационной техники и т.п. Наиболее высоким светопропусканием в инфракрасной области обладают алюмофосфатные и халькогенидные стекла, повышенным - силикатные стекла. Ультрафиолетовые лучи интенсивно поглощаются неорганическими стеклами, содержащими оксиды Pb, Fe, Ti, а рентгеновские и α -лучи - неорганическими стеклами с высоким содержанием оксидов Pb или Ba.

Неорганические стекла, содержащие ионы галогенов (например, с добавками BeF_2), отличаются уникальным комплексом оптических характеристик, высокой устойчивостью

к действию жестких излучений, а также противостоят воздействию агрессивных сред (фтористых, фторводородных). Например, неорганические стекла на основе фторидов Zr и Ba прозрачны в видимой и инфракрасной областях спектра. Халькогенидные неорганические стекла обладают электронной проводимостью и применяются в качестве переключателей или элементов запоминающих устройств.

Плотность промышленных неорганических стекол колеблется от 2,2 до 8,0 г/см³. Низкие значения плотности характерны для боратных и боросиликатных неорганических стекол. Среди силикатных наименьшей плотностью обладает кварцевое стекло. Введение в состав неорганических стекол оксидов щелочных металлов приводит к повышению его плотности. В частности, при эквимолекулярной замене одного оксида другим плотность стекла возрастает в рядах $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O}$ и $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO} < \text{PbO}$. Плотность последних неорганических стекол достигает 8,0 г/см³.

Механические свойства. С точки зрения отклика на механические воздействия стекла относятся к вязкоупругим средам. В приложении ПЗ.2.5 показано, что по механическим свойствам они подобны твердому телу Гука в случае быстрого приложения механической нагрузки и жидкости Ньютона при малых скоростях деформации. В последнем случае напряжения сдвига в стеклах пропорциональны скорости деформации, а не деформации, как это следует из закона Гука для твердых тел.

Какие свойства стекла преобладают - упругие или вязкие, - зависит от отношения продолжительности нагружения к времени релаксации. Поскольку для стекол $G \approx 30$ ГН/м², а вязкость при комнатной температуре составляет $\eta \geq 10^{13}$ Нс/м², получаем для времени релаксации величину $\tau \approx 330$ с.

Отсюда следует, что при обычных непродолжительных нагрузках (например, при ударе), стекло проявляет упругие свойства и легко разрушается при комнатной температуре. При температурах, при которых возможна ручная обработка (400 - 600 °С), вязкость уменьшается до 10^7 Нс/м², что ведет к уменьшению τ до $3,3 \cdot 10^{-4}$ с. В этих условиях при нормальных скоростях деформации стекло ведет себя как вязкая жидкость.

Важным последствием вязкого (ньютоновского) поведения стекол является то, что их можно растягивать без образования шейки (в отличие, например, от металлических кристаллов, см. Часть 2), см. приложение ПЗ.2.5.

Если поведение стекла описывается закономерностями для твердых тел Гука, то оно ведет себя как хрупкое тело и его прочность ограничена наступлением разрушения. В результате, такое стекло не обладает пластичной деформацией и весьма чувствительно к ударным механическим воздействиям.

Значение модуля упругости E различных неорганических стекол колеблется в пределах 44,2-87,2 ГПа. Наибольшее его значение характерно для низкощелочных алюмосиликатных стекол с высоким содержанием оксидов Be, Mg и Ca, наименьшее - для боро- и свинцовосиликатных стекол с высоким содержанием оксидов В и Рb. Модуль упругости кварцевого стекла близок к 73,2 ГПа. Ударная вязкость силикатных стекол составляет 1,5-2,0 кН/м, в то же время сопротивление сжатию достигает 0,5-2,5 ГПа (такое же как у чугуна).

Предел прочности стекла на растяжение обычно очень мал - около 100 МН/м², причем наблюдаются значительные отклонения от средней величины. Большие напряжения (~ 10 ГН/м²), приблизительно равные теоретической прочности ($E/10$) \approx (7 - 10) ГН/м² (см. Часть 2), стекло может выдерживать при сжатии. Эти величины практически не зависят от состава. Прочность неорганического стекла на изгиб равна 30-120 МПа.

Для ориентировочного расчета теоретической прочности были предложены уравнения, устанавливающие связь между $\sigma_{\text{теор}}$ и модулем Юнга (см. приложение 3.2.5). Например, для случая одноосного растяжения $\sigma_{\text{теор}} = (0,1-0,2)E$. Зная модуль Юнга, на основании этого уравнения можно ориентировочно оценить $\sigma_{\text{теор}}$, которая оказывается равной 7-18 ГПа.

Малая прочность при растяжении связана с присутствием поверхностных трещин, которые действуют как локальные концентраторы напряжений. Согласно теории прочности Гриффитса, техническая прочность хрупких материалов (в том числе и стекла) определяется качеством поверхности, в частности, наличием на поверхности большого числа микродефектов, получивших название «трещин Гриффитса».

Так как стекло не может деформироваться пластически, то высокие локальные напряжения в устье трещины приводят к ее распространению с очень большой скоростью, причем небольшая поверхностная энергия излома целиком определяется упругой энергией окружающего материала. Найдено, что свежеприготовленные стеклянные волокна обладают высоким пределом прочности на растяжение, а именно 4 ГН/м² (сравнимым с приведенным выше теоретическим пределом). Однако на воздухе он постепенно уменьшается, приближаясь к некоторой равновесной величине, которая зависит от размера волокна: чем больше образец, тем меньше предел прочности. Это явление связывается с возникновением поверхностных трещин в результате взаимодействия с парами воды и частицами пыли или даже в результате манипулирования образцами.

Другим важным параметром при оценке прочности стекол служит длительность нагружения, поскольку чем дольше проходит испытание, тем меньше напряжение разрушения. Этот эффект называется *статической усталостью*. Например, при трехсекундном цикле нагружения после испытаний стекла в течение месяца такое напряжение может составить лишь 1/3 напряжения разрушения.

Статическую усталость обычно связывают с действием паров воды, а не с какой-либо вязкой деформацией, которая может развиться во время продолжительных испытаний. Действительно, при испытаниях стекол в вакууме обнаруживается существенно меньший эффект падения разрушающего напряжения.

В результате влияния всех перечисленных факторов допустимое напряжение при растяжении деталей из стекла обычно примерно на 10 % ниже среднего предела прочности при кратковременных испытаниях (оно снижается до 10 МН/м^2). Однако даже при таких напряжениях при работе со стеклом необходимо избегать повреждений поверхности и возникновения концентрации локальных напряжений вблизи отверстий, острых углов, соединений и опор стеклянных изделий.

Одним из способов значительного увеличения разрушающих напряжений при растяжении (хотя и на порядок меньших теоретической прочности) является создание высоких остаточных сжимающих напряжений на поверхности стекла. При этом распространение трещин блокируется до тех пор, пока суммарное локальное напряжение (разность между приложенным растягивающим и остаточным сжимающим напряжениями) в их устье не становится положительным. Создание в стекле поверхностных сжимающих напряжений обычно достигается путем его отжига, закалки и химического упрочнения.

Наиболее известным и первым способом повышения прочности является термическая закалка. Она состоит в нагреве стекла до температуры вблизи точки размягчения T_v и последующем быстром охлаждении под потоком воды («водяным душем»). При такой термообработке поверхностный слой стекла охлаждается быстрее его объема, так что оно теряет способность к изменению размеров (сжатию или удлинению) за счет вязкого течения. После полного охлаждения и восстановления однородного распределения температуры, расширившаяся приповерхностная область стекла подвергается сжатию. При этом напряжения сжатия обычно могут достигать значений до 200 МН/м^2 . В результате среднее напряжение разрушения закаленных стекол может в 4-6 раз превысить прочность отожженных, достигая значений порядка 400 МН/м^2 . Закалка также приводит к снижению разброса результатов испытаний, а также статических усталостных эффектов. В результате закалки рабочие напряжения стекол увеличиваются

до 100 МН/м^2 , что в 10 раз превышает соответствующие значения для обычных, необработанных стекол.

Химические способы упрочнения состоят в обработке поверхности неорганических стекол газовыми реагентами (например, SO_3), в расплавах солей щелочных металлов (ионный обмен), поверхностной рекристаллизацией, нанесением полимерных и других покрытий. Возможно также упрочнение неорганических стекол травлением их поверхности различными химическими реагентами, которые удаляют или "залечивают" трещины, выколки и другие дефекты.

При высокотемпературном химическом упрочнении поверхностный слой также формируется путем внедрения ионов вещества, коэффициент термического расширения которого меньше, чем у стекла. В этом способе упрочнения неорганических стекол при их нагреве до $500\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ производят замену катионов Na^+ или K^+ на катионы Li^+ , что снижает коэффициент температурного расширения. В результате при охлаждении до комнатной температуры приповерхностный слой стекла сжимается меньше и в нем могут возникать сжимающие напряжения до 500 МН/м^2 . При этом прочность увеличивается в 2,0-2,5 раза, а термостойкость в 1,5-2,0 раза.

Низкотемпературное химическое упрочнение также происходит благодаря вхождению (диффузии) в стекло более крупных ионов, что и приводит к возникновению поверхностных сжимающих напряжений. Например при низкотемпературном ($400\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$) замещении ионов щелочных металлов меньшего радиуса (Li^+) на ионы большего радиуса (на Na^+ или K^+) в стекле формируется сжатый поверхностный слой толщиной порядка 20-40 мкм.

Хотя химическое упрочнение несколько дороже, но оно может создать более высокие сжимающие напряжения и позволяет обрабатывать стекло меньшей толщины.

При термической обработке неорганических стекол при $700\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ упрочняющий эффект может достигаться вследствие поверхностной кристаллизации.

Электрические свойства неорганических стекол зависят от состава и рабочей температуры. В результате неорганические стекла могут быть диэлектриками, полупроводниками или проводниками электричества. Большая группа оксидных неорганических стекол (силикатные, боратные, фосфатные) относится к классу изоляторов, хотя некоторая проводимость и возможна благодаря миграции ионов (например, натрия или калия) сквозь незамкнутую сетку каркаса. Поскольку носителями заряда в оксидных неорганических стеклах являются катионы щелочных и щелочноземельных металлов, их электропроводность, как правило, возрастает с увеличением содержания этих ионов и при повышении температуры.

Стекланные изоляторы используются в высоковольтных линиях электропередачи. Пригодность электротехнических неорганических стекол для работы в тех или иных температурных условиях зависит от их состава и оценивается по температуре (T_{K100}), при которой стекло неорганическое имеет удельную электрическую проводимость $1,00 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Для используемых в электротехнической промышленности кварцевых стекол величина $T_{K100} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, а для других - $230\text{-}520 \text{ }^\circ\text{C}$.

Диэлектрическая постоянная стекла. Введение оксида свинца в кремнезем повышает это значение с 4 до 10. Почти идеальным изолятором является кварцевое стекло.

Диэлектрическая проницаемость в обычных промышленных неорганических стеклах обычно мала и зависит от природы модификатора. Самое низкое его значение (3,8-4,0) имеет кварцевое стекло и стеклообразный оксид бора (B_2O_3). При введении в неорганические стекла обладающих высокой поляризуемостью ионов щелочных и тяжелых металлов (Ba, Pb) их диэлектрическая проницаемость возрастает из-за влияния ионной поляризации.

Диэлектрическая проницаемость возрастает также при увеличении температуры выше $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и при действии частот до 50 Гц. Диэлектрические потери $\text{tg}\delta$ наиболее низки для силикатных стекол. К примеру, для кварцевого стекла при 20°C и частоте 10^{10} Гц $\text{tg}\delta = 0,0001$. Для закаленных неорганических стекол $\text{tg}\delta$ в 1,5-2,0 раза выше, чем для отожженных. Электрическая прочность (напряжение пробоя) неорганических стекол в однородном электрическом поле достигает высоких значений ($10^4\text{-}10^5 \text{ кВ/м}$).

Тепловые свойства стекол. Теплопроводность стекла на несколько порядков ниже теплопроводности кристаллических керамик того же состава. Например, для силикатных неорганических стекол коэффициент теплопроводности составляет $0,6\text{-}1,34 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Это обусловлено тем, что прохождение через стекло волн, связанных с тепловыми колебаниями атомов, существенно затруднено их неупорядоченной структурой, в частности незамкнутостью сетки каркаса (рис. 3.2.3а).

По этим же причинам коэффициент термического расширения кварцевого стекла (порядка $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$) существенно ниже, чем у металлов ($\sim 10^{-5} \text{ К}^{-1}$). Термическое расширение быстро возрастает при введении модификаторов. Например, для натрий-кальциевого стекла он составляет примерно $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Еще более высокое значение имеют свинецсодержащие стекла. Боросиликатные стекла (пирексы) характеризуются более низким коэффициентом расширения ($\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$), что делает их пригодными для использования в условиях термических ударов. В экстремальных условиях такого рода следует применять плавленый кремнезем, хотя он более дорогой материал.

Термостойкость стекол, т.е. их способность сохранять механические и иные характеристики при нагреве, существенно зависит от их состава. Для обычных силикатных стекол термостойкость лежит в диапазоне температур 60-100 °С, для пирекса она близка к 280 °С, для кварцевого стекла - около 1000 °С.

Удельная теплоемкость силикатных неорганических стекол при комнатной температуре лежит в диапазоне (0,3-1,05) кДж/(кг·К).

Химической стойкостью неорганические стекла обладают к действию влажной атмосферы, воды, кислот (HF, H₃PO₄). Различают 4 гидролитических класса химической стойкости, оцениваемой по количеству щелочей и других растворимых компонентов, перешедших в раствор при кипячении неорганических стекол в воде или растворах кислот. Наибольшей химической стойкостью обладают кварцевое, боросиликатное (не более 17 вес.% В₂O₃) и алюмосиликатное стекла. Химической стойкость неорганических стекол существенно возрастает также и при введении в состав тугоплавких оксидов Ti, Zr, Nb, Ta, Sn. Стойкость неорганических стекол к реагентам с pH < 7 повышают путем специальной обработки или защиты поверхности пленками кремнеорганических соединений, фторидами Mg, оксидами Al и Zn. По убыванию интенсивности разрушающего действия на стекла неорганические химические реагенты располагаются в следующий ряд: HF > H₃PO₄ > растворы щелочей > растворы щелочных карбонатов > HCl > H₂SO₄ > вода. Максимальная потеря массы неорганических стекол на 100 см² поверхности в растворах кислот (кроме HF и H₃PO₄) составляет около 1,5 мг, в то время как в щелочных средах возрастает до 150 мг.

Стеклокерамики (ситаллы) и керамики

Стеклокерамиками (в русскоязычной литературе используется термин *ситаллы*) называют поликристаллические материалы, приготовленные контролируемой кристаллизацией стекла с сохранением в них небольшого количества полимероподобных фаз каркасного типа. Этот класс материалов характеризуется сочетанием физических и механических свойств, превосходящим свойства стекла и традиционных керамик (см. ниже). Кроме того, методы производства стеклокерамик, использующие технологию формовки стекол, имеют ряд преимуществ перед способами производства обычных керамик.

Рассмотрим кратко основные уникальные характеристики этого специального типа материалов.

Стеклокерамики обычно получают из светочувствительных стекол, в которых под действием ультрафиолетовых лучей и последующей термической обработки выпадают кластеры меди, серебра и золота. После этого нагрев выше некоторой температуры приводит к кристаллизации стекла, которая зарождается на выделившихся металлических наночастицах. Поскольку число центров кристаллизации очень велико, а их распределение по стеклу равномерно, то возникающая при кристаллизации керамика характеризуется мелкозернистой структурой, однородным составом и отсутствием пористости. Механическая прочность и электрическое сопротивление таких керамик оказались высокими.

В результате исследований был найден ряд составов и установлены катализаторы, которые позволили проводить кристаллизацию без ультрафиолетового облучения. Например, обнаружено, что металлические наночастицы кристаллизации могут возникать при содержании металлов подгруппы платины в диапазоне концентраций 10^{-3} - 10^{-1} %. Кроме того, такими центрами могут также служить выделения различных оксидов. Например, при охлаждении силикатного стекла можно выделить из раствора до (2-20) % мелкодисперсного оксида титана.

Описанный выше механизм приводит к тому, что технология формовки стеклокерамик из стекломассы состоит из двух стадий. На первой стадии создается большое число центров кристаллизации, а на второй температура повышается с тем, чтобы вызвать рост кристаллитов. Последний этап продолжается до тех пор, пока не останется очень мало (не более 2 %) стеклообразной фазы, которая обволакивает кристаллические зерна. Необходимо соблюдать некоторую осторожность, чтобы не допустить растрескивания, коробления или образования слишком больших кристаллитов. Типичный размер кристаллитов (зерен) в стеклокерамиках высокого качества лежит в диапазоне 20 – 1000 нм.

В процессе термообработки стекла по описанной выше технологии свойства стеклокерамики изменяются. Она становится непрозрачной (в отличие от стекла) из-за рассеяния света на границах раздела между появившимися кристаллитами и оставшейся стеклообразной фазой, которые характеризуются различными показателями преломления. Поверхность приобретает некоторую шероховатость. Изменение объема достигает 3 %. Коэффициент термического расширения обычно уменьшается, однако его можно варьировать в широких пределах — от 10^{-7} до 10^{-5} K^{-1} , подбирая равным термическому расширению металлических деталей, в паре с которыми керамика работает. Можно даже получить отрицательный коэффициент термического расширения. При исчезновении большей части стеклообразной фазы теплопроводность стеклокерамики резко

увеличивается, но никогда не достигает значений, характерных для непрозрачных кристаллических оксидов. Температура размягчения повышается приблизительно от 500 до 1000 °С. Электрические свойства в целом улучшаются благодаря повышению электросопротивления и снижению тангенса угла диэлектрических потерь.

Вероятно, самым важным эффектом является по крайней мере двукратное увеличение средней механической прочности - приблизительно от 100 до 200 МН/м² и иногда даже больше. Это обстоятельство, по-видимому, связано с лучшей сопротивляемостью поверхности повреждающим воздействиям. Из-за уменьшения разброса механических свойств рабочее напряжение можно увеличить более чем вдвое. Резко возрастает и сопротивление термическому удару, что обусловлено улучшением ряда влияющих на это свойство параметров. Твердость по Виккерсу невысока - около 700, однако сопротивление абразивному износу исключительно велико и близко к сопротивлению сапфира (чистого кристаллического оксида алюминия).

В настоящее время стеклокерамики все больше используются для изготовления сосудов, работающих при высоких температурах в условиях термических ударов (в этом смысле, они близки к такой керамике как фарфор). Хорошее сопротивление абразивному износу, возможность создания гладкой поверхности и способность свариваться с металлами стали причиной применения некоторых стеклокерамик для несущих поверхностей и крыльчаток насосов. Использование стеклокерамик в качестве изоляторов связано с их высокой электрической прочностью и возможностью подобрать коэффициент термического расширения, согласующийся с термическим расширением несущих металлических частей. Стеклокерамики используют также в качестве подложек при производстве печатных электронных плат и других электронных узлов. Продолжаются поиски других потенциальных областей применения стеклокерамик.

Керамики представляют собой сложную гетерогенную неравновесную систему, состоящую из неорганических поликристаллических (гранулированных) веществ с ионной, ковалентной или металлической химической связью, получаемую спеканием порошковых смесей разной природы (минеральные и синтетические оксиды, нитриды, карбиды и т.п., тугоплавкие металлы и сплавы и др.).

Существует большое количество видов природных и синтетических керамических материалов, которые обладают чрезвычайно большим разнообразием функциональных свойств, что и привело к их широкому применению. К керамикам, применяемым в целях энергосбережения, относятся строительный кирпич и черепица, фарфор и фаянс, бетон. Для других целей (приборостроение, электро- и радиотехника, электроника) используются специальные керамики - магнитные, электротехнические, сверхпроводящие и др.). В

качестве конструкционных применяются инструментальные керамики, в том числе керметы (металлические или металлкарбидные системы) и т.п.

В древности керамиками называли обожженные изделия (глиняная посуда и художественные изделия, фарфор, фаянс, черепица и кирпичи), сырьем для производства которых служили разные сорта глины. Это слово происходит от слова «*keramos*», которое означает обожженный материал и произошло от наименования района Kerami в древних Афинах, где гончары производили посуду. Глина состоит из кристаллитов гидратированных алюмосиликатов, т.е. соединений, содержащих в различных пропорциях каолин Al_2O_3 , кремнезем SiO_2 и кристаллизационную воду H_2O , а также ряд специальных добавок. После формовки пластичной вязкой массы, изготовленной из смеси глины и воды, сырые керамические изделия обжигаются при высокой температуре для того, чтобы удалить воду, а главное обеспечить условия для протекания различных химических реакций. Микроструктура готового изделия, как правило, состоит из кристаллитов тугоплавких компонентов – в первую очередь, оксидов, которые заключены в стеклообразную (некристаллическую) матрицу.

Как указано в первом абзаце данного раздела, в настоящее время термин «керамики» приобрел более широкое значение. Кроме традиционных материалов, изготовляемых из глины, этим термином обозначают новые виды материалов, получаемые прессованием и термообработкой чистых оксидов, карбидов, нитридов и их смесей. К этой группе относят также цемент и бетон, керметы (прочные карбидные частицы в металлической матрице или твердые сплавы, получаемые из металлических порошков). В некоторых классификациях к ним относят стекла и стеклокерамики (ситаллы), поскольку многие из них тоже включают минеральные оксиды.

Цемент состоит из сложных соединений извести CaO , кремнезема SiO_2 и глинозема Al_2O_3 , которые взаимодействуют с водой во время схватывания и твердения цементной смеси и превращения его в *бетон*. Цемент готовят обжигом *клинкера* – мелко молотой смеси известняка с некоторыми сортами глин. Размеры частиц определяют как сорт цемента, так и вид будущего бетона. Для превращения цементного порошка в бетон его смешивают либо с мелким песком и водой, получая цементный раствор, либо с песком, дробленой горной породой (наполнителем) и водой, которые после затвердевания превращаются в бетон.

Цемент и бетон являются сложными (гетерогенными) керамическими системами, химия которых достаточно хорошо разработана и изучена (см. ниже). Бетон применяется для самых различных целей - от сооружения ограждающих конструкций (жилых зданий) до производства контейнеров высокого давления в ядерных реакторах и защитных

сооружений в АЭС. Годовое потребление бетона на душу населения во много раз превышает потребление стали.

В керамическую промышленность, работающую в интересах энергосбережения и энергетики, кроме цемента и бетона входит производство строительных и огнеупорных кирпичей, черепицы, электротехнического фарфора и др. Примерно со второй половины 20 века (после второй мировой войны) к керамической отрасли стали относить и производство, так называемых, машиностроительных и инструментальных материалов. Это связано с тем, что машиностроение (в том числе, энергетическое), атомная техника и электроника, а также производство обрабатывающих (например, режущих) инструментов выдвинули ряд новых требований, которые было невозможно удовлетворить при помощи традиционных, главным образом металлических материалов. Только высококачественные керамики нового типа оказались пригодными к тяжелым эксплуатационным условиям их работы в высокотемпературных печах для металлургии, двигателях автомобилей, самолетов и ракет и т.п.). В результате керамики получили быстрое развитие и применение как класс высокотехнологических материалов не менее важных, чем металлические сплавы, стекла, полимеры и др.

К этим новым, в первую очередь, инструментальным видам керамик (получивших название *керметов* или *порошковых сплавов*) в первую очередь относятся материалы, получаемые методами порошковой металлургии - прессованием и обжигом таких порошковых веществ как оксиды, карбиды и нитриды и их смеси. Ранее подобные вещества использовались (и используются сейчас) только как абразивные материалы, к которым, например, относятся корунд (глинозем, оксид алюминия) или карборунд (карбид кремния). Благодаря усовершенствованию технологии в настоящее время эти вещества производятся во все более чистом виде в кристаллическом состоянии (без присутствия стеклообразной фазы) и пористостью, как правило, меньше 0,5%, в результате чего их плотность практически близка к теоретической.

К *керметам* обычно относят материалы двух типов:

(1) керамики, включающие частицы кристаллической порошковой массы из тугоплавких твердых оксидов, карбидов и нитридов (количество которой составляет не менее 5-15 вес.%), которые заключены в металлическую матрицу, либо

(2) керамики, состоящие из спрессованных и термообработанных (спеченных) порошков тугоплавких металлов.

В керметах первого типа назначение металла – формирование пластичной матрицы для сцепления твердых частиц в единое изделие с целью преодоления их хрупкости. Такие керметы близки к композиционным материалам (см. ниже). Керметы второго типа

заменяют тугоплавкие сплавы, которые невозможно или очень трудно получать металлургическими методами (плавлением). В ряде случаев в керметы вводят добавки разного рода углеродных материалов (графита, нанотрубок, графенов и др.).

Сочетание исключительно высокой твердости с наличием (хотя и ограниченно) ударной вязкости, которое сохраняется и при высоких температурах, привело к широкому применению керметов с большим содержанием твердой фазы для изготовления режущего инструмента (резцы, фрезы, сверла). Керметы с большим содержанием металла могут быть пригодны в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, например, для изготовления лопаток газовых турбин и других деталей энергетических устройств, требующих высокой жаропрочности.

Наряду с инструментальными и конструкционными керамиками, во второй половине 20 века стали интенсивно разрабатываться керамики для электроники и радио- и оптоэлектроники, обладающие особыми электрическими (в том числе, сверхпроводящими), диэлектрическими, магнитными и оптическими свойствами (см. ниже).

Керамические материалы на основе оксидов металлов. Классические керамики (кирпич, фарфор, черепица и др.), которые с древности используются в строительстве и для бытовых целей, изготавливаются из трех основных компонентов - глина, кремнезем и полевой шпат. Невероятное разнообразие свойств классических керамических материалов становится понятным, если рассмотреть их химический и минералогический состав, протекающие в них химические реакции, а также их атомную и зеренную структуру.

Глиняная смесь состоит в основном из гидратированных смесей соединений оксида алюминия Al_2O_3 и кремнезема (кварца) SiO_2 . В малых количествах глины содержат также другие оксиды, такие как CaO , Fe_2O_3 , FeO , Na_2O , K_2O , MgO и TiO_2 . Для получения кирпича и других классических керамик на основе глины к Al_2O_3 и SiO_2 добавляют полевой шпат, который обладает более низкой температурой плавления, чем глины и кремнезем. Во время обжига шпат формирует стеклообразную фазу (как в рассмотренных выше стеклокерамиках-ситаллах), которая связывает огнеупорные кристаллические компоненты из глины и кремнезема в единое целое.

Как видно, основными химическими соединениями, которые входят в любой из трех составляющих классическую керамику минералов, являются оксиды SiO_2 , Al_2O_3 и полевой шпат. В результате формирования керамики всегда включает два типа химической связи между атомами - ионную и ковалентную. Именно ковалентная связь придает керамикам прочность и твердость.

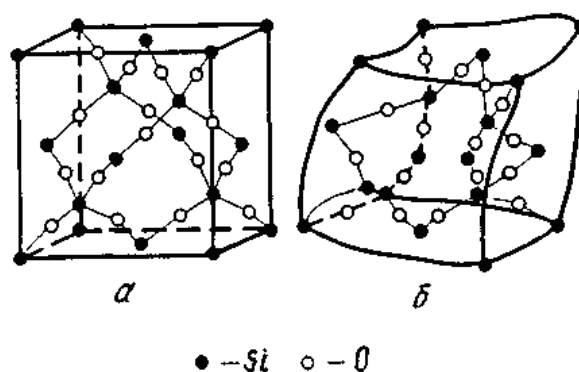


Рис. 2.3. Атомные структуры кремнезема SiO_2 в форме кристобалита (а) и стеклообразного кварца (б)

На рис. 2.3а,б показан типичный пример разной структуры одного и того же вещества – оксида кремния SiO_2 . Если его расплавить и охлаждать медленно, то получим кристаллы кристобалита (рис. 2.3а). Если же расплав охлаждать быстро, то фактически получим силикатное стекло (рис. 3.3.1б). Как видно, в кристаллической решетке кристобалита атомы кремния (черные кружки) занимают те же места, что и атомы углерода в кристаллической решетке алмаза, но между каждыми двумя атомами кремния размещается атом кислорода. Структура аморфного оксида представляет собой искаженную структуру кристобалита, в которой три кольца из шести атомов кремния в каждом (рис. 2.3а) трансформируются в два кольца с четырьмя и одно кольцо с восемью атомами кремния (рис. 2.3б).

Оксид алюминия Al_2O_3 в природе распространён как глинозём. Чистый оксид алюминия может находиться в нескольких кристаллических формах: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др. Типичный пример атомной структуры корунда показан на рис. 2.4.

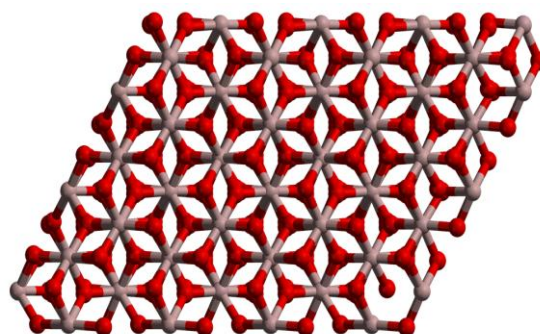


Рис. 2.4. Структура оксида алюминия (корунда)

Таким образом, керамики фактически являются твердыми растворами разных оксидов, атомы в которых способны взаимно замещаться и, тем самым, давать широкие

возможности для вариации их свойств. Например, отдельные кристаллиты корунда (Al_2O_3), размещенные в мягкой матрице (например, меди) могут использоваться в качестве абразивных частиц для шлифовки и полировки разных материалов. Поликристаллические образцы Al_2O_3 обладают хорошей прозрачностью в видимой области спектра и поэтому могут служить для изготовления оптических окон, способных работать при высоких температурах и давлениях. Кристаллы Al_2O_3 с примесью титана (сапфир) приобретают голубой цвет прозрачны в инфракрасной области спектра и применяются в оптоэлектронике. Кристаллы Al_2O_3 с примесью хрома (рубин) используют в лазерах.

В производстве строительных керамических материалов (кирпич и черепица) обычно используется природная глина, которая наряду с названными тремя компонентами содержит и многие другие. В производстве фарфоро-фаянсовых изделий (которые, например, используются в электротехнике) фазовый состав контролируется более тщательно, что требует использования более чистых сортов глин, кварца и полевого шпата.

Наиболее огнеупорным компонентом классических керамик является *кварц*, который представляет собой одну из трех наиболее распространенных кристаллических форм кремнезема (оксида кремния). Двумя другими распространенными формами являются *тридимит* и *кристобалит*. Каждый из трех минералов имеет высокотемпературную и низкотемпературную модификации.

В кремнеземе четыре атома кислорода всегда образуют тетраэдр, в центре которого располагается атом кремния (при отношении атомных радиусов кремния и кислорода, равном 0,37). В различных кристаллических формах кремнезема четыре вершины тетраэдра соединяются разными способами, образуя весьма сложные структуры. В силикатных глинах тетраэдры могут быть соединены по-разному - одним, двумя или тремя расположенными в вершинах атомами кислорода. Это приводит к существованию различных слоистых структур.

Размеры частиц, составляющих глину, весьма малы. Обычно они имеют форму тонких пластин, что является следствием кристаллической структуры минералов. Частицы каолинита состоят из плоских шестигранников толщиной 50 нм и поперечными размерами 1 - 5 мкм. Уменьшение размеров частиц глины повышает ее пластичность.

При добавлении воды глина образует коллоидную суспензию, что и обуславливает пластичность глиняных формовочных смесей. В образовании водяной пленки вокруг минеральных частиц решающую роль играют электрические заряды и то, что частицы глины имеют форму тонких пластин. При некоторых концентрациях воды глины упруги

при низких напряжениях. Однако если напряжение превосходит предел текучести, то глины пластически деформируются со скоростью, пропорциональной избыточному напряжению.

Третьим компонентом традиционных керамик, как указано выше, является полевой шпат, который представляет собой алюмосиликат щелочных металлов, состоящий чаще всего из смеси калиевого $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, натриевого $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и кальциевого $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ полевого шпата. Каждый из них может существовать в нескольких кристаллических формах. Хотя полевой шпат содержится в керамиках в небольшом количестве, он оказывает существенное влияние на их свойства, поскольку из него во время обжига образуется жидкая фаза с низкой температурой плавления, которая связывает остальные (более тугоплавкие) компоненты.

Увеличение доли полевого шпата приводит к большей низкотемпературной плотности керамик и полупрозрачности. Увеличение содержания глины существенно облегчает формовку, улучшает механическими и электрическими свойствами, но требует более высокой температуры обжига.

Свойства оксидных керамик. Физические свойства оксидных керамик (как классических, так и других) определяются их составом и технологией получения. Наиболее ценными качествами оксидных керамик, которые и привлекают к ним внимание как конструкционным материалам, являются их прочность, химическая и термическая стойкость (табл. 2.1). Кроме того, поскольку большинство керамик состоит из оксидов металлов, их дальнейшее окисление, как и другие химические реакции, уже практически невозможны. Именно поэтому они не подвержены горению (окислению).

Эти свойства оксидных керамик обусловлены присутствием ковалентной составляющей в химической связи. Наивысшей температурой плавления, равной 4150 °С, из всех известных неорганических веществ обладает карбид гафния. Это свойство является причиной того, что некоторые керамики широко используются для футеровок печей и высокотемпературных реакторов.

Таблица 2.1. Сравнение температур плавления оксидных керамик и тугоплавких металлов

Керамика или металл	$T_{пл}, ^\circ C$	Керамика или металл	$T_{пл}, ^\circ C$
Карбид гафния HfC	4150	Оксид бериллия BeO	2570
Карбид тантала TaC	3850	Карбид кремния SiC	2500
Графит C	3800	Циркон $ZrO \cdot SiO_2$	2495
Карбид циркония ZrC	3520	Nb	2468
Карбид ниобия NbC	3500	Карбид бора B_4C	2450

W	3370	Оксид алюминия Al ₂ O ₃	2050
Нитрид тантала TaN	3350	Оксид хрома Cr ₂ O ₃	1990
Борид гафния HfB ₂	3250	Торстерит 2MgO·SiO ₂	1830
Карбид титана TiC	3120	Cr	1830
Оксид тория ThO ₂	3110	Муллит 2Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1810
Борид циркония ZrB ₂	3060	Ti	1800
Борид тантала TaB ₂	3000	Pt	1772
Ta	2996	Оксид кремния (кристобалит)	1715
Борид титана TiB ₂	2980	Оксид титана TiO ₂	1605
Карбид вольфрама WC	2850	Pd	1554
Оксид магния MgO	2798	Fe	1527
Оксид циркония ZrO ₂	2770	Co	1490
Нитрид бора BN	2730	Ni	1455
Mo	2622		

Механические свойства. Прочность химических связей определяет не только высокую температуру плавления, но также прочность и твердость керамик. Керамики характеризуются относительно высокими значениями предела прочности на сжатие и высокой жесткостью. Предел прочности на растяжение мал вследствие влияния микротрещин. Подобные свойства во многом противоположны свойствам металлов. Механические и физические свойства некоторых распространенных керамик приведены в табл. 2.2.

Высокая прочность химических связей обуславливает отсутствие взаимного скольжения атомных слоев и, соответственно, низкую пластичность керамик (они хрупки). Поэтому при приложении внешней нагрузки керамики хорошо сохраняют свою форму, но если нагрузка достигает некоторого порогового значения, материал сразу разрушается (в отличие от пластичных металлов).

Таблица 2.2. Механические и некоторые другие свойства керамик, а также для сравнения некоторых видов неоксидных материалов (керметов, стекла, металла и графита)

Материал	Предел прочности на растяже-	Модуль упругости E , ГН/м ²	Коэффициент термического расширения	Коэффициент теплопроводности k	$\sigma_B/E\alpha$	$\sigma_B k/E\alpha \cdot 10^{-3}$
----------	------------------------------	--	-------------------------------------	----------------------------------	--------------------	------------------------------------

	ние σ_B , МН/м ²		α , 10^6 K^{-1}	при 100 °С, Вт/(м·град)		
Al ₂ O ₃	145	350	8,8	30	47	1,4
MgO	96	210	13,5	36	34	1,2
BeO	145	300	9,0	220	53	11,5
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (муллит)	82	145	5,3	6,3	107	0,67
WC - Co (кермет)	1600	600	5,2	60	510	30
TiC – Co (кермет)	1100	410	9,0	35	300	10,5
Упрочненная инструментальная сталь	2500	200	10	46	1250	57
Плавленый кремнезем (SiO ₂)	105	725	0,55	1,5	2640	4,0
Натрий- кальциевое стекло	70	69	9,0	1,0	113	0,1
Холоднотянутая медная проволока	410	117	14,0	380	250	95
Технический графит	20	10	3,0	150	670	100

В чисто ионных керамиках связи менее направлены, и их энергия определяется суммарным электростатическим взаимодействием чередующихся цепочек положительных и отрицательных ионов. Поэтому сопротивление движению дислокаций достаточно низкое, и пластическое течение в ионных монокристаллах получает значительное развитие. Однако оно выше, чем у металлов, поскольку в ионных кристаллах скольжение возможно по меньшему числу плоскостей, тогда как для металлов характерно наличие многих систем скольжения. Эти различия обусловлены тем, что ионы одного знака не могут быть ближайшими соседями, поскольку в этом случае решетка теряет устойчивость. В результате поликристаллические вещества с ионным типом химической связи становятся более хрупкими, чем металлы. Поэтому ионные поликристаллы склонны к

образованию трещин по границам кристаллитов, хотя и более пластичны, чем ковалентные кристаллы.

В большинстве керамик отсутствие пластичности приводит к низким значениям предела прочности на растяжение, которые намного меньше величины теоретической прочности для хрупких кристаллов. Последняя, согласно теории прочности хрупких кристаллов, равна $E/10$ (E – модуль упругости). Экспериментально также установлено, что керамические материалы гораздо лучше выдерживают напряжения сжатия, чем сдвиговые:

$$\sigma_{сж} > \sigma_{раст} > \sigma_{сдв}$$

Это соотношение, как и сам факт хрупкого разрушения, нашли хорошее объяснение на основе рассмотрения дефектов в керамиках. К основным видам дефектов в керамиках относятся точечные дефекты (примеси, одиночные вакансии), вакансионные поры (колонии вакансий), а также микро- и нанотрещины.

Таким образом, в керамическом материале в области контактной границы твердых частиц последние насыщены вакансиями и даже вакансионными порами, ослабляющими прочность спекания. Отсюда понятно, что для улучшения спекания необходимо "залечить" вакансии и заполнить поры. Это достигается путем спекания с участием химических реакций в жидкой фазе. Например, в шихту из спекаемых порошков SiC или Si₃N₄ добавляют оксиды редких металлов, которые реагируют с SiO₂, которая всегда присутствует или же добавляется специально. При нагревании в результате реакции типа $K_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow K_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$ или $CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2 \uparrow$ образуются жидкие силикаты K₂SiO₃, CaSiO₃, способствующие лучшему спеканию за счет заполнения вакансионной пористости. Таким образом, первый путь повышения прочности КМ традиционный, но с усовершенствованием способов очистки порошков, их уплотнения и спекания.

Второй путь повышения прочности керамик сводится к повышению разрушающего напряжения до величин, близких к теоретическому пределу $E/10$. Для этого необходимо либо увеличивать пластичность (например, путем легирования) до такого значения, чтобы микротрещины не приводили к преждевременному разрушению, либо устранять причину зарождения микротрещин и торможения их роста под нагрузкой. В настоящее время наметилось несколько способов решения этой проблемы.

Один из способов состоит в использовании тщательно приготовленных тонких стеклянных и керамических волокон, у каждого из которых прочность близка к теоретической. Чтобы реализовать подобную прочность, волокна заключают в

пластичную металлическую или пластмассовую матрицу (этот вопрос будет рассмотрен в разделе, посвященном композитам).

Другой способ основан на перестройке кристаллической структуры под давлением. Экспериментально установлено, что, например, тетрагональный диоксид циркония ZrO_2 под давлением переходит в моноклинный. Это структурное превращение стимулируется в устье острой трещины, где из-за малой площади (малого радиуса кривизны) возникают большие напряжения. Поскольку объем моноклинной модификации кристаллического ZrO_2 на 3-5 % больше, чем тетрагональной, расширяющиеся зерна ZrO_2 сжимают трещину, и она дальше не распространяется. Соответствующий способ упрочнения керамики состоит во включении в керамику ZrO_2 тетрагональной структуры в виде распределенных частиц. Трещина образуется, в ее острие происходит структурное превращение, и дальше она не развивается. В результате применения этого способа сопротивление хрупкому разрушению возрастает до $15 \text{ МПа/м}^{1/2}$. Разумеется, такой способ упрочнения пригоден лишь в ограниченных случаях с такими компонентами керамического материала, которые испытывают структурные превращения под давлением без изменения химического состава.