

ПРЕДИСЛОВИЕ

Керамика — это изделия, полученные путем спекания порошков исходных веществ или материалов на их основе при температурах существенно ниже температуры плавления (размягчения, разложения или сублимации) этих веществ или материалов. Именно поэтому в керамике можно использовать наиболее широкий спектр композиционных материалов, компоненты которых могут значительно различаться по своему составу и свойствам, а полученные изделия — отличаться принципиально новыми свойствами, которые не являются простой суммой свойств компонентов. Последнее обстоятельство открыло широкие перспективы использования керамики в машиностроении, так как для ее создания используются вещества, отличающиеся наиболее высокими температурами плавления, модулями упругости, химической стабильностью и высокотемпературной прочностью. Вследствие этого машиностроительная керамика в отличие от художественной, санитарно-технической, строительной, огнеупорной, электротехнической, радиокерамики и биокерамики, в которых предпочтение отдается, как правило, одному или двум из вышеперечисленных свойств, требует более сложной, совершенной, а потому и более дорогой технологии в экономически и промышленно обоснованных объемах. Например, прогноз показывает, что потребление керамических материалов в компонентах газовых турбин ежегодно будет возрастать в начале XXI в. примерно на 40% ежегодно в течение ближайшего десятилетия, поскольку повышение рабочей температуры в двигателях с применением керамики может сократить расход топлива на 30–40%.

Благодаря широкой рекламе лидером производства и продажи как машиностроительной керамики, так и исходных композиционных порошков для ее изготовления считается Япония. Об этом свидетельствуют темпы роста средств для производства только машиностроительной керамики, что составляет 25–30% от общего объема тонкой технической керамики, произведенной в Японии. В структуре мирового рынка объем японской керамики, предназначенной для машиностроения, достигает 30%, из которых детали для керамических деталей составляют 50%. Наименьшая доля мирового рынка в Японии приходится на керамический режущий инструмент (20%), где традиционно высок авторитет европейских фирм, особенно немецких: фирмы «Фельдмюлле» и «Розенталь».

Приводимый анализ неполных данных показывает, что новейшие достижения в той области керамики, которую называют новой или тонкой в Японии (New, Fine Ceramics), специальной, прогрессивной или высокотехнологичной (Perfermance, Advanced, High Technology Ceramics) в США, прямо или косвенно используются и в совершенствовании современных систем вооружений. Например, специалистами фирмы США «Нортон» были оценены по пятибалльной шкале объем мирового рынка к 2000 г. и конкурентноспособность США в области производства высококачественной керамики для машиностроения. Согласно этим данным, США готовы уступить первенство в любом из наиболее перспективных направлений развития машиностроительной керамики, кроме военного. Именно для военных целей США готовы полностью (на пять баллов) насытить мировой рынок самой высококачественной керамикой. По этой причине авторы сочли необходимым (в пределах возможного и допустимого) уделить внимание в отдельных главах керамическим материалам, изделиям и технологиям, которые используются в основном для производства вооружений. В частности, особое внимание уделено материалам керамической брони.

Анализ рынка, опубликованный агентством Markete and Markete (Marketsa and Markets) показывает, что объем рынка бронекерамики (керамика, стойкая в условиях пулевых и снарядных боеприпасов), по данным на 2019 г., составлял 1,9 млрд долларов США с прогнозируемым ростом до 2,6 млрд долларов США к 2024 г. Этот рынок растет из-за роста модернизации защиты ведущих стран их вооруженных сил. Ключевым сегментом рынка керамических броневых материалов является сегмент бронежелезов (как военного, так и специализи-

рованного гражданского назначения). Основным керамическим материалом для бронезелетов является керамика на основе оксида алюминия (Al_2O_3), однако к 2024 г. ожидается существенное увеличение доли жилетов с использованием керамики на основе карбида кремния (SiC). Ключевые рынки — страны Северной и Южной Америки. Самыми растущими рынками броневой керамики являются рынки Китая, Индии и России. Основными производителями защитной керамики в мире являются также компании США, Великобритании, Нидерландов.

Наибольшее внимание в настоящей работе уделено формированию структуры и свойств тонкой технической керамики, а также областям ее применения в машиностроении. Меньше внимания уделено оборудованию тонкокерамического производству, так как по этой теме уже имеются две монографии авторов С. С. Кипарисова и О. В. Падалко и сборник под редакцией П. Джеймса.

Основная задача данного учебного пособия состоит в том, чтобы изложить новые идеи, реализованные в новых материалах, изделиях и наиболее совершенных способах производства керамики на основе тугоплавких и высокотвердых соединений.

Структура учебника построена таким образом, чтобы у читателя создалось представление, во-первых, о свойствах исходных веществ и материалов, наиболее перспективных для создания машиностроительной керамики, предназначенной для работы в условиях высоких температур, скоростей и нагрузок, а также при воздействии агрессивных и абразивных сред; во-вторых, о технологических средствах достижения того уровня или наиболее близкого к нему комплекса свойств керамики, который принципиально недостижим в металлических сплавах; в-третьих, о современном состоянии, перспективных направлениях развития научных и проектно-конструкторских работ в области применения и оценки надёжности машиностроительной керамики. При этом авторы сохранили традиционный подход, который был принят в лучших монографиях по керамике, в частности в работах А. И. Августиника, У. Д. Кинжери, Г. В. Самсонова, Р. Киффера и др. Мы следовали методу лучших специалистов, создававших научные основы керамики, которые сводятся к тому, что базой технических знаний могут быть только законы физики, химической кинетики и термодинамики, а примеры из области технологии должны иллюстрировать использование этих законов для решения той или иной технической задачи.

Наибольшее внимание в данной работе, представленной в виде учебного пособия, уделено процессам формирования структуры и свойств тонкой технической керамики, а также областям ее применения в машиностроении. Оборудованию тонкокерамического производства авторами уделено меньше внимания, так как по этой теме уже имеются две монографии под авторством С. С. Кипарисова и О. В. Падалко и сборник под редакцией П. Джеймса. В настоящем учебном пособии в значительной мере использован материал ранее изданной монографии (авторы: А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов) под названием «Керамика для машиностроения», вышедшей в ООО «Издательство „Научлитехиздат“» в 2003 г.

Данное учебное пособие предназначено для студентов старших курсов, аспирантов и инженеров, специализирующихся в области технологии, конструирования и применения тонкой технической керамики, а также для технологов и конструкторов-машиностроителей, разрабатывающих машины, инструменты и аппараты для наиболее жестких и экстремальных условий эксплуатации, в которых использование металлов и пластиков либо неэффективно, либо невозможно. При компиляции отдельных данных авторы приводят по тексту фамилии авторов, годы, названия фирм или другие источники заимствованных сведений, которые могут оказаться полезными читателю.

Особенность настоящей работы заключается также в написании авторами приложения, в котором дается список вопросов к каждой главе данного пособия для проверки прочности усвоения знаний, полученных студентами от чтения ими каждой главы данного произведения.

Авторы выражают глубокую благодарность Э. Н. Муравьеву за оказанное им содействие в осуществлении возможности публикации настоящей книги.

Авторы посвящают данную работу светлой памяти своих друзей Василия Михайловича Гропянова и Семёна Семёновича Семёнова, работы которых органично вошли в данное учебное пособие.

Авторы

ГЛАВА 1

ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

1.1. Кристаллохимические особенности твердых и тугоплавких веществ

Представление о свойствах тугоплавких и твердых соединений, которые применяются в качестве основных компонентов составов машиностроительной керамики, дает табл. 1.1. Прежде всего потому, что перечисленные в табл. 1.1 вещества отличаются сочетанием высокой температуры плавления, твердости и модулей упругости с низкими значениями коэффициентов термического расширения. Известны (в той или иной мере физически обоснованные различными авторами) представления о связи этих свойств, например:

$$E = a \left(\frac{\rho_k}{M} \right)^b \exp \left(-c \frac{T}{T_{nl}} \right); \quad E = \frac{R \rho_k}{\alpha M}; \quad E = \frac{RT_{nl}}{V} \alpha;$$

$$H_\mu = k \sqrt{\frac{T_{nl} - T}{MV^{2/3}}} T^{1/3} \exp \left(\frac{U}{RT} \right); \quad \theta = \frac{(320 \div 330) T_{nl}}{2n+1};$$

$$u^2 = \frac{6h^2 \left[\frac{D(x)}{x} + \frac{1}{4} \right]}{M\theta}; \quad D(x) = \frac{1}{x} \int_0^x (e^y - 1)^{-1} y dy; \quad x = \frac{\theta}{T};$$

$$\lambda = \lambda_\theta A x^{-a_x} \exp \left(\frac{b_x}{x} \right).$$

По Р. А. Андриевскому, $A = 466$; $a_x = 2,5$; $b_x = -6,92$ при $0,1 < x^{-1} < 0,7$; $A = 3,39 \cdot 10^{-1}$; $a_x = -1,9$; $b_x = 0,875$ при $0,7 < x^{-1} < 5,0$.

В предыдущих формулах: E — модуль Юнга; T_{nl} — температура плавления; H_μ — микротвердость; α — коэффициент термического расширения; M — молекулярная масса; n — главное квантовое число; u^2 — квадрат амплитуды тепловых колебаний; λ и λ_θ — коэффициенты теплопроводности при температуре T и характеристической температуре θ ; ρ_k — плотность; R — газовая постоянная; h — постоянная Планка; U — энергия активации; a, b, c, k — эмпирические постоянные для данного типа кристаллической решетки; V — удельный объем.

Именно такое сочетание свойств определяет устойчивость веществ и материалов на их основе при высоких температурах, например подвижность, которая определяется коэффициентом самодиффузии $D = D_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$, где E — энергия активации; D_0 — предэкспоненциальный множитель. При данной температуре T величина D определяется двумя параметрами — D_0 и E , которые зависят от кристаллохимических особенностей соединения:

$$E = (3 \div 6) T_{nl} R; \quad E = 1,725 \cdot 10^9 \frac{a_0 M}{f^{2/3}} \theta^2; \quad D_0 = \nu a_0^2 k \exp \left(\frac{E}{RT_{nl}} \right),$$

где f — коэффициент упаковки; ν — частота колебаний атомов в узлах решетки; a_0 — параметр кристаллической решетки; k — постоянная для веществ с одинаковым типом химической связи и структурой. Приведенные зависимости отражают влияние электронного строения вещества на свойства химических соединений. Развитая школой Г. В. Самсонова теория электронной локализации в твердых телах, в соответствии с которой зонным строением обладают не отдельные электроны, а их наиболее устойчивые конфигурации, т. е. пустые,

полузаполненные и до конца заполненные квантовые состояния валентных электронов, позволила использовать аппарат зонной теории (метод молекулярных орбиталей) при сохранении генетической связи электронного строения атомов с электронной структурой их соединений.

Методом групповых орбиталей — линейной комбинацией атомных орбиталей — Г. В. Самсоновым, Ю. М. Горячевым и Б. И. Ковенской был проведен расчет кластеров, выделенных из кристаллической решетки, которые включали соседей вплоть до пятого порядка с s -, p - и d -состояниями. Оказалось, что в ряду боридов MeB_2 — MeB_6 — MeB_{12} зарядность атомов закономерно снижается вследствие увеличения локализованных в sp^3 -состояния электронов атомов бора, а в диборидах переходных металлов с увеличением главного квантового числа d -электронов возрастает вклад d -состояний атомов металла в общие энергетические состояния, а вклад sp^3 -состояний атомов бора снижается.

Из приведенных выше данных также следует, что в целом свойства соединений зависят от статистического веса атомов стабильных конфигураций (СВАСК) таким образом, что чем выше СВАСК, локализованных в направлении химических связей, тем выше прочность и тем выше твердость, температура плавления и модуль упругости химических соединений.

СВАСК переходных металлов увеличивается по мере увеличения номера группы как в III, так и IV периодах. Соответственно уменьшается и доля электронов, которая может участвовать в образовании ковалентного типа связи с другими элементами, например с бором, углеродом и азотом. В соответствии с этим температура плавления, твердость и другие свойства, характеризующие прочность связей, уменьшаются по мере увеличения, прежде всего, СВАСК d^5 -конфигурации металлов. Например, температуры плавления карбидов титана, циркония и гафния намного выше температуры плавления этих же металлов, в то время как разрушение d^5 -конфигураций, преобладающих у вольфрама при образовании карбида вольфрама, приводит к снижению температуры плавления карбида вольфрама по сравнению с температурой плавления самого вольфрама. Это объясняется тем, что стабильность $s^x p^y$ -конфигураций, характерная для неметаллов, более высока, чем стабильность d -состояний.

Твердость веществ при комнатных температурах определяется наиболее прочными химическими связями, существующими при низких температурах, а температура плавления — наиболее прочными химическими связями, существующими при высоких температурах. При повышении температуры уменьшается прочность всех связей и происходит перераспределение стабильных электронных конфигураций. Зависимость от температуры устойчивости различных электронных состояний неодинакова, поэтому в ряде случаев более прочные химические связи при низких температурах оказываются менее прочными при высоких. Например, графит относится к числу наименее твердых и в то же время наиболее тугоплавких веществ, а весьма твердый оксид алюминия (корунд) уступает по температуре плавления таким металлам, как вольфрам, молибден, тантал, гафний и ниобий, твердость которых примерно на порядок меньше твердости корунда.

Сравнительно легче установить количественную связь между кристаллохимическими параметрами абразивных материалов и их свойствами, особенно такими, как твердость. А. С. Поваренных сформулировал основные положения современной кристаллохимической теории твердости. Им выведена зависимость твердости веществ от наиболее важных их кристаллохимических характеристик:

$$H_{\mu} = 333 \left(\frac{k \alpha \beta \gamma W_A W_B}{a^2} \right)^3, \quad (1.1)$$

Свойства тугоплавких и твердых соединений, используемых

Тугоплав- кое соеди- нение	Сингония, пара- метры решетки, нм	Плотность $\rho_K \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	Термический коэффици- ент линейного расшире- ния α , К ⁻¹	Характери- стическая температура θ , К	Температура плавления, раз- ложения $T_{пл}$, К
α -Al ₂ O ₃	Гексагональная $a = 0,4759$ $c = 1,299$	3,99	$\alpha \cdot 10^{-6} = 2,97 \cdot T^{1/4} - 7,03$ $\bar{\alpha} = 8,5 \cdot 10^{-6}$	590	2320
ZrO ₂	Моноклинная $a = 0,517$ $b = 0,526$ $c = 0,530$ $\beta = 80^\circ 10'$	5,561	$\alpha \cdot 10^6 = 6,32 +$ $+ 3,15 \cdot 10^{-3} T \pm 0,2$ $\bar{\alpha} = 10 \cdot 10^{-6}$	340	2960
SiC	Гексагональная α -SiC (6H) $a = 0,3078$ $c = 0,2518$ Кубическая β -SiC $a = 0,4358$	$\rho_{\alpha}\text{-SiC} = 3,208$ $\rho_{\beta}\text{-SiC} = 3,21$	$\bar{\alpha} = 4,7 \cdot 10^{-6}$ при 298–2400 К	$\theta_{\alpha} = 1200$ $\theta_{\beta} = 1430$	2950
B ₄ C	Ромбоэдрическая $a = 0,5598$ $c = 1,212$	2,52	$\alpha \cdot 10^{-6} = 0,23 + T^{1/4}$ $\bar{\alpha} = 6,5 \cdot 10^{-6}$ при 293 — 1470 К	1640	2720
α -BN	Гексагональная $a = 0,2504$ $c = 0,6661$	2,29	$\bar{\alpha} = 2,9 \cdot 10^{-6}$ (ось a) $\bar{\alpha} = 40 \cdot 10^{-6}$ (ось c)	1400	3200
β -BN	Кубическая $a = 0,3615$	3,51	$\bar{\alpha} = 0,5 \cdot 10^{-6}$ (470 К) $\bar{\alpha} = 5,4 \cdot 10^{-6}$ (1270 К)	1700	
AlN	Гексагональная $a = 0,311$ $c = 0,498$	3,26	$\bar{\alpha} \cdot 10^{-6} = 4,1 + 6,25 \cdot 10^{-4} T$ $\alpha = 4,9 \cdot 10^{-6}$	1000	2500
α -Si ₃ N ₄	Гексагональная $a = 0,776$ $c = 0,562$	3,183	$\alpha \cdot 10^{-6} = 3,07 + 1,35 \cdot 10^{-4} T$	1140	2170
β -Si ₃ N ₄	$a = 0,761$ $c = 0,291$	3,198	$\bar{\alpha} = 3,2 \cdot 10^{-6}$ при 298 — 1300 К		
TiB ₂	Гексагональная $a = 0,3032$ $c = 0,3226$	4,54	$\alpha \cdot 10^6 = 4,1 + 6,25 \cdot 10^{-4} T$ $\bar{\alpha} = 4,8 \cdot 10^{-6}$	1100	3210
TiC	Кубическая $a = 0,4327$	4,93	$\alpha \cdot 10^6 = 7,0 + 7,92 \cdot 10^{-4} T$ $\bar{\alpha} = 7,74 \cdot 10^{-6}$ при 273 — 1470 К	940	3320
WC	Гексагональная $a = 0,2906$ $c = 0,2836$	15,77	$\bar{\alpha} = 6,2 \cdot 10^{-6}$ при 298 — 1073 К	610	3040

Примечание. В таблице $\bar{\alpha}$ — среднее значение термического коэффициента линейного расширения; $\bar{\lambda}$ — значение средней теплопроводности.

Таблица 1.1

для машиностроительной керамики

Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	Теплоемкость $C_p(T)$, Дж/(моль·К)	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона, ν	Твердость по Виккерсу HV, ГПа	Удельное сопротивление Ом·м, при 298 К
$\bar{\lambda} = 25(300 \text{ К})$ $\lambda = 88,3 \cdot T + 4,4 \cdot 10^{12} \cdot T^3$	$109,36 + 18,37 \cdot 10^{-3} \cdot T - 30,434 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}$ при 298–2300 К	400	0,27	20–25	10^{16}
$\bar{\lambda} = 1,95$	$69,67 + 7,54 \cdot 10^{-3} \cdot T - 14,1 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}$	168	0,33	11,6	$3 \cdot 10^4$ (570 К)
$\bar{\lambda} = 400$; $\lambda = 1,2 + 0,02 \cdot (T - 270) + 6,2 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 270)$; 400–500*	$41,57 + 8,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,53 \cdot 10^{-6} \cdot T^{-2}$ при 298–1800 К	450; 380*	0,19	32,5	$10 - 10^{14}$
$\bar{\lambda} = 24$	$96,62 + 21,94 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,5 \cdot 10^{-6} \cdot T^{-2}$ при 298–1800 К	440; 483*	0,21	40	90
200 (ось a) 700 (ось c)	$3,082 + 6,908 \cdot 10^{-2} T - 27,537 \cdot 10^{-6} T^{-2}$	80	0,33	2,3 0,1*	$10^{14} - 10^{17}$ *
90–172; 150–700****	$32,11 + 14,57 \cdot 10^{-3} \cdot T - 19,8 \cdot 10^{-5} T^{-2}$	670	—	50,7	$10^9 - 10^{11}$; $10^{12} - 10^{14}$ *
30–170; 260***	$22,9 + 3,27 \cdot 10^{-2} \cdot T$ при 293–900 К	330	0,24; 0,18**	12,3	10^{11} ; до 10^{16} **
60; 20*	$134,29 + 20,04 \cdot 10^{-2} T - 0,97 \cdot 10^{-6} \cdot T^{-2}$ при 298–2000 К	310	0,27	31,5 23	10^{12} ; $10^{15} - 10^{16}$ * $10^8 - 10^9$ *
40	$30,22 + 4,802 \cdot 10^{-2} \cdot T$ при 293–1073 К	540	0,14	33,0	$14 \cdot 10^{-8}$ *
33	$11,83 + 0,8 \cdot 10^{-3} T - 54,647 \cdot 10^{-3} \cdot T^{-2} - 39,06 \cdot 10^{-4} \cdot T^{-2}$	460	0,18	30	$68 \cdot 10^{-8}$ *
43; 29*	$41,538 + 8,987 \cdot 10^{-3} T - 54,647 \cdot 10^{-8} T^{-2} - 39,06 \cdot 10^{-4} T^{-2}$	720	0,30	17,8	$18 \cdot 10^{-8}$ *

* — по данным ИСМ Украины, ** — по данным Р. А. Андриевского, *** — по данным японских авторов, **** — по данным А. В. Кабышева.

где H_μ — микротвердость вещества; k — коэффициент, учитывающий долю ковалентной связи; α — коэффициент отталкивания атомов в кристаллах; β — коэффициент ослабления химической связи за счет не участвующей в этой связи части валентных электронов; γ — коэффициент плотности упаковки атомов; W_A и W_B — формульная валентность атомов в предположении, что тип химической связи чисто ионный; a — кратчайшее межатомное расстояние (величину a можно определить из значений эффективных радиусов металлов и ионов, образующих бинарное соединение).

Формула (1.1) показывает, что отношение $W_A W_B / a^2$ отражает прочность химической связи в кристаллах за счет кулоновских сил притяжения атомов, а коэффициент k учитывает повышение прочности химической связи за счет ее ковалентной составляющей. Коэффициент k рассчитывается следующим образом. По данным электроотрицательности (ЭО) атомов определяется их разность в химическом соединении ($\Delta\text{ЭО}$), а по этой разности — доля ковалентной связи. Принимая коэффициент k для чистого ионного типа химической связи за единицу, к нему прибавляют величину доли ковалентной связи. Так, разность электроотрицательностей алюминия 2220 кДж/(г·атом) и кислорода 920 кДж/(г·атом) составляет 1300 кДж/(г·атом). При $\Delta\text{ЭО} = 1300$ кДж/(г·атом) доля ковалентной связи в Al_2O_3 составляет 0,41, или 41%. Следовательно, k для Al_2O_3 составляет 1,41. Соответственно для SiC этот коэффициент равен 1,93, поскольку карбид кремния характеризуется 93% связи ковалентного типа, а для алмаза ($\Delta\text{ЭО} = 0$) величина $k = 2$.

При участии в химической связи электронов не только s - и p -состояний, но и d -состояний коэффициент k возрастает еще больше по мере увеличения числа d -электронов, вовлеченных в образование химической связи.

Поскольку между атомами в химических соединениях действует не только энергия притяжения, но и энергия отталкивания, то влияние последней на твердость веществ учитывается с помощью коэффициента α .

В соединениях с низшей валентностью химическая связь образующих его атомов ослабляется за счет не участвующих в ней электронов. Такое ослабление химической связи наиболее заметно в субоксидах, например FeO, NiO, CuO, MnO, Ti_2O_3 , а также в нестехиометрических карбидах TiC_x , ZrC_x , где $x < 1$, сульфидах и в низших карбидах, например Nb_2C , V_2C .

Если принять, что коэффициент плотности упаковки атомов γ при координационном числе шесть равен единице, то при других координационных числах его можно выразить как отношение плотности упаковки атомов в данной координации к плотности упаковки атомов в шестерной координации.

Для анализа возможности существования соединений с особо высокой твердостью рассмотрим вначале, в каких пределах могут изменяться значения величин, входящих в формулу (1.1).

Коэффициент прочности связи k может изменяться от единицы до двух или до четырех, если помимо связей типа sp^3 ковалентная составляющая образуется за счет d^2sp^3 -или d^5sp^3 -конфигураций. Межатомные расстояния редко бывают меньше 0,154 нм (лишь в резко гетеродесмических соединениях, таких как графит, кратчайшая связь C—C составляет 0,1426 нм, а также в α -BN, имеющем графитоподобную структуру, $a_0 = 0,145$ нм) и не превышают 0,35 нм.

Коэффициент ослабления связи за счет не участвующих в связи электронов β изменяется от 1 до 0,7.

Коэффициент плотности упаковки атомов γ , определяющийся координационным числом (КЧ), минимален для КЧ = 3 ($\gamma = 0,46$) и максимален для КЧ = 12 ($\gamma = 1,42$).

Коэффициент α , учитывающий силы отталкивания, уменьшается от 13,6 до 0,9 с увеличением валентности атомов. В то же время произведение валентностей $W_A W_B$ возрастает от единицы до 36. Поэтому произведение $\alpha W_A W_B$, входящее в формулу (1.1), с увеличением валентности атомов возрастает. С этой точки зрения валентность атомов углерода практически является одной из самых больших при значительном коэффициенте прочности связи ($k = 2$) и минимальных межатомных расстояниях, величина которых в формулу (1.1) входит в квадрате. Коэффициент β у алмаза равен единице, и лишь коэффициент плотности упаковки атомов γ у алмаза низок (0,65) вследствие четверной координации атомов углерода. Наиболее близок к алмазу бор, у которого валентность атомов меньше, а межатомные расстояния больше, хотя координация атомов бора выше и равна шести; только каждый седьмой атом бора имеет четверную координацию ($\gamma = 0,75$). По этим причинам твердость бора составляет примерно 35% твердости алмаза.

Соединения переходных металлов IV и V групп с бором и углеродом (карбиды, бориды) отличаются максимальными значениями коэффициентов, входящих в формулу (1.1). Лишь вследствие значительно больших (по сравнению с углеродом) межатомных расстояний эти вещества имеют меньшую твердость, чем твердость алмаза.

У карбидов кремния и бора межатомные расстояния меньше, чем у карбидов и боридов переходных металлов, однако у них меньше и координационное число (КЧ = 4). Поэтому $\gamma = 0,65-0,75$. Синтезировать вещество с твердостью большей, чем у алмаза, удалось бы, увеличив, например, координацию атомов углерода в алмазе до шести. Тогда твердость такого вещества составляла бы около 250 ГПа. Но для такого превращения потребовались бы давление порядка нескольких десятков гигапаскалей и температура около 2273 К, что пока находится за рамками технических инженерных возможностей. Несколько меньшие давления (порядка 100 ГПа) потребовались бы для увеличения координационных чисел в карбидах бора и кремния. При шестерной координации микротвердость В составляла бы около 100 ГПа, а микротвердость B_4C — 130 ГПа, т. е. несколько выше твердости алмаза.

Таким образом, формула (1.1), учитывающая наиболее важные кристаллохимические факторы, определяющие твердость, позволяет предвидеть свойства не только существующих, но и гипотетических веществ. Комбинируя химические элементы с различными параметрами, можно добиться одной и той же твердости при сочетаниях разных элементов, что дает возможность учесть экономические показатели при синтезе сплавов, абразивных материалов и керамики.

1.2. Оксид алюминия

В системе «алюминий — кислород» существует единственное термодинамически стабильное соединение — полуторный оксид алюминия Al_2O_3 , в котором может быть растворена массовая доля Al 10–40%. Растворимость кислорода в алюминии практически равна нулю. Чистый оксид алюминия часто встречается в двух модификациях α и γ . Кроме них в процессе дегидратации гидроксидов алюминия при неравновесной кристаллизации расплавов оксида алюминия зафиксированы θ , κ , χ и некоторые другие модификации, которые при термообработке свыше 1200°C переходят в α -форму.

В изолированных атомах алюминия, которые являются электронными аналогами атомов бора, увеличение главного квантового числа валентных электронов снижает статистический вес прежде всего sp^3 -состояний в кристаллах и увеличивает долю коллективизированных электронов. Поэтому особо прочные пространственные структуры кристаллической ре-

клетные молекулы Al_2O_3 . На это обстоятельство впервые обратил внимание академик Н. В. Белов, который показал (из чисто кристаллохимических соображений), что обычно изображаемые структуры оксида алюминия, либо с выделенными дискретными молекулами Al_2O_3 , либо подчеркивающие его гексагональное строение (рис. 1.1б, в), не позволяют объяснить высокую прочность и твердость этого соединения. Им предложена структура оксида алюминия, в которой основным структурным мотивом служит алюмоокислородный октаэдр. На рис. 1.1г–е показано строение оксида алюминия по Н. В. Белову, которое

12

полностью согласуется с современными представлениями о природе химической связи и соответствует им.

Сохраняя подобный подход, значительно легче понять формирование структуры оксида алюминия из его гидратных форм. В частности, сильно гидратированные растворы гидратов алюминия содержат октаэдрические анионы $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{-3}$ и катионы $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. В присутствии ионов щелочных металлов эти анионы становятся более устойчивыми, что и определяет в конечном итоге трудности удаления щелочей из оксида алюминия. Кристаллические гидраты оксида алюминия: гидрагиллит, диаспор и бемит — также построены из алюмоокислородных октаэдров, имеющих общие ребра. В кубическом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сохраняется структура гидратов. При переходе в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ структура уплотняется за счет того, что элементарные октаэдры сопрягаются не ребрами, а гранями.

Оксид $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является исходным сырьем в технологии корундовой керамики и получается при термической обработке ($500\text{--}950^\circ\text{C}$) гидрагиллита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или бемита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, кристаллизующемся в кубической сингонии (типа шпинели), сохраняется до 2% структурно связанной воды. В зависимости от предыстории плотность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ находится в пределах от $3,47 \cdot 10^3$ до $3,66 \cdot 10^3$ кг/м³. Переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в α -форму (корунд) протекает весьма медленно в кинетической области при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ и полностью завершается при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$. Точные значения температуры и времени выдержки при этой температуре для полного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода зависят от предыстории γ -формы, наличия примесей и других факторов. Необходимость контроля полноты перехода вызвана увеличением плотности на 14–18% и снижением удельной поверхности порошка (рис. 1.2).

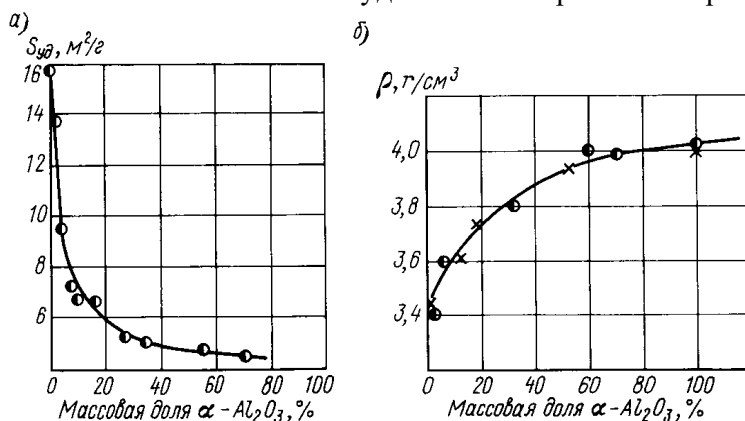


Рис. 1.2. Зависимость: а — удельной поверхности $S_{уд}$; б — пикнометрической плотности ρ порошка оксида алюминия от содержания в нем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Кинетическое уравнение $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода Al_2O_3 может быть представлено в виде

$$\alpha = 1 - \exp[-(k\tau)^n],$$

где α — степень превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ за время τ ; k — константа скорости этого процесса, температурная зависимость которой описывается уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right);$$

n — эмпирическая константа.

По данным Р. А. Шелмана и Г. Л. Мессинга, скорость $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода Al_2O_3 существенно зависит от добавок в исходную γ -форму частиц α -формы, что отражается на значении кинетических параметров и температуре завершения перехода (табл. 1.2).

Снижение температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода Al_2O_3 способствует сохранению в ходе нагревания высокой дисперсности порошка, которая необходима для активирования спекания и создания в спеченном материале мелкозернистой структуры.

Параметры кинетического уравнения $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода Al_2O_3

Количество добавки Al_2O_3 в виде зерен, м^{-3}	Энергия активации E , кДж/моль	k_0 , с^{-1}	n	Температура завершения перехода T , К
Без добавок	442,0	$2,6 \cdot 10^{13}$	0,10	1433
$1,8 \cdot 10^{17}$	439,0	$5,9 \cdot 10^{12}$	0,16	1415
$9,2 \cdot 10^{17}$	381,0	$9,3 \cdot 10^{11}$	0,18	1393
$2,7 \cdot 10^{19}$	352,0	$1,7 \cdot 10^{11}$	0,20	1350

В технологии высокопрочной корундовой керамики наиболее важны системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (рис. 1.3).

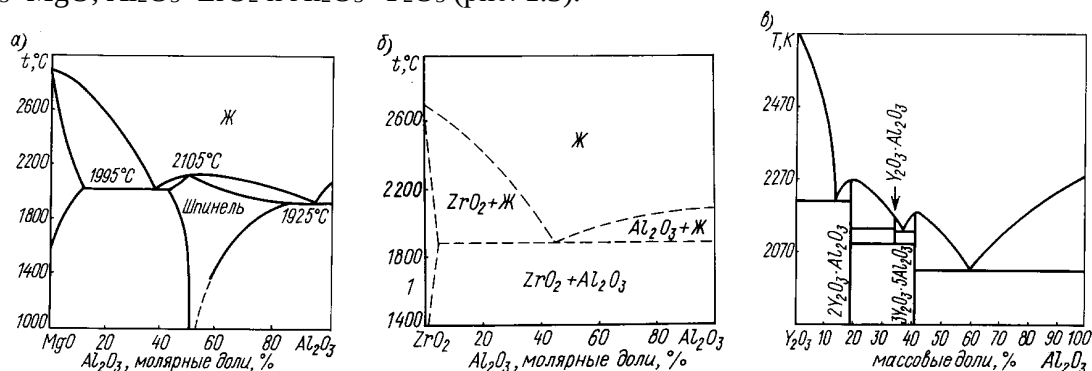


Рис. 1.3. Наиболее важные системы в корундовой керамике:

а — система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$; б — система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$; в — система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$.

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ (рис. 1.3а) имеется одно соединение — нормальная шпинель MgAl_2O_4 . Ее элементарная ячейка состоит из 32 ионов кислорода, восьми ионов магния и 16 ионов алюминия; причем восемь двухвалентных ионов Mg^{2+} находятся в тетраэдрическом положении плотной гранецентрированной решетки кислорода, а 16 трехвалентных ионов Al^{3+} — в октаэдрическом. Постоянная кристаллической решетки 0,806–0,808 нм. Магнезиальная шпинель образует твердые растворы с Al_2O_3 и MgO , дающие эвтектики с корундом и периклазом при 1925 и 1995°C соответственно. Термический коэффициент линейного расширения MgAl_2O_4 приблизительно $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, модуль Юнга $(2,2\text{--}2,5) \cdot 10^5 \text{ МПа}$, плотность $3,58 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, диэлектрическая проницаемость 7,5–8,0.

Традиционным способом получения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является выплавка его из бокситной руды в руднотермической электропечи в виде электрокорунда. Массовая доля $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в этом материале составляет не менее 95%. Основные примеси: SiO_2 (до 0,7%), TiO_2 (до 3,2%), CaO (до 0,68%), Fe_2O_3 (до 0,47%). Такой материал используется для изготовления абразивных инструментов. В зависимости от особенностей процесса и сырьевых материалов получают следующие разновидности электрокорундовых материалов: электрокорунд нормальный, монокорунд, электрокорунд белый, легированные электрокорунды — циркониевый, хромистый, хром-титанистый и ванадиевый. Этим способом получают $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде крупных слитков, которые подвергаются измельчению до порошков различной крупности (крупные, средние, тонкие, микропорошки). В керамической технологии применяются высокодисперсные порошки электрокорунда белого после сверхтонкого механического измельчения.

Для получения α - Al_2O_3 более высокой чистоты используют глинозем γ - Al_2O_3 , полученный по методу Байера. Глинозем извлекается из боксита (γ - Al_2O_3 в боксите содержится приблизительно 50%) с помощью горячего раствора каустической соды. Содержание натрия в готовом продукте составляет 0,2%, а железа — 0,02%.

Для удаления натрия из $\text{Al}(\text{OH})_3$ или Al_2O_3 его прокаливают вместе с крупными шариками из SiO_2 ; при этом ионы натрия переходят из Al_2O_3 в SiO_2 по реакции: $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$. Гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно прокалывать при температуре 670 К для превращения его в γ - Al_2O_3 ; после этого порошок промывают кислотами. При этом удаляется 70–80% натрия, содержащегося в исходном порошке. При прокаливании оксида или гидроксида алюминия с борной кислотой натрий переходит в растворимую в воде соль. Таким способом можно довести содержание натрия в пересчете на Na_2O до тысячных долей процента.

В модернизированном процессе Байера мелкие частицы Al_2O_3 размером менее 1 мкм получают путем регулирования условий осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$, который затем прокаливают, а полученный при этом Al_2O_3 измельчают. Содержание α - Al_2O_3 в готовом продукте — 99,99%, средний размер частиц — 0,5 мкм. Особо чистый Al_2O_3 можно получить окислением алюминия в искровом разряде. Схема реактора показана на рис. 1.4. Реактор заполняют деионизированной водой, в которую погружают гранулы алюминия диаметром 10–15 мм. Затем в реактор подаются электрические искровые разряды частотой 1200 с^{-1} при напряжении 24 кВ. В результате образуется $\text{Al}(\text{OH})_3$. После реакции остается некоторая часть непрореагировавшего алюминия, что способствует относительно грубому распределению гранулометрического состава, образовавшегося при последующем обжиге α - Al_2O_3 . Механизм образования $\text{Al}(\text{OH})_3$ при искровом разряде можно представить в виде следующей схемы:

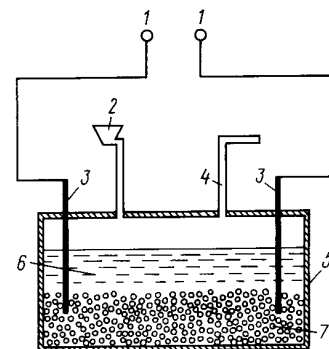
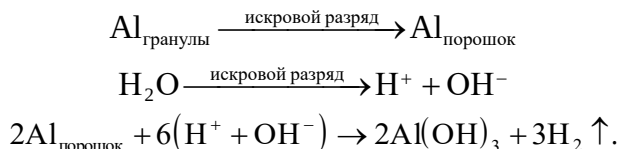
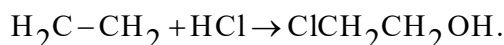
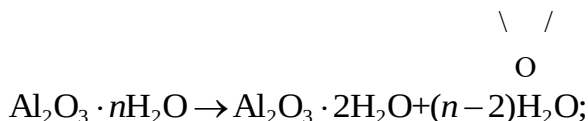


Рис. 1.4. Схема реактора для получения высокочистого Al_2O_3 с применением искровых разрядов: 1 — выходные клеммы; 2 — бункер для подачи гранул алюминия; 3 — алюминиевый электрод; 4 — трубка для выхода пыли и газа; 5 — реактор (емкость); 6 — деионизированная вода; 7 — гранулы алюминия.

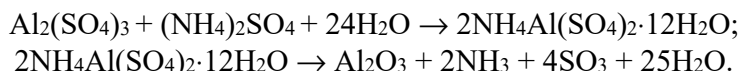


При получении чистого Al_2O_3 этиленхлоргидриновым методом раствор $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, полученный по методу Байера, нейтрализуют с помощью этиленхлоргидрина органической кислоты для образования $\text{Al}(\text{OH})_3$, который затем выдерживают при 323 К до перехода в бемит. Полученный бемит обжигают для получения α - Al_2O_3 , а этиленоксид, образовавшийся при нейтрализации, обрабатывают соляной кислотой с выделением этиленхлоргидрина, который снова возвращают в процесс. В целом весь процесс синтеза Al_2O_3 этиленхлоргидриновым методом можно представить в виде следующих реакций:



Этот процесс, вероятно, можно рассматривать как вариант усовершенствованного процесса Байера. Поскольку этиленхлоргидрин, являясь слабой кислотой, весьма медленно осаждает $\text{Al}(\text{OH})_3$, то примеси натрия, железа и другие могут быть удалены в виде водных растворов их хлоридов. Полученный таким способом порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с содержанием основного вещества не менее 99,99% имеет удельную поверхность до $40 \text{ м}^2/\text{г}$.

Получение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ особой чистоты при высокой дисперсности основано на синтезе и перекристаллизации алюмоаммониевых квасцов с последующим их термолизом в соответствии с реакциями

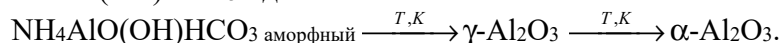


При pH среды менее 1,0 удаляется 70–80% примесей железа и титана уже во время синтеза квасцов. При очистке квасцов методом перекристаллизации растворов удается полностью удалить примеси железа и титана.

Высокочистый Al_2O_3 можно получить термолизом сложного карбоната аммония и алюминия, который образуется из квасцов по реакции

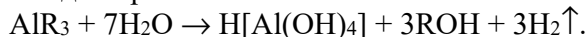


Пиролиз $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ идет по схеме

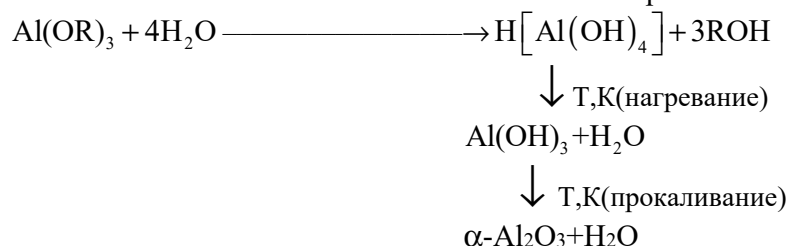


Для проведения процесса наиболее оптимальными условиями являются: концентрация NH_4HCO_3 — более 1 моль/л, а мольное отношение $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ к NH_4HCO_3 должно составлять 10–15 при температуре реакции 308 К. Преимуществом данного процесса является отсутствие плавления материала при его термическом разложении, что позволяет довольно легко регулировать размер частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, при этом процессе не выделяется SO_3 . При оптимальных условиях процесса размер частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 0,1–0,5 мкм.

Наиболее чистый и высокодисперсный порошок Al_2O_3 получают методом гидролиза его металлоорганических соединений (AlR_3 или $\text{Al}(\text{OR})_3$, где R — алкил) до $\text{Al}(\text{OH})_3$ с последующим его прокаливанием до образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в соответствии с реакциями



Гидролизом алюминийорганических соединений можно получить наиболее чистый $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в котором количество примесей не превышает $10^{-3}\%$. Кроме того, способ достаточно дешев, поскольку его стоимость определяется только стоимостью алюминия, а участвующий в реакции спирт можно регенерировать. По этим причинам получение особо чистого Al_2O_3 гидролизом его алкилов или оксиалкилов можно считать наиболее перспективным.



Для получения Al_2O_3 плазмохимическим методом использован, по данным С. А. Шевченко, высокочастотный плазмотрон с колебательной мощностью 60 кВт и рабочей частотой 5,28 МГц. Подача хлорида алюминия в реакционную камеру осуществлялась под срез индуктора из обогреваемого контейнера-испарителя. Подача порошка в реакционную камеру производилась через плазменную головку с помощью вибрационного дозатора путем инъекции порошка транспортирующим газом со скоростью от 0,002 до 0,3 г/с. Плазменная головка снабжена специальной шайбой для вихревой стабилизации разряда. Через осевое отверстие головки реагенты вводились в плазму аксиально. Реактор представлял собой кварцевую камеру с обогреваемой автономно нижней частью, в которой обеспечивалась циркуляция реагентов.

В табл. 1.3 приведены наиболее важные технологические параметры плазмохимического синтеза Al_2O_3 из AlCl_3 в высокочастотном плазмотроне.

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

e-Univers.ru