

2000 - 180

На правах рукописи

ЧЕТВЕРИКОВА Анна Геннадьевна

УДК 621.78:666.3/.7

**ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ
НА ФОРМИРОВАНИЕ
ГРАДИЕНТНЫХ СТРУКТУР
КРЕМНЕЗЕМистой КЕРАМИКИ**

Специальность 01.04.14. –
Теплофизика и молекулярная физика.

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Бишкек 2000

**Работа выполнена на кафедре физики
Кыргызско-Российского Славянского университета**

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук
профессор Лелевкин В.М.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук
профессор Солоненко О.П.

кандидат физико-математических наук
Урусов Р.М.

Ведущая организация:

Институт Физики Национальной Академии Наук
Республики Киргизия

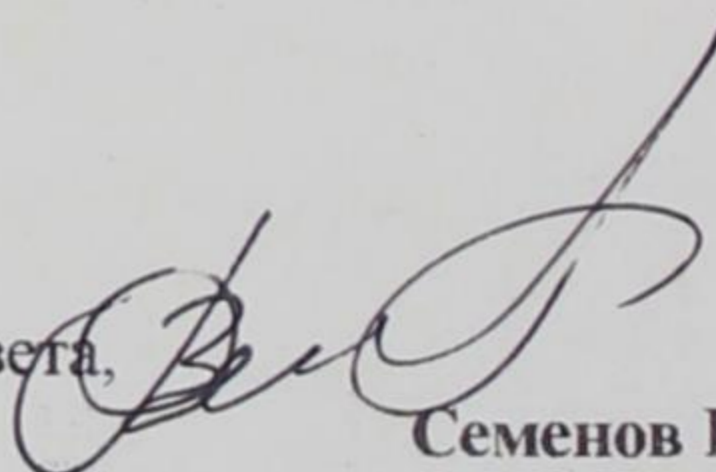
Защита состоится « 12 » октября 2000 г. в 15⁰⁰ часов на заседании специализированного Совета ДО59.04.01 по присуждению ученых степеней доктора и кандидата наук в Кыргызско-Российском Славянском Университете:

Кыргызстан, 720000, г. Бишкек, ул. Киевская, 44.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке Кыргызско-Российского Славянского Университета, г. Бишкек.

Автореферат разослан « 7 » сентября 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.ф.-м.н., доцент



Семенов В.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния тепловых параметров на формирование структур кремнеземистой керамики и на конечные свойства.

Актуальность работы обусловлена потребностью комплексного исследования кремнеземистой керамики на основе глины Кара-Кече, получившей широкое применение в производстве. Большой интерес представляют структурная чувствительность свойств такой керамики, эволюция ее структуры под действием тепловых параметров и перспективность применения. Наряду с экспериментальным подходом, решение таких задач возможно путем моделирования теплофизических процессов, происходящих в обжигаемой кремнеземистой массе.

С помощью экспериментальных исследований формирования структур керамических материалов А.С. Бережным, А.Б. Тороповым, С. Кларком и Д. Вальдбаумом построены диаграммы состояния систем $Al_2O_3-SiO_2$, даны приближенные оценки степени структурной чувствительности свойств материалов в этой системе (М.Ю. Бальшин, С.А. Хюттиг). Основы технологии спекания порошковых керамических материалов, стадии спекания и соответствующие им структуры достаточно полно описаны Я.И. Френкелем, Б.Я. Пинесом, Дж.К. Маккензи, Р. Шуттлеворсом, В. Яндером. Созданы методы исследования механических (А.А. Гриффитс, И.З. Орован, Г.А. Гогоци) и термомеханических (У.Д. Кингери, Д. Хассельман, Г.А. Гогоци, А.В. Беляков) свойств, а также свойств проводимости (У.Д. Кингери, Г.Н. Дульнев, В.В. Скороход). Численный анализ тепловых процессов, происходящих при обжиге керамики (О.П. Мчедлов – Петросян, Г.Н. Дульнев, А.В. Ралко), был частично развит (Г.Н. Масленникова, В.И. Бабушкин) для моделирования и прогнозирования структур кремнеземистых керамик. Производство кремнеземистой керамики на основе местного сырья, специфичного по своему составу и свойствам, вызвало необходимость его предварительного исследования, проведенного С.Ж. Жекишевой.

Интерес к традиционной кремнеземистой керамике возник после большого количества появившихся в последнее время сведений о еще не раскрытых возможностях рядовых материалов. Путем вариации условий изготовления или модификации структуры их можно перевести в совершенно иной класс. Если следовать логической цепочке качество – воспроизводимость свойств – управление (хотя бы частичное) процессом – уровень знаний закономерностей – способ получения знаний – потенциальная способность материала, то для применяемой в качестве низковольтных изоляторов кремнеземистой керамики можно открыть

новые перспективы. Сделать это необходимо с учетом экономии времени, ресурсов и энергозатрат.

Ранее применение кремнеземистой массы ограничивали следующие причины. Во-первых, низкая прочность и узкий интервал условий термообработки для получения муллита. Во-вторых, отсутствие комплексных исследований по установлению основных внешних параметров, влияющих на структуру на макро-, мезо- и микроуровнях, обусловленное дороговизной и большими затратами времени на многочисленные пробные обжиги, трудоемкостью анализов структуры. В-третьих, термосинтез кремнеземистой керамики сопровождается фазовыми превращениями с различными тепловыми эффектами и до настоящего времени как отдельные его детали, так и в целом весь механизм образования реальной структуры полностью не изучен.

Создание конкретной оптимальной структуры в керамике на основе малоизвестного специфичного сырья без дополнительных исследований весьма проблематично. Необходимо изучить эволюцию структуры на различных уровнях, а также основные характеристики кремнеземистой керамики на основе глины Кара-Кече в зависимости от температуры, скорости нагрева и выдержки.

Для оптимизации условий термообработки, а следовательно структуры и отдельных свойств, необходима разработка физических моделей, учитывающих следующие аспекты. Во-первых, протекание физических процессов при обжиге с учетом кинетики изменения фазового состава, внутренних эндо- и экзотермических реакций, а также пространственную и временную неоднородность теплофизических параметров системы. Во-вторых, реакцию структуры кремнеземистой керамики на термические и механические напряжения при эксплуатации.

В настоящее время развитие и внедрение новых материалов, обладающих двумя и более высокими свойствами, например, стойкостью к термо- и электроударам изоляторов в бытовых приборах, становится жизненной необходимостью. Ранее, гомогенность структуры на мезоуровне по всему объему изделия считалась основным условием получения качественных изделий. Поэтому исследования влияния неоднородности структуры кремнеземистой керамики на ее электро- и термопрочностные свойства представляют большой интерес.

Целью данной работы является комплексное исследование условий формирования неоднородной структуры кремнеземистой керамики при обжиге, изучение оптических, теплофизических, электрофизических и термомеханических характеристик, использование эффекта неоднородности структуры с точки зрения оптимизации свойств материала.

Для достижения этой цели необходимо решение следующих задач:

- экспериментально установить условия структурообразования кремнеземистой керамики в температурном интервале (300...1400) К после выдержек (0...2) часа;
- исследовать структурную чувствительность коэффициентов отражения, теплопроводности, напряженности поверхностного пробоя и упруго-прочностных свойств;
- оценить перспективность использования кремнеземистой керамики в качестве термостойкого материала;
- на основе полученных экспериментальных данных определить численными расчетами кинетику изменения температурного поля с учетом всех физико-химических процессов, протекающих в обжигаемом образце;
- разработать режим обжига, обеспечивающий формирование структуры с максимально возможным содержанием муллита.

Научная новизна. Установлена связь между физическими свойствами и параметрами структуры на мезо- и микроуровнях кремнеземистой керамики. Показано, что в отличие от большинства других керамических материалов макросвойства (белизна, теплопроводность, пробойная напряженность) кремнеземистой керамики зависят, в первую очередь, от пористости, а затем уже от фазового состава.

Введен коэффициент потери прочности в качестве критерия оценки термостойкости керамических материалов, отличающийся простотой вычислений и наглядностью результатов. Этот коэффициент без расчета термостойкости по основным критериальным соотношениям позволяет характеризовать стойкость изделий к термоудару.

Обнаружено положительное влияние градиентной структуры на повышенную стойкость кремнеземистой керамики к термоудару. Предложены условия обжига кремнеземистой керамики, выдерживающей предельно высокие перепады температур. Методами рентгеноструктурного и оптического анализов определен оптимальный фазовый градиент для получения трещиностойкой структуры.

Найдены режимы тепловой обработки для формирования однородных и градиентных по фазовому составу структур путем проведения предварительных экспериментальных исследований и моделирования теплофизических процессов, протекающих во время обжига.

Предложена математическая модель, описывающая распределение температурных полей в обжигаемом кремнеземистом изделии с учетом фазовых превращений, а также переменного содержания компонентов во времени и пространстве.

Практическая ценность работы заключается в обосновании применения кремнеземистой керамики как материала, характеризующегося высокой стойкостью к термоудару. Определен режим обжига, позволяющий получать фрагментальную структуру в кремнеземистой керамике. Низкие энергозатраты и себестоимость материала способствуют перспективности его применения.

Выявлены элементы структуры кремнеземистой керамики, ответственные за упруго-прочностные, оптические, теплофизические и термомеханические характеристики. Рекомендован метод определения коэффициентов отражения в видимой области спектра (в частности, желтизны) для эффективного определения границы фронта фазовых превращений.

Предложена теоретическая модель, позволяющая рассчитывать температуру и температурный градиент по образцу, формирующие требуемую структуру.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась соблюдением требований ГОСТ по испытаниям образцов, а также сопоставлением опытных и теоретических данных.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Экспериментальные исследования зависимости свойств кремнеземистой керамики от тепловых параметров и влияние тепловых параметров обжига (температуры, времени и скорости) на эволюцию ее структуры. Установлено:

– локальные значения белизны и желтизны нелинейно зависят от выдержки и температуры обжига;

– упруго-прочностные характеристики линейно зависят от температуры обжига, не зависят от выдержки при конечной температуре и чувствительны к скорости нагрева;

– свойства проводимости незначительно повышаются с ростом температуры обжига;

– критерии термостойкости описываются полиномиальными зависимостями порядка (2...3) от температуры обжига и обратными зависимостями от выдержки;

2. Последовательность оптимального обжига, обеспечивающая формирование кремнеземистой керамики с компактной муллитосодержащей структурой однородного фазового состава и максимальными (для данного химического состава) упруго-прочностными, тепло- и электроизоляционными свойствами; пористой градиентной фрагментальной структурой и высокой стойкостью к термоудару;

3. Одномерная модель теплопереноса в обжигаемом кремнеземистом образце, учитывающая фазовые превращения, нестационарность массосодержания и тепловых эффектов. Результаты расчета распределения температуры в керамическом образце согласуются с экспериментальными результатами.

Апробация работы проведена на Международной научно - теоретической конференции, посвященной 5-летию образования Кыргызско-Российского Славянского Университета (Бишкек – 1998); Международном научно-техническом семинаре «Нетрадиционные технологии в строительстве» (Томск – 1999); научной конференции, посвященной 200-летию юбилею А.С. Пушкина в Кыргызстане (Бишкек – 2000); XVIII международной конференции «Математическое моделирование в механике сплошных сред на основе методов граничных и конечных элементов» (Санкт-Петербург – 2000); научно-практической конференции «Наука и наукоемкие горные технологии» (Бишкек – 2000); научных семинарах кафедры физики КРСУ.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 11 печатных работах.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, заключения и содержит 170 страниц машинописного текста, 60 рисунков, 6 таблиц и 120 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, показана актуальность комплексного исследования кремнеземистой керамики, сформулированы цели и задачи работы, определены ее научная новизна и практическая ценность.

В первой главе приводятся основные данные об изучаемом материале и методология, применявшаяся для исследования кремнеземистой керамики. Она объединяет физико-химические методы анализа, измерения и описания. Предложен набор методов объективного изучения структурных и эксплуатационных параметров с помощью системно-математического построения, обеспечивающего обобщение и компьютерную обработку экспериментальных данных.

В качестве объекта исследования выбраны образцы, изготовленные из керамической массы, используемой на предприятии «Электрофарфор». Керамическая масса, разработанная на основе местного сырья, состоит из двух компонентов (мас.%): пегматита (35...37)% и глины ме-

сторождения Кара-Кече (63...65)%. Минералогический состав массы представлен кварцем, каолином и гидрослюдином.

Геометрические размеры и формы образцов для проведения испытания выбраны в соответствии с ГОСТами. Формованные образцы сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 12 часов, а затем - 4 часа при 380 К в сушильном шкафу ШСС-80. После этого их обжигали в муфельной печи типа СНОЛ по следующим температурным режимам:

Температура обжига, К - 870, 970, 1070, 1170, 1270, 1370, 1420.

Выдержка, ч - 0, 1, 2.

Скорости нагрева, К/с - 0,1; 0,2; 0,4; 0,6.

Каждая партия обжигаемых образцов состояла из 20 штук.

Во второй главе проанализированы изменения макроструктурных характеристик образцов под влиянием тепловых параметров: температуры, продолжительности обжига и скорости нагрева. Описана на различных уровнях эволюция структуры во время спекания. Сделаны выводы о возможности получения оптимальной структуры путем варьирования тепловых параметров. Формирование макро- и мезоструктуры - твердого каркаса и пор - исследованы методами термогравитометрии, дилатометрии и металлографии, а формирование микро- и мезоструктур - методами стереологии, фазового рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии.

Показано, что на ранних стадиях обжига происходит небольшое изменение усадки и плотности (рис. 1, а,б). При этом реализуются два процесса: удаление паров воды и газов, и релаксация напряжений в контактных зонах. Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$ образцов, обожженных при температурах ниже 1000 К, мала (менее 1900 кг/м³), а истинная плотность $\rho_{\text{ист}}$ - около 2000 кг/м³. Теоретическая плотность равна 2980 кг/м³. Несмотря на высокие температуры, $\rho_{\text{каж}}$ и $\rho_{\text{ист}}$ составили менее 2/3 от теоретической плотности. Это свидетельствует о рыхлости макроструктуры.

С повышением температуры до 1270 К уплотнение материала переходит в стадию, на которой пористое тело представляет собой совокупность беспорядочно перемежающихся частиц и пор (рис.2,а). На этой стадии формирование замкнутых пор еще не начинается, контакты между частицами увеличиваются, и границы между ними располагаются произвольно.

При 1370 К плотности $\rho_{\text{каж}}$ и $\rho_{\text{ист}}$ достигли максимальных значений: 2000 и 2300 кг/м³ соответственно, приблизившись к теоретической. Следовательно, материал стал компактней. Отдельные изолированные

поры (рис.3,а) зарастают, в результате усадка образца достигает 6%. После дальнейшего обжига остаются лишь замкнутые изолированные поры размером (10...15) мкм, общим объемом менее 6% (рис.3,б). Через два часа выдержки при 1370 К $\rho_{\text{каж}}$ и $\rho_{\text{ист}}$ равны. Это означает, что макро-структура близка структуре абсолютно компактного тела.

Процесс спекания оценивается структурным комплексным параметром n . Начиная с 970 К (рис.2,б), n превышает 1 - материал спекается достаточно интенсивно, приобретая развитую контактную поверхность. С ростом температуры до 1200 К спекание интенсифицируется только за счет выдержки. При 1370 К наблюдается сильное снижение параметра n до 1,8 для 0ч и в 4 раза – для 2ч. Это свидетельствует о явном пережоге, хотя видимых признаков еще не наблюдается.

Структурный анализ показал, что наиболее консолидированная структура получается после спекания при 1370 К, 2ч. Однако, параметр n предлагает обжиг при 1370 К, 0ч как оптимальный.

Фазовый состав необожженной кремнеземистой массы представлен каолинитом (0,7), кварцем (0,2), корундом (0,1 отн.ед). Рентгенофазовый анализ дифрактограмм, полученных с поверхности и центральной части обожженных при 870 К образцов (рис. 4), показывает, что появляется градиент мезоструктуры. Поскольку структуры каолинита и его пре-емника близки, на рисунках они идут под общим названием “каолинит”. На дифрактограмме центральной части по-прежнему зарегистрированы только характерные линии каолинита, т.е. дегидратация еще не началась.

Поднятие температуры до 1070 К (0 ч) способствовало развитию физических процессов на поверхности и увеличению градиента мезоструктуры - по каолиниту он составил (+40), по кварцу – (+10), а по кристобалиту – (-40) отн.ед/м. Выдержка 2 ч существенно преобразила картину в поверхностном слое: фазовый состав представлен в равных количествах кварцем, корундом и метакаолинитом (0,2), а также кристобалитом (0,4). Центральная часть по-прежнему не претерпевает фазовых изменений.

Обжиг при температуре 1270 К, 0 ч, стал причиной новой волны фазовых превращений. Доли корунда и кристобалита выросли еще на 0,1, а кварца на поверхности нет. Фазовые составы центральной части после 1270 К, 0ч, и 1170 К, 2ч, идентичны. Вероятно, для кремнеземистой керамики на последних стадиях спекания повышение температуры на 100 К равносильно двухчасовой выдержке.

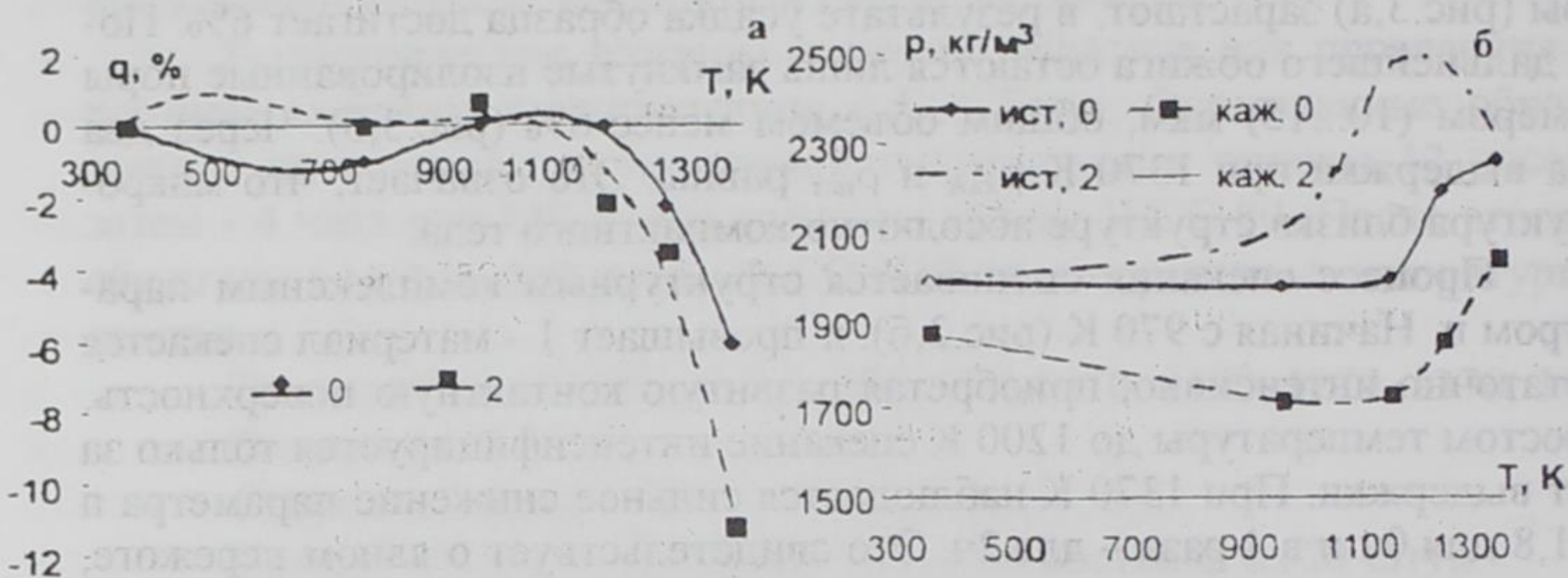


Рис.1 Зависимости огневой усадки q , % (а), истинной $\rho_{ист}$ и кажущейся $\rho_{каж}$ плотностей, $кг/м^3$ (б) от температуры обжига T , К и выдержки (0 и 2 ч).

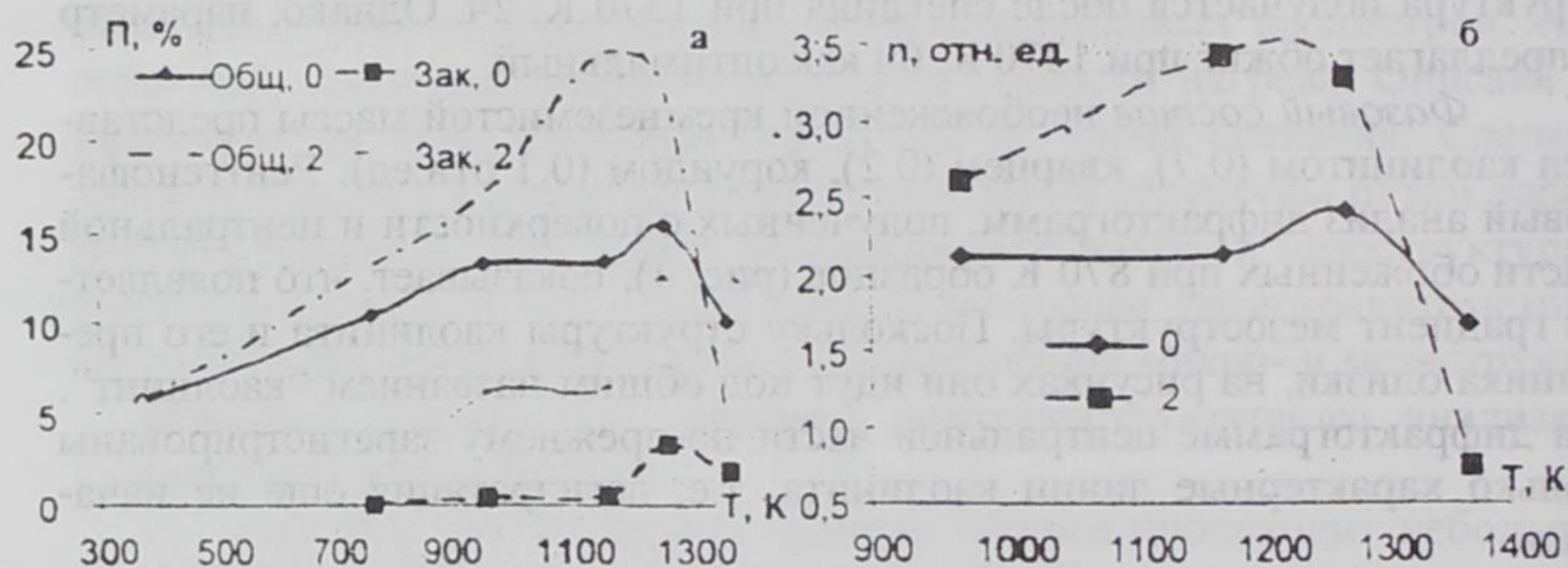


Рис.2. Зависимость общей $P_{общ}$, закрытой $P_{зак}$ пористостей, % (а) и оценочного структурного параметра спекания n , отн.ед (б) от температуры T , К и выдержки.

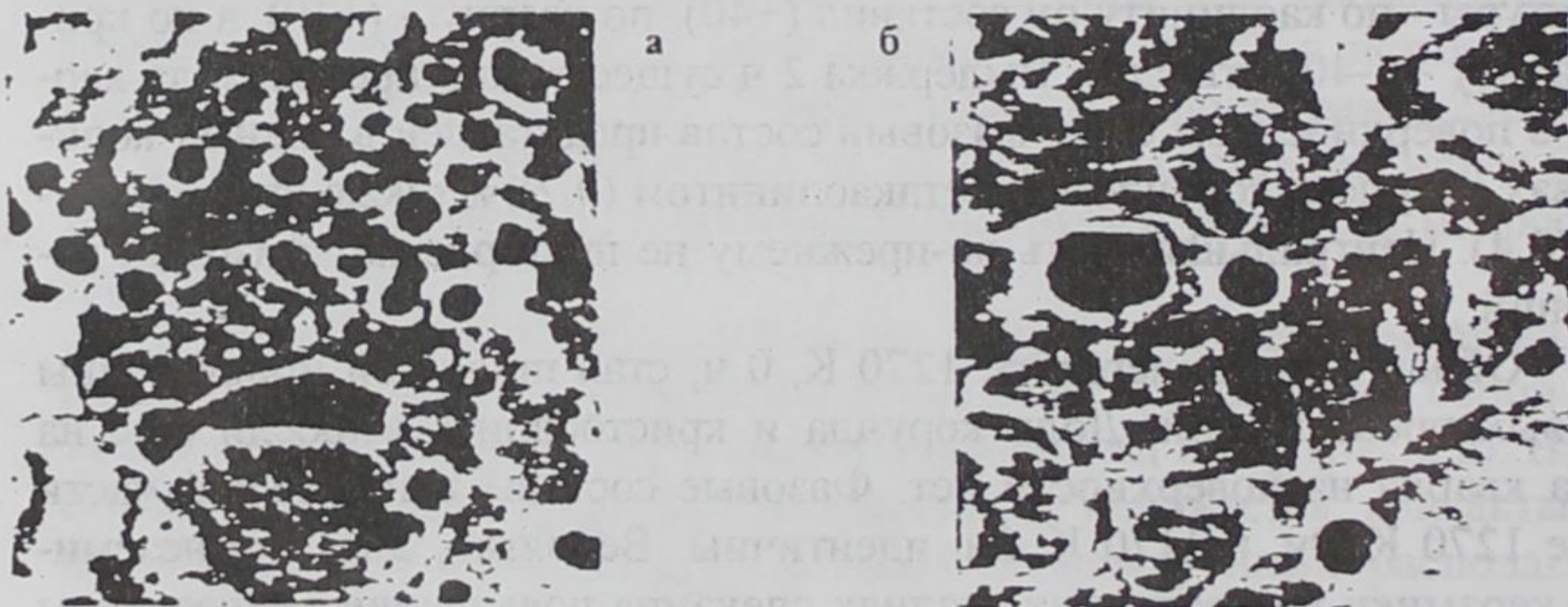


Рис. 3 Мезоструктура (X 1500) кремнеземистой керамики после обжига при 1370 К, с выдержками 0 (а) и 2 (б) ч.

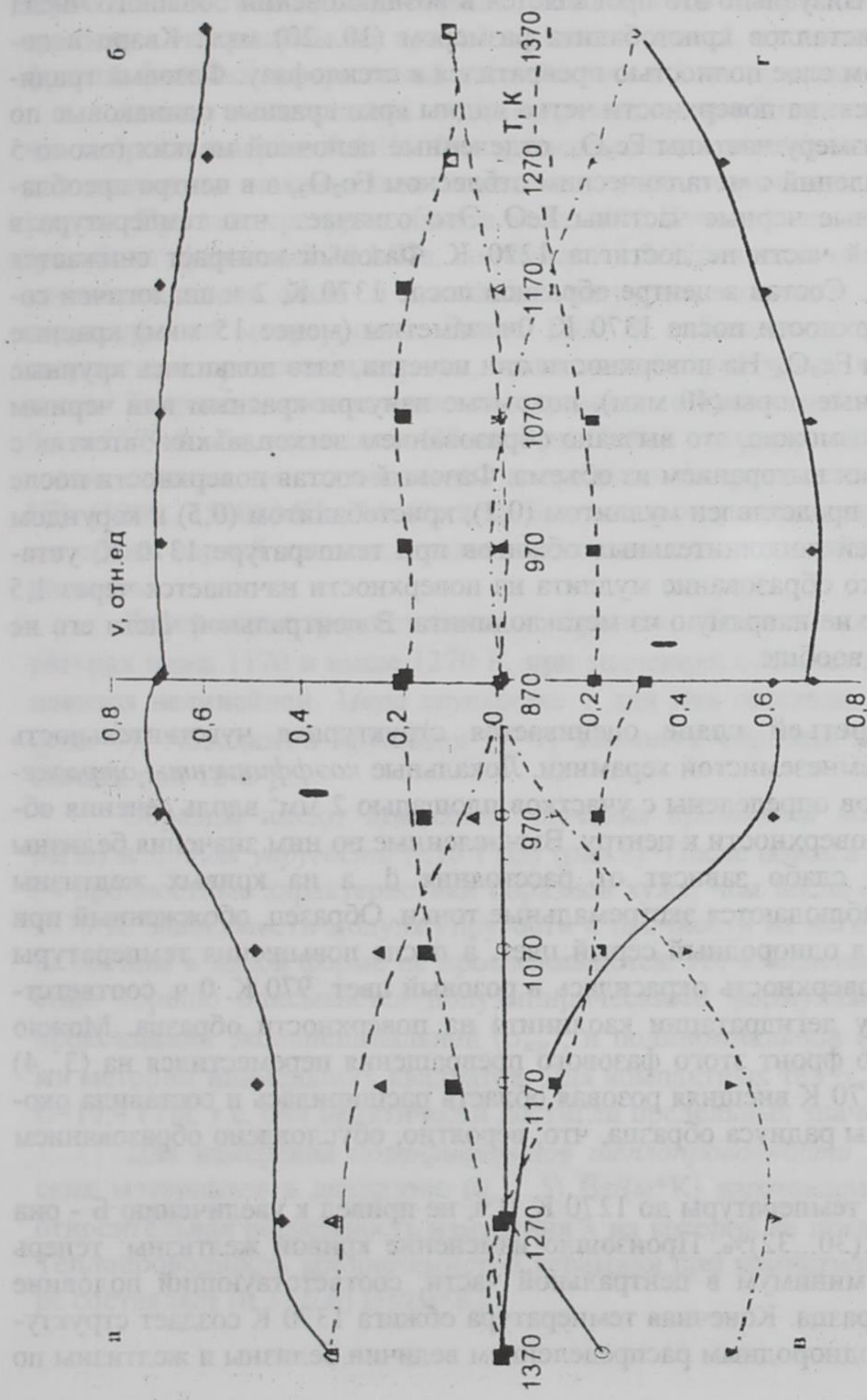


Рис. 4. Влияние температуры на фазовый состав поверхности (а, в) и центра (б, г) кремнеземистых стержней, обожженных с выдержками 0 и 2 ч соответственно.

▲ — каолинит ■ — кварц ▲ — кристобалит --- кристобалит --- кристобалит ○ — корунд ○ — муллит

Обжиг при 1370 К, 0ч снизил содержание каолинита на поверхности до 0,35, разложение сопровождается образованием корунда и кристобалита. Визуально это проявляется в возникновении большого числа мелких кристаллов кристобалита размером (10...20) мкм. Кварц в поверхностном слое полностью превратился в стеклофазу. Фазовый градиент усилился: на поверхности четко видны ярко красные одинаковые по форме и размеру частицы Fe_3O_4 , отделенные цепочкой мелких (около 5 мкм) вкраплений с металлическим отблеском Fe_2O_3 , а в центре преобладают крупные черные частицы FeO . Это означает, что температура в центральной части не достигла 1220 К. Фазовый контраст снижается выдержкой. Состав в центре образцов после 1370 К, 2 ч аналогичен составу поверхности после 1370 К, 0ч: заметны (менее 15 мкм) красные вкрапления Fe_3O_4 . На поверхности они исчезли, зато появились крупные бесформенные поры (40 мкм), покрытые изнутри красным или черным налетом. Возможно, это вызвано образованием легкоплавких эвтектик с железом и их выгоранием из объема. Фазовый состав поверхности после 1370 К, 2ч, представлен муллитом (0,2), кристобалитом (0,5) и корундом (0,3). Серией дополнительных обжигов при температуре 1370 К, установлено, что образование муллита на поверхности начинается через 1,5 часа и идет не напрямую из метакаолинита. В центральной части его не образуется вообще.

В третьей главе оценивается структурная чувствительность свойств кремнеземистой керамики. Локальные коэффициенты отражения образцов определены с участков площадью 2 мм^2 вдоль сечения образцов от поверхности к центру. Вычисленные по ним значения белизны Б (рис.5,а) слабо зависят от расстояния d , а на кривых желтизны (рис.5,б) наблюдаются экстремальные точки. Образец, обожженный при 770 К, имел однородный серый цвет, а после повышения температуры на 200 К поверхность окрасилась в розовый цвет. 970 К, 0 ч, соответствует началу дегидратации каолинита на поверхности образца. Можно сказать, что фронт этого фазового превращения переместился на (3...4) мм. При 1170 К внешняя розовая область расширилась и составила около половины радиуса образца, что, вероятно, обусловлено образованием гематита.

Рост температуры до 1270 К, 0 ч, не привел к увеличению Б - она составляет (30...32)%. Произошло изменение кривой желтизны: теперь она имеет минимум в центральной части, соответствующий половине радиуса образца. Конечная температура обжига 1370 К создает структуру с более однородным распределением величин белизны и желтизны по сечению.

Выдержка 2 часа изменила картину. Белизна образцов, обожженных ниже 1170 К равна (60...80)%, а выше – (0...20)% (рис. 5, в). Характерно наличие только двух окрашенных областей в образцах без четкой границы. Экстремумы на кривой желтизны (рис.5, г) показывают, что фронты фазовых превращений остановились в 2 мм от поверхности.

Анализ механических свойств кремнеземистой керамики показал, что скорость нагрева 0,4 К/с без промежуточных выдержек оптимальна для получения максимально возможных упруго-прочностных характеристик. При температурах обжига ниже 1000 К *твердость* по Бриннелю (рис.6) не превышает 20 МПа, по Моосу - 1,5. Прочность межчастичных контактов очень мала и малейшие нагрузки вызывают разрушение структуры на микроуровне. Выше 1200 К наблюдается симбатность твердости и времени выдержки, проявляется структурная чувствительность. Твердость кремнеземистой керамики, обожженной при 1270 К, 0ч, и 1170 К, 2ч, одинакова. Обжиг при 1370 К сформировал разные фазовые составы, но одинаковую, в пределах погрешности, твердость: НВ=(1200...1500) МПа, М=(9...9,9). Близкими структурными параметрами обеих партий являются только истинная плотность и закрытая пористость.

Деформация кремнеземистых образцов, обожженных при температурах ниже 1170 и выше 1270 К, при значениях ε больших 0,08% становится нелинейной. *Мера хрупкости* χ для них составляет (0,5...0,75) (рис. 7). Абсолютно хрупкими ($\chi=1$) являются образцы только после обжига при 1270 К.

Образцы имеют невысокие значения *прочности на изгиб* (≤ 10 МПа) и *модуля упругости* (≤ 10 ГПа) (рис.8). После обжига при 1420 К, 0ч прочностные характеристики образцов хуже, чем после обжигов при 1370 К. Зависимости модуля упругости и прочности на изгиб от фазового состава в явной форме не прослеживаются. Их изменение с пористостью хорошо описывается полуэмпирическими формулами после аппроксимации экспоненциальной ($\sigma_{\text{изг}}$), и полиномиальной (E) функциями методом наименьших квадратов. Для компактных тел $\sigma_{\text{изг}}=14$ МПа, а E=10,4 ГПа, т.е. они практически достигли предельных значений.

Для измерения *коэффициентов теплопроводности* λ керамических материалов в диапазоне (0,1...5) Вт/(м*К) изготовлена установка, относительная погрешность измерения λ на которой не превышала 10%. Теплопроводность кремнеземистой керамики при комнатной температуре составляет (0,3...0,6) Вт/(м*К).

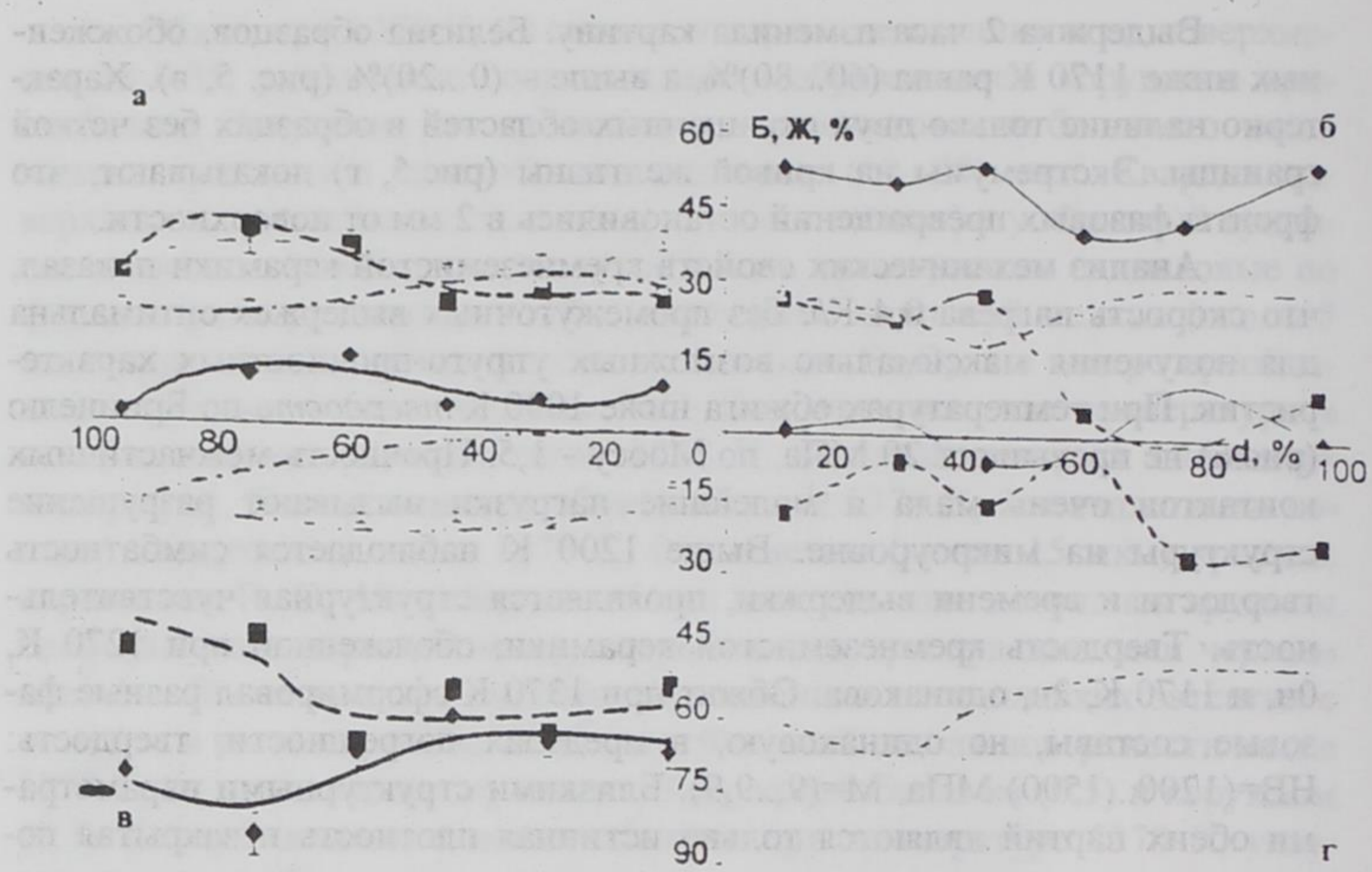


Рис. 5. Зависимости локальных значений белизны Б, % (а, в) и желтизны Ж, % (б, г) от температуры для образцов, обожженных с выдержками 0 и 2 ч, соответственно (d - расстояние до поверхности, %). —◆— 970 —■— 1170 —▲— 1270 —●— 1370

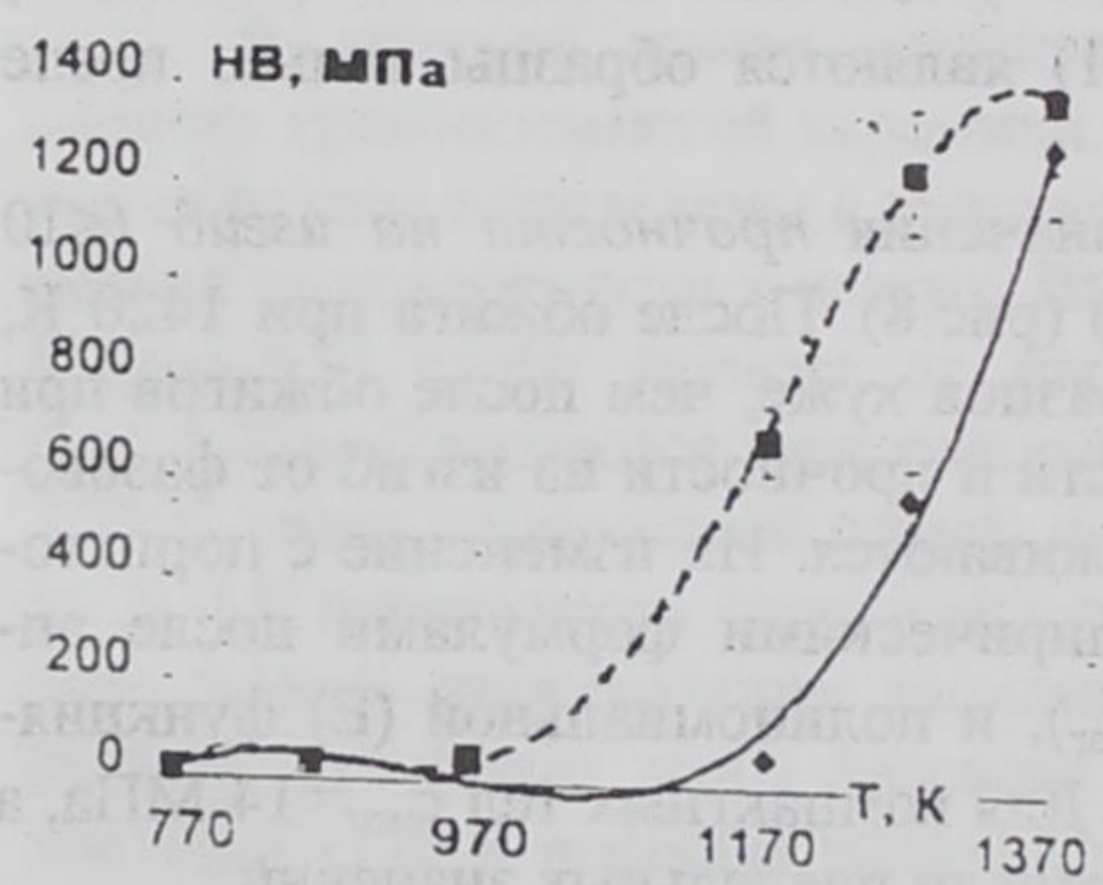


Рис. 6. Зависимость твердости по Бриннелю HV, МПа от температуры и выдержки. —▼— 0 —■— 2

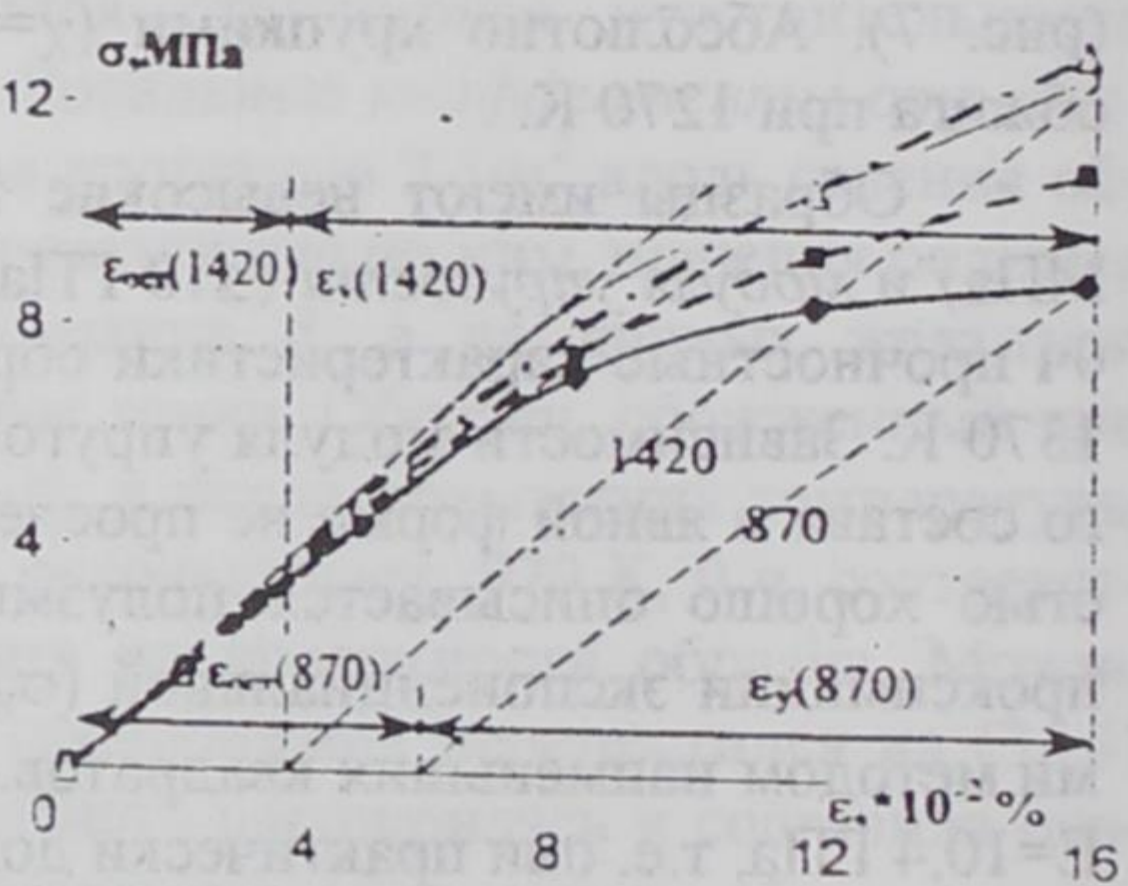


Рис. 7. Диаграммы деформаций образцов, обожженных при температурах —◆— 870 —■— 1070 —▲— 1270 —●— 1420

Влияние формирующегося порового пространства на коэффициент теплопроводности проиллюстрировано кривыми на рис.9,а. В интервале пористости (0...15)% λ снижается в 1,5 раза. Элементарная ячейка макроструктуры образцов с такой объемной долей пор представляет собой куб с отдельными изомерными включениями – порами. $P_{кр}=15\%$ - критическая пористость, при которой изолированные поры сливаются и образуют т.н. «бесконечный кластер»; система становится непроводящей. По мере возрастания пористости ($P > P_{кр}$), бесконечный кластер увеличивается, поглощая меньшие кластеры и поры, и теплоизолирующие цепочки пронизывают всю систему, образуя структуру с взаимопроницающими компонентами. Значение $P_{кр}$ называется порогом протекания. При $P > P_{кр}$ теплопроводность с ростом концентрации P почти не изменяется.

При комнатной температуре напряженность поверхностного пробоя $E_{пов.пр}$, как и λ , определяется не столько фазовым, сколько химическим составом и пористостью (рис. 11,б). 15%-ная критическая пористость - порог, выше которого структура становится более проводящей и пробой наступает при 650 кВ/м. В области (0...15)% пористости электропробой наступает при гораздо более высоких напряжениях. Пробою абсолютно компактного тела соответствует напряженность 1020 кВ/м. Если поверхностный пробой для кремнеземистой керамики, как и для фарфора, составляет примерно (0,2...0,5) от объемного, тогда объемный пробой произойдет при (2000...5000) кВ/м. Следовательно, обжиг при 1370 К, 2ч, или 1420 К, 0ч, обеспечивает высокую электропрочность и изделия могут использоваться в качестве высоковольтных изоляторов.

Термостойкость кремнеземистой керамики определяется в основном упруго-прочностными характеристиками и КТЛР. Критерий термостойкости R (рис.10,а) справедлив для быстрого (ударного) перепада температур и характеризует устойчивость к зарождению трещин. Максимальным значением R обладают образцы, спеченные при 1170 К, минимальным - при 1420 К.

Критерии распространения трещин R'' по Хассельману (рис.10,б) показывают, что самыми устойчивыми к распространению трещин являются образцы, спеченные без выдержки. Ее влияние на критерий R'' обратно воздействию на критерий R . За два часа обжига при 1370 К сопротивление распространению трещин растет, а обжиг при 1420 К, 0ч создает термостойкий материал. Для него критерий R'' в (1,5...2) раза больше, чем для других.

Критерии термостойкости с учетом меры хрупкости по Гогоци (рис.10,в) указывают, что высокотемпературный обжиг (>1270 К) увеличивает значения R . Термостойкость кремнеземистой керамики прямо

пропорциональна предельной деформации и обратно пропорциональна мере хрупкости и модулю упругости. Такие свойства и структура присущи образцам, обожженным при 1170 К, 2 часа. На втором месте по термостойкости находятся образцы, обожженные при 1370 К, 0ч. Не плохие данные показывает и кремнеземистая керамика, полученная при 1420 К, 0ч. Она имеет исходно микротрещиноватую структуру (низкий R), но устойчива к распространению трещин.

Адекватный выбор термостойкой структуры и формирующих ее тепловых параметров сделан по введенному автором коэффициенту потери прочности. Точки пересечения кривых с прямой $K=1/3$ (рис.11,а) - искомые значения термостойкости. Пористость способствует росту термостойкости за счет релаксации напряжений, затупления хрупких трещин, и предоставления дополнительного объема при расширении твердой фазы. Образцы, для которых значения $K < 1/3$, отличаются высокой стойкостью к термоудару и могут выдерживать перепад температур ΔT более 550 К. Высокая плотность не является гарантом термостойкости: коэффициент K для образцов, обожженных при 1420 К, 0ч, ($\Pi=5\%$) растет гораздо быстрее и уже после удара в 450 К достигает критического значения (рис.11,б). У образца, обожженного при 1370 К, 2 ч, во всем диапазоне ΔT коэффициент потери прочности ниже 0,3, но большой разброс значений ΔT снижает истинную термостойкость на 110 К. Самой надежной и устойчивой к зарождению и развитию трещин является кремнеземистая керамика, обожженная при 1370 К, 0ч. Она выдерживает до 800 К перепада, разброс значений не превышает 20 К и тогда $\Delta T=750$ К является гарантированной стойкостью к термоудару.

Фрактографические исследования изломов образцов показали, что после термоударов развивается фрагментальная структура. Макроструктура поверхностей разрушения представляет собой плотные участки, образующие возвышенности. Они имеют форму треугольников, вершины которых сходятся к центру (аксиальная текстура). Трещины распространяются преимущественно по границам более плотных областей – фрагментов. Вершину каждого фрагмента можно считать концентратором напряжения – источником трещин.

В образцах, спеченных при 1370 К, 0 ч, с наименее плотной и прочной структуре сразу наблюдаются фрагменты, расположенные в поверхностных слоях образца (рис. 12). Высота фрагментов $H_f \approx 2000$ мкм, а плотность концентраторов напряжения $\rho \approx 2$ мкм⁻². После обжига при 1370 К, 2 ч, высота фрагментов в 20 раз меньше. Термоудар в 450 К способствует образованию структур, состоящих из одинаковых по размерам хрупких участков (рис.13,а). Это приводит к микрорастрескиванию, рассеивающему часть энергии, хорошо заметному по “ручейкам”,

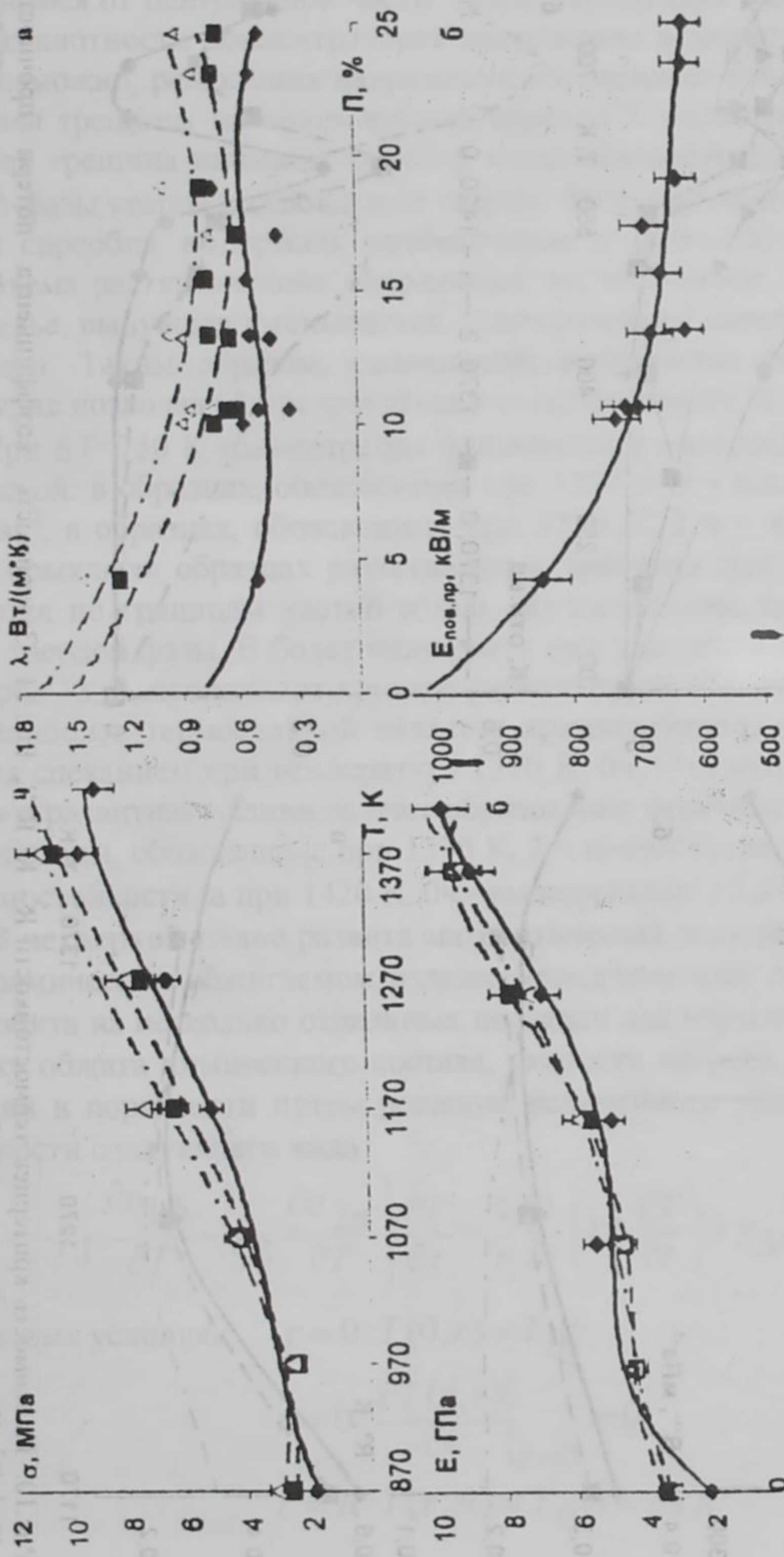


Рис. 8 Зависимость прочности на изгиб σ , МПа (а) и модуля упругости E , ГПа (б) от температуры T , К и поддержки (1) — \diamond — 0 — \square — 1 — \triangle — 2

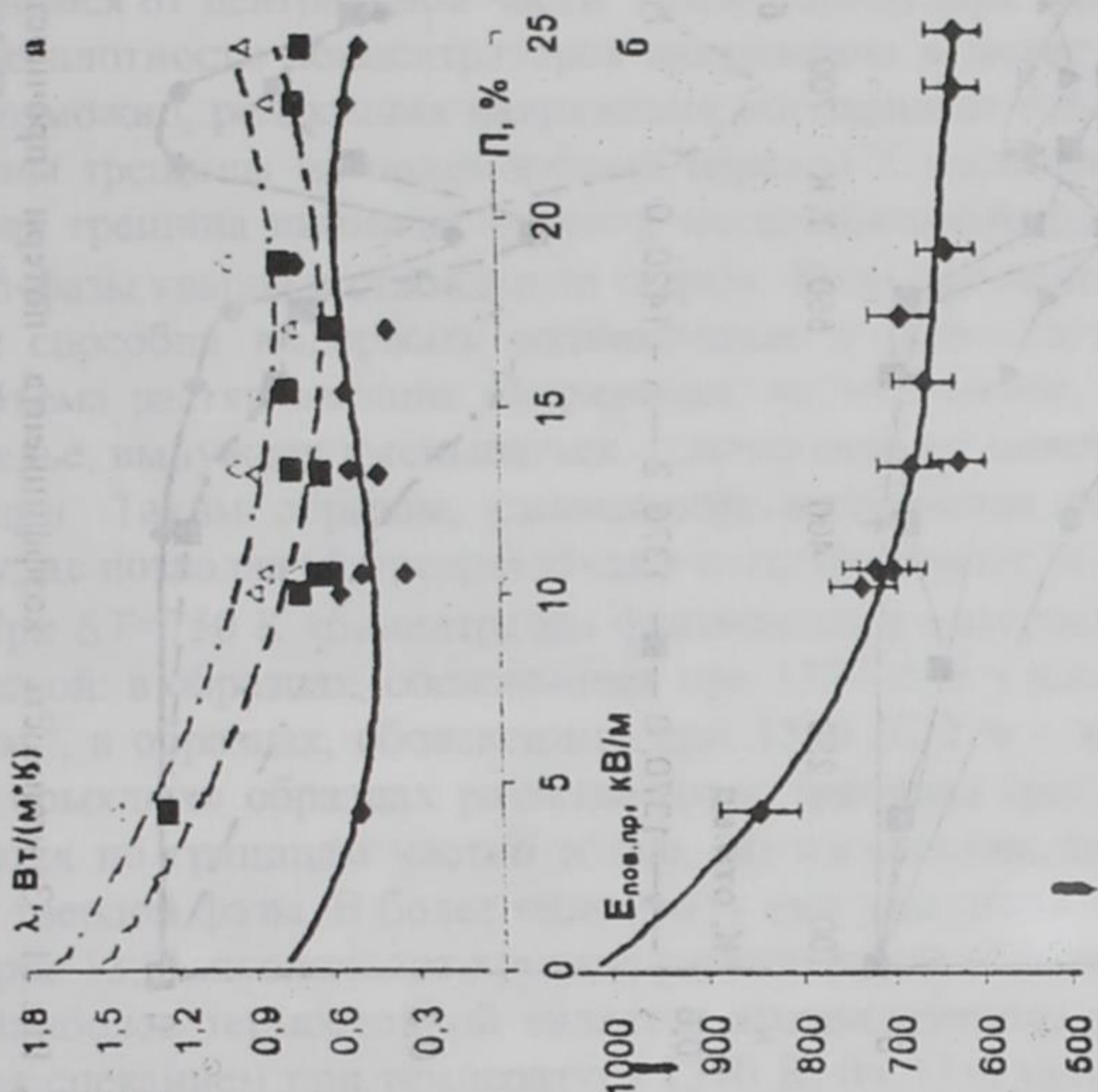


Рис. 9 Зависимость коэффициента теплопроводности λ , $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ (а) и напряженности поверхностного пробоя $E_{\text{пов.пр}}$, $\text{кВ}/\text{м}$ (б) от пористости Π , %.
 \diamond — 390 К — \square — 500 К — \triangle — 550 К

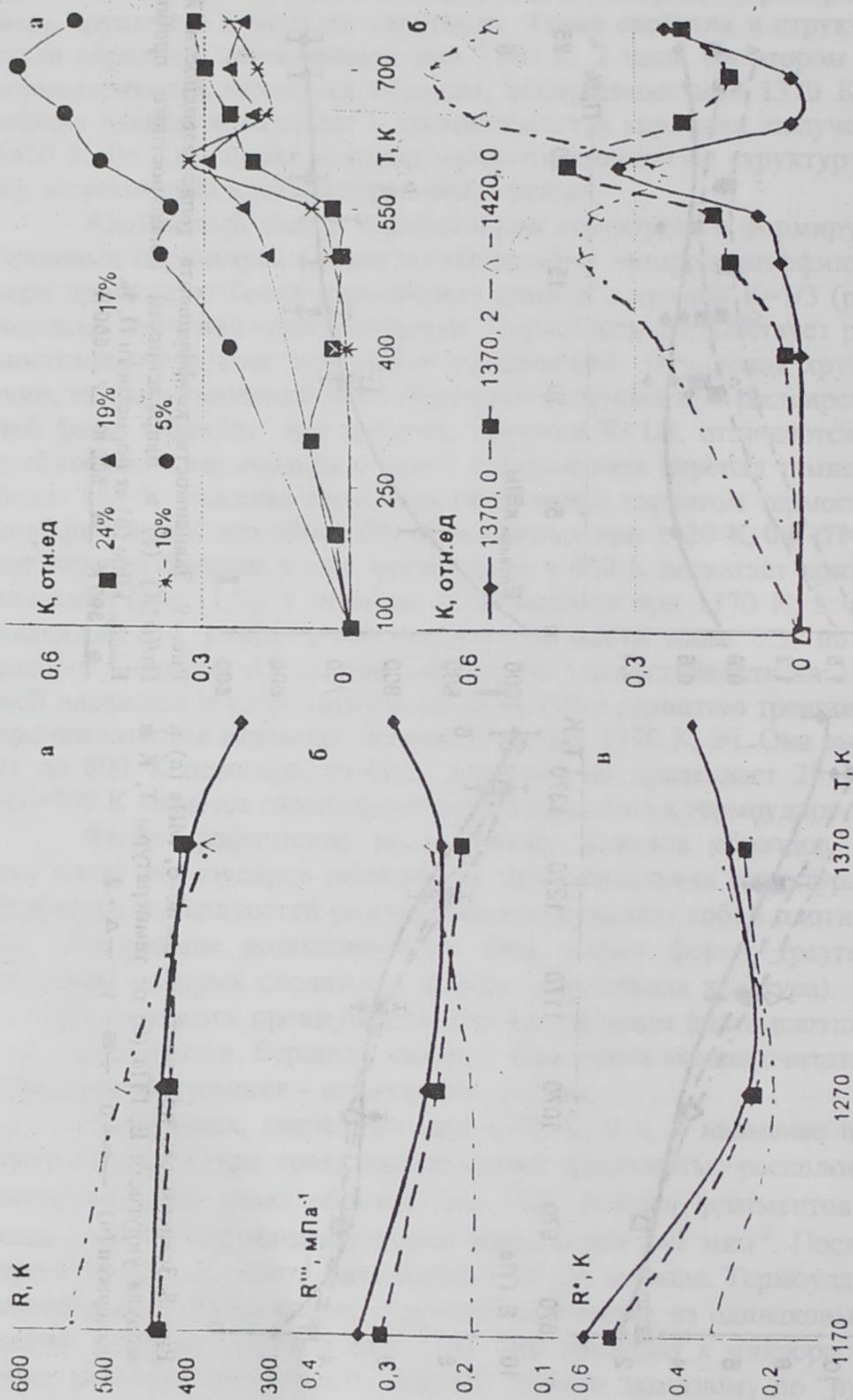


Рис.10. Зависимость критериев термостойкости $R, K; R''', R^*, K$ от температуры T, K и выдержки (ч) образцов $K, \text{отн.ед.}$ от термоудара $\Delta T, K$ пористости $\Pi, \%$ и тепловых параметров.

расходящимся от центральной части. После термоудара в 600 К заметно снижение плотности концентраторов напряжения в менее плотном образце. Возможно, релаксация напряжений обусловлена отбором энергии у вершины трещины на полиморфный переход с увеличением объема. Начальная трещина вызывает переход метастабильной при данных условиях β -фазы кварца в стабильную α -фазу. Если окружающая трещину матрица способна выдержать возникающие в результате увеличения микрообъема растягивающие напряжения, то этот объем, по принципу Ле-Шателье, вынужден уменьшаться, плотно сжимая между собой стенки трещин. Таким образом, сжимающие напряжения останавливают трещину, не позволяя ей превратиться в катастрофическую.

При $\Delta T = 750$ К концентрация фрагментов в материале становится критической: в образцах, обожженных при 1370 К, 0 ч она уменьшается до 2 мкм^2 , а образцах, обожженных при 1370 К, 2 ч – возрастает в 4 раза! В «рыхлых» образцах разветвленные трещины (рис. 13, б) распространяются по границам частиц и пор, по плоскостям спайности кристаллов твердой фазы. В более «плотных» они уже стали катастрофическими (рис. 13, в), происходит хрупкое раскалывание образца.

Наиболее термостойкой является кремнеземистая керамика, полученная спеканием при температуре 1370 К, 0 ч. Она устойчива к зарождению и развитию трещин за счет образования фрагментальной структуры. Образцы, обожженные при 1370 К, 2 ч имеют более низкие критерии термостойкости, а при 1420 К, 0 ч – выдерживают $\Delta T \leq 490$ К.

В четвертой главе развита математическая модель теплопереноса в керамическом обжигаемом изделии, предложенная А.В. Ралко. Задача разбита на несколько отдельных подзадач для изучения влияний на кинетику обжига химического состава, скорости нагрева, фазовых превращений и пористости путем решения нелинейного уравнения теплопроводности следующего вида

$$\rho \left(c - \gamma_1 \frac{\partial u_{1\phi}}{\partial T} - \gamma_2 \frac{\partial u_{2n}}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \gamma_3 \rho \frac{\partial u_{3\phi}}{\partial \tau}, \quad (1)$$

при краевых условиях $\tau = 0: T(0, r) = T_0;$

$$r = 0: \left. \frac{\partial T(\tau, r)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0;$$

$$r = R: T(\tau, R) = T_0(1 + \beta\tau); \quad (2)$$

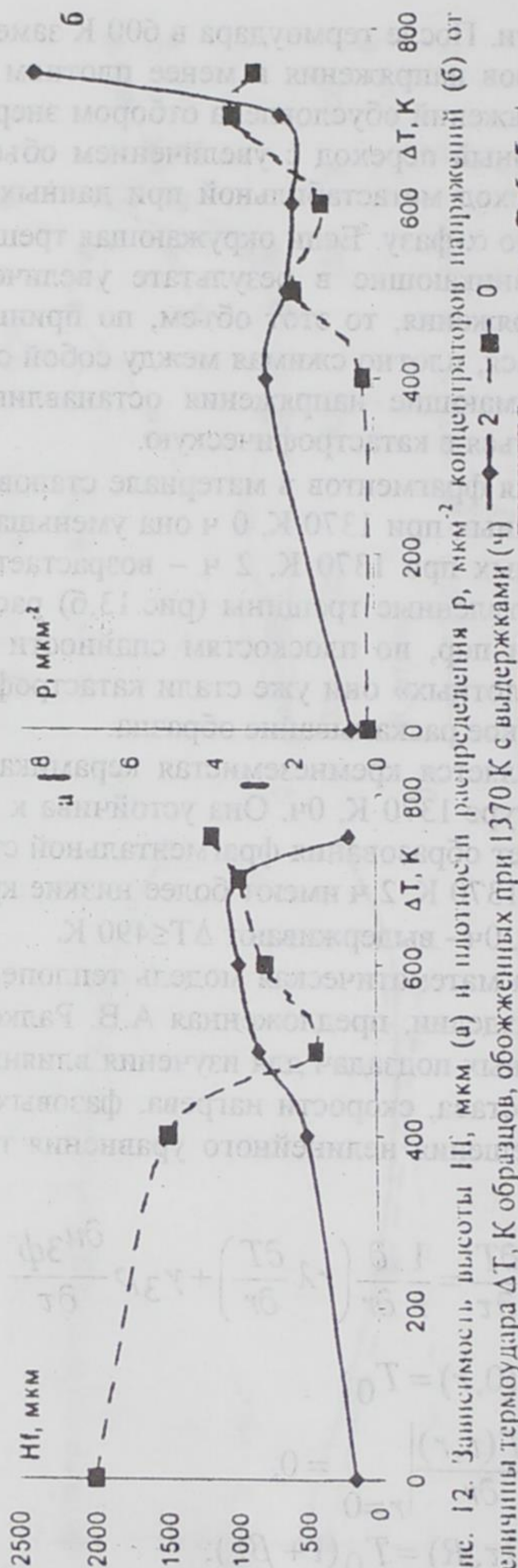


Рис. 12. Зависимость высоты H_f , мкм (а) и плотности распределения P , мкм² концентраторов напряжений (б) от величины термоудара ΔT , К образцов, обожженных при 1370 К с выдержками (ч) 0, 2, 4, 6, 8.



Рис. 13. Фрагменты и микроконцентраторы напряжения в изломах образцов, обожженных при 1370 К, после термоудара: а) 0 и 2 ч, $\Delta T=450$ К; б) 0 ч, $\Delta T=750$ К; в) 2 ч, $\Delta T=750$ К.

где $\gamma_1(T)$, $\gamma_2(T)$ и $\gamma_3(T)$ – удельные теплоты разложения каолинита, испарения связанной воды и муллитообразования соответственно; R – радиус образца; β – скорость нагрева поверхности образца. $c(T)$, $\rho(T)$, $\lambda(T)$ системы определены аддитивным путем через известные значения теплофизических свойств и содержания каждого компонента.

Проведенные расчеты показали, что образец диаметром 0,01 м при скорости нагрева 0,4 К/с равномерно прогревается за 50 минут одновременно с печью. Графическое изображение температурного поля имеет линейный вид. Это противоречит экспериментальным результатам, т.к. в каждой точке двумерного пространственно-временного континуума система имеет различный фазовый состав и теплофизические свойства. Поэтому использована фазовая диаграмма состояния кремнеземистой системы, составленная на основе полученных автором экспериментальных зависимостей содержания фаз от температуры и времени.

Графическая зависимость температурного поля образца от времени при $q_1=q_2=q_3=0$ (рис. 14, а) соответствует модели обжига керамики в отсутствии тепловых реакций. Небольшой перегиб на нижнем крае области описывает изменение теплофизических свойств каолинита после дегидратации. Наибольший градиент температуры вдоль радиуса образца равен 50 К/мм. Отвод тепла на дегидратацию (рис. 14, б) привел к тому, что температура центральной части достигла 1373 К на две минуты позже. Удаление пара замедлило прогревание на 40 минут. Постоянный отток тепла с паром увеличивает градиент температуры до 70 К/мм и сдвигает весь процесс в сторону высоких температур. Муллитизация является экзотермическим эффектом и происходит лавинообразно, ускоряя прогрев на 17 минут. Максимальное содержание муллита образуется после 3,5 ч выдержки при 1370 К и не превышает 0,3 отн.ед. После часа выдержки температура центральной части достигает 1400 К, т.е. возникает обратный температурный и фазовый градиенты.

Расчет режима обжига для получения плотных малонапряженных однородных структур кремнеземистых стержней основан на теории термоупругости, теплопроводности и теплоотдачи. Через экспериментально определенные ранее упруго-прочностные и теплофизические характеристики вычислен допустимый температурный перепад $\Delta t_{\text{доп}}$. Режим оптимизированного обжига, учитывающий $\Delta t_{\text{доп}}$, составляет более 3,5 часов. Скорость нагрева (рис. 15, а) до 500 К – 0,3 К/с. Повышение температуры до 800 К следует регулировать так, чтобы образующийся в поверхностных слоях расплав не заполнил поры прежде, чем в глубине массы вы-

горит органика или уйдет весь пар после дегидратации. Скорость нагрева должна быть снижена уже до 0,2 К/с.

После 800 К во избежание деформации и зарождения дефектов и микротрещин скорость нагрева принята минимальной – 0,1 К/с. Выше 1000 К возможно убыстрение обжига в два раза с последующем замедлением вновь до 0,1 К/с. На практике нет смысла так усложнять технологию. Даже в тонких стержнях, для которых проводится расчет в данной работе, нет законченности всех высокотемпературных физико-механических процессов. Поэтому по достижении температуры 1000 К скорость нагрева устанавливается постоянной и равной 0,1 К/с. Распределение температурного поля по сечению кремнеземистого стержня во время оптимизированного обжига представлено на рис. 15,б. Нагрев составляет более 1,5 ч, выдержка, необходимая для прогрева центральной части образца до 1370 К увеличивает общее время до 2,5 часов. Наконец, на разложение метакаолинита на муллит и кристобалит, образование стеклофазы, муллита отводится час. Итого на весь цикл нагрева затрачивается около 3,5 часов. Перепад температуры по сечению образца при таком режиме не превышает 40 К.

Основные результаты исследований:

1. Установлена зависимость формирования порового пространства от скорости нагрева на ранних этапах обжига. Получено, что наименьшей пористостью (менее 10%) обладает кремнеземистая керамика, обжигаемая со скоростью 0,1 К/с с промежуточными двухчасовыми выдержками при 870 К и 1120 К или со скоростью 0,4 К/с без выдержек. При этом в первом случае формируется однородная структура, а во втором – градиентная. Оптимальным с точки зрения оценочного параметра структуры является режим 1370 К, 0 ч, 0,4 К/с, а увеличение температуры или выдержки может вызвать пережог;
2. Структурный анализ показал, что минимальный температурный градиент в образцах, обжигаемых без выдержек, составляет не менее 250 К, а с выдержкой – 100 К;
3. Между величинами белизны и желтизны и структурой однозначной зависимости не прослеживается. Она появляется при измерении желтизны вдоль радиуса сечения образца. По изменениям значений желтизны можно установить глубину проникновения фронтов фазовых превращений;

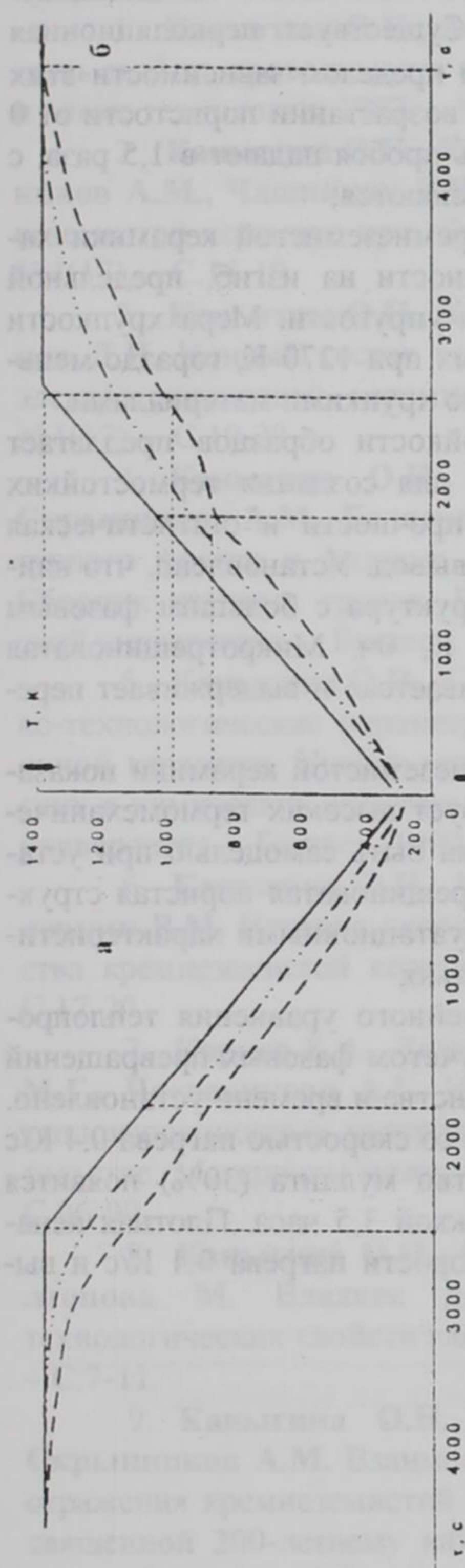


Рис. 14. Распределение температурного поля $T(\tau)$ в обжигаемом кремнеземистом образце: а - без тепловых эффектов ($\gamma_1=\gamma_2=\gamma_3=0$), б - с учетом дегидратации каолинита ($\gamma_1<0$), выходом пара ($\gamma_2>0$) и мулитообразования ($\gamma_3=0$).
 — $r=0$ - - - $r=R/2$ ···· $r=R$

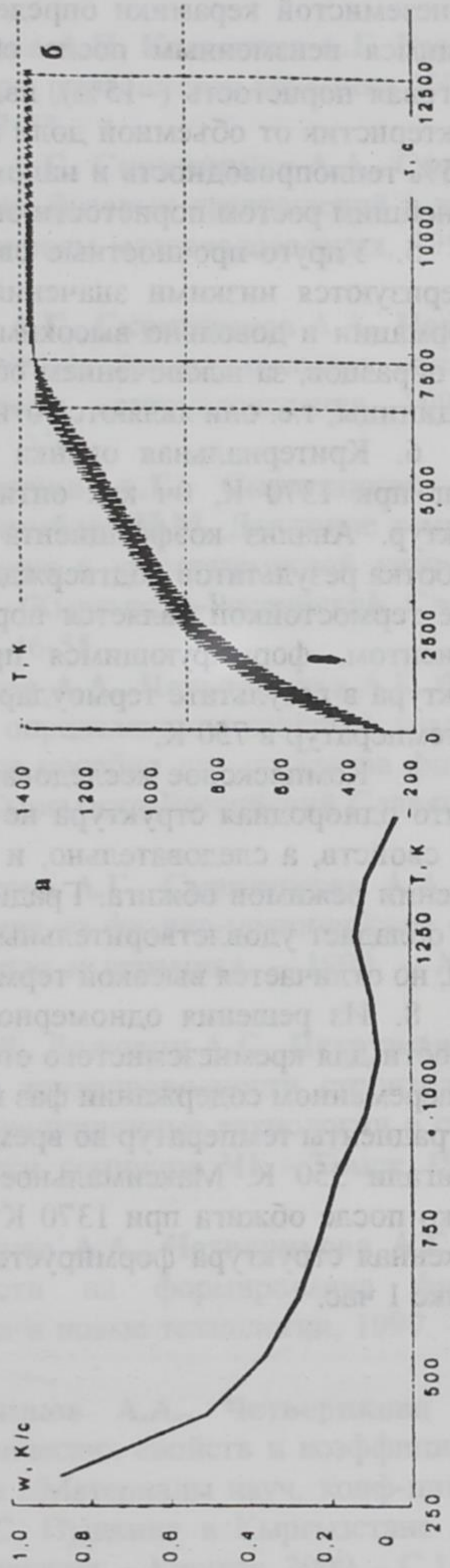


Рис. 15. Режим оптимизированного обжига $W(T)$ (а) для получения плотной неградиентной малонапряженной структуры с максимальным содержанием муллита; распределение температурного поля в образце $T(\tau)$ (б).

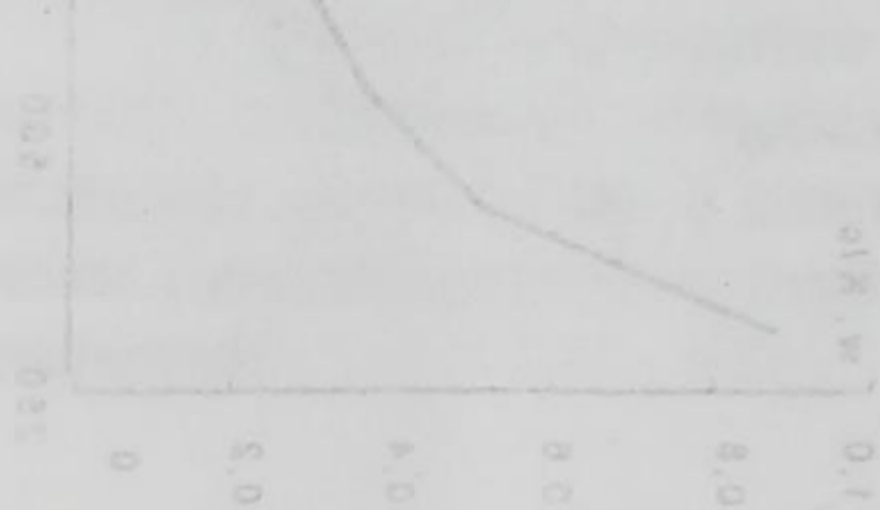
4. Теплопроводность и напряженность поверхностного пробоя кремнеземистой керамики определяются ее химическим составом, остающимся неизменным после обжигов. Существует перколяционная пороговая пористость (~15%), являющаяся пределом зависимости этих характеристик от объемной доли пор. При возрастании пористости от 0 до 15% теплопроводность и напряженность пробоя падают в 1,5 раза, с дальнейшим ростом пористости они не изменяются;

5. Упруго-прочностные свойства кремнеземистой керамики характеризуются низкими значениями прочности на изгиб, предельной деформации и довольно высоким модулем упругости. Мера хрупкости всех образцов, за исключением обожженных при 1270 К, гораздо меньше единицы, т.е. они являются относительно хрупкими материалами;

6. Критериальная оценка термостойкости образцов предлагает обжиг при 1370 К, 0ч как оптимальный для создания термостойких структур. Анализ коэффициента потери прочности и статистическая обработка результатов подтверждают этот вывод. Установлено, что наиболее термостойкой является пористая структура с большим фазовым градиентом, формирующимся при 1370 К, 0ч. Микротрещиноватая структура в результате термоудара «закаливается» и выдерживает перепад температур в 750 К;

7. Комплексное исследование кремнеземистой керамики показало, что однородная структура не гарантирует высоких термомеханических свойств, а следовательно, и не должна быть самоцелью при установлении режимов обжига. Градиентная трещиноватая пористая структура обладает удовлетворительными эксплуатационными характеристиками, но отличается высокой термостойкостью;

8. Из решения одномерного нелинейного уравнения теплопроводности для кремнеземистого стержня с учетом фазовых превращений при переменном содержании фаз в пространстве и времени установлено, что градиенты температур во время обжига со скоростью нагрева 0,4 К/с достигали 350 К. Максимальное количество муллита (30%) появится только после обжига при 1370 К с выдержкой 3,5 часа. Плотная ненапряженная структура формируется при скорости нагрева 0,1 К/с и выдержке 1 час.



Основные положения диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Каныгина О.Н., Айтимбетова А.Н., Каныгина А.Г. Взаимосвязь свойств проводимости и структуры циркониевой керамики //Наука и новые технологии, 1997. – №3. – С.77-83.
2. Каныгина О.Н., Каныгина А.Г., Скрипников А.А., Скрынников А.М., Чашников Д.И. Кинетика фазовых превращений в кремнеземистой керамике при обжиге //Вопросы материаловедения, 1998. – №4(17). – С.14-19.
3. Каныгина О.Н., Каныгина А.Г., Скрипников А.А., Чашников Д.И. Ионный состав воды и кинетика предварительных обжигов электротехнической керамики //Вопросы материаловедения, 1998. – №4(17). – С.19-23.
4. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Скрипников А.А., Скрынников А.М., Беляева А.Л., Раимбаев Н.М. Движение температурного фронта и фазовые превращения в кремнеземистой керамике. Сборник научных трудов. Выпуск 1 /Кыргызско-Российский Славянский университет. – Бишкек, 1998. – С.46-55.
5. Каныгина О.Н., Скрипников А.А., Четверикова А.Г. Физико-технологические параметры глин, определяющие свойства традиционной керамики. Учебно-методическое пособие для студентов физических и химических специальностей /Кыргызско-Российский Славянский университет. – Бишкек, 1999. – 60с.
6. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Скрипников А.А., Лелевкин В.М. Влияние скорости нагрева на физико-механические свойства кремнеземистой керамики //Стекло и керамика. – 1999. – №6. – С.17-20.
7. Корнев Е.А., Лелевкин В.М., Лелюхин А.С., Петрушанский М.Г., Четверикова А.Г. Измерение теплопроводности строительных теплоизоляционных материалов //Нетрадиционные технологии в строительстве: Материалы межд. научно-техн. семинара. Ч1. – Томск, 1999. – С.96-99.
8. Каныгина О.Н., Скрипников А.А., Четверикова А.Г., Солтонова М. Влияние дисперсности на формирование физико-технологических свойств глин //Наука и новые технологии, 1999. – №4. – С.7-11.
9. Каныгина О.Н., Скрипников А.А., Четверикова А.Г., Скрынников А.М. Взаимосвязь физических свойств и коэффициентов отражения кремнеземистой керамики //Материалы науч. конф-ции, посвященной 200-летию юбилею А.С. Пушкина в Кыргызстане /Кыргызско-Российский Славянский университет. – Бишкек, 2000. – С.12-14.

10. Четверикова А.Г., Каныгина О.Н., Скрипников А.А., Ми-
роненко С. Термостойкость кремнеземистой керамики. Сб. науч. тру-
дов. Выпуск 2 /Кыргызско-Российский Славянский университет. – Биш-
кек, 2000. – С.32-36.

11. Четверикова А.Г., Каныгина О.Н., Лелевкин В.М., Скрип-
ников А.А. Теплопроводность кремнеземистой керамики. Сб. науч. тру-
дов. Выпуск 2 /Кыргызско-Российский Славянский университет. – Биш-
кек, 2000. – С.36-41.

Чет

Подписано к печати 28.08.00. Формат 60×84^{1/16}.

Печать офсетная. Объем 1,5 п.л.

Тираж 100 экз. Заказ 148.

Издательство Славянского университета

Отпечатано в типографии КРСУ, г. Бишкек, ул. Шопокова, 68.