

На правах рукописи

КОТЛЯР Татьяна Анатольевна

**ВЛИЯНИЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ
НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ
СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ**

**Специальность 01.04.14 –
Теплофизика и теоретическая теплотехника**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Бишкек 2006

Работа выполнена на кафедре физики и микроэлектроники
Кыргызско-Российского Славянского Университета

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,
профессор В.М. Лелевкин

кандидат физико-математических наук,
доцент О.Н. Каныгина

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор А.Ж. Жайнаков

доктор технических наук,
профессор В.Е. Мессерле

Ведущая организация:

Институт Физики Национальной
Академии Наук, Кыргызской Республики

Защита состоится *14 марта 2006 г.* в 16^{30} часов на заседании диссертационного Совета Д 730.001.05 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 *30 января 2006 г.*

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических
наук, профессор

Э.Б. Кулумбаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния карбида кремния на теплофизические и прочностные свойства кремнеземистой керамики.

Актуальность работы обусловлена необходимостью изучения теплофизического воздействия на получение высокопрочной кремнеземистой керамики с заданными свойствами. В этой связи большой научный и практический интерес представляют исследования влияния армирующих компонент в сочетании с различными режимами термообработки для получения структуры керамики с требуемыми свойствами. Получение функциональных керамических материалов невозможно без комплексного изучения их свойств и определения теплофизических и других параметров управления эволюцией структуры керамики. Существует множество методов исследования керамики, но далеко не все могут быть применены к изучению конкретного материала. Необходимо определить комплекс неразрушающих методов контроля, обладающих информативностью, достоверность которых позволяет контролировать структурообразование и управлять теплофизическими и термомеханическими свойствами керамики.

В работах О. Тихи, В.Ф. Павлова и Я.Е. Гегузина исследовались особенности влияния температуры на формирование оптимальной структуры в процессе обжига. Изучением структуры оксидных и бескислородных керамик занимались такие известные ученые, как А.И. Августинник, У.Д. Кингери, Х. Янагида, И.Н. Францефич, Г.Г. Гнесин, Н.Г. Масленникова, А.В. Беляков, И.Я. Гузман. Ими были определены устойчивые состояния, условия полиморфных превращений, физические и химические свойства керамических материалов. Ф.Я. Френкелем и Б.И. Пинесом описаны модели взаимодействия частиц керамического порошка. Поиску способов получения и разработке технологий производства новых керамических материалов с целью повышения их огнеупорности, плотности и устойчивости к механическому нагружению посвящены работы Н.И. Красоткина, Н.И. Воронина, К.И. Портной. В фундаментально-прикладных исследованиях С.А. Салтыкова, П.Г. Черемского, В.А. Лотова и В.С. Ивановой разработаны методы неразрушающего контроля и анализа структуры керамических материалов. Методы исследования механических и термомеханических свойств были развиты в работах Ю.Л. Красулина, Г.Н. Масленниковой, Г.А. Гогоци, К.К. Стрелова, теплофизических – в работах Г.Н. Дульнева, Г. Карслоу, Г.А. Гогоци.

Основным сырьем для производства кремнеземистой керамики являются глины, которые, как правило, представляют собой полимине-

ральные образования. Исследования химического, минералогического составов и других свойств глин местных месторождений положены в работах С.Ж. Жекишевой, О.Н. Каныгиной, А.М. Жердева. В настоящее время механизмы формирования структуры в процессе синтеза керамического материала остаются недостаточно изученными. В первую очередь это обусловлено тем, что данные явления сопровождаются большим числом полиморфных превращений и сложными теплофизическими эффектами, связанными с поглощением и выделением тепловой энергии. Для получения керамики с заданной структурой необходимо проведение комплексных исследований макро-, мезо- и микроструктуры не только вновь полученного материала, но и исходных компонент.

На сегодняшний день разработку и внедрение в производство новых керамических материалов осуществляют различные научно-исследовательские учреждения и производственные центры. Технология создания термостойких структур и разработка высокоплотной оксидной керамики с регулируемой микроструктурой является одним из направлений деятельности РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва). На ОАО «Комбинат «Магнезит» (РФ) внедрено производство углеродосодержащих огнеупоров многоцелевого назначения на керамической связке. Исследования в области механической обработки керамических материалов на основе оксида алюминия, нитрида и карбида кремния ведутся на ЗАО «НПЦ «Диарим-АБ» (г. Москва). Производство опытных партий огнеупоров и технической керамики, а также исследования различных видов природного сырья для их изготовления и других функциональных материалов ведутся в ОАО «НПО Восточный институт огнеупоров» (г. Екатеринбург), ВНИИЭФ (г. Саров), ИПФ (г. Нижний Новгород). В научно-исследовательском институте огнеупоров (г. Киев) проводятся работы по анализу процессов, протекающих при производстве карбондированных огнеупоров на кремнеземистой связке.

Целью работы является исследование влияния теплофизических процессов на формирование требуемой структуры высокопрочной кремнеземистой керамики и определение параметров контроля структуры, позволяющих управлять теплофизическими и термомеханическими свойствами материала.

Для достижения поставленной цели проводились экспериментальные и теоретические исследования и решались следующие задачи:

- определение оптимальных теплофизических параметров, формирующих структуру в системе кремнеземистая масса – SiC;
- оценка влияния режимов теплового воздействия на эволюцию фазового состава;

- определение зависимости теплофизических и прочностных свойств от содержания армирующего компонента и режимов обжига;
- исследования термомеханических свойств армированной кремнеземистой керамики;
- разработка комплекса неразрушающих методов контроля получения нового керамического материала.

Научная новизна. На основе анализа теплофизического воздействия показана возможность получения высокопрочной армированной кремнеземистой керамики. Установлены зависимости между температурой спекания, содержанием армирующего компонента (SiC) и структурой полученного керамического материала с заданными теплофизическими и термомеханическими свойствами.

Неразрушающими методами контроля процесса структурообразования кремнеземистой керамики установлены следующие параметры: коэффициент спекания, пористость «степень контактов», связность, фрактальная размерность, цветовое различие.

Методом равномерного нагрева экспериментально определены температурная зависимость теплопроводности армированной кремнеземистой керамики от количества и типа армирующего компонента. Найдены необходимые теплофизические параметры для расчета и моделирования термодинамических процессов в системе.

Установлена способность частиц SiC смешать теплофизические процессы, протекающие в кремнеземистой керамике, в область высоких температур, что значительно расширяет диапазон рабочих температур.

Практическая ценность работы определяется совокупностью полученных результатов, обобщений и выводов, свидетельствующих о новых перспективных направлениях теплофизического воздействия для получения армированной кремнеземистой керамики. Разработан новый материал «Огнеупорная керамическая масса» (заявка № 20050066.1), характеризующийся высокой прочностью, теплопроводностью и термостойкостью. Низкая себестоимость и простота технологии получения делают этот материал перспективным для промышленного применения.

Полученные экспериментально и рассчитанные значения теплопроводности, теплоемкости и энтальпии для кремнеземистой массы с частицами SiC могут быть использованы для анализа теплофизических процессов и проведения численных расчетов.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась соблюдением норм ГОСТ по испытаниям образцов, сопоставлением опытных, теоретических и литературных данных, большой статистической выборкой измерений.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты исследований и данные по теплофизическим параметрам, формирующим оптимальную структуру в системе кремнеземистая масса – SiC. В их число входят: температура, температурные режимы обжига и количественное содержание армирующих добавок (дисперсные частицы карбида кремния);
2. Комплекс методов неразрушающего контроля тепловых характеристик и структуры армированной кремнеземистой керамики: коэффициентов спекания, стереологии, цветового различия, фрактальной размерности;
3. Данные по зависимости фазовых составов системы кремнеземистая масса - SiC от режимов теплофизического воздействия;
4. Экспериментальная модель влияния армирующего компонента на повышение прочностных свойств кремнеземистой керамики;
5. Экспериментальное обоснование возможности использования фрактальной размерности для оценки прочностных свойств керамики;
6. Способ повышения термомеханических свойств кремнеземистой керамики путем армирования.

Апробация работы. Основные результаты, вошедшие в работу, были доложены на: Международной конференции «Байкальские чтения II» (Улан-Удэ, 2002); Международном междисциплинарном симпозиуме «Фракталы и прикладная синергетика» (Москва, 2003); Одиннадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 2005); XVII Российской конференции с международным участием «Неразрушающий контроль и диагностика» (Екатеринбург, 2005); Международном семинаре «Проблемы моделирования и развития технологии получения керамики» (Бишкек, 2005).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 12 печатных работах.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы; содержит 144 страницы машинописного текста, 43 рисунка, 10 таблиц и список литературы из 101 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, показана актуальность исследования влияния теплофизических процессов для получения кремнеземистой керамики с заданными свойствами. Сформулированы цели и задачи работы, определены ее научная новизна и практическая ценность.

В первой главе «*Материал и методы*» приводятся основные данные по изучаемым материалам и методологии исследования, которая заключается в выборе неразрушающих, экспрессных и информативных методов. Предложен комплекс методов исследований и управления теплофизическими процессами для формирования керамического материала с заданными свойствами.

В качестве объекта исследования выбраны образцы, изготовленные на основе каолинито-гидрослюдистой глины, которая относится к тугоплавким со средней огнеупорностью. В глину полидисперсного состава с фракцией частиц, не превышающей 0,63 мкм, добавляли карбидокремниевые порошки (SiC) двух типов: черный и зеленый, различающихся по фазовому составу. Изготовлены две партии образцов по 45 штук с содержанием частиц карбида кремния 10, 15, 20, 25 % (масс.), из которых прессовали образцы цилиндрической формы диаметром и высотой 10 мм. Образцы высушивали при температуре 100°C, 2 часа и обжигали при температурах 1050, 1200, 1300, 1400°C, 3 часа, со скоростью нагрева 0,2 град/с.

Во второй главе «*Теплофизические процессы, определяющие структуру системы кремнеземистая масса - SiC*» проанализировано влияние теплофизических процессов и тугоплавких карбидокремниевых частиц на структурообразование кремнеземистой керамики. Динамика процесса структурообразования и интенсивность внешнего или внутреннего энергетического воздействия оценивалась по коэффициенту спекания n , который использован в качестве критерия оптимальности процесса структурообразования.

$$n = \frac{\rho_n}{\rho_0} \cdot \frac{\Pi_n}{\Pi_0}$$

где ρ_0 , ρ_n - плотность системы до и после спекания; Π_0 , Π_n - пористость системы до и после спекания.

Коэффициент спекания для образцов, обожженных при температуре 1050°C $n > 1$ для матрицы и образцов с 10% SiC показан на рис. 1. В остальных случаях $n \sim 1$, образцы сохраняют свою форму, но контакт матрица-частица отсутствует. При 1200°C в системах с черным карбидом наблюдается увеличение геометрии и пористости образцов $n < 1$ для всех случаев кроме 25% ($n \sim 1$). При добавлении зеленого SiC $n \sim 1$ начиная с 15% содержания. При высоких температурах (1300 и 1400°C) образцы, не содержащие тугоплавких частиц, имеют значения $n \sim 0,2 \div 0,5$. При добавлении армирующих компонентов $n \sim 1$. В системах с черным

SiC коэффициент спекания достигает 1 только при 25%, а в системах с зеленым - при 15%.

Степень перестройки структуры (α_n) показывает изменение порового пространства во время обжига

$$\alpha_n = (n-1)/n,$$

n - коэффициент спекания.

Константа скорости процесса уплотнения (K) характеризует скорость структурных изменений в материале

$$\frac{\alpha_n}{1-\alpha_n} = Kt,$$

где K - константа скорости процесса уплотнения материала, мин^{-1}

При температуре 1050°C в гетерофазной системе механизм жидкофазного спекания реализуется только при 10% SiC, $\alpha_n \sim 50\%$, $K \sim 1 \text{ мин}^{-1}$, активно идет процесс структурообразования. Если карбидных частиц 15 - 25%, то они перестают участвовать в спекании, вокруг частиц не образуется жидкостная пленка из-за высокой вязкости расплава. Слабые капиллярные силы не способны осуществить процесс стягивания частиц и заполнения пор расплавом $\alpha_n \sim 12\%$, $K \sim 0,1 \text{ мин}^{-1}$. Значения α_n и K снижаются в ~ 7 раз для системы с максимальным содержанием черного SiC, для системы с зеленым - в ~ 3 раза (рис.2). Это возможно из-за большей удельной поверхности частиц зеленого SiC и, следовательно, большей поверхности контактов частицы с матрицей.

При температуре 1200°C в керамической массе идет образование муллита. Начиная с этой температуры, K становится константой скорости отрицательного уплотнения для глины. Система перестает стремиться к уменьшению термодинамического потенциала $\alpha_n \sim 10\%$. Добавление 25% черного SiC существенно изменяет направление развития теплофизических процессов в системе. $K \sim 0,3$ соответствует уплотнению материала, наблюдается зарастание пор. В образцах с зеленым карбидом кремния достаточно 15% для перевода системы из неустойчивого в устойчивое состояние.

Существенные изменения происходят в обоих случаях при 10% SiC, $T=1300^\circ\text{C}$, $K \sim 0$ и меняется направление процессов плавления глины (рис.2) и замедляется образование бесконечного порового кластера. При 15% SiC происходит смена направления развития - система переходит в более устойчивое положение. Образцы с 20 и 25% зеленого карбида имеют такую же степень перестройки структуры и константу скорости уплотнения, как глина при оптимальной температуре спекания 1050°C . Система с черным SiC почти достигает такого же состояния только при 25%.

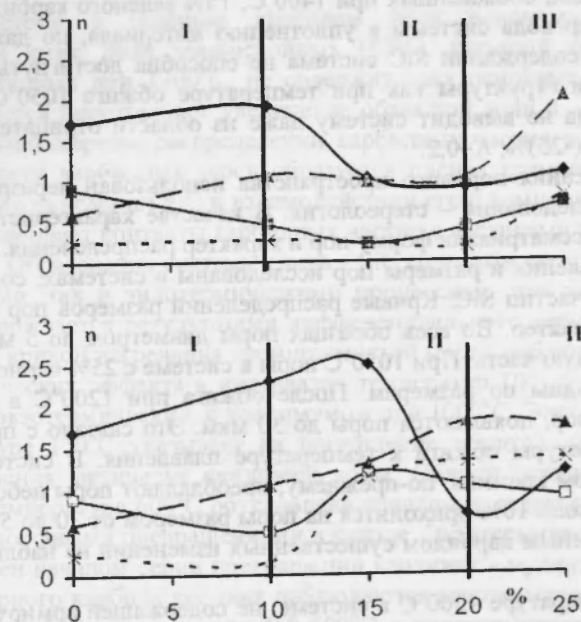


Рис.1. Коэффициенты спекания кремнеземистой керамики, армированной а - черными, б - зелеными частицами SiC: \blacklozenge - 1050°C , \blacktriangle - 1200°C , \blacksquare - 1300°C , \times - 1400°C

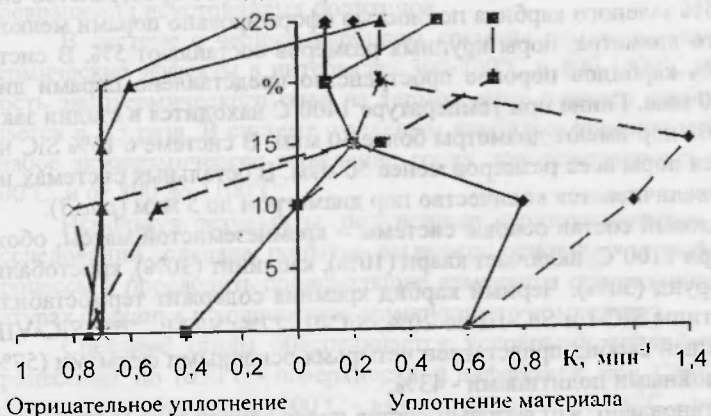


Рис.2. Диаграмма изменения скорости уплотнения K системы глина - SiC: сплошная - черный SiC; пунктирная - зеленый SiC: \blacklozenge - 1050°C , \blacktriangle - 1200°C , \blacksquare - 1300°C , \times - 1400°C

В образцах, обожженных при 1400°C, 15% зеленого карбида достаточно для перевода системы к уплотнению материала, но даже при максимальном содержании SiC система не способна достигнуть такой же перестройки структуры как при температуре обжига 1050°C. 25% черного карбида не выводит систему даже из области отрицательного уплотнения $\alpha_n \sim (-25)\%$, $K \sim 0,2$.

Для описания порового пространства использован неразрушающий метод исследования – стереология. В качестве характеристик пористого тела рассматривали форму пор и характер распределения.

Распределения и размеры пор исследованы в системах, содержащих 15 и 25% частиц SiC. Кривые распределений размеров пор имеют одинаковый характер. Во всех образцах поры диаметром до 5 мкм составляют большую часть. При 1050°C поры в системе с 25% черного SiC более неоднородны по размерам. После обжига при 1200°C в глине, кроме мелких пор, появляются поры до 30 мкм. Это связано с приближением температуры обжига к температуре плавления. В системах с черным карбидом кремния, по-прежнему, преобладают поры небольшого диаметра. Около 10% приходится на поры размером от 30 до 50 мкм. В системе с зеленым карбидом существенных изменений не наблюдается (рис. 3).

При температуре 1300°C в системе, не содержащей армирующих частиц, в основном формируются поры крупного диаметра (30-50 мкм). Глина входит в стадию закипания. В системе с 15% частиц черного SiC увеличивается число пор среднего диаметра. Поровое пространство системы с 15% зеленого карбида полностью сформировано порами мелкого и среднего диаметра, поры крупных размеров составляют 5%. В системах с 25% карбидов поровое пространство представлено порами диаметром 10 мкм. Глина при температуре 1400°C находится в стадии закипания: 60% пор имеют диаметры более 50 мкм. В системе с 15% SiC наблюдаются поры всех размеров менее 50 мкм. В остальных системах несколько увеличивается количество пор диаметром до 5 мкм (рис. 3).

Фазовый состав основы системы – кремнеземистой массы, обожженной при 1100°C, включает кварц (10%), каолинит (30%), кристобалит (30%), корунд (30%). Черный карбид кремния содержит термостабильные политипы SiC-I и SiC-III по 20%; SiC-II - 27%; SiC-β - 7%; SiC-VII - 27%. Зеленый карбид представлен четырьмя основными формами (57%) и многослойными политипами - 43%.

Установлено, что фазовый состав после обжига при 1050°C не зависит от типа и количества карбида кремния. В фазовом составе систем с содержанием черного карбида кремния 25%, обожженных при 1200°C, объемная доля устойчивых и неустойчивых политипов составляет 30%.

В системе с зеленым карбидом доля основных политипов в 2 раза ниже доли многослойных (47%). Фазовый состав образцов, обожженных при 1300°C, не содержит трех основных политипов; наблюдается значительное увеличение объемной доли β – фазы (в 3 раза). При равномерном распределении карбидных частиц в матрице на поверхности карбидных зерен образуется пленка кремнезема, возникающая при окислении SiC и взаимодействии его с компонентами матрицы. Она улучшает контакты карбидных частиц с частицами глины.

Образование системы глина - SiC сопровождается как экзотермическими, так и эндотермическими процессами, что экспериментально подтверждается результатами дифференциального термического анализа. На кривой нагревания кремнеземистой массы наблюдаются два эндотермических эффекта в интервалах температур 100-250 и 500-800°C, и один экзотермический, с максимумом при 1000°C. Эндозффект при температуре 150°C указывает на поглощение теплоты, необходимой для выделения физически связанной воды. Область минимума на кривой при температуре 600°C обусловлена началом дегидратации каолинита и полиморфными превращениями в кварце. Экзотермический эффект обусловлен началом серии превращений каолинит - муллит. На термограмме черного карбида кремния наблюдаются экзотермические пики малой интенсивности в интервале 250-600°C, а эндотермический эффект - при 800-1100°C. На термограмме зеленого карбида экзотермический пик имеется в интервале 800-1100°C, что вызвано началом полиморфных превращений неустойчивых политипов.

В системе с черным карбидом кремния отмечены экзо- и эндотермические эффекты в интервалах 300-700°C и 800-1000°C. Интенсивность эндотермического пика на термограмме черного карбида уменьшается в 2,5 раза. В системе с зеленым карбидом кремния наблюдается слабое экзотермическое выделение тепла при температурах от 300 до 500°C и от 800 до 1100°C.

Используя результаты, полученные неразрушающими методами исследований, сделана попытка выделить основные теплофизические процессы и проследить происходящие изменения при различных температурах спекания и количествах армирующего компонента.

Спекание глины обеспечивается условными теплофизическими процессами: до 1050°C - поверхностной диффузией, при 1200°C - зернограничной и объемной, 1300°C - вязким течением, 1400°C - испарением и конденсацией. В карбиде кремния диффузия идет медленнее, отсутствует испарение и конденсация.

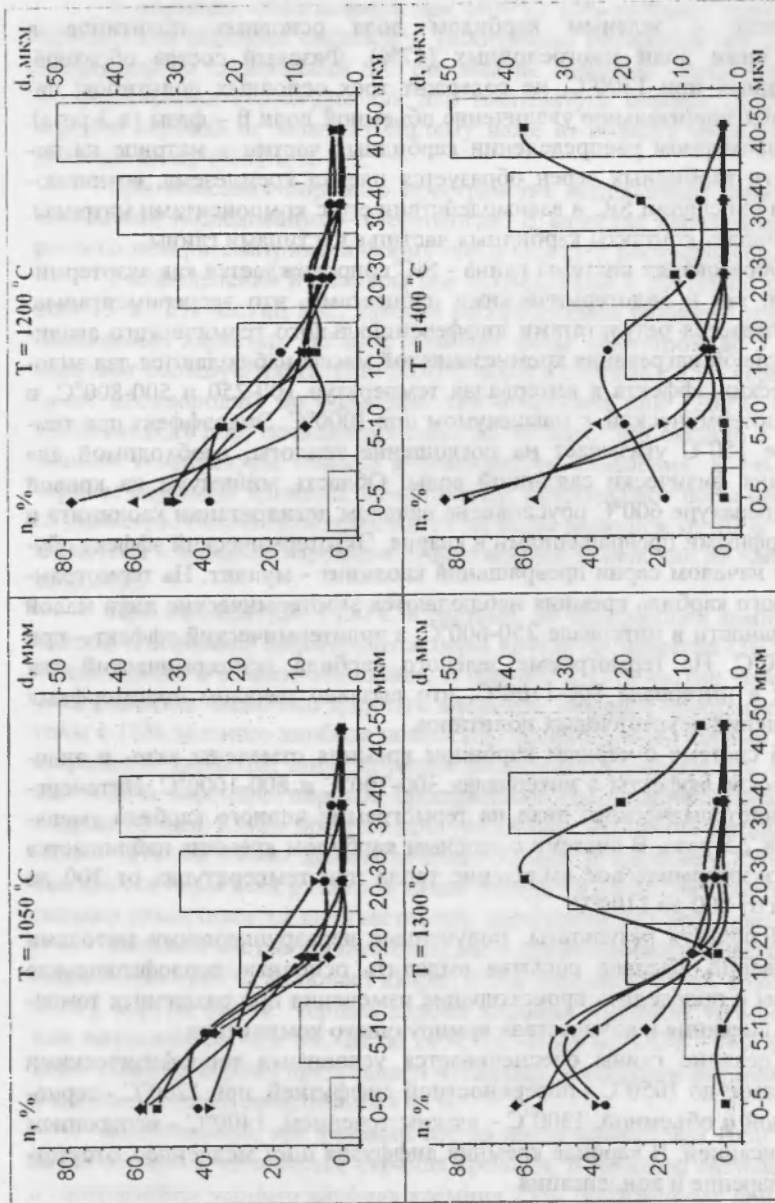


Рис. 3. Распределение диаметров пор от общего количества пор в структуре: \square - матрица; \bullet - 0% SiC; \blacktriangle - 10% SiC; \blacksquare - 15% SiC; \blacklozenge - 25% SiC. τ - 1050°C; σ - 1200°C; ρ - 1300°C; λ - 1400°C.

В особых точках (15 и 25% SiC) происходит смена механизмов спекания. Диффузия в системах глина - SiC затрудняется из-за того, что ковалентные карбидные частицы имеют коэффициенты диффузии $0,5-3 \text{ см}^2/\text{с}$ в температурном интервале $1600-2600^\circ\text{C}$, а глина $6-8 \text{ см}^2/\text{с}$ в температурном интервале от $700-1400^\circ\text{C}$. Теплофизические процессы смещаются в область более высоких температур, вязкое течение наблюдается при 1300°C и выше, а испарение и конденсация совсем не реализуются. Теплофизические процессы в системах с зеленым карбидом кремния идут быстрее, что обусловлено большей удельной поверхностью зеленых частиц.

В третьей главе «Влияние теплофизических процессов на свойства армированной кремнеземистой керамики» оценивается стабильная работа керамического материала, применяемого в качестве конструкционного. Детали из такого материала чаще всего подвергаются воздействию сжимающих напряжений. Поэтому для определения сопротивления армированной кремнеземистой керамики внешним воздействиям было выбрано сжатие.

Совместный анализ параметров мезоструктуры - прочности, пористости и среднего расстояния по связке - дает следующие результаты.

Прочность на сжатие глины без SiC и с 10% карбида, обожженных при температуре 1050°C , составляет $\sigma_{\text{сж}}=19 \text{ МПа}$ при пористости $P=15\%$. Увеличение количества карбидных частиц приводит к снижению прочности материала и увеличению пористости. При 25% черного SiC прочность системы снижается на 3 МПа, пористость увеличивается до 25%. Такое же количество зеленого снижает $\sigma_{\text{сж}}$ на 8 МПа, $P=20\%$. Среднее расстояние по связке ($l_{\text{ср}}$) при данной температуре обжига для систем с черным карбидом составляет 50 мкм, для систем с зеленым - 60 мкм. Прочность образцов зависит только от свойств глины. Жидкофазное спекание реализуется для образцов с 10% карбидных частиц.

Повышение температуры обжига на 150 градусов привело к изменению механических свойств образцов. Прочность на сжатие глины, обожженной при 1200°C , снизилась на 4 МПа, пористость увеличилась на 20%. При добавлении 25% SiC прочность системы достигает 23 МПа, пористость снижается на 5%. Наличие карбидных частиц способствует улучшению механических свойств образцов. Значения $\sigma_{\text{сж}}$ в системах с 10% зеленого SiC соответствуют значениям прочности глины при 1050°C (19 МПа). Среднее расстояние по связке для образцов с черным карбидом в 2 раза больше, чем для образцов с зеленым, хотя средняя прочность одинакова и равна $\approx 20 \text{ МПа}$. Следовательно, в системах с зеленым карбидом формируется более прочный каркас.

Прочность глины, обожженной при 1300°C , не изменилась

(15 МПа), а пористость составила 40%. Возникающие при нагружении напряжения в структуре образцов релаксируют на порах. Добавление в систему любого типа карбида кремния приводит к возрастанию способности материала сопротивляться механическому нагружению. Значения $\sigma_{сж}$ систем зависят от типа добавленного карбида. Так, например, добавление зеленого карбида, приводит к двукратному увеличению прочности.

Образцы без карбидов, обожженные при 1400°C, имеют прочность 13 МПа. Добавление 25% черного или зеленого SiC приводит к увеличению прочности до 25 и 32 МПа соответственно. Это в 1,5 раза больше, чем при такой же концентрации черного карбида и в 2 раза выше, чем при таком же содержании зеленого SiC в образцах, обожженных при 1050°C. Прочность образцов с зеленым карбидом при 1400°C в 2,5 раза выше, чем с черным. Максимальной пористостью 60% и минимальными значениями $l_{ср}=20\text{ мкм}$ обладают образцы без карбидов. Увеличение количества SiC приводит к снижению пористости до $\sim 10\%$ и увеличению $l_{ср}$ до 60 мкм. Для этого требуется 25% черного или 15% зеленого карбида. Дальнейшее увеличение количества частиц зеленого карбида стабилизирует процесс спекания.

Фрактальная размерность отражает прочностные свойства структуры. Поведение кривых фрактальных размерностей не противоречит общей тенденции изменения структуры образцов в зависимости от вариаций температуры обжига и типа карбида (рис. 4). Фрактальная размерность образцов, обожженных при температуре 1050°C, составляет 1,53 для систем с черным карбидом и 1,39 для систем с зеленым карбидом кремния. Образцы, обожженные при 1200°C, имеют фрактальную размерность 1,5 независимо от типа карбида. Образцы, обожженные при температуре 1300°C имеют фрактальную размерность 1,36 для систем с черным и 1,5 для систем с зеленым карбидом кремния. Для образцов, обожженных при 1400°C, фрактальные размерности равны 1,53 и 1,58 соответственно. Для всех систем, содержащих армирующие частицы, $f > 1$, что соответствует фрактальным структурам. Из анализа данных по фрактальной размерности и прочности на сжатие получена хорошая корреляция между указанными параметрами для температур 1200 и 1300°C - $\sim 0,7$ и $\sim 0,9$ соответственно.

Диаграммы деформации были измерены для образцов, обожженных при 1200°C, 3ч. При этой температуре начинается образование прочного каркаса структуры. На этом этапе наиболее удобно проследить влияние карбидокремниевых частиц на механические свойства керамики. Разрушение неармированных образцов наступает при нагрузке 0,2 кН, а армированных 10% карбидных частиц черного цвета - при 1,7 кН. Характер разрушения - хрупкий. Минимальное содержание

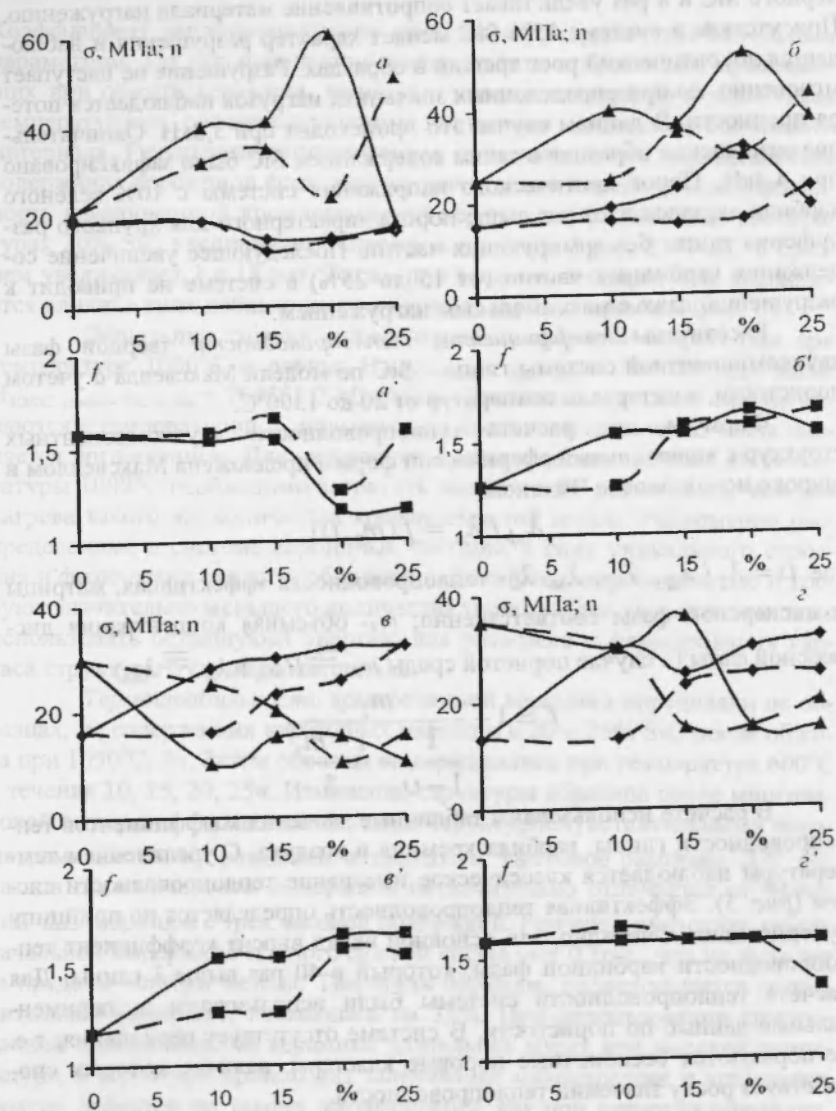


Рис. 4. Механические параметры: \blacklozenge - прочность; \blacktriangle - число кластеров; \blacklozenge - фрактальная размерность. а, а' - 1050°C; б, б' - 1200°C; в, в' - 1300°C; г, г' - 1400°C. Сплошная линия - система с черным, штриховая - система с зеленым карбидом

черного SiC в 8 раз увеличивает сопротивление материала нагружению. Присутствие в системе 15% SiC меняет характер разрушения и наблюдается докритический рост трещин в образцах. Разрушение не наступает мгновенно, но при определенных значениях нагрузок наблюдается потеря прочности. В данном случае это происходит при 3,8 кН. Окончательное разрушение образцов с таким содержанием SiC было зафиксировано при 4,5 кН. Порог критического напряжения системы с 10% зеленого карбида оказался в 20 раз выше порога характерного для хрупкого разрушения глины без армирующих частиц. Последующее увеличение содержания карбидных частиц (от 15 до 25%) в системе не приводит к разрушению даже с максимальным нагружением.

Расчитаны коэффициенты теплопроводности твердой фазы двухкомпонентной системы глина – SiC по модели Максвелла с учетом пористости, в интервале температур от 20 до 1300°C.

Формула для расчета теплопроводности двухкомпонентных структур с включениями сферической формы предложена Максвеллом и широко использована Эйкенем.

$$\lambda_{эф} / \lambda_m = f(m_2, \nu),$$

где $\nu = \lambda_1 / \lambda_m$, $\lambda_{эф}$, λ_m , λ_2 – теплопроводность эффективная, матрицы и дисперсной фазы соответственно; m_2 – объемная концентрация дисперсной фазы (в случае пористой среды $m_2 \equiv P_{общ}$ и $\lambda_m \equiv \lambda_{мв}$)

$$f = 1 - \frac{m_2}{\frac{1}{1-\nu} - \frac{1-m_2}{3}}$$

В расчете использованы табличные значения коэффициентов теплопроводности глины, карбида кремния и воздуха. С увеличением температуры наблюдается классическое изменение теплопроводности систем (рис. 5). Эффективная теплопроводность определяется по принципу суперпозиции. Очевидно, что основной вклад вносит коэффициент теплопроводности карбидной фазы, который в 40 раз выше λ глины. Для расчета теплопроводности системы были использованы экспериментальные данные по пористости. В системе отсутствует перколяция, т.е. не образуются бесконечные поровые кластеры, наличие которых способствует росту значений теплопроводности.

Для оценки теплопроводности реального материала и подтверждения теоретически рассчитанных λ систем глина-SiC, были проведены эксперименты по методу равномерного нагрева образца. Данный метод позволяет проследить изменение λ в процессе обжига материала.

Коэффициент теплопроводности является структурно чувствительным параметром. По его изменению можно судить о процессах, протекающих при обжиге керамики, начиная с низких температур и заканчивая температурами, соответствующими получению полностью спеченного материала. Результаты экспериментов показывают, что варьированием содержания карбидной фазы можно значительно изменить теплопроводность армированной кремнеземистой керамики. При высоких температурах 20% SiC увеличивает теплопроводность в 5 раз; 25% SiC в среднем увеличивает λ в 18 раз. Также при высоких температурах наблюдается влияние типа добавленного в систему карбида кремния (рис. 6).

Энтальпии систем определены по формуле Кирхгоффа при температуре 1000°C и равны: $H_{1000°C}$ глина – SiC черн = 764425 кДж/моль, $H_{1000°C}$ глина – SiC зелен = 764551,2 кДж/моль. Энтальпии довольно сильно меняются с температурой. С повышением последней выделение тепла сменяется поглощением. Для нагревания 1 моля карбида кремния до температуры 1000°C необходимо затратить энергии в 40 раз меньше, чем для нагрева такого же количества кремнеземистой массы. Равномерно распределенные в системе карбидные частицы, в силу уникального строения и физических свойств, обладают высокой теплопроводностью и требуют значительно меньшего количества теплоты. Это позволяет системе использовать оставшуюся энергию для разогрева и формирования каркаса структуры будущего материала.

Термостабильность армированной керамики определяли на образцах, не содержащих карбидных частиц и с 20 и 25% SiC после обжига при 1050°C, 3ч. Затем образцы выдерживались при температуре 600°C в течение 10, 15, 20, 25ч. Изменение структуры образцов после многочасовой выдержки определяли по двум структурночувствительными параметрам: цветовому различию и твердости. Цветовое различие ΔE образцов с многочасовой выдержкой незначительно отличается от значений ΔE образцов с трех часовой выдержкой. Разница в значениях между начальной выдержкой и многочасовой составляет 0,1о.е., что не выходит за пределы ошибки метода. Твердость образцов, подвергавшихся дополнительной выдержке, повысилась на 35%. При использовании армированной кремнеземистой керамики длительное время при высокой температуре, в структуре происходит залечивание микротрещин и устранение мелких дефектов по такому же механизму, как при термоциклировании. Это способствует продлению срока службы данного материала.

Влияние термических нагрузок на теплофизические характеристики можно проследить по изменению теплоемкости образцов. Теплоемкость глины, обожженной при 1050°C, составляет 330 Дж/кг С.

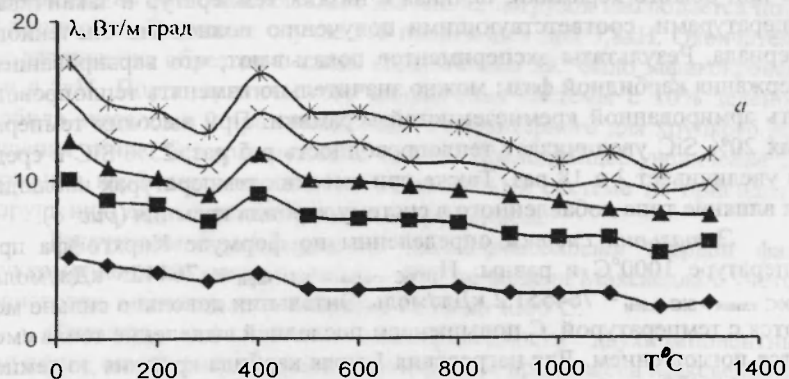


Рис. 5. Зависимость расчетных коэффициентов теплопроводности системы глина – SiC от температуры и содержания армирующих частиц
 ◆ - 0; ■ - 10%; ▲ - 15%; × - 20%; ✱ - 25%

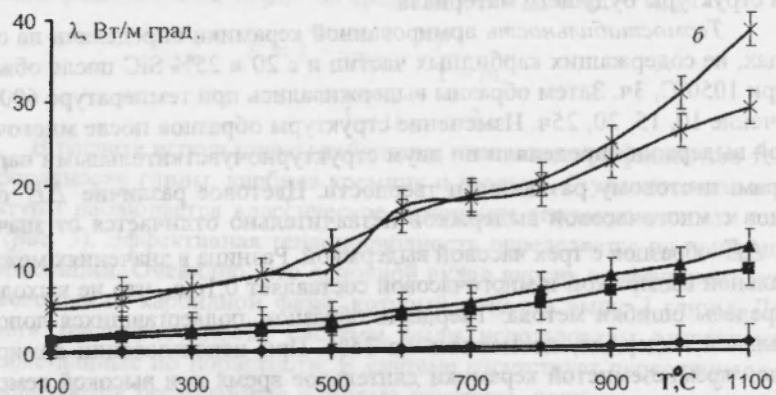


Рис. 6. Зависимость экспериментальных коэффициентов теплопроводности системы глина – SiC от температуры и содержания армирующих частиц
 ◆ - 0; ■ - 20% ч; ▲ - 20% з; × - 25% ч; ✱ - 25% з

Добавление армирующих частиц способствует увеличению теплоемкости. При максимальном содержании карбидных частиц $C_{SiC-4}=640$ Дж/кгС и $C_{SiC-3}=540$ Дж/кгС. Дополнительная многочасовая выдержка (10ч) стабилизирует систему, теплоемкость образцов снижается в среднем в 2 раза. После двадцатичасовой выдержки значения теплоемкости снизились еще. Уменьшилась разница в значениях для систем с черным и зеленым карбидами. Длительные выдержки при 600°C по-разному влияют на черный и зеленый карбиды: системы с черным карбидом становятся менее стабильными, а системы с зеленым – более стабильными.

Способность установочной армированной керамики противостоять без разрушения резкому изменению температуры оценивали *термоциклированием* по числу проведенных теплосмен. Были выбраны образцы, содержащие 20 и 25% карбидных частиц после обжига при 1200 и 1300°C . Термоциклирование проводили по следующей схеме: первоначально образцы нагревались до 500°C , затем образцы без трещин нагревали до температуры 600°C и далее до температуры 1000°C (7 циклов). После термоциклирования ни в одном образце визуально не обнаружено трещин. Состав кремнеземистой массы таков, что исходные компоненты имеют существенные отличия в коэффициентах теплопроводности и коэффициентах термического линейного расширения (КТЛР), что может существенно сказаться на термоциклировании. Для этого был использован критерий R^{III} , связывающий теплопроводность и напряжения, возникающие в материале. Введение в кремнеземистую массу армирующих частиц (для всех температур) увеличивает критерий термостойкости в 5 раз (для 1300°C $R^{III}_{\text{матрица}}=290$ Вт/м; $R^{III}_{\text{глина-25\%SiC}}=1400$ Вт/м). Из-за высокой теплопроводности карбидных частиц и невысокого КТЛР SiC термические напряжения в армированной керамике меньше, чем в обычной кремнеземистой. Они не достигают критических значений и разрушение не наступает.

Основные результаты исследований:

1. Установлены физико-химические параметры для определения оптимальных условий спекания и формирования структуры армированной керамики: коэффициент спекания, степень перестройки структуры, энергия активации и константа скорости уплотнения материала. Оптимальные стабильные структуры образуются: при 1300°C и содержании 10-25% черного или зеленого SiC.

2. Комплексом методов неразрушающего контроля найдена наиболее эффективная температура спекания, установлено: при 1300°C частицы карбида кремния предотвращают процесс пережога глины, способствуют образованию однородной структуры с изолированными по-

рами и большой контактной поверхностью. Значения среднего расстояния по связке, степень контактов и связность для высоких температур обжига, распределение пор по размерам соответствуют таковым для неармированной кремнеземистой керамики, спеченной при 1050°C.

3. Полиморфные превращения карбидов в системе глина - SiC начинаются при температуре выше 1000°C. Их интенсивность снижается при содержании SiC более 30%. Повышение температуры обжига до 1300°C приводит к образованию высокосимметричных политипов; увеличивается объемная доля β -фазы; система становится термодинамически устойчивой.

4. Экспериментально обоснована модель влияния тугоплавких карбидокремниевых частиц на прочность кремнеземистой керамики. Заметное влияние карбидных частиц на упрочнение каркаса структуры начинается с температуры обжига выше 1200°C за счет замедления теплофизических процессов, характерных для спекания глины: плавления, образования стеклофазы, кипения легкоплавких фаз и полиморфных превращений.

5. Показано, что фрактальную размерность можно использовать как структурный параметр для описания прочностных характеристик. Наблюдается хорошая корреляция между фрактальной размерностью и прочностью на сжатие.

6. Установлено, что при длительных термических нагрузках (при 600°C) теплоемкость и способность к структурным преобразованиям армированной кремнеземистой керамики снижается; сопротивляемость механическим нагрузкам увеличивается на 35%. Устойчивость к высокой температуре и термическим напряжениям армированной керамики объясняется влиянием армирующих частиц.

Основные положения диссертации изложены в следующих публикациях:

1. В.П. Макаров, О.Н. Каныгина, Т.А. Котляр Карбидизация нитридокремниевой керамики // Вестник КРСУ. 2000. №3. с. 52-57.

2. Т.А. Котляр, О.Н. Каныгина, В.П. Макаров Электронно-микроскопический анализ структуры нитридокремниевой керамики // Материалы первой республиканской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. Корокол: 2002. с. 71-74.

3. О.Н. Каныгина, Т.А. Котляр, В.П. Макаров Проблемы структурной чувствительности реакционноспеченного материала // Сборн. научн. трудов международной конференции «Байкальские чтения – II по моделированию процессов в синергетических системах». - Улан-Удэ-Томск. -2002. -с. 162-163.

4. Эволюция структуры нитридокремниевой керамики в вакууме при высокой температуре / О.Н. Каныгина, В.П. Макаров, Т.А. Котляр и др // Вестник КРСУ. 2003. Т. 3, №1. с. 74-79.

5. О.Н. Каныгина, Т.А. Котляр, В.П. Макаров Формирование автоструктур при высокотемпературном обжиге кремнеземистой керамики. М.: МГОУ, 2003. С. 247 – 250. (Тр. международного междисциплинарного симпозиума «Фракталы и прикладная синергетика»).

6. О.Н. Каныгина, Т.А. Котляр, В.М. Лелевкин Спекание кремнеземистой керамики, армированной частицами карбида кремния // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. 2005. Т. 5, №1. с.52-57.

7. Т.А. Котляр Влияние частиц карбида кремния (SiC) на прочность кремнеземистой керамики // Вестник КРСУ 2005. Т. 5, №1. с. 76 – 81.

8. Т.А. Котляр Влияние типов карбида кремния на структуру кремнеземистой керамики. Екатеринбург: 2005. Т. 1. с. 162-163. (Сборн. тезисов Одиннадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых.)

9. О.Н. Каныгина, Т.А. Котляр Влияние содержания и типов карбида кремния на структуру и дефектность кремнеземистой керамики // Дефектоскопия. 2005. №8. с. 93-98.

10. Т.А. Котляр, О.Н. Каныгина, М.А. Скрынников Стереологический и фрактальный анализы порового пространства армированной кремнеземистой керамики // Сборн. научн. трудов «Проблемы моделирования и развития технологии получения керамики». 2005. С. 117 – 123.

11. Температурные поля в спекаемой кремнеземистой керамике, армированной частицами SiC / Междунар Н.Ж. Кайрыев, О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Т.А. Котляр // Сборн. научн. трудов «Проблемы моделирования и развития технологии получения керамики». 2005. С. 63 – 68.

12. O.N. Kanygina, T.A. Kotlyar The Influence of the Sinicone Carbide Content and Type on the Microstructure and the Flaw Level of Silica Ceramics // Russian Journal of Nondestructive Testing. vol. 41, № 8. 2005. p. 550-554.

4. Эволюция структуры внутреннего рынка Республики Беларусь при вступлении в ВТО. О.Н. Кавыгина, В.И. Макаров, Т.А. Котляр // Вестник КРСУ. 2003. Т. 3. № 1. С. 24-29.

5. О.Н. Кавыгина, Т.А. Котляр, В.И. Макаров. Формирование внутреннего рынка при вступлении Республики Беларусь в ВТО. М.: МПГУ. 2003. С. 247 - 250. (Ср. междунационального межклассового рынка). Фракталы и предельная оценка. Т. 2003.

6. О.Н. Кавыгина, Т.А. Котляр, В.И. Макаров. Развитие внутреннего рынка Республики Беларусь при вступлении в ВТО. Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. 2003. Т. 2. № 1. С. 24-29.

7. Т.А. Котляр. Влияние вступления Республики Беларусь в ВТО на развитие внутреннего рынка. Вестник КРСУ. 2003. Т. 3. № 1. С. 24-29.

8. Т.А. Котляр. Влияние вступления Республики Беларусь в ВТО на развитие внутреннего рынка. Вестник КРСУ. 2003. Т. 3. № 1. С. 102-103.

9. О.Н. Кавыгина, Т.А. Котляр. Развитие внутреннего рынка Республики Беларусь при вступлении в ВТО. Вестник КРСУ. 2003. Т. 3. № 1. С. 24-29.

10. Т.А. Котляр, О.Н. Кавыгина, В.И. Макаров. Развитие внутреннего рынка Республики Беларусь при вступлении в ВТО. Вестник КРСУ. 2003. Т. 3. № 1. С. 24-29.

Кавыгина

Подписано в печать 25.01.2006. Формат 60×84¹/₁₆.
 Офсетная печать. Объем 1,25 п.л.
 Тираж 100 экз. Заказ 389.

Отпечатано в типографии КРСУ
 720000, Бишкек, ул. Шопокова, 68.