**Лекционный материал**

**Тема 4. Теплофизические свойства керамики**

*Теплофизические свойства* – *теплоемкость, термическое расширение, теплопроводность* – имеют важное значение для оценки службы керамических изделий.

Все тепловые свойства зависят от температуры, поэтому при использовании количественных данных необходимо учитывать температурный интервал, для которого они рассчитаны.

**4.3.1. Теплоемкость**

*Теплоемкость* характеризует количество теплоты, которое необходимо подвести к телу, чтобы повысить его температуру на один градус. Теплоемкость единицы массы называют удельной теплоемкостью.

Теплоемкость, измеренная при постоянном давлении Сp составляет:

Cp = (*д*Q/*д*T)p = (*д*H/*д*T)p, (4.3.1)

где Т – абсолютная температура; Q *–* количество теплоты; Н – энталъпия.

Теплоемкость при постоянном объеме СV соответственно равна:

Cp = (*д*Q/*д*T)V = (*д*E/*д*T)V , (4.3.2)

где Е – внутренняя энергия. Разница между Сp и СV при низких температурах невелика, но при высоких становится заметной и составляет:

Сp – CV = αV0T/γ, (4.3.3)

где α *–* термический коэффициент линейного расширения; V0 *–* молярный объем; γ– сжимаемость.

Удельная теплоемкость мало изменяется выше характеристической температуры θD, но ниже ее, вследствие влияния квантовых эффектов, эта зависимость становится существенной.

Удельная теплоемкость многофазных материалов приблизительно равна сумме парциальных значений Сp составляющих фаз:

Cp = m1Cp1 + m2Cp2 + m3Cp3 + …+ miCpi, (4.3.4)

где mi и Cpi – массовая доля и удельная теплоемкость i-того компонента. В таблице 4.4 приведены данные теплоемкости некоторых керамических материалов.

**4.3.2. Термическое расширение**

*Тепловое расширение* тел связано с увеличением амплитуды тепловых колебаний атомов относительно их среднего положения при увеличении температуры. Если при комнатной температуре амппитуда колебаний приблизительно равна 5-10 % периода решетки или 0,01 нм, то при температуре плавления она почти равна периоду решетки. При этом атомы колеблются не монохроматически, а имеют спектр частот, причем предельной частоте колебаний атомов соответствует характеристическая температура Дебая. Следует отметить асимметричность колебаний атомов. Иначе при любой температуре средние межатомные расстояния были бы одинаковы и расширения твердых тел не наблюдалось бы.

Расширение тел при изменении температуры оценивают термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) для заданной температуры:

α = dl/ldT (4.3.5)

или термическим коэффициентом объемного расширения (ТКОР):

β = dV/VdT. (4.3.6)

Для ограниченного температурного интервала можно использовать значения средних величин:

α = Δl/lΔT и β = ΔV/VΔT. (4.3.7)

У монокристаллов ТКЛР анизотропны и зависят от симметрии кристалла. Только у аморфных и поликристаллических материалов, а также кристаллов кубической сингонии наблюдают линейное расширение независимо от направления. У кристаллов более низкой симметрии существует два или даже три разных значения ТКЛР вдоль разных кристаллографических осей – αа, αв, αс. Различие этих коэффициентов таково, что оно

Таблица 4.4

Удельная теплоемкость

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вид | Удельная теплоемкость [кДж/(кг**.**К)] при температуре, °С | | | | | |
| керамики | -50 | 25 | 100 | 500 | 1000 | 1500 |
| Корунд | 0,54 | 0,78 | 0,92 | 1,16 | 1,25 | 1,32 |
| Муллит | — | 0,76 | 0,88 | 1,16 | 1,26 | 1,32 |
| Бромеллит | 0,69 | 1,02 | 1,25 | 1,84 | 2,23 | 2,58 |
| Периклаз | 0,74 | 0,94 | 1,01 | 1,17 | 1,28 | 1,37 |
| Бадделеит | 0,38 | 0,45 | 0,51 | 0,59 | 0,64 | 0,60 |
| Шпинель (MgAl2O4) | — | 0,81 | 0,94 | 1,18 | 1,30 | 1,40 |
| Циркон | — | 0,54 | 0,62 | 0,76 | 0,82 | 0,87 |
| Нитрид алюминия | — | 0,80 | 0,86 | 1,17 | 1,57 | — |
| Нитрид бора | 0,58 | 0,78 | 1,02 | 1,59 | 1,95 | 2,14 |
| Нитрид кремния | — | 0,68 | 0,80 | 1,06 | 1,30 | 1,55 |
| Карбид бора | — | 0,95 | 1,13 | 1,92 | 2,21 | 2,44 |
| Карбид кремния | 0,48 | 0,67 | 0,84 | 1,12 | 1,26 | 1,36 |
| Диборид титана | — | 0,63 | 0,77 | 1,03 | 1,17 | — |
| Диборид циркония | — | 0,43 | 0,50 | 0,61 | 0,67 | 0,71 |
| Кордиерит | — | 0,78 | 0,89 | 1,12 | 1,30 | — |
| Фарфор | — | 0,76 | 0,87 | 1,16 | 1,26 | — |

всегда обеспечивает превращение кристалла при повышении температуры в более симметричный.

Величина ТКЛР зависит от строения решетки кристалла и прочности химических связей, она прямо пропорциональна величине периода решетки и обратно пропорциональна числу зарядов иона и числу Маделунга.

У изотропных тел между величинами ТКОР (β) и ТКЛР (α) в ограниченном интервале температур существует зависимость:

β = 3α + 3α2ΔT + α3ΔT2. (4.3.8)

Из-за небольшой величины α с достаточным приближением для ограниченного интервала температур можно принять:

β = 3α, (4.3.9)

а для неизотропных кристаллов

β = αа + αb + αc. (4.3.10)

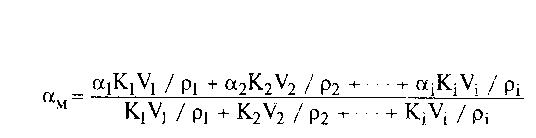
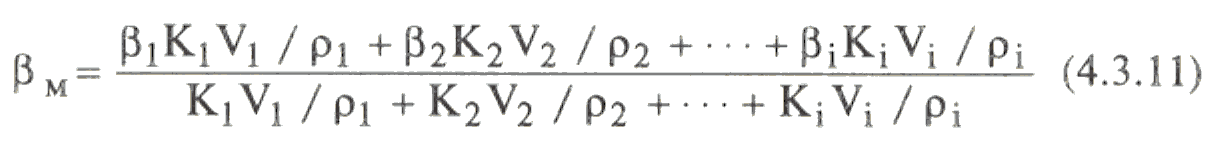
Кристаллы титаната алюминия, карбоната кальция, алюмосиликатов лития и некоторые другие характеризуются сильной анизотропией теплового расширения. У них при нагревании в одном из направлений, как правило, перпендикулярном оси С, происходит не расширение, а сжатие, поэтому у таких материалов наблюдается незначительное объемное расширение. Сильной анизотропией ТКЛР обладают также вещества со слоистой структурой – графит, гексагональный нитрид бора – у которых химические связи разнонаправлены и расширение в плоскости слоев мало, а в перпендикулярном направлении велико.

У оксидов с плотной упаковкой ионов кислорода ТКЛР находится в пределах (6-9)•10-6 К-1 и при характеристической температуре Дебая увеличивается до (10-15)•10-6 К-1 (табл. 4.5).

У силикатов с неплотными кристаллическими решетками часть тепловой энергии затрачивается на увеличение амплитуды поперечных колебаний и изменение углов связей, поэтому у них ТКЛР меньше, чем у оксидов (например, у муллита – 5,3•10-6 К-1, у циркона – 4,2•10-6 К-1).

У кристаллов с ковалентными или ионно-ковалентными химическими связями ТКЛР также меньше, чем у оксидов и составляет у карбидов: кремния 4,7•10-6, бора 4,5•10-6, у нитридов: алюминия 4,8•10-6, кремния 3,1•10-6 К-1.

В многофазных материалах вклад в тепловое расширение вносит каждая фаза, но зависимость эта сложнее описываемой правилом аддитивности. По Кингери ТКОР (βм) и ТКЛР (αм) многофазного твердого тела можно оценить при условии, что все микронапряжения являются чисто гидростатическим сжатием или растяжением, что трещин не возникает и сжатие каждого зерна то же, что и общее сжатие тела. Тогда величины βМ и αМ составляют:



, (4.3.12)

где Ki – коэффициенты всестороннего сжатия i-фазы; ρi – истинная плотность i-фазы.

Таблица 4.5

Величины ТКЛР различных видов керамики

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вид керамики | Средний ТКЛР•106, К-1 при температуре, °С | | | | | |
|  | -50 | 100 | 500 | 1000 | 1500 | 2000 |
| Корунд | 4,5 | 5,9 | 7,4 | 8,0 | 9,0 | — |
| Бромеллит | — | 5-7 | 8,4-8,6 | 8,8-8,9 | — | — |
| Кордиерит | 1 | — | 1,0-1,5 | 1,8-2,5 | — | — |
| Периклаз | — | 8-9 | 10-12 | 11-13 | 14-15 | 16-17 |
| Муллит | — | 3,2 | 4,6 | 5,2 | — | — |
| Шпинель | — | 5,6 | 7,6 | 8,4 | 10,2 | — |
| Бадделеит | — | 8-9 | 9-10 | 11-13 | 12-13 | 13-14 |
| Карбид кремния | — | 2,8 | 3,9 | 4,6 | 6,6 | — |
| Карбид бора | — | 3,3 | 4,5 | 5,8 | — | — |
| Нитрид бора | 0-2 | 0-2,5 | 0,3 | 2,6 | 3-7 | — |
| Нитрид кремния | — | 1,5 | 2,7 | 3,3 | 3,6 | — |
| Фарфор | 2-6 | 3-6 | 4-7 | 5-8 | — | — |

Учитывая, что данных о коэффициенте всестороннего сжатия керамики почти нет, их можно заменить модулями упругости, если образующие материал фазы имеют близкие по значению коэффициенты Пуассона.

Если в состав керамики входит фаза, характеризующаяся анизотропией теплового расширения, или ТКЛР фаз, образующих материал, различны, то в теле керамики возникают напряжения, которые могут вызвать образование микротрещин и будут влиять на многие свойства керамики. Наличие микротрещин сопровождается гистерезисом теплового расширения, величина которого пропорциональна размеру зерен.

Если в керамике фаза непрерывна, то наличие пор не сказывается на коэффициенте теплового расширения. Особенно важно согласование величин ТКЛР в металлокерамических узлах, при изготовлении глазурованных и эмалированных изделий. При этом в слое, нанесенном на керамику, при различающихся ТКЛР керамики и нанесенного слоя (металл, глазурь, эмаль на металле) возникают напряжения. Величину напряжений в глазури (σгл) и керамике (σкер) при плоской керамической подложке с нанесенным на нее слоем глазури можно рассчитать по уравнениям:

σгл = EΔT(αгл - αкер)(1 + 3h + 6h2), (4.3.13)

σкер = EΔT(αкер - αгл)(1 + 3h + 6h2), (4.3.14)

где h – отношение толщины слоя глазури к толщине пластины керамики.

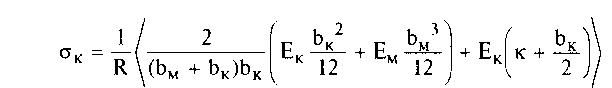
Для согласования глазури с керамикой предпочтительно, чтобы после охлаждения глазурь находилась в состоянии сжатия, т. е. (αгл < αкер), иначе может произойти ее растрескивание. Однако при больших значениях напряжений сжатия возможно отслаивание глазури. Допустимая величина напряжений в глазури не должна превышать 100 МПа.

В двухслойной металлокерамической пластине напряжения в металлической части, вызываемые различием ТКЛР, можно определить по формуле:

σмп = Ekbk / 6bМ(1-μ)Rk, (4.3.15)

где Еk - модуль упругости керамики; bk, bм – толщины слоя керамики и металла соответственно; Rk – радиус изгиба пластины; μ – коэффициент Пуассона керамики.

В керамической подложке напряжения оценивают по уравнению:



, (4.3.16)

где к – расстояние от границы металл – керамика.

Если EK = EM и bM << bK, тогда σK = EM(2bМ /3 + к)/R при к = 0, т. е. на границе керамика – металл, на ее противоположной стороне σK = EMbК / 3R.

Значение напряжений удобно связывать с радиусом изгиба керамики, поскольку его можно измерить экспериментально – визуально под микроскопом, методом рентгеновской и электронной дифракции, по интерференционным кольцам, механическим и электромеханическим способами.

Величину ТКЛР измеряют с помощью дилатометров, как правило, кварцевых или корундовых, иногда при высоких температурах используют бромеллитовые дилатометры, что обеспечивает большую точность измерения. Для получения еще более высокой точности измерения ТКЛР используют оптические интерференционные методы.

**4.3.3. Теплопроводность**

*Теплопроводность –* это способность переносить теплоту, обусловленную наличием в материале градиента температуры. В твердых телах перенос тепловой энергии осуществляется либо за счет взаимодействия между тепловыми упругими колебаниями решетки (решеточная теплопроводность), либо за счет движения электронов и соударения их с атомами (электронная теплопроводность). В керамике, где свободных электронов мало, теплота передается в основном за счет колебания решетки.

Согласно теории теплопроводности предполагается, что колебания нормального вида квантуются и поэтому эти кванты назвали фононами по аналогии со световыми квантами – фотонами. Поэтому основная задача теории теплопроводности состоит в определении средней длины свободного пробега фонона, которую можно оценить двумя способами: по пространственному рассеянию фононов; по рассеянию фононов на фононах. Наличие в решетке ангармонических взаимодействий связано со взаимовлиянием между фононами, которое ограничивает величину их среднего пробега.

Приближенные расчеты Дебая показали, что при температурах, близких к характеристической θD, длина свободного пробега пропорциональна 1/Т. При уменьшении температуры ниже θD у диэлектриков наблюдается увеличение теплопроводности, что связано с уменьшением амплитуды колебания составляющих решетки и повышением гармоничности колебаний.

Строение кристаллической решетки влияет на изменение степени отклонения от гармоничных колебаний, что обусловлено различием атомных масс ионов кристаллической решетки. Кристаллы с прочными ковалентными или ионными связями, с легкими катионами и хорошо упорядоченной решеткой (SiC, Si3N4, B4C, кубический BN, AlN, BeO) характеризуются более высокой теплопроводностью, чем карбиды и оксиды с тяжелыми катионами. Теплопроводность по плоскостям кристаллов с более плотной упаковкой атомов ниже, чем в слоях с менее плотной упаковкой. Кристаллы с более сложными структурами (сложные силикаты, оксиды тяжелых металлов) и особенно стекла характеризуются низкой теплопроводностью, в меньшей степени зависящей от температуры. При повышении температуры различие теплопроводности по разным направлениям уменьшается.

Добавки, образующие твердые растворы, усиливают ангармоничность колебаний решетки, сокращают длину свободного пробега фононов, вызывают дополнительное их рассеяние и поэтому существенно снижают теплопроводность. Дополнительное рассеяние фононов прямо пропорционально объемной концентрации примеси. Отклонение от стехиометрического соотношения в любую сторону способствует уменьшению теплопроводности. Максимальную теплопроводность отмечают у веществ при сохранении стехиометрического соотношения.

При повышении температуры выше комнатной у большинства видов керамики наблюдается резкое снижение теплопроводности, особенно у тех, которые при низких температурах обладали высокой теплопроводностью. У материалов, прозрачных к излучению при температуре выше 600°С, в теплопроводность начинает вносить заметный вклад фотонная проводимость за счет высокочастотного электромагнитного излучения. Ее вклад становится значительным при повышенных температурах из-за того, что фотонная проводимость λф пропорциональна третьей степени температуры:

λф = 16Кn2T3/3a, (4.3.17)

где К – постоянная Стефана – Больцмана; n – показатель преломления; а – коэффициент поглощения среды (для полностью прозрачных сред а = 0, а для полностью непрозрачных сред а = ∞).

У непрозрачных тел λф мала, и передача энергии излучением весьма незначительна. Однако в стеклах, монокристаллах, оксидной керамике, телах, прозрачных к излучению при повышенных температурах, необходимо учитывать влияние этого механизма передачи энергии.

На теплопроводность влияет пористость и присутствующие примесные фазы за счет рассеяния фононов и электромагнитного излучения. Если частицы высокотеплопроводной фазы связаны низкотеплопроводным стеклом, то суммарный эффект от взаимодействия двух фаз будет зависеть от количества прямых контактов кристаллов высокопроводящей фазы без промежуточных прослоек стекла, обеспечивающих высокую проводимость теплоты, а это, в свою очередь, будет зависеть от состава и предыстории приготовления керамики.

Влияние пористости на теплопроводность зависит от формы, размеров пор и их распределения. Мелкие закрытые сферические поры, занимающие 3-5 % общего объема, вносят небольшой вклад в изменение теплопроводности, но при большей доле пор нарушается самосвязанность кристаллов, и начинает уменьшаться теплопроводность.

Предложено много уравнений для расчета теплопроводности в зависимости от пористости, но корреляция расчетных данных с экспериментальными зависит от формы пор и их распределения. Обобщенно зависимость теплопроводности можно представить в виде:

λП = λ0(1 – П)/(1 + аП), (4.3.18)

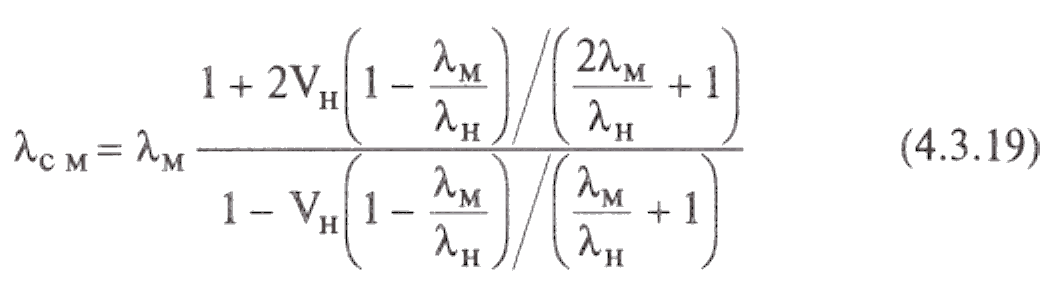
где П – пористость; λ0 и λП - теплопроводность материала без пор и с порами; а – корреляционная константа, изменяющаяся от 0,5 до 20.

Этот вид уравнений не применим к материалам, в которых имеются внутренние трещины, возникшие в результате фазовых превращений или несоответствия коэффициентов линейного расширения, или из-за анизотропии фаз, составляющих материал.

При наличии в керамике открытой пористости с непрерывными порами появляется возможность передачи теплоты через поры газом, находящимся в них, а при высоких температурах - теплоизлучением. При передаче теплоты излучением теплопроводность будет зависеть от пор пропорционально их диаметру и кубу температуры. Причем при высокой температуре крупные (более 2-3 мм) поры будут повышать теплопроводность керамики, а мелкие – противодействовать переносу тепла. Поэтому для уменьшения теплопроводности при повышенных температурах необходимо в керамике создавать многочисленные мелкие сообщающиеся между собой поры.

Если керамика состоит из нескольких твердых фаз, то ее теплопроводность зависит от того, какая фаза выполняет роль матрицы, а какая роль наполнителя. В общем виде, если матрица имеет теплопроводность λМ, а наполнитель – λН, то теплопроводность смеси λСМ, согласно соотношению Максвелла – Эйкена составит:

,



где VН – объемная доля дисперсной фазы. Если λМ > λН, то теплопроводность смеси λСМ = λМ(1 – VН)/(1 + VН); если λМ < λН, тогда

λСМ = λМ(1 + 2VН)/(1 - VН) (4.3.20)

Зависимость теплопроводности от температуры для некоторых видов плотной керамики приведена в табл. 4.6.

У пористых материалов теплопроводность может быть намного ниже. Более подробные сведения о теплопроводности пористых, в том числе волокнистых, материалов приведены в гл. 9.

Таблица 4.6

Коэффициент теплопроводности керамики

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вид керамики | Коэффициент теплопроводности, Вт/(м**.**К), при температуре, °С | | | | | |
|  | -50 | 25 | 100 | 500 | 1000 | 1500 |
| Корунд | 50 | 33 | 29 | 12 | 9 | 7 |
| Бромеллит | 500 | 300 | 220 | 70 | 18 | 14 |
| Периклаз | — | 40-60 | 36-48 | 13-16 | 6-8 | 6-8 |
| Шпинель | — | 15 | 13 | 8 | 5 | — |
| Бадделеит | — | 1,7-2,0 | 1,7-2,0 | 1,7-2,0 | 1,7-2,2 | 1,8-3,3 |
| Нитрид бора ГП | — | 33 | 31 | 30 | 27 | 12 |
| Нитрид кремния ГП | — | 37-43 | 30 | 28 | 18 | 15 |
| Нитрид алюминия | — | 120 | 117 | 76 | 40 | — |
| Карбид бора | — | 27 | 21 | 15 | 14 | 13 |
| Карбид кремния ГП | — | 110 | 90 | 65 | 45 | 40 |
| Стеатит | — | 6,0 | — | 3,7 | — | — |
| Фарфор | — | — | — | 0,65-0,8 | 0,7-0,8 | — |
| Кордиерит | — | — | 0,8 | 0,7 | 0,65 | — |