**УДК 666.3/.7+629.7**

**Керамика для космонавтики**

**И.Ю. Богатова[[1]](#footnote-1), Ю.А. Зыкова [[2]](#footnote-2)**

Иркутский государственный технический университет,

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

Произведен литературный обзор по теме «Керамика для космонавтики». Рассмотрены различные виды керамики, применяемые для производства космических аппаратов. Показаны сырьевые материалы, для производства керамических материалов и методы изготовления изделий из них.

Табл. 1. Библиогр. 6 назв.

*Ключевые слова: технический глинозем; корунд; методы ГП и ГИП; пенокерамика; нитрид кремния; карбид кремния; СОГ (совместное осаждение гидроксидов).*

**CERAMICS FOR COSMONAUTICS**

**I. Bogatova, Y. Zykova**

National Research Irkutsk State Technical University,

664074, Irkutsk, Lermontov St., 83

The article gives a review of the existing literature on the topic, considers various kinds of ceramics applied to spacecrafts production, views raw materials for production of ceramic materials and methods of manufacturing products made of them.

Sources: 6 refs.

*Keywords: technical alumina; corundum; GP and GIP methods; foamed ceramic; silicon nitride; silicon carbide; MPH (mutual precipitation of hydroxides)*

Керамика – это материал, получаемый спеканием порошков заданного состава при температурах, существенно ниже их температуры плавления. Технологический процесс производства керамических изделий включает много операций. Ключевой операцией является подготовка исходных компонентов, заключающаяся в измельчении сырья до заданного уровня, смешении компонентов, формовании изделия и обжиге. Формование керамического изделия часто проводится путём прессования. Чем выше давление прессования и чем мельче порошки, тем меньше пор в керамике и меньше содержание газовой фазы.

Областей применения керамики не меньше, если не больше, чем областей применения полимеров. Керамика – первый искусственный материал, созданный человеком. Уже в каменном веке человек использовал предтечу керамики – глиняную посуду, пока не обожжённую. Первые обожжённые изделия появились в каменном веке – это была посуда, строительные материалы, декоративные и бытовые товары из фаянса. Расцвет керамики относится к ХХ веку – этот период порой называют веком пластмасс и керамики.

Кроме традиционных направлений, керамика используется в транспорте, машиностроении, приборостроении, электротехнике, электронике, энергетике, химической технологии, медицине, обрабатывающих орудиях, текстильной промышленности. Трудно найти область техники, где бы сейчас не использовалась керамика.

Одним из перспективных направлений использования керамики является космонавтика, так как керамика обладает уникальными физическими свойствами: электрическими, механическими, термическими, а так же имеют высокую химическую стойкость к агрессивным средам.

В качестве сырьевых материалов в космической технике применяется керамика на основе оксида алюминия, оксида кремния, карбида кремния, а так же композиционные материалы и кварцевая керамика.

**Керамика на основе Al2O3**. Оксид алюминия – глинозем – является тугоплавким химическим соединением с ионно-ковалентным типом связи кристаллической решетки. Он имеет несколько кристаллических модификаций. Установлены α-, β- и γ-модификации глинозема,

Исходными материалами в технологии корундовой керамики являются порошки оксида алюминия, получаемые различными способами.

Технический глинозем (технический оксид алюминия) традиционно является одним из основных видов сырья для производства корундовой керамики. Его получают путем разложения минерала боксита, представляющего собой смесь гидроксидов алюминия, раствором едкой щелочи с образованием алюмината натрия, который переходит в раствор.

Раствор алюмината очищают от примесей, после чего выделяют чистый гидроксид алюминия, который прокаливают при температуре 1150–1200 °С. В результате образуется порошок технического глинозема. Полученные порошки представляют собой шарообразные (сферолитные) агломераты кристаллов γ-Аl2O3 размером менее 0,1 мкм. Средний размер сферолитов составляет 40–70 мкм.

Порошки оксида алюминия получают также термическим разложением некоторых солей алюминия, например азотнокис­лого алюминия. Средний размер получаемых частиц составляет 0,1 мкм, вследствие чего обладает большой химической активностью.

Для получения ультрадисперсных порошков Аl2O3, которые используются в технологии конструкционной и инструментальной керамики, широкое распространение получил способ совместного осаждения гидроксидов (СОГ) и плазмохимического синтеза (ПХС).

Порошки Аl2O3, независимо от технологии их получения, перед формованием подвергают прокаливанию при температуре 1500 °С с целью обезвоживания и перевода в устойчивую и более плотную α-модификацию.

Формование корундовых изделий производят путем литья из водных суспензий, литья под давлением, одноосного статического прессования, гидростатического прессования, горячего прессования.

Для производства изделий из Аl2O3 достаточно простой формы, например, втулок, режущих вставок, форсунок, фильер используется одноосное статическое прессование в металлических пресс-формах. В этом случае в порошок добавляется пластификатор, чаще всего каучук, в количестве 1–2 % мас.

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

Наиболее прочные изделия из Аl2O3 получаются методом горячего прессования (ГП) в графитовых пресс-формах с покрытием из BN и горячего изостатического прессования (ГИП) в газостатах. При этом одновременно происходит уплотнение порошка в изделие и спекание. Давление прессования составляет 20–40 МПа, температура спекания 1200–1300 °С.

Методы ГП и ГИП являются технологически сложными и энергоемкими, и применяются для получения ответственных керамических деталей конструкционного назначения, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред [4].

Спекание корундовой керамики в большинстве случаев является твердофазным. Температура спекания зависит от дисперсности и активности исходных порошков, условий спекания, вида и количества добавок. Дисперсность порошков корунда оказывает решающее влияние не только на температуру спекания, но и вообще на возможность спекания корунда.

Корунд отличается исключительно высокой химической стойкостью в отношении кислот и щелочей. При нормальной температуре на него практически не действует плавиковая кислота. Корунд устойчив к действию большинства расплавов щелочных металлов.

В таблице представлены основные физико-механические характеристики спеченной корундовой керамики.

**Свойства корундовой керамики**

|  |  |
| --- | --- |
| **Характеристика** | **Показатель** |
| Плотность, г/см3 | 3,96 |
| Температура плавления, °С | 2050 |
| Коэффициент теплопроводности, Вт/м∙град | 30,14 (100 °С)  12,4 (400 °С)  6,4 (1000 °С) |
| Удельное электросопротивление, Ом∙м | 3∙1012(100 °С)  9∙10-2 (1300 °С) |
| ЛКТР, α∙106 град-1 | 8 (20-1400 °С) |
| Модуль упругости, ГПа | 374 (20 °С)  315 (1000 °С)  147 (1500 °С) |
| Предел прочности при изгибе, МПа | до 650 (20 °С)  50 (1500 °С) |
| Микротвердость, ГПа | до 26 (20 °С) |

Корундовая керамика широко применяется в самых различных областях. Традиционные сферы ее применения: огнеупорная, химическая промышленность, электро- и радиотехника. С появлением новых технологий получения исходных порошков, формования и спекания изделий область применения корундовой керамики существенно расширилась. В настоящее время высокопрочные керамики на основе А12О3 используются для изготовления изделий конструкционного назначения, применяемых в машиностроении, авиационной и космической технике.

Уникальные электрические и механические свойства оксидно-алюминиевой керамики позволяют её использовать как высококачественное окно для микроволн или как высокочастотный фильтр в антенных установках. Керамика на основе Al2O3 обладает более высоким оптическим показателем преломления, чем другие материалы, такие как стекло или пластмасса. Благодаря этому возможно изготовление деталей меньшего размера и небольшого веса, что очень важно в космонавтике и авиастроении. Оксидно-алюминиевая керамика с большим успехом применяется как компонент для [изоляторов](http://glynwed.ru/catalog/keram/friatec/el_tech/) в энергетике, коммуникационных антеннах и уровнеизмерительных установках летательных аппаратов.

В авиационной и аэрокосмической промышленности также успешно разрабатываются технические возможности для применения керамических подшипников. Ведущим проектом в этих отраслях является американский проект Спейс Шаттл (U.S. Space Shuttle). Изготовленные специально для него гибридные подшипники, для трех главных двигателей, в конечном итоге обеспечили надежную и эффективную эксплуатацию системы в экстремальных условиях.

В настоящее время гибридные и керамические подшипники нашли свое применение в реактивных двигателях, редукторах, приводах в авиации, в силовых приводах для спутников и других аналогичных сферах применениях.

Также керамическими пластинами покрывается и сам корпус Шаттла, подвергающегося экстремальным температурным нагрузкам во время запуска и пребывания в космосе.

**Кварцевая керамика.** Кварцевая керамика рассматривается как перспективный материал для ракетной и космической техники. Многочисленные составные элементы ракетных и летательных устройств со сверхзвуковой скоростью полёта или требуют тепловой защиты, или должны быть изготовлены из термостойких материалов. К наиболее характерным элементам подобного относятся передние кромки, головные части ракет (носовые конусы), обтекатели антенн, сопла и втулки ракетных двигателей твердого топлива, радиопрзрачные окна. Хотя материал, используемый для каждого из элементов, должен обладать целым рядом свойств, характерных для специфической функции каждого элемента, все они должны выдерживать высокие температуры нагрева.

Исключительное внимание в последние годы уделяется разработке радиопрозрачных обтекателей антенн летательных аппаратов (самолетов, ракет и космических аппаратов). Это обусловлено повышением требований к радиотехническим, термомеханическим и аэродинамическим характеристикам обтекателей вследствие возрастания скоростей летательных аппаратов. В связи с этим к обтекателям предъявляется сложный комплекс требований. Они должны обладать приемлемыми радиотехническими характеристиками (от которых зависит дальность действия и точность работы радиолокационного оборудования) и одновременно защищать находящиеся под ним антенны и радиолокационное оборудование от внешних воздействий.

Для изготовления обтекателей широко внедряются новые керамические материалы. Одним из самых перспективных материалов является *кварцевая керамика*.

Существенный интерес, проявляемый к кварцевой керамике, как к перспективному материалу для обтекателей, обусловлен комплексом ценных свойств, которыми обладает этот материал. Важнейшими из них являются: низкий коэффициент температурного расширения; малая теплопроводность; стабильность диэлектрической проницаемости в широкой области температур; малые диэлектрические потери; высокая вязкость расплава.

На эксплуатационные характеристики кварцевой керамики при применении её в обтекателях оказывает влияние пористость. Поглощение влаги приводит к изменению электрических свойств обтекателя, что ведет к необходимости его герметизации. Последняя может быть достигнута нанесением (методом напыления) тонкого слоя тефлона. Покрытие из тефлона предотвращает поглощение влаги и сублимирует в полете, не оставляя обугливающего слоя, который может ухудшить радиопрозрачность. Герметизация поверхностей обтекателей может достигаться также поверхностным оплавлением в пламенной струе.

Кварцевая керамика также может применяться в качестве антенных окон летательных аппаратов. Из-за существенного нагрева при вхождении таких аппаратов в плотные слои атмосферы, а также по условиям их службы, к материалу окон предъявляются жесткие требования в отношении огнеупорности, термостойкости, абляционных свойств, постоянства электрических характеристик. Отмечается, что для этой цели может применяться как высокоплотная кварцевая керамика горячего прессования (с пористостью до 2 %), так и полученная шликерным литьем (пористость до 10 %). При этом пористая керамика обладает большей термостойкостью.

Существенная роль отводится керамическим материалам для решения проблемы теплозащиты аппаратов от тепла, поступающего извне. С особой остротой эта проблема встала в связи с необходимостью возращения на землю космических объектов, входящих в земную атмосферу с огромной скоростью. В плотных слоях атмосферы их поверхность нагревается до температур, превышающих 2000 °С.

С целью создания теплозащитного материала для космических кораблей была разработана и исследована кварцевая пенокерамика, пропитанная смолами. Такой материал обладает повышенной устойчивостью к механическому, тепловому и химическому воздействиям вследствие того, что поры каркаса керамики заполнены твердым веществом, сублимирующим или разлагающимся при высоких температурах.

Наиболее подходящей для указанной цели оказалась пенокерамика с пористостью 85–90 %. Даже частичная пропитка фенольной смолой, увеличивающая объемную массу на 25–40 %, приводила к росту прочности на сжатие в 3,5–9 раз.

Пропитанная пенокерамика, нагревающаяся при вхождении в плотные слои атмосферы, возвращает (за счет излучения) в пространство значительную часть приобретаемого ею тепла. Наполнитель поглощает тепло за счет пиролиза. Газообразные продукты разложения при этом охлаждают керамику по мере того, как они поступают из зоны пиролиза к поверхности.

**Нитриды переходных металлов.** Из всех нитридов переходных металлов наибольшее распространение в технике получили TiN и ZrN. Так же, как и карбиды, нитриды имеют очень высокие температуры плавления. Твердость нитридов несколько уступает твердости карбидов, например, ZrN имеет микротвердость около 25 ГПа. Причина высокой твердости нитридов, так же как и карбидов, обусловлена особенностями структуры фаз внедрения.

Нитриды являются синтетическими веществами. Порошки нитридов получают прямым синтезом металла с азотом путем азотирования металлических порошков при соответствующих температурах:

2Ме+N2→2MeN.

Нитриды получают также путем взаимодействия металлов с аммиаком и другими способами, включая осаждение из газовой фазы.

Основное применение нитриды переходных металлов находят в качестве добавок к специальным сплавам, так же как материалы для нанесения износостойких покрытий. В инструментальном производстве очень широкое распространение получил способ ионно-плазменного напыления покрытий из TiN и (Zr,Hf)N на разнообразный режущий инструмент. ZrN применяется для нанесения покрытий на электроды свечей зажигания ДВС для повышения их эксплуатационных характеристик. Пластины из TiN и ZrN применяются в ракетной технике для защиты корпусов ракет и космических кораблей.

## **Керамика на основе SiC.** Карбид кремния (карборунд) SiC является единственным соединением кремния и углерода. В природе этот материал встречается крайне редко. Карбид кремния существует в двух модификациях, из которых α-модификация является политипной и представляет собой сложную структуру гексагональной формы.

Карборунд имеет очень высокую твердость. Карбидокремниевая керамика сохраняет примерно постоянную прочность до высоких температур: температура перехода от хрупкого к хрупкопластическому разрушению для нее составляет 2000 °С. В то же время для самосвязанного SiC наблюдается падение прочности при высоких температурах. Наблюдающееся при высоких температурах снижение прочности самосвязанного SiC вызвано его окислением. Прочность рекристаллизованного SiC с увеличением температуры не уменьшается и, более того, возможно ее увеличение, связанное с образованием слоя аморфного SiO2, который залечивает дефекты на поверхности и во внутренних слоях изделий.

Карборунд устойчив против воздействия всех кислот, за исключением фосфорной и смеси азотной и плавиковой. К действию щелочей SiC менее устойчив. Установлено, что карбид кремния смачивается металлами группы железа и марганцем. Самосвязанный карбид кремния, который содержит свободный кремний, хорошо взаимодействует со сталью.

Материалы на основе карбида кремния начали применяться значительно раньше, чем материалы на основе Si3N4, АlN, В4С и ВN. Уже в 1920-е годы использовались карбидокремниевые огнеупоры на связке из диоксида кремния (90 % SiC + 10 % SiO2), а в 1950-е годы из карбида кремния на нитридокремниевой связке (75 % SiC + 25 % Si3N4) изготавливали сопла ракет.

В настоящее время керамика на основе карбида кремния применяется для изготовления уплотнительных колец для насосов, компрессоров, смесителей, подшипников и гильз для валов, дозирующей и регулирующей арматуры для коррозионных и абразивных сред, деталей двигателей, металлопроводов для жидких металлов. Разработаны новые композиционные материалы с карбидокремниевой матрицей. Они используются в различных областях, например, в самолетостроении и в космонавтике. Керамические композиты на основе карбида кремния были разработаны как прочные термостойкие материалы для космических и летательных аппаратов.

**Керамика из Si3N4.** Нитрид кремния Si3N4 является единственным соединением кремния и азота. Он существует в двух модификациях– α- и β-Si3N4, которые имеют гексагональную решетку.

Нитрид кремния отличается исключительно высокой химической устойчивостью. Он устойчив к окислению не только на воздухе, но и в кислороде, даже при умеренно высоких температурах. Практически нитрид кремния устойчив против всех кислот, многих расплавленных металлов, паров воды.

Исходными материалами в технологии керамики из нитрида кремния служат порошки синтезированного различными методами Si3N4 либо порошки кремния, или SiO2.

Керамика из нитрида кремния устойчива в растворах серной, соляной, азотной, мета-, орто- и пирофосфорной кислот любой концентрации, а также в царской водке. При нагревании фосфорная и плавиковая кислоты разлагают его лишь частично. Горячепрессованные и реакционноспеченные материалы на основе нитрида кремния также достаточно устойчивы в растворах щелочей.

### В восстановительной, инертной среде или в вакууме реакционноспеченный Si3N4 лучше сопротивляется ползучести, чем большинство горячепрессованных материалов.

Интерес к керамике на основе Si3N4 обусловлен ее высокой механической прочностью, твердостью, трещиностойкостью, термостойкостью, возможностью работы при температурах до 1400–1600 °С на воздухе и выхлопных газах автомобилей.

*Области применения керамики из нитрида кремния:*

1. Двигателестроение: разработаны элементы и узлы горячей зоны газотурбинных двигателей для авиакосмической техники, наземного транспорта, сопловые и рабочие лопатки, диски турбины, кольцевые элементы соплового аппарата, надроторные уплотнения, форсунки камеры сгорания, стабилизаторы горения, камеры сгорания, каталитические воспламенители форсажной камеры. Для двигателей внутреннего сгорания: накладки на поршень, плита головки, вставки гильзы цилиндров, выхлопные каналы, толкатели клапанов.

2. Атомная, химическая промышленность, металлургия: производство тиглей объемом от 0,2 до 6 л; хлороводов для подачи газообразного хлора при производстве хлористого алюминия, термопарных чехлов, литников, пробок, труб, используемых в процессе производства металлов; футеровочных плит для изоляции печей и других теплонагруженных агрегатов, клапанов, сопел, уплотнительных колец, прокладок для насосов, трубопроводов, работающих, в том числе, в агрессивных средах.

3. В машиностроении – износостойкие элементы оборудования текстильной промышленности: нитеводители (глазки, втулки, кольца, пластины, с ресурсом работы не менее 1 года, что в 3–5 раз выше ресурса аналогичных фарфоровых изделий); изностойкие элементы подшипников, рабочие пластины режущих инструментов. Разработана технология изготовления керамических деталей для газосварочных аппаратов, обладающих высокими изолирующими свойствами, не подверженных соединению с расплавленным металлом, легко очищающихся от застывших брызг при минимальном механическом воздействии, длительно не подверженных окислению при 1000–1300 °С, не растрескивающихся при перепадах температур и случайном падении. При использовании деталей из керамики исчезает необходимость в изолирующей втулке, упрощается конструкция держателя, увеличивается ресурс работы оборудования, исключается использование большого количества традиционной медной трубки в качестве сопел.

4. Электро- и радиотехника: изготовление электроизоляторов, сопротивлений, термисторов.

В данной работе рассмотрены керамические материалы, которые применяются для космонавтики. Керамика является одним из основных материалов, используемых в промышленности и повседневной жизни, ее называют третьим промышленным материалом, наряду с металлами и полимерами. Но керамика занимает особое место в ряду перспективных материалов, что обусловлено уникальностью ее химических и физических свойств, таких, как инертность по отношению к воздействиям химически агрессивных сред, тугоплавкость (огнеупорность), высокие твердость, прочность и модуль упругости. Керамика является перспективным материалом для огнеупоров в металлургических печах как изоляция двигателей и в других случаях.

**Библиографический список**

1. Болтон У. Конструкционные материалы: металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты ; пер. с англ. – 2-е изд., стер. – М. : ДОДЭКА-XXI, 2007. – 319 с.
2. Каллистер У. Д., мл. Д. Д. Ретвич. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры); пер. с англ. А. Я. Малкина. – 3-е изд. – СПб. : Науч. основы и технологии, 2011. – 895 с.
3. Технология строительной керамики: учеб. пособие. – 3-е изд. перераб. и доп. – М. : ЭКОЛИТ, 2011. – 384 с.
4. Ашмарин Г.Д., Ливада А.Н. Расширение сырьевой базы – важный фактор развития отрасли керамических стеновых материалов // Строительные материалы. – 2008. – № 4. – С. 22–23.
5. Волосова М. А., Григорьев С. Н., Маслов А. Р. Инструмент высокоэффективных технологий. – М. : Изд-во «ИТО», 2011. – 222 с.
6. Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.glynwed.ru/information/ceramics-f/.

1. Богатова Инесса Юрьевна, студентка 4 курса кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, e-mail: Bogatova.Inessa@mail.ru

   Bogatova Inessa, a fourth-year student of Chemical Technology of High-Melting Nonmetal and Sil-icate Materials Department, e-mail: Bogatova.Inessa@mail.ru [↑](#footnote-ref-1)
2. Зыкова Юлия Александровна, преподаватель кафедры «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», e-mail: ulya2279@mail.ru

   Zykova Yulia, Assistant Professor of Chemical Technology of Inorganic Substances and Materials Department, e-mail: ulya2279@mail.ru [↑](#footnote-ref-2)