

Г. Д. Семченко

**СОВРЕМЕННЫЕ
ПРОЦЕССЫ
В ТЕХНОЛОГИИ
КОНСТРУКЦИОННОЙ
КЕРАМИКИ**



Министерство образования и науки, молодежи и спорта Украины

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

Г. Д. Семченко

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ТЕХНОЛОГИИ
КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ**

Учебное пособие для студентов специальности 7.091606
Химическая технология тугоплавких неметаллических
и силикатных материалов

Харьков
Издательство «Гелиос»
2011

УДК 666.3.6+66.01(075.8)

ВБК 35.41

С 30

Рецензенты:

Г.Н. Масленникова, д-р.техн.наук, профессор,

ГУУ (г. Москва);

В.А.Свидерский, д-р.техн.наук, профессор,

НТУУ «КПИ» (г. Киев);

Г.В. Лисачук, д-р. техн. наук, профессор

НТУ «ХПИ» (г. Харьков).

Розглядаються сучасні засоби виробництва новітньої кераміки із ультрадисперсних порошків. Описуються методи одержання ультрадисперсних порошків, методи управління хімічними реакціями, роль золь-гель методу в одержанні чистих речовин та матеріалів із заданими властивостями, розкриваються загальні принципи одержання КМ, в тому числі нанокompatитів та дисперсійнозпрочнених. високонавантажених дисперсійних матеріалів, нові методи синтезу конструкційної кераміки.

Розраховано на еудентів спеціальності 7.091606 - хімічна технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. Може бути корисним аспірантам, викладачам, науковим та інженерно-технічним робітникам.

С 30 СЕМЧЕНКО Галина Дмитриевна

Современные процессы в технологиях конструкционной керамики: Учебное пособие

ISBN 966-8505-14-X

Рассмотрены вопросы получения перспективной керамики из ультрадисперсных порошков, описываются общие принципы получения ультрадисперсных порошков, методы управления химическими реакциями при их синтезе, роль золь-гель метода в получении чистых веществ и материалов с заданными свойствами, раскрываются общие принципы получения КМ. в т.ч. нанокompatитов и дисперсноупрочненных, высоконаполненных дисперсных материалов, новые методы синтеза конструкционной керамики.

Расчитано на студентов специальности 7.091606 химическая технология тугоплавких неметаллических материалов. Может быть полезно для аспирантов, преподавателей, научных и инженерно-технических работников.

Табл. 32. Илл. 59. Библиогр. 72 назв.

ВБК 35.41

ISBN 966-8505- 14-X О І .Д.Семченко. 2011

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. КОНСТРУКЦИОННАЯ КЕРАМИКА - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ XXI ВЕКА	4
1.1. Области применения нетрадиционных керамических материалов	4
1.2. Главная задача материаловедов	6
1.3. Общие принципы технологии перспективной керамики из УДП	7
<i>1.3.1. Особенности свойств УДС</i>	<i>7</i>
<i>1.3.2. Перспективность применения УДП</i>	<i>*</i>
<i>1.3.3. Способы получения УДП</i>	<i>9</i>
<i>1.3.4. Основные методы получения УДП в технологии керамики</i>	<i>10</i>
<i>1.3.5. Основные концепции зародышеобразования и роста кристаллов</i>	<i>13</i>
2. УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ В МЕТОДАХ СИНТЕЗА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ	16
2.1. Методы ФОПФ и ХОПФ для осуществления химических реакций	16
<i>2.1.1. Способ осаждения из газовой фазы</i>	<i>16</i>
<i>2.1.2. Способы получения УДП с использованием платы</i>	<i>17</i>
2.2. Твердофазный синтез	21
2.3. Движущие силы твердофазного синтеза и спекания	23
2.4. Твердофазные реакции в системе твердое-воздух	25
<i>2.4.1. Способ реакции на подложке</i>	<i>25</i>
<i>2.4.2. Метод химических реакций на волокнах</i>	<i>26</i>
2.5. Твердофазные реакции в системе твердое - жидкость	26
<i>2.5.1. Метод касания расплава</i>	<i>26</i>
<i>2.5.2. Метод электролиза расплава</i>	<i>26</i>
<i>2.5.3. Метод анодного окисления</i>	<i>26</i>
2.6. Реакции системы твердое - твердое	27
2.7. Спекание	27
<i>2.7.1. Перенос вещества из выпуклой части частицы искривленной формы в вогнутую</i>	<i>28</i>
<i>2.7.2. Перенос вещества в точке касания двух соприкасающихся частиц</i>	<i>28</i>
<i>2.7.3. Перенос вещества в кривой поре</i>	<i>28</i>
<i>2.7.4. Захват большой порой малых пор</i>	<i>29</i>
2.8. Механизмы переноса вещества	29
<i>2.8.1. Механизм испарения - конденсации</i>	<i>29</i>
<i>2.8.2. Диффузионные механизмы</i>	<i>29</i>
<i>2.8.3. Механизмы течения</i>	<i>29</i>
2.9. Факторы, влияющие на процесс образования тонкой и плотной структуры	30
<i>2.9.1. Ликвидация закрытых пор</i>	<i>30</i>
<i>2.9.2. Процесс образования тонкой структуры</i>	<i>32</i>
2.10. Виды спекания	33
<i>2.10.1. Объемные изменения при спекании</i>	<i>35</i>
2.11. Механизмы спекания	35
<i>2.11.1. Диффузионное спекание</i>	<i>35</i>
<i>2.11.2. Жидкостное и твердофазное спекание</i>	<i>38</i>
<i>2.11.3. Спекание ю счет испарения и конденсации</i>	<i>41</i>
<i>2.11.4. Спекание за счет пластичной деформации</i>	<i>42</i>
<i>2.11.5. Реакционное спекание</i>	<i>43</i>

2.12. Методы твердофазного синтеза.....	43
3. СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ БЕСКИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	46
3.1. Карбид кремния и способы его получения.....	47
3.1.1. Кристаллическая структура карбида кремния и химическая связь.....	47
3.1.2. Методы получения карбида кремния.....	49
3.1.2.1. Синтез SiC из элементов.....	49
3.1.2.2. Синтез SiC при взаимодействии SiO ₂ с углеродом.....	50
3.1.2.3. Способ синтеза Ачесона.....	55
3.1.2.4. Методы синтеза мелкодисперсного карбида кремния.....	55
3.1.2.5. Синтез карбида кремния из растворов-расплавов.....	57
3.1.2.6. Синтез SiC осаждением из парогазовой фазы.....	57
3.1.2.7. Синтез порошка SiC в низкотемпературной плазме.....	59
3.1.2.8. Синтез карбида кремния при термообработке кремнийорганических соединений.....	59
3.1.2.8.1. Низкотемпературный синтез бескислородных соединений (SiC, Si ₃ N ₄) из ультрадисперсных исходных компонентов органического происхождения.....	60
3.1.2.8.2. Низкотемпературный синтез SiC при термообработке гелей из гидролизованного этилстиката.....	63
3.1.2.8.3. Механохимическое иницирование синтеза SiC.....	69
3.1.2.9. Карбопермический синтез нанокристаллического карбида кремния.....	73
3.1.2.10. Свойства карбида кремния.....	74
3.1.3. Методы получения нитрида бора.....	74
3.1.3.1. Метод синтеза нитрида бора из простых веществ.....	74
3.1.3.2. Синтез нитрида бора методом восстановления-азотирования.....	75
3.1.3.3. Метод осаждения из газовой фазы.....	78
3.1.4. Способы получения карбида бора.....	82
3.1.4.1. Способ синтеза карбида бора прямой реакцией между бором и углеродом (сажей).....	82
3.1.4.2. Высокочастотные способы синтеза карбида бора.....	83
3.1.4.3. Синтез карбида бора путем термического разложения органических веществ.....	84
3.1.4.4. Старая и новая технология получения порошка B ⁴ C.....	85
3.1.4.5. Свойства B ⁴ C (ГП).....	86
3.1.5. Синтез нитрида кремния.....	86
3.1.5.1. Способы синтеза нитрида кремния.....	86
3.1.5.2. Получение нитрида кремния в промышленных условиях.....	87
3.1.5.3. Нитрид кремния и его характеристики.....	88
3.1.5.4. Характеристика порошка Si ³ N ⁴	88
3.1.5.5. Свойства нитрида кремния.....	90
3.1.5.6. Использование порошка нитрида кремния.....	90
4. СОЗДАНИЕ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ.....	91
4.1. Решение проблемы повышения i рентное гонкое i и керамики и ее надежности.....	94
4.2. Способы формования конструкционной керамики.....	97
4.2.1. Прессование на механических прессах.....	97

4.2.2. Гидростатическое прессование.....	100
4.2.3. Формование отливкой.....	102
4.2.4. Горячее литье шликеров под давлением методом впрыска.....	104
4.3. Способы спекания материалов на основе порошков бескислородных соединений.....	107
4.3.1. Спекание конструкционных материалов при обычном давлении...	107
4.3.2. Способ горячего прессования (ГП).....	109
4.3.3. Способ спекания горячим изостатическим прессованием (ГИП).....	115
4.3.4. Способ реакционного спекания.....	116
5. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕСС В КЕРАМИЧЕСКОЙ И СТЕКЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЯХ».....	118
5.1. Золь-гель метод, его достоинства и недостатки.....	118
5.2. Термины.....	119
5.2.1. Золь-гель технологии.....	119
5.3. Золь-гель метод получения особо чистых веществ.....	121
5.3.1. Физико-химические основы золь-гель метода на основе алкоксидов кремния.....	121
5.3.1.1. Механизмы реакции гидролиза.....	123
5.3.2. Теория гелеобразования.....	124
5.3.2.1. Физико-химические процессы, протекающие в золе.....	125
5.3.2.2. Способы получения золь-гелей и управления процессом гелеобразования.....	127
5.3.2.3. Сушка.....	131
5.3.3. Технологии золь-гель процесса на основе алкоксида кремния.....	132
5.3.3.1. Производство стеклинных материалов золь-гель методом.....	132
5.3.3.2. Гели на основе коллоидных дисперсий оксидов.....	141
5.3.3.3. Получение ультрадисперсных порошков и волокон из смешанных гелево-алкоксидных композиций.....	142
5.3.3.4. Технология и свойства стекол на основе гелей для изделий волоконной оптики.....	144
5.3.3.5. Технология многокомпонентных стекол.....	145
5.3.3.6. Получение связующих композиций золь-гель методом.....	148
5.3.3.7. Синтез армирующих фаз в керамических матрицах.....	150
5.4. Перспективы использования золь-гель метода для создания нетрадиционных технологий новейших композиционных материалов.....	151
6. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	154
6.1. Общие понятия и терминология.....	154
6.2. Требования к компонентам КМ.....	156
6.2.1. Волокна.....	156
6.2.2. Матрица.....	156
6.2.3. Термодинамическая и кинетическая совместимость компонентов КМ.....	157
6.3. Принципы классификации КМ.....	158
6.4. Нанокompозиты.....	159
6.5. Дисперсионноупрочненные КМ.....	162
6.6. Керамические волокна.....	164
6.6.2. Монокристаллические керамические волокна.....	165
6.6.3. Нитевидные кристаллы (НК).....	178
6.6.3.1. Механизм образование нитевидных кристаллов.....	178

6.6.3.2. <i>Технология получения НК</i>	181
6.6.4. <i>Углеродные волокна</i>	184
6.7. Создание и использование композиционных материалов двойного применения	184
7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ	190
7.1. Характеристика абразивных материалов	190
7.2. Особенности структурообразования и уплотнения при различных способах формования	191
7.3. Регулирование структурообразования	196
7.4. Основы получения огнеупорных материалов на самотвердеющих этилсиликатных связках	197
7.5. Влияние процесса уплотнения самотвердеющих масс на качество отливок и изделий на основе корунда	200
7.6. Разработка технологии жаростойких материалов и изделий сложной конфигурации литьем корундовых масс на золь-гель связующих	201
<i>7.6.1. Исследование влияния технологических факторов на свойства масс на основе тонкомолотых корундовых наполнителей и этилсиликатных связок</i>	<i>201</i>
<i>7.6.1.1. Исследование влияния вида корундового наполнителя на кинетику твердения и свойства масс на этилсиликатных связках</i>	<i>202</i>
<i>7.6.1.2. Превращение смесей электрокорунда и этилсиликатной связки при нагревании и особенности термообработки отливок</i>	<i>205</i>
<i>7.6.1.3. Исследование свойств корундовых материалов на основе тонкодисперсных порошков различных корундовых наполнителей и этилсиликатных связок</i>	<i>208</i>
<i>7.6.1.4. Оптимизация состава плотных корундовых материалов на этилсиликатных связках</i>	<i>210</i>
<i>7.6.2. Разработка технологии изготовления крупногабаритных изделий из самотвердеющих корундовых зернистых масс</i>	<i>212</i>
<i>7.6.2.1. Выбор оптимального количества этилсиликатной связки для зернистых корундовых масс</i>	<i>212</i>
<i>7.6.2.2. Исследование кинетики твердения</i>	<i>215</i>
<i>7.6.3. Особенности формирования микроструктуры и вибролитой керамики на основе корунда и золь-гель связующего</i>	<i>220</i>
<i>7.6.4. Опробование разработанной технологии литья корундовых изделий сложной конфигурации в промышленных условиях</i>	<i>224</i>
<i>7.6.4.1. Изготовление корундовых шаров на этилсиликатной связке</i>	<i>224</i>
<i>7.6.4.2. Изготовление корундовой перфорированной насадки</i>	<i>226</i>
<i>7.6.4.3. Высокотемпературные свойства насадки на основе корунда и этилсиликатной связке</i>	<i>226</i>
<i>7.6.5. Изготовление мелющих тел на основе корунда и этилсиликатной связки и их испытание в вертикальных вибрационных-мельницах</i>	<i>227</i>
<i>7.6.6. Изготовление керамических штампов для прессования отходов Металлов</i>	<i>228</i>
<i>7.6.7. Золь-гель процесс и повышение режущей способности корундового абразивного инструмента</i>	<i>228</i>
<i>7.6.8. Оценка термостойкости и трещиностойкости разработанных корундовых материалов на этилсиликатной связке</i>	<i>229</i>

8. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ	232
8.1. Определение физических свойств	234
8.2. Определение фазового состава, структуры и свойств материала	235
8.2.1. Методы измерения электрических свойств.....	235
8.2.2. Определение механических свойств.....	236
8.2.3. Определение вязкости разрушения или трещиностойкости конструкционной керамики.....	237
8.3. Определение однородности синтезированного материала	240
8.4. Современные методы оптической микроскопии для исследования структуры синтезированных соединений и нанокompозитов	241
8.4.1. Метод компьютерной оптической микроскопии для исследования наночастиц и нанокompозитов.....	241
8.4.2. Современная ближнепальцевая сканирующая оптическая микроскопия.....	246
8.5. Определение минералогического состава и характера строения силикатов	250
8.6. Определение фазового состава материала	252
9. ПРИМЕРЫ СОВРЕМЕННЫХ ПЕРЕДОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТИ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА ПРИ ИХ СОЗДАНИИ	252
9.1. Синтез тугоплавких соединений, порошков и волокон с использованием золь-гель процесса	252
9.1.1. Свойства и перспективы получения порошков и конструкционной керамики для двигателестроения золь-гель методом.....	252
9.1.2. Кордьеритовые порошки и керамика для двигателестроения.....	253
9.1.3. Ультрадисперсные муллитовые порошки.....	254
9.1.4. Порошки композита $Al-firZrO_r^{\wedge}fi}$ и ГП керамика на их основе для деталей машиностроения.....	254
9.1.5. Синтез наноразмерных нитридкремниевых волокон из модифицированных кремнеземистых гелей.....	255
9.2. Создание дисперсионноупрочненных керамических материалов	256
9.2.1. Физико-химические основы создания напoупрочненных композиционных материалов.....	256
9.2.2. Горячепрессованные конструкционные материалы, самоармированные наночастицами бескислородных соединений или их волокнами.....	259
9.3. Разработка наноматериалов в НТУ «ХПИ»	261
9.3.1. Трещиностойкие конструкционные материалы на основе модифицированных алкоксидом кремния порошков бескислородных соединений.....	261
9.3.2. Корундовые покрытия для защиты графита от окисления при температурах до 1750 °С с нанoуплотненным промежуточным слоем.....	262
9.3.3. Периклазоуглеродистые огнеупоры с нанoупрочненной углеродистой связкой повешенной стойкости к окислению и действию шлаков.....	263
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ	264
ЛИТЕРАТУРА	266