

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ»  
ИМЕНИ ПАТРИСА ЛУМУМБЫ

Факультет физико-математических и естественных наук

Кафедра неорганической химии

**Курсовая работа**

ТЕМА «Керамика – материал будущего.»

Выполнила



Студент Петрякова Анна Сергеевна

Группа НХМбд-03-22

Студ. билет №1132221817

Руководитель: Сафроненко М.Г., к.х.н., доцент



г.Москва

2023

## Оглавление

Введение.....	3
1. Литературный обзор .....	4
1.1. Что такое керамика.....	4
1.2. Области применения керамики .....	5
1.3. Строение керамики .....	8
1.4. Типы керамики в зависимости от химического состава .....	11
1.5. Важнейшие группы керамических материалов .....	15
1.6. Перспективность керамики .....	21
1.7. Твердые растворы .....	23
1.8. Рентгенофазовый анализ .....	25
2. Экспериментальная часть .....	27
2.1. Исходные вещества: .....	27
2.2. Оборудование, посуда: .....	27
2.3. Синтез .....	27
2.4. Анализ .....	29
Выводы .....	31
Литература .....	32

## Введение

Трудно назвать область научной, инженерной и художественной деятельности, которая пользовалась бы таким вниманием, как создание керамики. Существует Международная академия керамики, национальные керамические общества, старейшему из которых свыше 100 лет, проводятся всемирные конгрессы по керамике, созданы музеи художественной керамики, издаются многочисленные научные и профессиональные журналы. Наконец, в 1987 году Г. Беднорцу и А. Мюллеру была присуждена Нобелевская премия за создание керамических сверхпроводников.

Активное развитие производство технической керамики получило в 50–60 годах прошлого века и в настоящее время стремительно совершенствуется и расширяется. Более 80% производства технической керамики приходится на долю двух стран — США и Японии, где ежегодно выделяются большие средства на проведение научных исследований в этом направлении и организацию выпуска новых технических материалов и изделий.[1,2]

Цель: изучение проблем керамики, ее свойств и преимуществ в современном мире

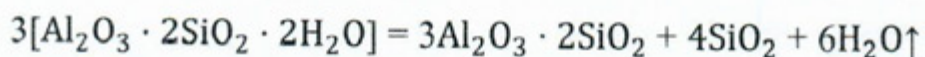
Задачи:

1. Изучить литературу по теме керамика и твердые растворы
2. Синтезировать твердые растворы на основе состава  $Al_{2-x}Cr_xO_3$ , где  $x=0,05$

## 1. Литературный обзор

### 1.1. Что такое керамика

Керамика — собирательное название широкой группы искусственных каменных материалов, получаемых формованием из глин с минеральными и органическими добавками с последующей сушкой и обжигом. Слово «керамика» прочно и давно вошло в русский язык. Происхождение самого слова «керамика» имеет несколько версий. Согласно одной из них, слово «керамика» берет свое начало из Греции. Греческое слово «keramos» означает искусство изготовления изделий из глины, или глиняная посуда (Рис.1.1.). В связи с этим под технологией керамики длительное время понимали науку о методах производства из глинистого сырья изделий с заданными свойствами. Но за последние годы это понятие получило более широкое толкование, так как стали широко применять и другое минеральное (неглинистое) сырье. И понятие технологии керамики получило толкование как науки о методах производства изделий из минерального сырья путем их формования, сушки и придания им камнеподобных свойств посредством спекания при высоких температурах. Более того, методы керамической технологии получили применение для изготовления некоторых деталей из металлических порошков, в связи с чем порошковую металлургию именуют часто металлокерамикой. Керамические изделия издревле получали обжигом глин или их смесей с определенными минеральными добавками. Археологические раскопки показывают, что керамические изделия производятся человеком с эпохи неолита (8...3 тысячелетия до н. э.). Поскольку глины весьма распространены в природе, гончарное ремесло широко и часто независимо развивалось в различных частях света, относительно легко перенималось и распространялось. Этому способствовали также высокая прочность, долговечность и декоративность керамики. Глины — это осадочные горные породы с преобладанием определенных минералов, которые по химическому составу являются гидроалюмосиликатами.



Геологи различают около шестидесяти различных видов глин. Основными свойствами глин являются пластичность и огнеупорность.[2]

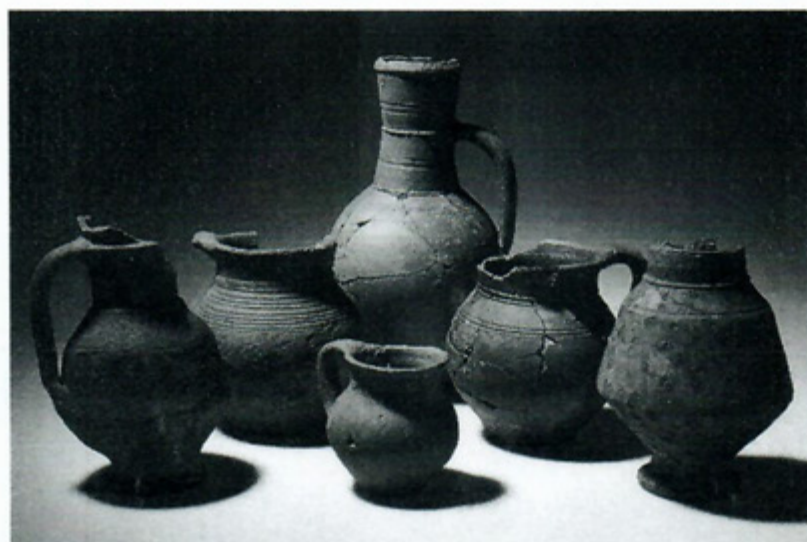


Рисунок 1.1. Глиняные горшки

### **1.2. Области применения керамики**

Порошок глины, затворенный водой, образует вязкое тесто, способное формоваться и сохранять приданную ему форму. Обожженное при высоких температурах глинистое тесто приобретает твердость камня. Первыми керамическими изделиями были хозяйственная посуда и емкости: тарелки и блюда, горшки, кувшины, амфоры и др., поскольку они имеют простую форму и более доступны в изготовлении. Значительно позднее стали изготавливать керамические строительные материалы — черепицу, облицовочные плиты и кирпич. В третьем тысячелетии до н. э. был изобретен гончарный круг. Это явилось важнейшим шагом в керамическом производстве, так как он позволил резко повысить производительность труда ремесленника и изготавливать посуду с гораздо более тонкими стенками. Вслед за изобретением гончарного круга для изготовления посуды типа тарелок стали применять шаблоны, что было следующим шагом в налаживании массового производства керамических изделий. Керамика по сравнению с металлами, стеклом, деревом в наименьшей степени подвержена атмосферным воздействиям, и потому образцы древнейших керамических изделий дошли до наших дней в сравнительно хорошем состоянии и в большом количестве. Они дают важную

информацию историкам и искусствоведам об уровне культуры народов и об уровне развития техники различных эпох.

На сегодняшний день керамические изделия широко представлены в быту и строительстве. Сегодня керамические материалы и изделия используют для возведения стен (кирпич, камни керамические) и покрытий зданий (черепица) (Рис.1.2.), облицовки полов, стен, фасадов, кладки печей и дымовых труб, устройства канализации и дренажа, для санитарно-гигиенических и других целей. Посуда из фарфора и фаянса несмотря на жесткую конкуренцию с дешевой пластиковой посудой и тарой до сих пор остается наиболее распространенной и широко используемой. Исключительное богатство архитектурно-художественных возможностей керамики позволяет использовать ее для изготовления художественных изделий и архитектурной отделки зданий. Развитие науки и техники, новых отраслей промышленности, таких как авиационная, космическая, ядерная энергетика, предъявляют все более жесткие требования к применяемым материалам. В настоящее время востребованы принципиально новые высокопрочные, коррозионностойкие материалы с широким диапазоном технических характеристик, способные работать при высоких температурах, в агрессивных средах, в экстремальных условиях сверхвысоких давлений, сильных электрических полей, повышенной радиации и других нагрузок. Такие материалы с уникальными свойствами получены на основе технической керамики. Это самое молодое направление в керамической технологии. Благодаря высоким показателям прочности, твердости, износостойкости изделия из технической керамики находят широкое применение в авиационной, космической, машиностроительной и других отраслях промышленности. Это лопасти турбин (Рис.1.3.), сопла реактивных двигателей, антенные обтекатели ракет и обшивки космических кораблей (Рис.1.4.), детали двигателей внутреннего сгорания, режущий инструмент и другие изделия. Химическая устойчивость технической керамики делает ее независимой для производства реакторов, катализаторов,

коррозионностойких деталей. Прозрачная техническая керамика применяется для высокотемпературных оптических линз, лазерных устройств, электрооптических поляризаторов. Керамика, как никакой другой материал, обладает широким диапазоном электрофизических характеристик, поэтому на основе технических керамических материалов изготавливаются конденсаторы, резисторы, подложки для интегральных схем, химические и физические датчики, пьезоэлементы, магнитные устройства и другие компоненты электронной техники. В ядерной энергетике техническая керамика находит применение в качестве радиационной защиты, теплоотводящих элементов и даже ядерного топлива. В последние годы керамика активно внедряется в медицину. Это фильтры для лекарственных препаратов, инертные и биоактивные керамические имплантаты для внутренних протезов в ортопедической и стоматологической практике (Рис.1.5.).[2]



Рисунок 1.2. Черепица

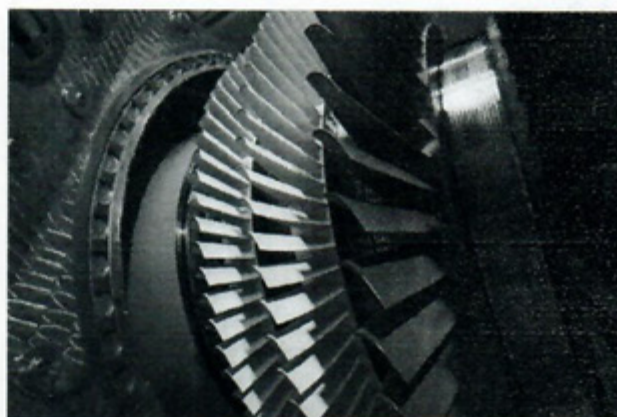


Рисунок 1.3. Лопасты турбин



Рисунок 1.4. Керамическая обшивка  
космического корабля

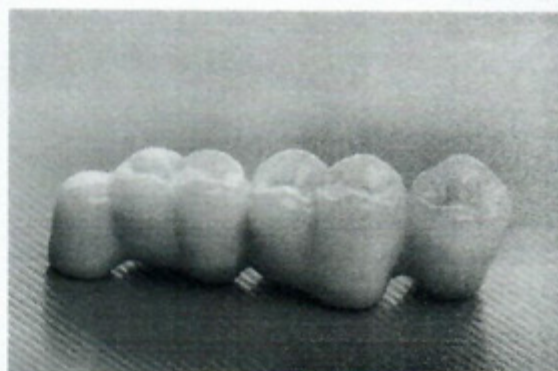


Рисунок 1.5. зубной имплант

### 1.3. Строение керамики

Применение различных видов керамики предопределяется совокупностью их свойств — механических, теплофизических, электрофизических, химических и других. В свою очередь, свойства зависят от химического и минерального состава сырья, а также (иногда в решающей степени) от структуры керамики, определяемой технологией, то есть характером подготовки компонентов и масс, методами формования, параметрами термической обработки. Таким образом, имеется четкая взаимосвязь в цепочке сырье — технология — структура — свойства — применение. Практически все керамические материалы по строению являются сложными системами, состоящими из кристаллической, стекловидной и газовой фаз (Рис.1.6.).[2,4]

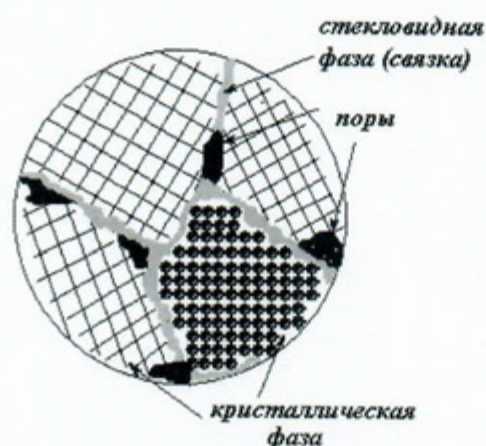


Рисунок 1.6. Строение керамики

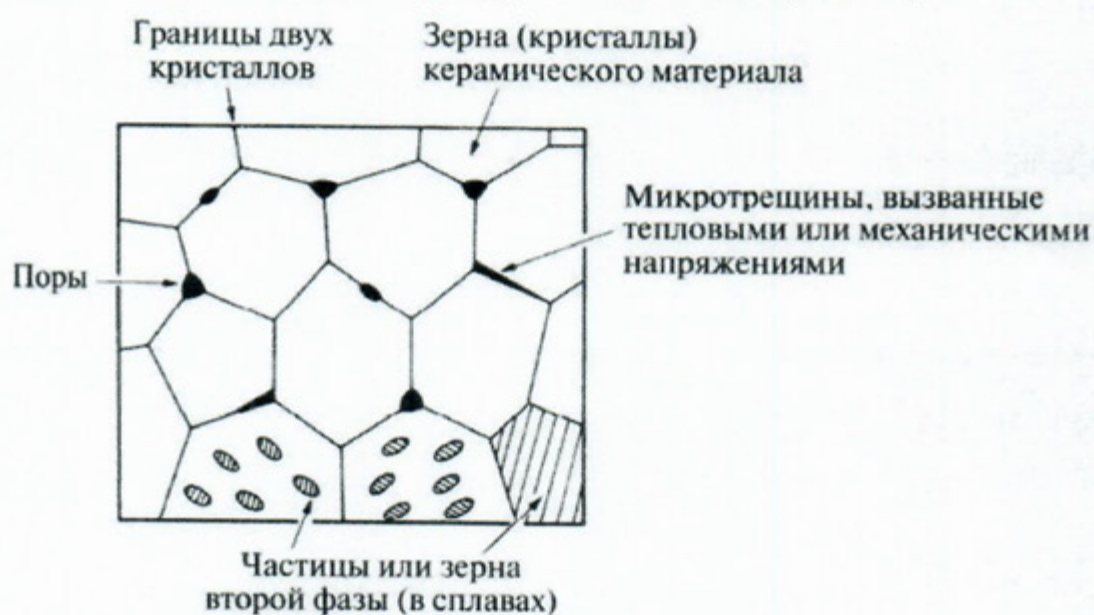
**Кристаллическая фаза** представляет собой химические соединения или твердые растворы. Она является основной и определяет прочность, жаропрочность и другие важнейшие свойства керамики. Кристаллическая фаза определяет фазовый состав и группу материалов. В структуре может быть либо одна, либо несколько кристаллических фаз в тех или иных соотношениях. Именно кристаллическая фаза обеспечивает основные эксплуатационные свойства материалов. Ее содержание может варьироваться в широких пределах. Так, есть виды керамики, в которых структура практически полностью представлена кристаллической фазой.[2]



**Стекловидная фаза** в керамических материалах находится в виде прослоек между кристаллическими составляющими или обособленных микрообластей и выполняет цементирующую роль. Количество и состав стеклофазы обусловлены наличием примесей и вводимыми в состав массы плавнями. Например, некоторые виды технической керамики содержат менее 1% стеклофазы, а стеатит и фарфор — 35–60%. Стекловидная фаза по своему строению ближе к аморфному веществу, она рентгеноаморфна.[2]

**Газовая фаза** представляет собой воздух и другие газы, содержащиеся в порах материала. Исходя из содержания газовой фазы керамические материалы делятся на пористые и спекшиеся. Содержание газовой фазы в зависимости от вида керамики меняется в широких пределах: так, для спекшихся изделий ее количество составляет 0,5–3%, для теплоизоляционных — до 80–85%. [2]

Под строением понимают количественное соотношение и взаимное пространственное расположение различных структурных элементов керамики, которыми могут быть зерна, волокна, кристаллические, стекловидные и аморфные образования, а также поры, находящиеся как между, так и внутри других структурных элементов (Рис.1.7.).



**Пористость.** Поры являются важной и за редким исключением почти неизбежной составляющей структуры большинства керамических изделий (Рис.1.8.). Они оказывают непропорционально большое и, как правило, отрицательное влияние на основные свойства плотной керамики — механические, в том числе при высоких температурах, теплофизические, электрофизические, деформационные, резко снижают шлакоустойчивость, повышают окисляемость, увеличивают испарение и т. д. И наоборот, поры сообщают теплоизоляционным и проницаемым изделиям те специфические свойства, которые необходимы для их эффективного практического использования. Поэтому газовой фазе керамики уделяется особое внимание, с учетом того, что пористость и ее изменение в ходе термической обработки являются важнейшим показателем прохождения и конечных результатов такого процесса, как спекание.[2,4]



Рисунок 1.8. Пористая керамика

По структуре керамику подразделяют на грубую, имеющую крупнозернистую неоднородную в изломе структуру (пористость 5-30%), и тонкую - с однородной мелкозернистой структурой (пористость <5%). К грубой керамике относят многие строительные керамические материалы, например лицевой кирпич, к тонкой - фарфор, пьезокерамику, ферриты, некоторые огнеупоры и др. В особую группу

выделяют так называемую высокопористую керамику (пористость 30-90%), к которой обычно относят теплоизоляционные керамические материалы.

#### 1.4. Типы керамики в зависимости от химического состава

В зависимости от химического состава различают оксидную, карбидную, нитридную, силицидную. Оксидная керамика характеризуется высоким удельным электрическим сопротивлением, пределом прочности на сжатие до 5 ГПа, стойкостью в окислительных средах; некоторые виды - высокотемпературной сверхпроводимостью, а также высокой огнеупорностью.[3]



Среди оксидной керамики наибольшее распространение получили:

1. Алумосиликатная керамика на основе  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  или каждого из этих оксидов в отдельности. Кремнеземистая керамика содержит более 80%  $\text{SiO}_2$  и подразделяется на кварцевую и диносовую керамику. Первую изготавливают из кварцевого стекла или жильного кварца, вторую - спеканием кварцита в присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ca(OH)}_2$ . Кварцевая керамика обладает высокой термической и радиационной стойкостью, радиопрозрачностью, высокой кислотостойкостью и огнеупорностью. По мере увеличения содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в керамических материалах увеличивается содержание муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ , что способствует повышению прочности и термостойкости керамики, снижению ее кислотности. К керамике, содержащей около 28%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , относят

"полуокислые" материалы (огнеупоры, фарфор, фаянс, гончарные изделия), а также каолиновую вату, теплоизоляционные материалы на ее основе, шамотные огнеупоры и др. Корундовая керамика, содержащая  $>90\%$   $Al_2O_3$ , характеризуется высоким электрическим сопротивлением при температурах до  $1500^\circ C$ , высокими пределами прочности при сжатии (3-4 ГПа) и изгибе ( $\sim 1$  ГПа). Из алюмосиликатной керамики изготавливают посуду, детали и футеровку коксовых и мартеновских печей, ракет, космических аппаратов и ядерных реакторов, носители для катализаторов, корпуса галогенных ламп, костные имплантаты, детали радиоаппаратуры и мн. др.[3]

2. Керамика на основе  $SiO_2$  и др. оксидов. К этому типу материалов относят керамику состава  $SiO_2-Al_2O_3-MgO$  (кордиеритовая),  $ZrSiO_4$  (цирконовая),  $SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$  (сподуменовая),  $SiO_2-Al_2O_3-BaO$  (цельзиановая керамика). Для изготовления такой керамики обычно используют глину, каолин (белая глина), тальк (минерал из класса силикатов), карбонаты Ba, Li и Ca, MgO, минералы эвкрипит ( $LiAlSiO_4$ ), известняк. Применяют в производстве радиотехнических деталей, теплообменников, огнеупоров, изоляторов азто- и авиасвечей и др.[3]

3. Керамика на основе  $TiO_2$ , титанатов и цирконатов Ba, Sr, Pb, а также керамика на основе ниобатов и танталатов Pb, Ba, K и Na. Такая керамика характеризуется высоким электрическим сопротивлением, высокой диэлектрической проницаемостью и применяется в электронике и радиотехнике.[3]

4. Керамика на основе MgO. Получают из магнезита, доломита, известняка, хромомгнезита, синтетич. MgO; в качестве добавок используют CaO,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ . Магнезиальную керамику, содержащую 80% MgO, применяют для изготовления огнеупоров. Керамика из чистого MgO используют для производства изоляторов МГД (магнитогидродинамических) генераторов, иллюминаторов летательных

аппаратов, в качестве носителей для катализаторов. Магнезиально-известковую (содержит более 50% MgO, 10% CaO), магнезитохромовую (60% MgO, 5-18% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), хромомагнезитовую (40-60% MgO, 15-30% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и хромитовую (40% MgO, 25% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) керамику применяют для изготовления огнеупоров. Керамика из хромитов La и Y используют в качестве высокотемпературных электронагревателей (выдерживают нагрев до 1750 °C), работающих в окислительной среде.[3]

5. Шпинельная керамика на основе ферритов Ni, Co, Mn, Ca, Mg, Zn. Обладает, как правило, ферромагнитными свойствами и способна образовывать твердые растворы замещения. Применяют такую керамику для изготовления магнитопроводов, сердечников катушек и др. деталей в устройствах памяти и т. п.[3]

6. Керамика на основе оксидов BeO, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub>. Химически стойка и термостойка. Так, керамика из BeO (бромеллитовая керамика), полученная спеканием BeO с добавками других оксидов (около 0,5%), например Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, обладает наибольшей теплопроводностью среди керамических материалов и способна рассеивать нейтроны. Используют ее при изготовлении электровакуумных приборов, тиглей для плавки тугоплавких металлов, например Pt, Be, Ti. В керамике из ZrO<sub>2</sub> обычно вводят стабилизаторы (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO), образующие с ним твердые р-ры; применяют для изготовления высокотемпературных нагревателей, защитных обмазок, для изоляции индукторов высокочастотных печей и как конструкционную керамику.[3]

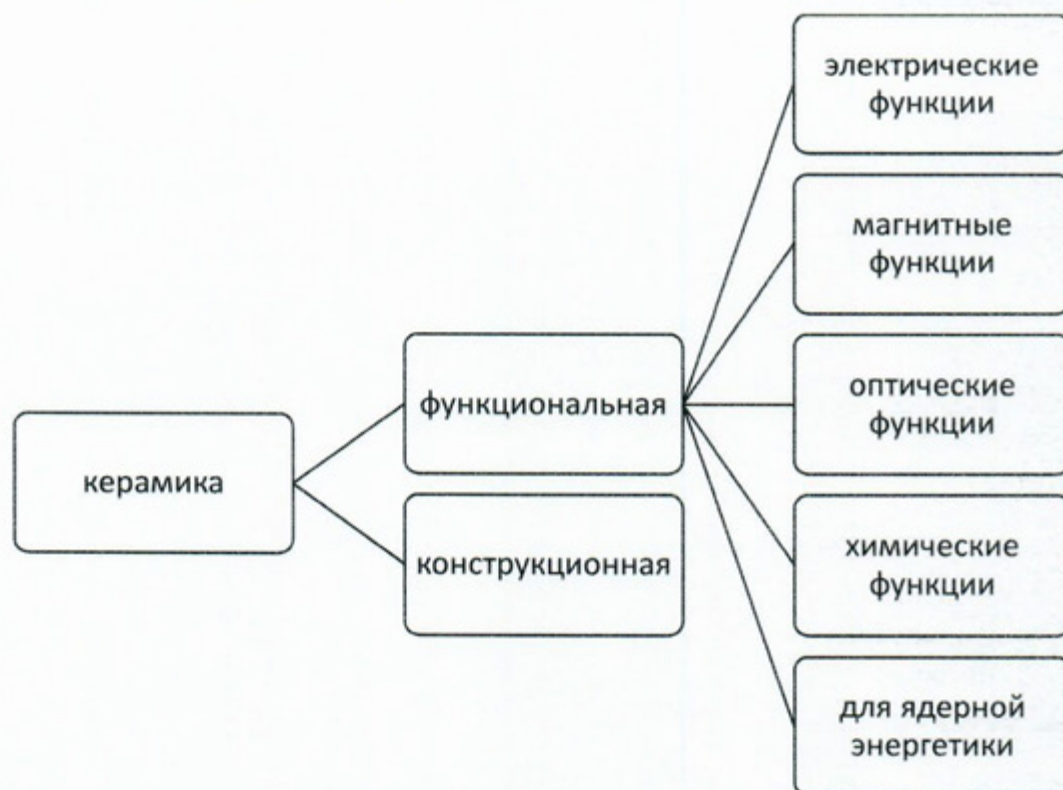
К карбидной керамике относят карборундовую керамику, а также материалы на основе карбидов Ti, Nb, W. Все виды такой керамики обладают высокой электро- и теплопроводностью, огнеупорностью, устойчивостью в бескислородной среде (керамика на основе SiC, к-рая устойчива до 1500 °C в окислит. средах). Карборундовую керамику изготавливают из порошка SiC или обжигом C в Si. Она имеет высокий предел прочности при сжатии.

Карбидную керамику используют в качестве конструкционных материалов, огнеупоров, для изготовления высокотемпературных нагревателей электрических, печей и инструментов в металлообрабатывающей промышленности (керамика на основе карбидов W, Ti, Nb).[3]

К нитридной керамике относят материалы на основе BN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (U, Pu)N, а также керамику, получаемую спеканием соединений, содержащих Si, Al, O, N (по начальным буквам элементов, входящих в керамику, ее называют "сиалон"), или соединений, содержащих Y, Zr, O и N. Изготавливают такую керамику спеканием порошков в атмосфере азота при давлении до 100 МПа, горячим прессованием при 1700-1900 °С. Керамику из Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> получают спеканием порошка Si в среде N<sub>2</sub>; в этом случае обычно образуется пористая керамика. Нитридная керамика характеризуется стабильностью диэлектрических свойств, высокой механической прочностью, термостойкостью, химической стойкостью в различных средах. Керамические нитридные материалы применяют для изготовления инструментов в металлообрабатывающей промышленности, тиглей для плавки некоторых полупроводниковых материалов, СВЧ изоляторов и др.

Керамика из Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - конструкционный материал, заменяющий жаропрочные сплавы из Co, Ni, Cr, Fe. Среди силицидной керамики наиболее распространена керамика из дисилицида Mo. Она характеризуется малым электрическим сопротивлением, стойкостью в окислительных средах (до 1650°C), расплавах металлов и солей. Изготавливается спеканием порошка MoSi<sub>2</sub> с добавками Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и других оксидов. Применяют для изготовления электронагревателей, работающих в окислительных средах. Из чистых фторидов, сульфидов, фосфидов, арсенидов некоторых металлов изготавливают оптическую керамику, применяемую в ИК технике. [3]

## 1.5. Важнейшие группы керамических материалов



**Материалы с электрическими функциями.** Говоря об электрических функциях материала, имеют в виду в первую очередь проводимость, обусловленную только движением электронов и обнаруживаемую, когда вещество находится в контакте с другими электронными проводниками. В этом смысле все материалы делятся на проводники, полупроводники и диэлектрики. Керамика сравнительно редко используется как проводниковый материал, хотя известны разновидности керамики, которые по уровню электронной проводимости приближаются к типичным металлам. Большое распространение получила пьезокерамика (Рис.1.9.), то есть керамика, способная поляризоваться при упругой деформации и, наоборот, деформироваться под действием внешнего электрического поля. Пьезокерамические материалы, как правило, представляют собой неорганические диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью, зависящей от напряженности электрического поля. Среди них наиболее хорошо известна керамика на основе системы  $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ . Помимо высокой технологичности этой керамики ее отличают высокие значения

температуры Кюри (300–400°C) и коэффициентов электромеханической связи, а также хорошая поляризуемость. Пьезоэлектрические свойства цирконата–титаната свинца можно изменять в широких пределах благодаря модифицирующим добавкам  $ABO_3$ , где А – висмут или лантан, В – железо, алюминий или хром. Пьезоматериалы нашли широкое применение в качестве электромеханических и электроакустических преобразователей. Важнейшим для электронной техники керамическим диэлектриком, несомненно, является оксид алюминия  $\alpha-Al_2O_3$ , который доминирует на мировом рынке. Основная область применения алюмоксидной керамики – подложки интегральных схем. Они представляют собой тонкие пластины, на которых собираются микросхемы. В отличие от пластмасс и фарфора, используемых для тех же целей, алюмоксидная керамика характеризуется уникальным сочетанием высокого электросопротивления и теплопроводности. Другая важная область применения алюмоксидной керамики – изготовление подложек для корпусов чипов (больших интегральных схем).[1]

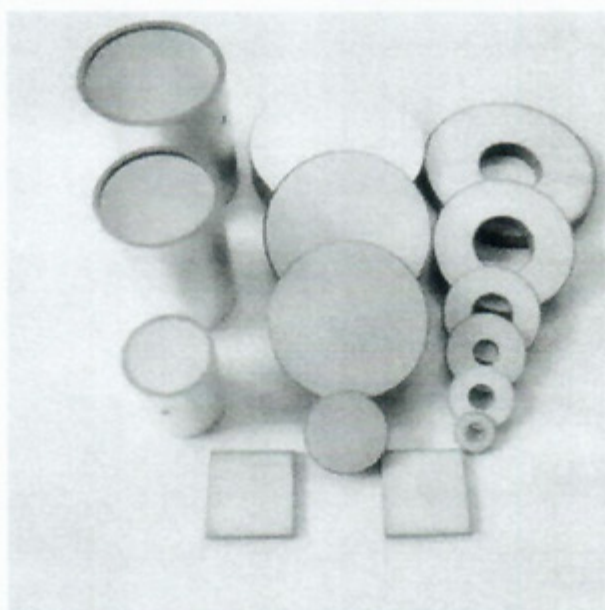


Рисунок 1.9. Ультразвуковой пьезоэлектрический керамический преобразователь

**Керамические материалы с магнитными функциями.** Среди множества магнитных материалов, применяемых в технике, особое место занимают ферриты, основным компонентом которых является оксид железа.



Ферриты были разработаны как альтернатива металлическим магнитам (Рис.1.10.) для снижения потерь энергии на перемагничивание. Такая замена возможна благодаря высокому электрическому сопротивлению керамики (примерно на восемь порядков). В состав индивидуальных ферритов могут входить оксиды многих металлов. Еще шире спектр ферритообразующих элементов, соединения которых образуют с ферритами твердые растворы или вводятся в качестве нерастворимых микрокомпонентов, регулирующих процессы ферритообразования, спекания и рекристаллизации. Ферриты являются типичными соединениями переменного состава, который в общем случае можно выразить формулой  $A_xB_y... Fe_nO_m$ , где А, В, ... – любые ферритообразующие элементы.[1]



Рисунок 1.10. Ферритовый магнит

**Керамические материалы с оптическими функциями.** Множество материалов с оптическими функциями включает оптически прозрачную керамику, керамику с люминесцентными и электрохромными свойствами, а также светочувствительные керамические материалы. В настоящее время известно несколько десятков, если не сотен видов прозрачных керамик, создаваемых на основе индивидуальных оксидов, их соединений друг с другом, а также бескислородных соединений. Для применения в различных областях техники перспективной оказалась керамика на основе оксида иттрия, высокопрозрачная в видимой и инфракрасной областях спектра. Керамика для

лазера выгодно отличается от монокристаллов простотой технологии ее получения, а от лазерного стекла значительно более высокими теплопроводностью, термостойкостью и твердостью. Большие надежды связывают с использованием светочувствительной керамики для создания различных типов преобразователей солнечной энергии.[1]

**Керамические материалы с химическими функциями.** Учитывая, что в виде плотной, пористой или порошкообразной керамики могут быть приготовлены практически любые неорганические вещества, естественно ожидать большого многообразия их химических свойств и обусловленных этим химических функций. Вместе с тем химическая специфика керамики нередко проявляется в изменении физических свойств. Например, хемосорбция различных газов на поверхности керамики сопровождается пропорциональным изменением ее электропроводности, что позволяет определить концентрацию тех или иных компонентов газовой смеси. На этом принципе основано действие большого числа созданных в последнее время газовых детекторов. Другая область применения керамики, основанная на ее химической специфике, связана с развитием мембранной технологии. Мембраны позволяют избирательно выделять и концентрировать разнообразные вещества. Еще недавно их изготавливали из нестойких полимеров, которые неспособны противостоять экстремальным температурным и химическим воздействиям. Переход к керамическим мембранам, которого следует ожидать в недалеком будущем, позволит значительно расширить области их применения с одновременным снижением энергозатрат. Очень заманчивой областью применения мембран может стать селективное извлечение диоксида серы из отходящих газов химических заводов и тепловых электростанций. Если совместить процессы мембранного извлечения диоксида серы с получением серной кислоты, то можно создать экологически чистые и экономически выгодные производства.[1]

**Керамические материалы для ядерной энергетики.** Развитие атомной энергетики привлекло первостепенное внимание к материалам, обеспечивающим нормальное функционирование и защиту ядерных реакторов различного типа, начиная от традиционных, работающих на медленных нейтронах, и заканчивая термоядерными. Среди этих материалов видное место занимает специальная керамика. В ядерных энергетических установках керамика используется в качестве теплоизоляции ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), ядерного топлива (Рис.1.11.) ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ ), материалов регулирующих узлов ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ), замедляющих и отражающих материалов ( $\text{BeO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Be}_2\text{C}$ ), материалов нейтронной защиты ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{HfO}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ), электроизоляции в активной зоне ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ), оболочек тепловыделяющих элементов ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и т.д. В термоядерной энергетике керамика широко используется для тепловой и электрической изоляции первой стенки плазменной камеры ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), ограничения плазмы ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ), для нейтронной защиты (бланкеты из  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) и т.д.[1]



Рисунок 1.11. Тепловыделяющий элемент

**Конструкционная керамика.** Несмотря на то что в настоящее время в общей структуре производства керамических материалов большую часть составляет функциональная керамика, максимальные темпы роста

прогнозируются для керамических материалов конструкционного назначения (Рис.1.12.). Конструкционные керамические материалы разделяют на две группы: оксидную керамику (включая силикаты и стеклокерамику) и бескислородную (карбиды, нитриды, бориды). Долгое время материаловеды не рассматривали керамику как возможный конструкционный материал. В первую очередь это было обусловлено основным ее недостатком – хрупкостью. Действительно, ведь по другим основным эксплуатационным параметрам (термостойкости, твердости, коррозионной стойкости, плотности, доступности и дешевизне сырья) она существенно превосходит металлы и сплавы. Повышенная склонность керамики к хрупкому разрушению связана с исключительно низкой подвижностью дефектов, обусловленной прежде всего специфическим (ионно-ковалентным) характером связи в керамических структурах. Поэтому усилия исследователей направлены в первую очередь на устранение таких микроскопических дефектов керамики, которые выступают в роли центров зарождения трещин. Один из способов достижения этой цели состоит в тщательной очистке и очень тонком размоле исходного порошка и плотной его упаковке перед спеканием. Путем горячего прессования получают наиболее высокопрочные материалы из карбида кремния, однако изделия из них дороже получаемых другими методами, что обусловлено невозможностью изготовления деталей сложной конфигурации без дорогостоящей механической обработки алмазным инструментом.[1]



Рисунок 1.12. Керамические детали газотурбинных двигателей

## 1.6. Перспективность керамики

В мире современных материалов керамике принадлежит заметная роль, обусловленная широким диапазоном ее разнообразных физических и химических свойств. Керамика не окисляется и устойчива в более высокотемпературной области, чем металлы, например температура плавления карбида гафния ( $3930^{\circ}\text{C}$ ) на  $250^{\circ}$  выше, чем у вольфрама. У распространенных керамических материалов (оксидов алюминия, магния, тория) термическая устойчивость намного превышает устойчивость большинства сталей и сплавов. Модуль упругости керамических волокон на порядок выше, чем у металлов. В семействе керамик легко можно найти материалы как с большими, так и малыми (даже отрицательными) значениями коэффициента термического расширения. Также широк спектр материалов, среди которых есть и диэлектрики, и полупроводники, и проводники (сравнимые по проводимости с металлами), и сверхпроводники. Важнейшими компонентами современной конструкционной керамики являются оксиды алюминия, циркония, кремния, бериллия, титана, магния, нитриды кремния, бора, алюминия, карбиды кремния и бора, их твердые растворы и разнообразные композиты.

Перспективность керамики обусловлена многими факторами, среди которых наиболее важны следующие.

1. Керамика отличается исключительным многообразием свойств (многофункциональностью) по сравнению с другими типами материалов (металлами и полимерами). Среди видов керамики всегда можно найти такие, которые с успехом заменяют металлы и полимеры, тогда как обратное возможно далеко не во всех случаях.

2. Важным достоинством керамики является высокая доступность сырья, в том числе для получения бескислородной керамики типа карбидов и нитридов кремния, циркония или алюминия, заменяющих дефицитные металлы.

3. Технология получения конструкционной керамики, как правило, менее энергоемка, чем производство альтернативных металлических материалов. Например, затраты энергии на производство технической бескислородной керамики типа нитрида кремния значительно ниже, чем в производстве важнейших металлических конструкционных материалов.

4. Производство керамики, как правило, не загрязняет окружающую среду в такой мере, как металлургия, а сами керамические материалы позволяют принимать экологически оправданные технологические и технические решения. Примером может служить получение водорода высокотемпературным электролизом воды в электролизерах с керамическими электродами и электролитами.

5. Получение керамики обычно более безопасно, чем производство альтернативных металлических материалов (благодаря отсутствию процессов электролиза, пирометаллургии, воздействия агрессивных сред), а керамика со специальными электрическими свойствами позволяет создать высокоэффективные противопожарные системы и системы предупреждения взрывов (электрохимические детекторы, или сенсоры).

6. Керамические материалы по сравнению с металлами обладают более высокими коррозионной стойкостью и устойчивостью к радиационным воздействиям, что обуславливает долговечность керамических конструкций в агрессивных средах. В этой связи следует упомянуть, что попытка замены магнитной керамики в качестве элементов памяти ЭВМ на полупроводниковые интегральные элементы не удалась в космических аппаратах, так как оказалось, что полупроводниковые элементы под действием радиации перестают нормально функционировать.

7. Керамические материалы обладают большей биологической совместимостью, чем металлы и полимеры, и это позволяет использовать их в медицине как для имплантации искусственных органов, так и в качестве конструкционных материалов в биотехнологии и генной инженерии.

8. Использование керамики открывает возможность для создания разнообразных по свойствам материалов в пределах одной и той же химической композиции. Любое, даже самое малое керамическое изделие состоит из огромного числа кристаллитов, размер, форма и относительное расположение которых определяют их свойства. Отсюда возникает перспектива дальнейшей микроминиатюризации приборов с использованием керамических элементов.[1]

### **1.7. Твердые растворы**

Твердые растворы определенной структуры представляют собой одну кристаллическую фазу, состав которой в определенных пределах (в так называемой области гомогенности) может изменяться без появления новых фаз. Различают несколько типов твердых растворов. Два типа - твердые растворы замещения (твердые растворы I рода) и твердые растворы внедрения- (твердые растворы II рода). Третий тип твердых растворов не связан с внедрением в решетку посторонних атомов или ионов, а обусловлен отклонением в определенных пределах состава данного соединения от его стехиометрического состава. Такие твердые растворы называются дефектами нестехиометрии (для некоторых из них иногда используют название твердые растворы вычитания) (Рис.1.13.).

Твердые растворы не являются каким-то исключительным явлением. Наоборот, это весьма характерное состояние реальных веществ, поскольку не существует веществ абсолютно нерастворимых друг в друге в твердом состоянии. Точно так же практически не существует соединений с координационными решетками, состав которых всегда точно соответствовал бы стехиометрическому составу.

Способность атомов или ионов входить в структуру другого вещества определяется, с одной стороны, индивидуальными свойствами атомов или ионов (размер, заряд, электронное строение) и, с другой стороны, особенностями кристаллической структуры веществ, образующих твердые растворы.[5]



Рисунок 1.13.

**Твердые растворы замещения.** Если атомы или ионы одного вещества, внедряясь в решетку другого вещества, замещают его собственные атомы или ионы в узлах решетки, возникают твердые растворы замещения. Твердые растворы замещения часто называют также смешанными кристаллами и изоморфными смесями, а процесс образования твердых растворов замещения называют изоморфным замещением. При образовании твердых растворов замещения в принципе замещать друг друга могут как катионы, так и анионы.

Количество посторонних атомов или ионов, внедряющихся в структуру основного вещества, может быть различным. Некоторые вещества могут смешиваться между собой в широких пределах, вплоть до полного замещения собственных атомов на атомы другого вещества. В этом случае говорят о непрерывном ряде твердых растворов, полной смешиваемости или совершенном изоморфизме. К таким веществам, например, относятся  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ , образующие непрерывные твердые растворы – оливины. Однако гораздо чаще замещения количественно могут происходить только в определенных пределах, вне которого твердые растворы уже не образуются. В этом случае говорят об ограниченном ряде твердых растворов, ограниченной смешиваемости.[5]



**Твердые растворы внедрения.** Атомы или ионы одного вещества могут не замещать атомы или ионы другого, а располагаться в промежутках между узлами кристаллической решетки растворителя. В этом случае возникают твердые растворы внедрения. Конкретным примером фазы внедрения является сталь - твердый раствор внедрения углерода в решетке железа. Фазы внедрения переменного состава часто имеют значительные области гомогенности. Следует отметить, что твердые растворы внедрения в отличие от твердых растворов замещения могут быть только ограниченными, поскольку обычно при определенной концентрации растворяющегося компонента напряжения в решетке за счет внедряющихся атомов становятся столь значительными, что существование устойчивого твердого раствора мало вероятно.[5]

**Дефекты нестехиометрии.** В настоящее время установлено, что практически все химические соединения в твердом состоянии с координационными (атомными, ионными или металлическими) решетками имеют переменный состав, т. е. обнаруживают в той или иной степени отклонения от стехиометрического состава, выражаемого формулой этого соединения. Если нарушения стехиометрии вызваны наличием в решетке катионных или анионных вакансий, т. е. при недостатке атомов в соответствующей катионной или анионной подрешетке, то такие твердые растворы иногда называют твердыми растворами вычитания, если же эти нарушения вызваны избытком катионов или анионов в междоузлиях, то такие твердые растворы можно рассматривать как твердые растворы внедрения собственных катионов или анионов данного соединения в его кристаллическую решетку.[5]

### **1.8. Рентгенофазовый анализ**

Рентгенофазовый анализ (РФА) – это метод количественного и качественного определения фазового состава кристаллических образцов, основанный на изучении дифракции рентгеновских лучей.[6]

Фазовым анализом называется установление наличия фаз в исследуемом образце, их идентификация (качественный анализ) и определение относительного содержания фаз (количественный анализ). Каждое кристаллическое вещество характеризуется атомным составом, кристаллической решеткой и расположением атомов в элементарной ячейке и поэтому дает специфическую рентгеновскую дифракционную картину. Таким образом, получаемая в эксперименте рентгеновская дифракционная картина многофазного поликристаллического образца есть сумма рентгенограмм всех фаз, находящихся в образце. Дифракционной характеристикой вещества служит спектр значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей отражений от этих плоскостей, полученной на монохроматическом излучении [7].

Фазовый рентгеноструктурный анализ основан на том, что каждая фаза имеет свою специфическую кристаллическую решетку с определенными параметрами и ей соответствует на рентгенограмме своя система линий. Поэтому в общем случае при съемке вещества, представляющего собой смесь нескольких фаз, получается рентгенограмма, на которой присутствуют линии всех фаз входящих в состав образца. Проводя расчет и индцирование линии рентгенограммы, можно получить точные данные о качественном составе исследуемого вещества. Применяв специальные методы фазового анализа можно определить не только качественный, но и количественный фазовый состав. Интенсивность линий различных фаз на рентгенограмме зависит от многих факторов, в том числе и от количества той или иной фазы. С увеличением содержания фазы в смеси интенсивность принадлежащих ей линий возрастает. Однако надежное определение наличия той или иной фазы в смеси возможно лишь при некоторых минимальных ее количествах. Уменьшение количества какой-то фазы может привести к практически полному исчезновению ее линий на рентгенограмме.[6]

## 2. Экспериментальная часть

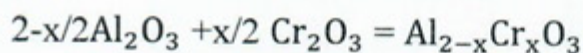
Твердые растворы – основа керамики. Как пример твердого р-ра замещения, в лабораторных условиях получен твердый раствор на основе оксида алюминия с 5% содержанием оксида хрома, схожего по составу с рубином.

**2.1. Исходные вещества:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (4,82г),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0,18г)

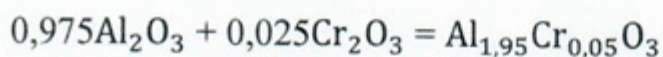
**2.2. Оборудование, посуда:** теххимические весы, фарфоровая ступка, пресс 3636 X-Press SPEX SamplePrep, муфельная печь

### 2.3. Синтез

1. Были проведены расчеты навесок оксидов алюминия и хрома(III) для получения 5г твердого раствора



$$X=0,05 \quad m(\text{Al}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3)=5\text{г}$$



$$M(\text{Al}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3)=1,95*M(\text{Al})+0,05*M(\text{Cr})+3*M(\text{O})=52,65+2,6+48= \\ =103,25 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Al}_2\text{O}_3)= 2*M(\text{Al})+ 3*M(\text{O})=54+48=102\text{г/моль}$$

$$M(\text{Cr}_2\text{O}_3)= 2*M(\text{Cr})+ 3*M(\text{O})=104+48= 152\text{г/моль}$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3)= M(\text{Al}_2\text{O}_3)* m(\text{Al}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3) /M(\text{Al}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3) *0,975= \\ =102*5/103,25*0,975=4,82\text{г}$$

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_3)=M(\text{Cr}_2\text{O}_3)*m(\text{Al}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3) /M(\text{Al}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3)*0,025= \\ =152*5/103,25*0,025 =0,18\text{г}$$

2. Взвесили на теххимических весах нужное количество оксида алюминия и оксида хрома согласно расчетам (Рис.2.1)

3. Перетерли смеси оксидов с добавлением этилового спирта, как гомогенизирующего вещества, пока весь спирт не испарится

4. Сформировали с помощью прессы 3636 X-Press SPEX SamplePrep несколько таблеток из смеси оксидов (диаметр-1см, толщина- 2мм) (Рис.2.2.)

5. Отожгли в муфельной печи при  $T=1250^\circ\text{C}$  в течение 18 часов

Главным показателем успешного синтеза является изменение окраски образцов (с зеленого на розовый) (Рис.2.3.)

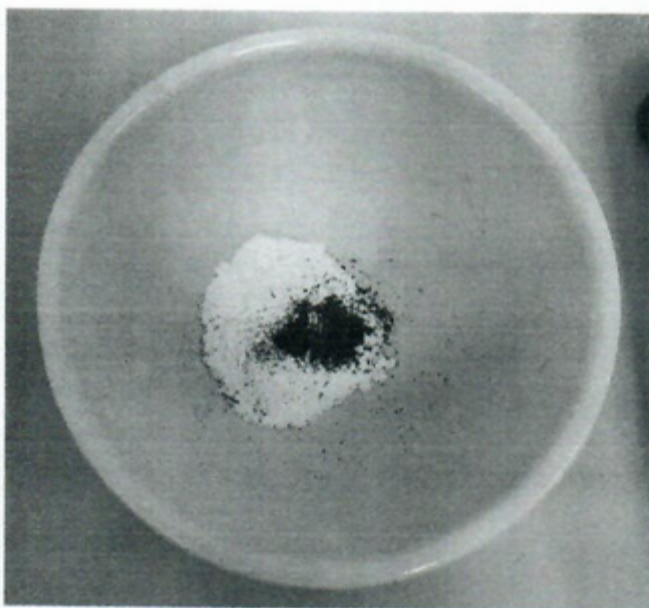


Рисунок 2.1. Смесь оксидов

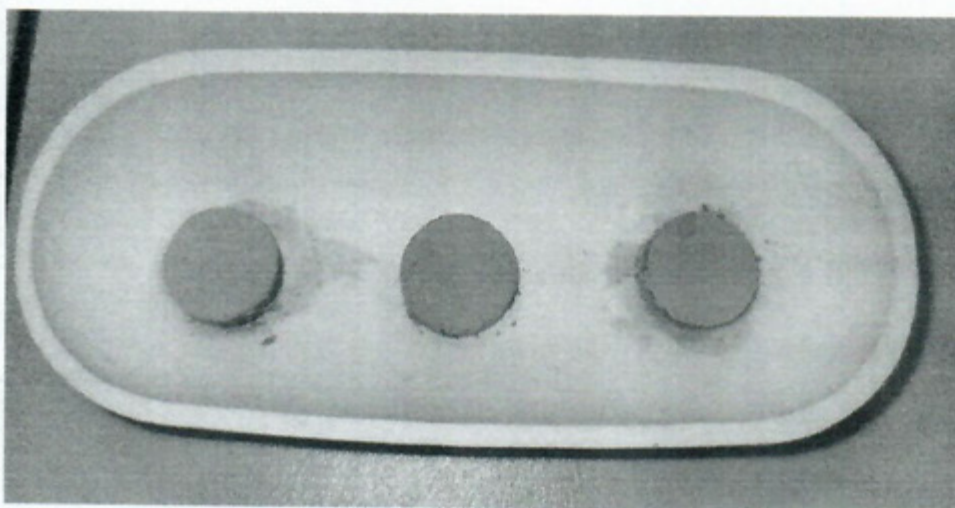


Рисунок 2.2. Сформированные таблетки до обжига

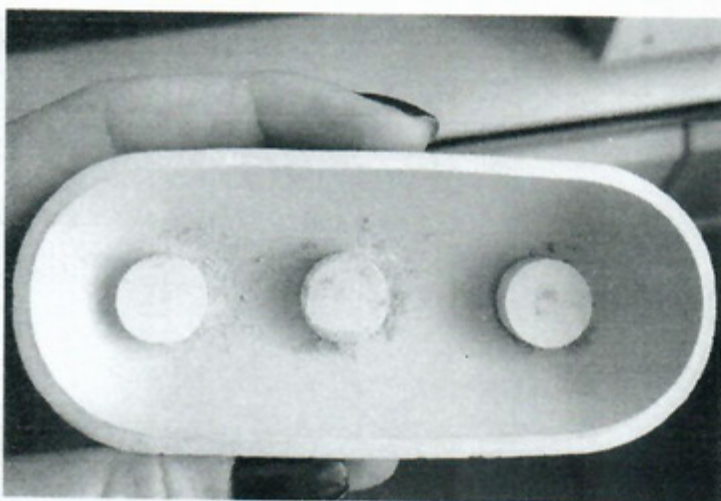


Рисунок 2.3. Синтезированные твёрдые растворы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 2.4. Анализ

Для установления полноты протекания реакции и установления фазового состава образцов после отжига, был проведен рентгенофазовый анализ. Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Согласно результатам РФА на дифрактограмме механической смеси оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Рис. 2.4.а) проявляются рефлексы, относящиеся как к оксиду алюминия (Рис. 2.4.б), так и к оксиду хрома (Рис. 2.4.с). Дифракционная картина отожженного образца, содержащего 5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (Рис.2.5. а) полностью аналогична рентгенограмме оксида алюминия (Рис.2.5. б), что свидетельствует об образовании твердого раствора на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 5% алюминия в кристаллической решетке корунда занято атомами хрома. На дифрактограмме также наблюдается смещение рефлексов в сторону меньших углов  $2\theta$ , что указывает на увеличение параметров элементарной ячейки твердого раствора, относительно чистого оксида алюминия. Данное изменение связано с большим ионным радиусом замещающего катиона ( $\text{Cr}^{3+}$ ) по сравнению с радиусом  $\text{Al}^{3+}$  (табл.1). [8]

Таблица 1.

Сравнение радиусов атомов Al и Cr и ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ . [8]

Элемент	Радиус атома в а.е.м.	Радиус иона +3 в Å
Al	26.98	0.57
Cr	52.00	0.64

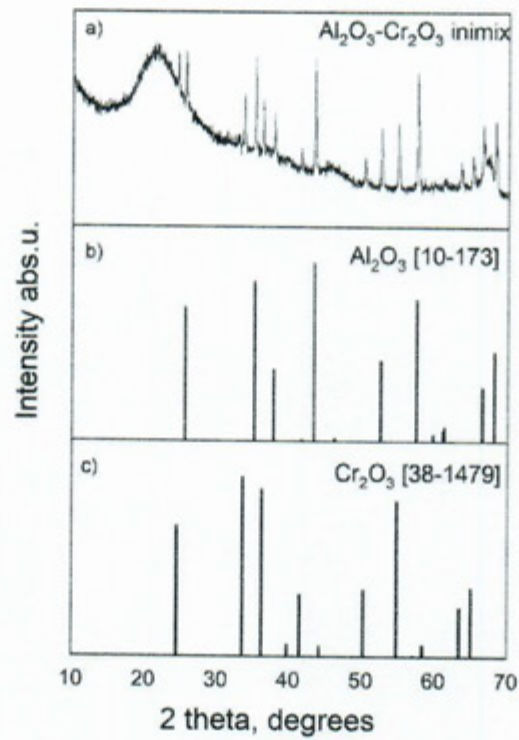


Рисунок 2.4. Дифрактограммы исходной шихты (а), оксида алюминия (b) и оксида хрома(III) (с).

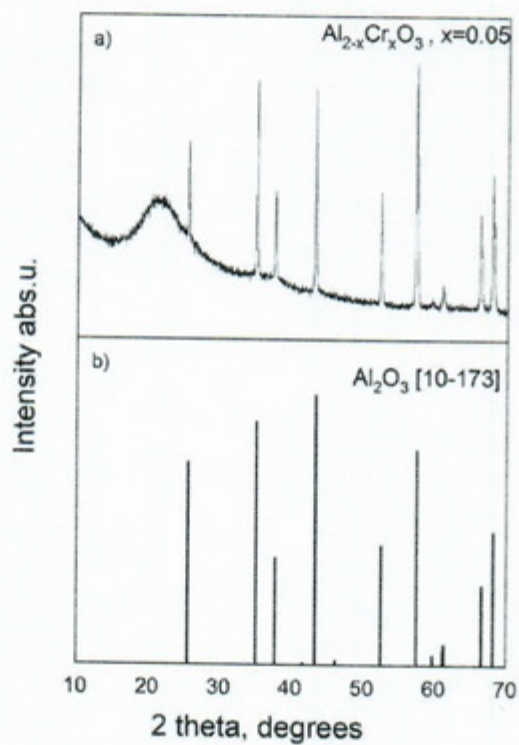


Рисунок 2.5. Дифрактограммы образца  $x=0.05$  после обжига при  $T=1250^\circ\text{C}$  18 часов (а) и исходного оксида алюминия (b).

## Выводы

1. Изучена литература, отражающая проблемы керамики, ее свойства и преимущества использования керамических изделий в настоящее время.
2. В качестве примера керамического изделия получен твердый раствор на основе оксида алюминия состава  $Al_{1,95}Cr_{0,05}O_3$ .
3. С помощью рентгенофазового анализа доказано, что образующаяся керамика представляет собой твердый раствор на основе оксида алюминия.

## Литература

1. Третьяков Ю.Д., Керамика в прошлом, настоящем и будущем Москва.: Изд-во МГУ, 1998.
2. Дятлов Е.М., Климош Ю.А., Химическая технология керамики и огнеупоров часть 1 Минск.: Изд-во Белорусский государственный технологический университет, 2014. 226с.
3. Химик.ру Химическая энциклопедия [сайт]. [2008] URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/1957.html> (дата обращения 08.04.2023)
4. Химическая технология керамики / под ред. И. Я. Гузмана. — Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. — 493 с.
5. Студопедия [сайт]. [2014] URL: [https://studopedia.ru/3\\_134646\\_tverdie-rastvori.html?ysclid=lg9mqab66xa820966933](https://studopedia.ru/3_134646_tverdie-rastvori.html?ysclid=lg9mqab66xa820966933)(дата обращения 02.04.2023)
6. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. - Москва.: Изд-во Моск. Университета, 1976. 232 с.
7. Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. - М.: АН СССР, 1947. 863 с.
8. Аналитическая химия. Базы данных [сайт]. URL: <https://www.freechemistry.ru/sprav/ionradBB.htm?ysclid=lgcvebm63f735349038> (дата обращения 05.04.2023)