

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

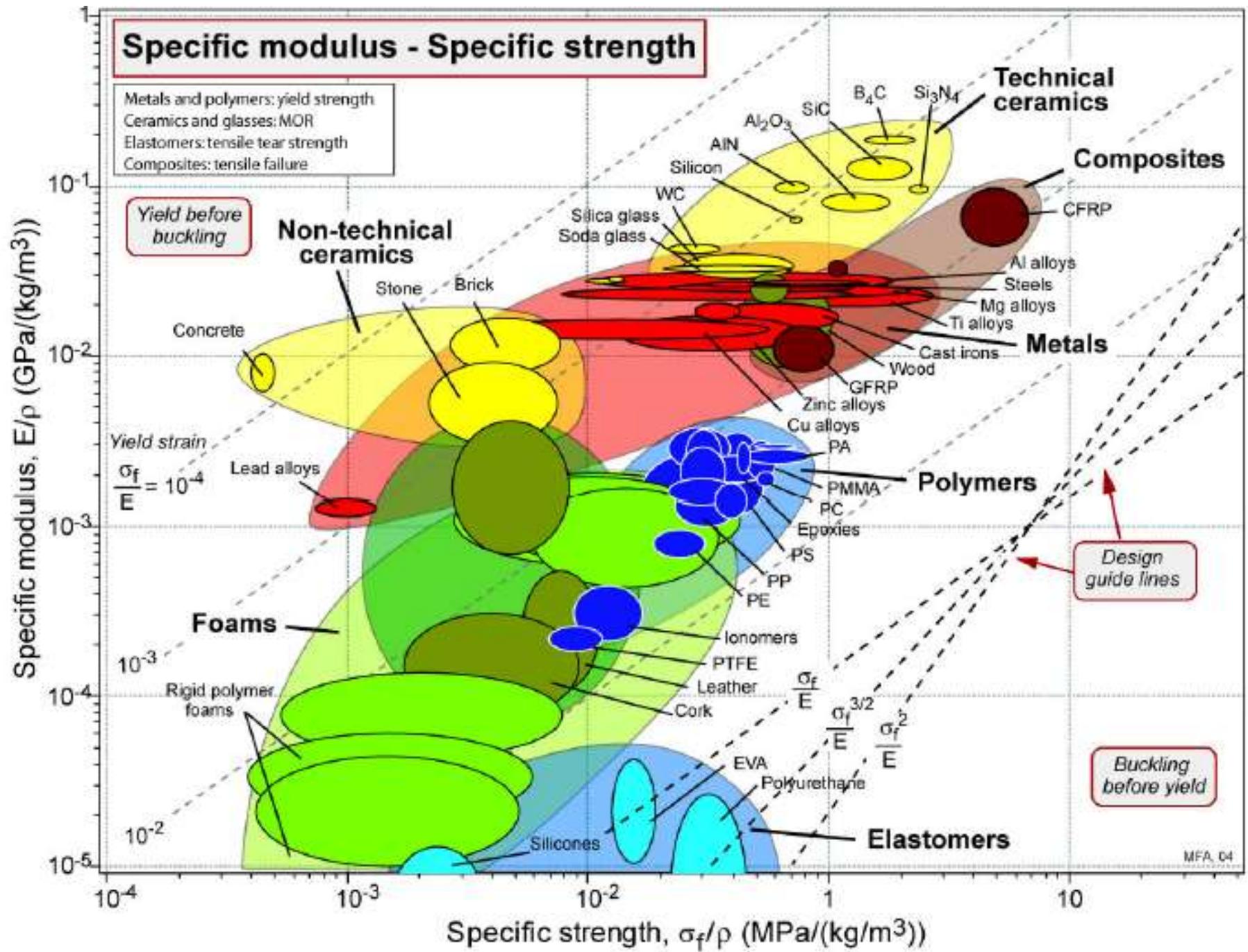


Главным отличием неметаллических материалов от металлических является атомное или молекулярное строение, имеющее ковалентные или химические связи. Подобное строение исключает наличие в объеме изделия электронного газа, что обеспечивает низкие тепло- и электропроводящие свойства. Другим не менее важным отличием является существенно меньшая их плотность.

На свойства неметаллических материалов существенное влияние оказывают их структура (аморфная или кристаллическая) и особенности физического строения. Большинство неметаллических материалов имеет аморфную структуру.

Specific modulus - Specific strength

Metals and polymers: yield strength
 Ceramics and glasses: MOR
 Elastomers: tensile tear strength
 Composites: tensile failure



Керамические материалы и КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Керамика, как материал, была известна с древнейших времён и является первым искусственным материалом созданным человеком. По мере развития научных знаний и совершенствования технологических процессов производства, стали появляться различные виды керамики, отличающиеся как по химическому составу, так и по технологиям.

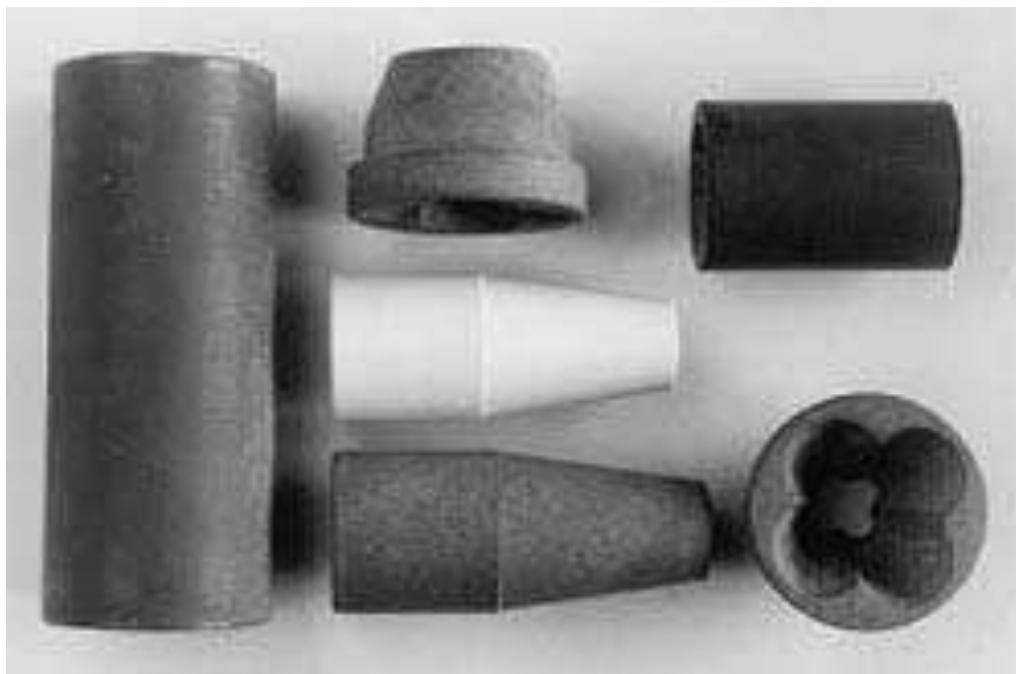


Керамика – это поликристаллические материалы и изделия из них, состоящие из соединений неметаллов III–VI групп периодической системы с металлами или друг с другом и получаемые путем формования и обжига соответствующего исходного сырья. Исходным сырьем для производства керамики могут служить как **вещества природного происхождения** (силикаты, глины, кварц и др.), так и получаемые **искусственно** (чистые оксиды, карбиды, нитриды и др.)

Техническая керамика

Техническая керамика – это искусственным образом синтезированные материалы с различным фазовым и химическим составом, благодаря чему она имеет ряд специфических свойств.

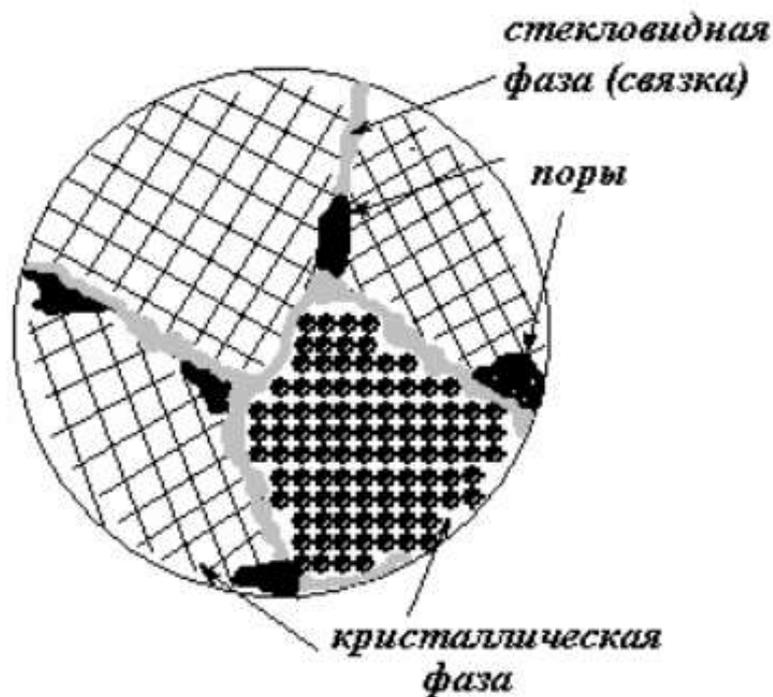
По составу керамику можно подразделить на **кислородную**, состоящую из оксидов металлов и неметаллических элементов бериллия, магния, алюминия, кремния, титана, циркония и **бескислородную** – нитридную, карбидную, боридную и др.



Сопла для газосварочных аппаратов из керамики на основе карбида кремния

Керамики может состоять из трех типов фаз:

- **Кристаллическая фаза.** Кристаллы с ковалентной или ионной связью - химические соединения, например, сложные оксиды, карбиды или твердые растворы на их основе. Данная фаза определяет уровень термостойкости и прочности.
- **Аморфная фаза.** Присутствует в некоторых видах технической керамики, так как в их состав входит стеклообразующий оксид SiO_2 . Аморфные прослойки в керамике снижают её прочность, но при этом упрощают процесс производство изделий.



- **Газовая фаза.** Некоторые керамические материалы имеют в своём составе поры, которые подразделяются на открытые (сообщающиеся с окружающей средой) и закрытые (не сообщающиеся с окружающей средой). Поры керамических изделий содержат газы. От количества содержащихся газов выделяют: **пористую, плотную и без открытых пор керамику.**

По структуре керамику подразделяют на:

грубую, имеющую крупнозернистую неоднородную в изломе структуру (пористость 5... 30 %). К грубой керамике относят многие строительные керамические материалы.

тонкую - с однородной мелкозернистой структурой (пористость менее 5 %). К тонкой керамике относится фарфор, пьезо- и сегнетокерамику.

высокопористую керамику, имеющую высокую пористость (пористость 30... 90 %), к которой обычно относят теплоизоляционные керамические материалы, материалы для фильтров и диэлектриков в электротехнике.



Техническая керамика – свойства

- устойчивость к резким изменениям температур,
- устойчивость к атмосферным воздействиям и ультрафиолетовому излучению,
- химическая стойкость,
- отсутствие в составе примесей,
- высокие антикоррозионные свойства,
- устойчивость к воздействию электроэнергии,
- способность выдерживать воздействие магнитного поля,
- устойчивость к механическим повреждениям.



При оценке механических свойств, техническая керамика лучше работает на сжатие, чем на растяжение, изгиб или удар. На **прочностные характеристики** оказывает влияние **микроструктура материала, природа межатомных сил в фазах, пористость, макро - и микродефектность, количественное соотношение кристаллической и аморфной фаз.**

Характеристикой прочностных свойств керамики является **трещиностойкость** – способность материала сопротивляться распространению трещин по его поверхности.

Важной механической характеристикой керамики является **твердость.**

Техническая керамика – свойства

К **электрофизическим свойствам** керамики относится ее диэлектрическая проницаемость, являющаяся наиболее важной характеристикой технической керамики, которая в свою очередь является диэлектриком. Структура и состав кристаллических фаз, образующих техническую керамику определяют её электрофизические свойства.

К **теплофизическим свойствам** керамики следует отнести теплопроводность, теплоёмкость и термическое расширение. Данные свойства имеют первостепенное значение в определении термостойкости керамики – способность материала к сопротивлению разрушаться под воздействием внутренних (термоупругих) напряжений, которые возникают при быстрой смене температур.

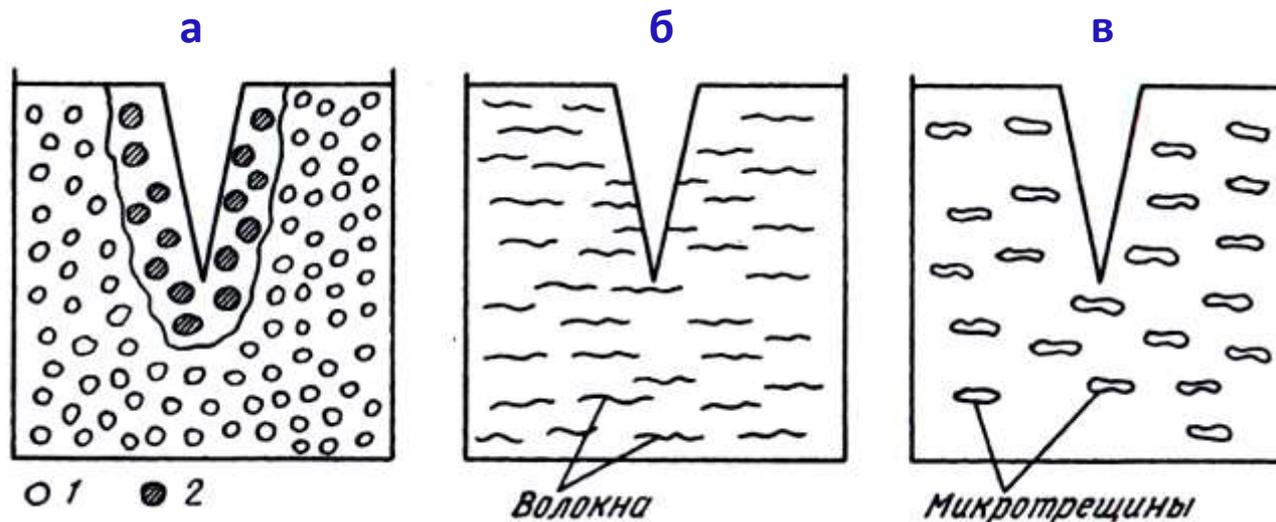


Техническая керамика – свойства

Однако керамика чувствительна к термоударам, хрупка, сложна в механической обработке.

Одним из основных недостатков керамики является ее хрупкость, так как для распространения трещины в керамическом материале расходуется энергии в тысячу раз меньше, чем в металлах.

Снижения хрупкости добиваются путем введением в состав диоксида циркония (а), армирования керамики волокнами из хрома, никеля, ниобия, вольфрама (б). Применяются также специальная технология формирования в структуре микротрещин (в)



1 - Al_2O_3 2 - ZrO_2

Техническая керамика - применение

Керамические материалы нашли своё применение в различных областях деятельности, при этом особую значимость они имеют в металлургической и химической промышленности, а в последние десятилетия – в электронике, машиностроении и военной промышленности.

Эти материалы перспективны для инструментов, деталей двигателей внутреннего сгорания, фильтров, мембран с различной пропускной способностью, износостойких покрытий, нагревательных элементов, элементов источников питания и др.

За последние 20 лет были разработаны новые высокоэффективные конструкционные керамические материалы.

Режущие инструменты из сиалона или оксида алюминия позволяют добиться более высокой скорости резания, чем у самых лучших металлических инструментов.

Ученые разных стран работают над внедрением керамики в конструкцию **поршневых и турбинных двигателей.**

Современные **пуленепробиваемые жилеты** состоят из карбида бора или оксидов алюминия, покрытых тканью.

Классификация по назначению

- 1. Конструкционная керамика**
- 2. Инструментальная керамика**
- 3. Электрорадиотехническая керамика**
- 4. Керамика с особыми свойствами**

Три основных разновидности технической керамики

- 1. Оксидная керамика** на основе металлических и неметаллических элементов – бериллия, магния, алюминия, кремния, титана, циркония. Данные материалы состоят из чистых оксидов редкоземельных металлов Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , CaO , BeO , ThO_2 , TiO_2 , UO_2 , их механических смесей (ZrO_2 - Al_2O_3 и др.), твердых растворов (ZrO_2 - Y_2O_3 , ZrO_2 - MgO и др.), химических соединений (муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и др.)
- 2. Не оксидная керамика** – на основе карбидов, нитридов, боридов, силицидов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов (кроме оксидов) переходных металлов и неметаллов III–VI групп периодической системы.
- 3. Различные сочетания двух предыдущих видов керамики.**



Техническая керамика - получение

Формование керамических изделий производят путем

**литья из суспензий,
литья под давлением,
изостатического формования,
одноосного статического прессования,
горячего прессования.**



Шликерное литье

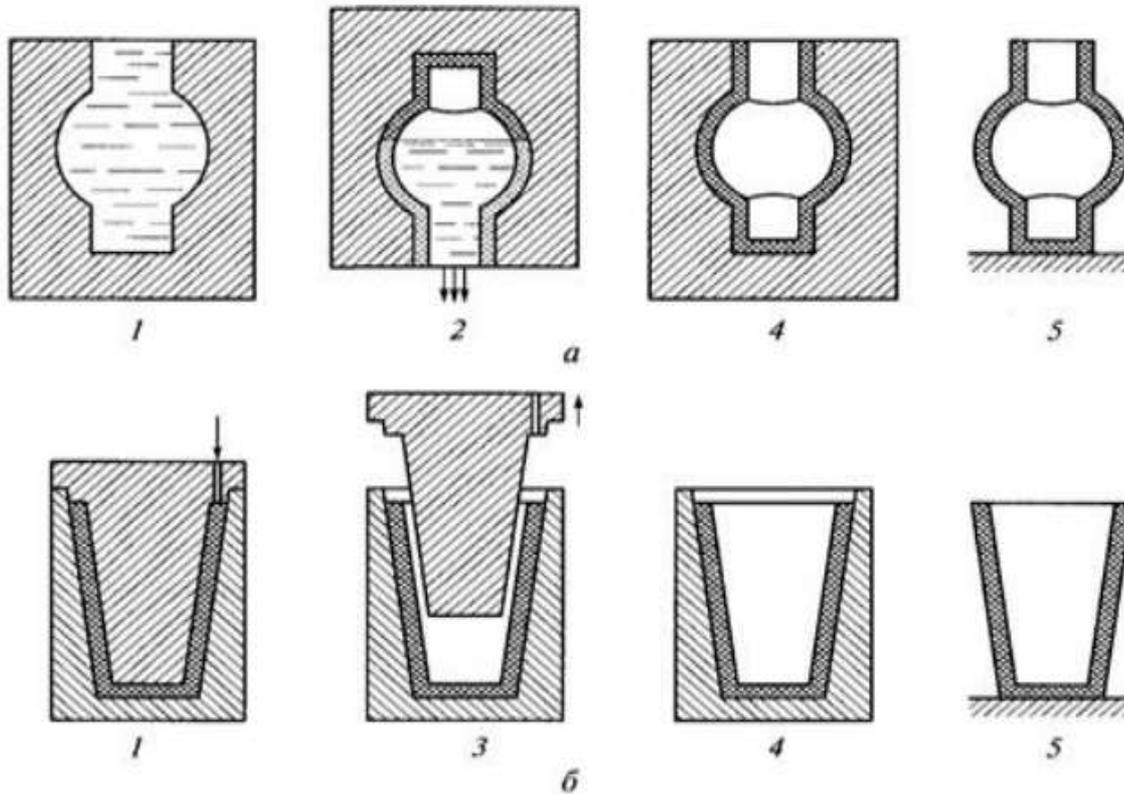


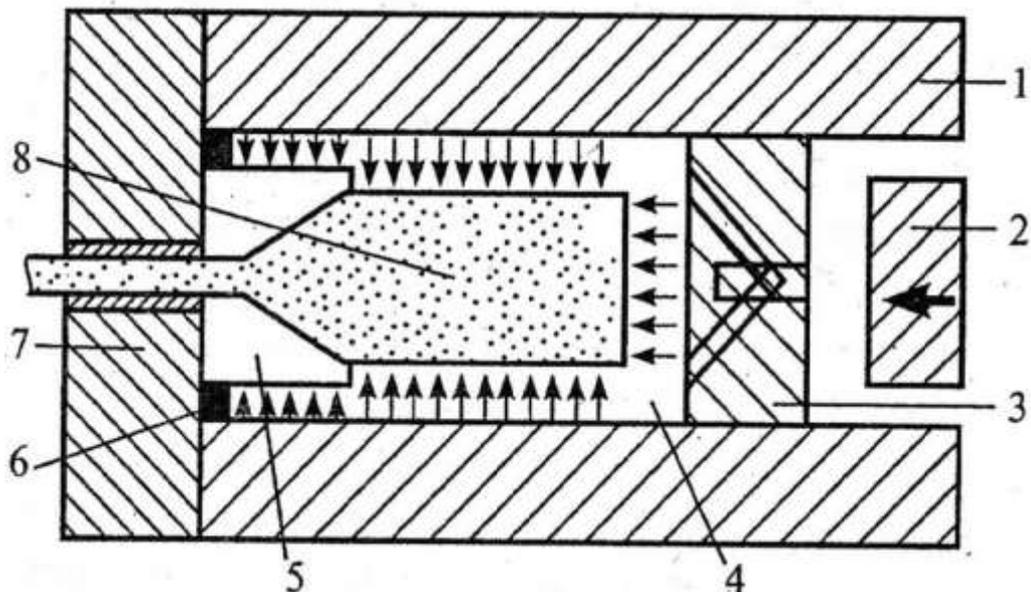
Рис. 5.3. Способы шликерного литья:

a — сливной; *б* — наливной; 1 — заливка шликера; 2 — слив излишнего шликера; 3 — разъем формы; 4 — подвялка; 5 — отформованные изделия

В технологии **шликерного литья** первой операцией является подготовка суспензии – шликера с требуемыми литейными свойствами. Изделия отливают в гипсовых формах как **сливным**, так и **наливным** способом. Усадка отлитых изделий в форме по мере их высыхания составляет 1–1,5%. Отлитые изделия сушат при комнатной температуре.

Литье используется для формования тонко стенных изделий сложной формы, не испытывающих в процессе эксплуатации значительных нагрузок.

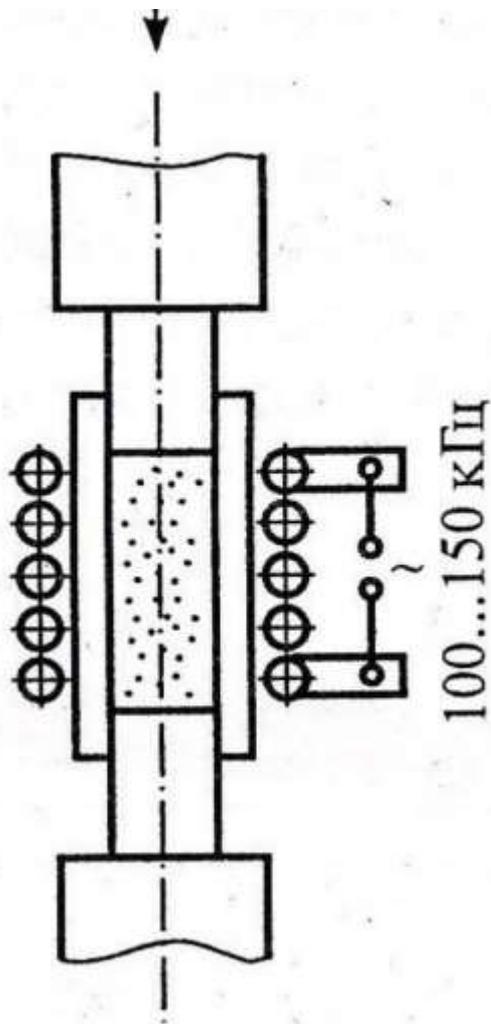
Метод изостатического формования



- 1 – рабочий цилиндр;
- 2 – пуансон;
- 3 – пресс-шайба;
- 4 – рабочая жидкость;
- 5 – матрица;
- 6 – уплотнитель;
- 7 – матрицедержатель;
- 8 – контейнер с материалом

Метод изостатического формования позволяет получать крупногабаритные керамические заготовки сложной формы. В изостате равномерные уплотняющие усилия и, соответственно, равномерность всех участков прессуемого изделия обеспечивается передачей давления от нагнетаемой жидкости к изделию через эластичную оболочку. Равномерное распределение плотности в прессовке благоприятно сказывается на равномерности усадки при спекании.

Горячее прессование



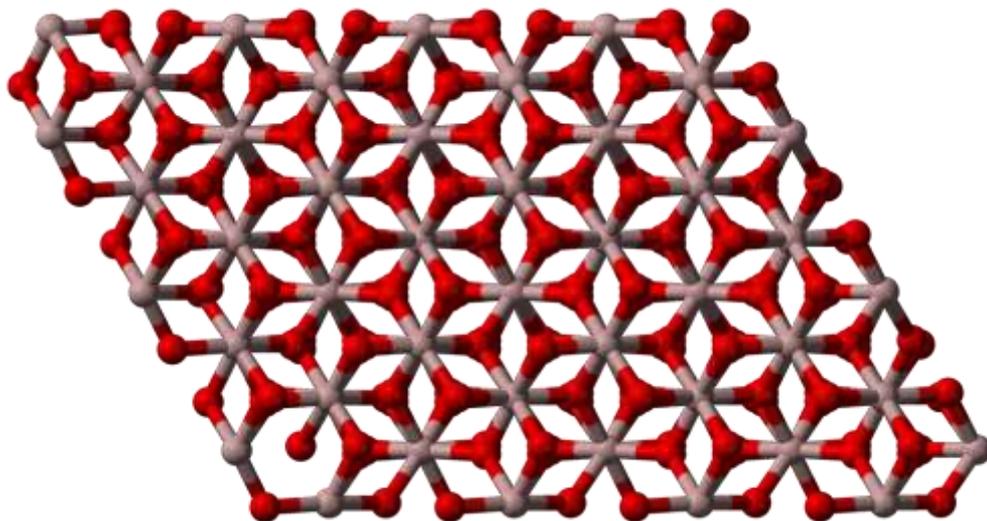
Совмещение процесса прессования и спекания наблюдается при горячем прессовании, которое производится при температуре $(0,5...0,9)T_{пл}$ основного компонента. Высокая температура прессования позволяет снизить в несколько десятков раз давление прессования. Время выдержки составляет от 15...30 мин до нескольких часов. Горячее прессование применяют для труднопрессуемых порошков с целью получения высоких физико-механических свойств. Пресс-форму, в которой осуществляют горячее прессование, изготавливают из жаропрочных материалов, а при прессовании тугоплавких соединений – из графита, прочность которого с увеличением температуры повышается.

Оксидная керамика

Алюминий образует с кислородом устойчивое соединение Al_2O_3 , которое обладает большим количеством полиморфных модификаций.

Наиболее изученной модификацией является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – **корунд**.

Оксид алюминия в форме $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ устойчив при нагревании вплоть до температуры плавления и модифицированных превращений не имеет.



Кристаллическая решетка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: Al - розовый, O - красный

Фаза	Сингония / Тип решетки
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	тригональная корунда
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	кубическая шпинели
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	кубическая шпинели
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	тетрагональная деформ. шпинели
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Моноклинная деформ. шпинели

Кристаллографическая решетка корунда состоит из трехвалентных ионов Al и двухвалентных ионов O, где в октаэдрических пустотах размещаются ионы Al^{3+} между плотно упакованными ионами O. В трехмерной модели плотнейшей гексагональной упаковки октаэдрические пустоты в каждом слое лежат точно друг на друге, образуя гексагональную решетку.

Оксидная керамика

Керамика на основе оксида алюминия **Al₂O₃** отличается **высокой твердостью**, более низкой прочностью, высоким модулем упругости. Материал отличается **высокой коррозионной стойкостью, устойчив к воздействию большинства органических и неорганических кислот и солей**. Негативная сторона комплекса физико-механических свойств Al₂O₃ – **самая низкая трещиностойкость** в ряду производимых конструкционных керамик.

Диоксид циркония ZrO₂ – тугоплавкое соединение с преимущественно ионной межатомной связью, существующее в трех кристаллических модификациях – кубической, тетрагональной и моноклинной. Диоксид циркония при комнатных температурах существует в моноклинной фазе и при нагреве испытывает фазовые превращения.

Фаза	Ат.% O	Сингония / Тип решетки
<i>c</i> -ZrO _{2-x}	61,0–66,6	кубическая / деформ. CaF ₂
<i>t</i> -ZrO _{2-x}	66,5–66,6	тетрагональная / деформ. CaF ₂
<i>m</i> -ZrO _{2-x}	66,6	моноклинная / деформ. CaF ₂

Поскольку CaO, MgO, Y₂O₃ обладают значительной растворимостью в *c*-ZrO₂, что позволяет им стабилизировать кубическую фазу относительно превращений в *t*-ZrO₂.

Стабилизированные материалы, состоящие из *c*-ZrO₂ и *t*-ZrO₂, имеют высокие прочностные характеристики. Используя добавки с разной концентрацией для частичной стабилизации диоксида циркония, применяя различные режимы термообработки, которые изменяют микроструктуру материалов, можно наблюдать широкий спектр его свойств.

Оксидная керамика

Керамика на основе диоксида циркония ZrO_2 частично стабилизированного оксидом иттрия Y_2O_3 , выделяется среди других конструкционных керамик **высокими прочностными показателями и трещиностойкостью** при сохранении устойчивости к коррозии и износу.

Высокие прочность и трещиностойкость диоксида циркония обусловлены полиморфным превращением метастабильной тетрагональной модификации в стабильную моноклинную.

Высокое значение коэффициента термического расширения благоприятствует сочленению деталей из диоксида циркония с металлическими и стальными деталями, имеющими близкие значения КТР.



Негативная характеристика $ZrO_2(Y_2O_3)$ – деградация механических свойств под воздействием влаги при температурах до $300^{\circ}C$.

Оксидная керамика

Оптимальный комплекс эксплуатационных свойств характерен корундоциркониевым композиционным керамикам (КЦК) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

Твердость и коэффициента теплопроводности КЦК материалов превосходит аналогичный показатель диоксида циркония за счет вклада Al_2O_3 -компоненты.

Характеристика	Материал		
	$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$	Al_2O_3
плотность, г/см ³	6,0 - 6,05	4,5 - 4,6	3,8 - 3,9
предел прочности при изгибе, МПа	750 - 1050	550 - 750	300 - 350
модуль Юнга, ГПа	200 - 210	310 - 340	370 - 380
твердость по Виккерсу, ГПа	12 - 13	15 - 17	19 - 21
трещиностойкость, МПа м ^{1/2}	8,0 - 10,0	6,0 - 8,0	3,0 - 3,5
коэффициент теплопроводности, Вт м ⁽⁻¹⁾ x К ⁽⁻¹⁾	2 - 3	20 - 22	25 - 30
коэффициент термического расширения, 10 ⁽⁻⁶⁾ x К ⁽⁻¹⁾	10,0 - 11,0	8,5 - 9,5	8,0 - 9,0

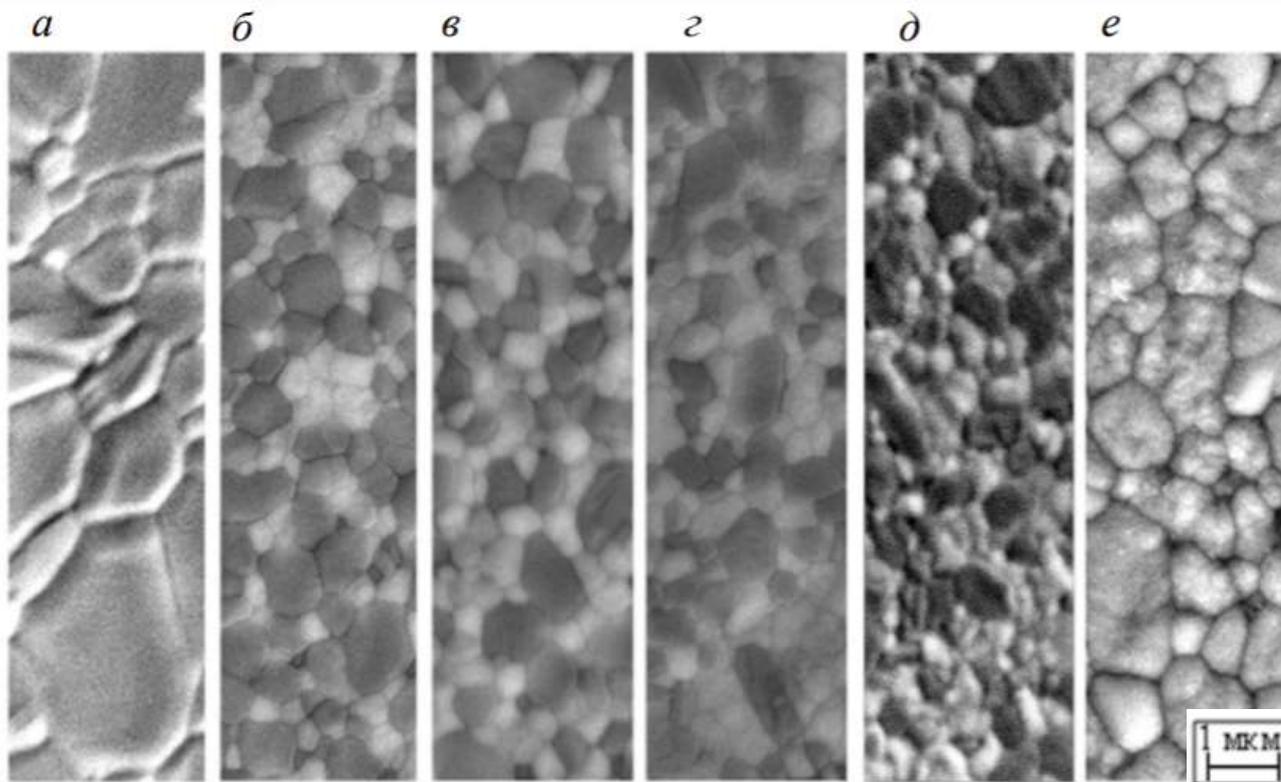


Рис. 2. Микроструктура керамики состава, вес. % Al_2O_3 и 3Y- TZP соответственно: 100...0 (а), 80...20 (б), 50...50 (в), 25...75 (г), 15...85 (д), 0...100 (е)

Состав керамики	Al_2O_3	20 вес. % 3Y- TZP	50 вес. % 3Y- TZP	75 вес. % 3Y- TZP	85 вес. % 3Y- TZP	3Y- TZP
Микро-твердость, ГПа	$20,0 \pm 1,5$	$19,2 \pm 0,2$	$18,2 \pm 0,5$	$16,1 \pm 0,4$	$14,7 \pm 0,4$	$12,9 \pm 0,6$
$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	410 ± 30	700 ± 20	950 ± 50	590 ± 80	850 ± 30	770 ± 70

3Y-TZP – ZrO_2 , частично стабилизированный 3 мол. % Y_2O_3

Оксидная керамика. Применение

В настоящее время **алюмооксидную керамику** применяют в огнеупорной и химической промышленности, а также используют для изготовления изделий, применимых в машиностроительной, авиационной и космической технике.



Циркониевая керамика – наиболее перспективный керамический материал конструкционного и инструментального назначения, который применяется в технологии получения деталей дизельных двигателей, элементов запорной арматуры, а также в металлургии и в медицине (для изготовления имплантатов).

Общее направление применения износостойких изделий из **оксидных керамик** - пары трения (подшипники скольжения), для насосостроения, детали запорной арматуры, детали торцовых уплотнений и клапанов, футеровки и шары для размола, тигли для плавки драгметаллов.



Не оксидная керамика

Не оксидная керамика – поликристаллический материал, в состав которого входят соединения неметаллов III–VI групп периодической системы химических элементов. По кристаллической структуре данный вид керамики образует два основных класса: **металлокерамика** и **неметаллическая керамика**.



Такие керамические изделия используются в следующих областях промышленности: **двигателестроение, машиностроение, самолетостроение, металлургии и в химической промышленности.**

Силицидная керамика

Силициды – это соединения кремния с металлами. Каждый из силицидов кристаллизуется в нескольких кристаллических модификациях.

Они образуют сложные цепочечные, слоистые и каркасные структуры и не образуют металлоподобных фаз внедрения.

Силициды имеют умеренные температуры плавления или разложения, °С:

Ti₅Si₃ – 2120; **ZrSi** – 2045; **TaSi₂** – 2400;

HfSi – 2100; **MoSi₂** – 2030.

Силициды обладают большой теплопроводностью и, соответственно, хорошей стойкостью к термоударам.

Коэффициенты температурного расширения металлов некоторых силицидов, например MoSi₂, сравнимы с КЛТР металлов. Силицидная керамика характеризуется **малым электрическим сопротивлением**, сопряженным, с достаточно высокой **стойкостью в кислых средах и расплавах солей и металлов**. Керамические пластины из силицидов используются в основном для работы в нагревательных приборах.



Карбидная керамика

В основе лежит карборунд - карбид кремния SiC . А также карбиды Ti , Nb , W .

Карборунд тугоплавок и химически стоек, а потому и керамика, получаемая на его основе, обладает сходными свойствами. Например, она огнеупорна, демонстрирует крайне высокие показатели устойчивости в бескислородной среде и имеет очень высокую теплопроводность.



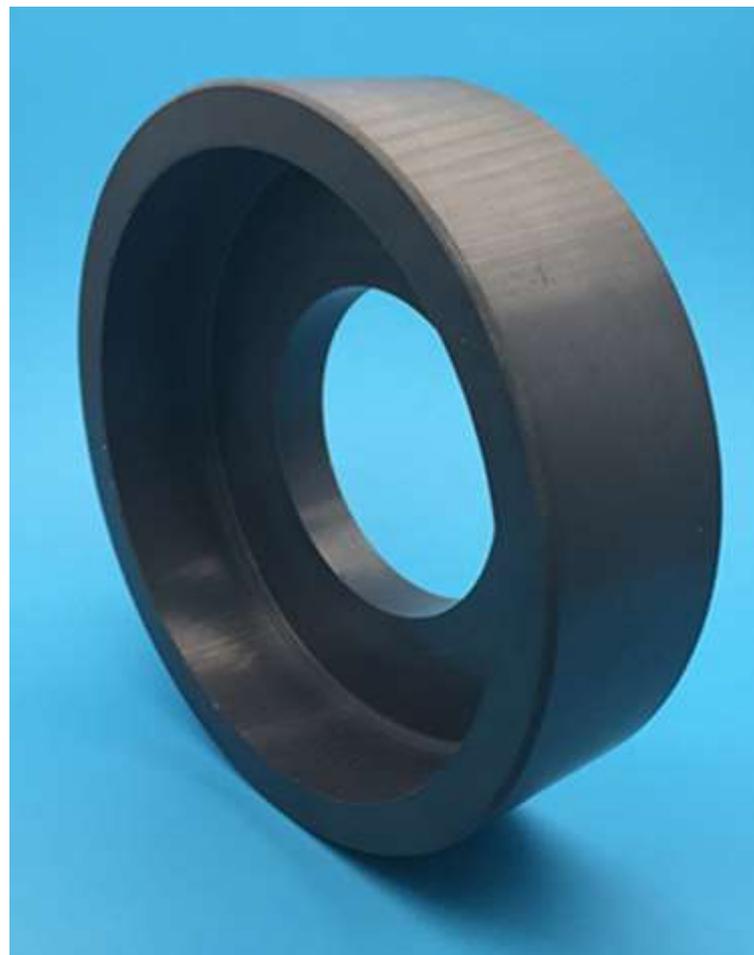
Карбидная керамика широко применяется в качестве огнеупора в металлургической и металлообрабатывающей промышленности. Наиболее часто из нее изготавливаются составные детали разного рода высокотемпературных печей и плавильных установок.

Нитридная керамика

К нитридной керамике относят материалы на основе **BN**, **AlN**, **Si₃N₄**, а также керамику, получаемую спеканием соединений, содержащих Si, Al, O, N или соединений, содержащих Y, Zr, O и N.

Нитридная керамика характеризуется стабильностью диэлектрических свойств, высокой механической прочностью, термостойкостью, химической стойкостью в различных средах.

Предел прочности при изгибе для керамика из BN составляет 75-80 МПа, для керамика из AlN — 200-250 МПа, для керамика из Si₃N₄ — до 1000 МПа. Керамические нитридные материалы применяют для изготовления инструментов в металлообрабатывающей промышленности, тиглей для плавки некоторых полупроводниковых материалов, СВЧ изоляторов и др. **Керамика из Si₃N₄ — конструкционный материал, заменяющий жаропрочные сплавы из Co, Ni, Cr, Fe.**



SiAlON

SiAlON - это керамика на основе элементов Si, Al, O и N. Это твердые растворы нитрида кремния Si_3N_4 в которых связи Si - N частично замещены связями Al - N и Al - O. Степени замещения можно оценить по параметрам решетки. SiAlON существуют в трех основных формах, которые изоструктурны одной из двух распространенных форм нитрида кремния, альфа и бета, и орторомбическому оксинитриду кремния; поэтому их называют α , β и O' -SiAlON.

α -сиалоновая фаза обладает высокой **твердостью**, в то время как **β -сиалоновая фаза** – как и обычный нитрид кремния – обладает высокой **ударной вязкостью**. Соответствующие доли α -сиалоновой, β -сиалоновой и зернограничной фазы могут быть в значительной степени скорректированы, что позволяет изменять свойства α/β -сиалоновых материалов в соответствии с конкретными требованиями для различных областей применения.

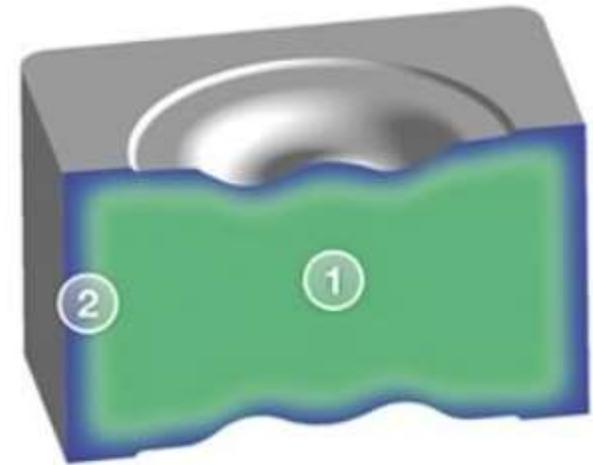


SiAlON характеризуется уникальным сочетанием еще более высокой твердости по сравнению с обычным нитридом кремния с таким же высоким уровнем прочности.

SiAlON

Компания **CeramTec** использует эту особенность двухфазного строения **SiAlON**а для создания нескольких износостойких видов режущих керамики для применения в области обработки резанием: градиент **α -сиалоновой фазы** обеспечивает более высокую износостойкость поверхности многогранных режущих пластин по сравнению с их сердцевиной, где преобладает **β -сиалоновая фаза** с высокой ударной вязкостью.

Твердость и износостойкость α/β -сиалонов может быть дополнительно увеличена за счет включения твердых материалов, например, карбида кремния. Подобные разновидности оксинитридов алюминия-кремния отлично зарекомендовали себя в качестве компонентов, подверженных воздействию высоких трибологических нагрузок, например, в целлюлозно-бумажной промышленности.



Твердосто-прочностные характеристики: жесткая сердцевина (1) окружена очень жестким износостойким поверхностным слоем (2).



Спасибо за внимание!

