

УДК 621.762.4 (575.2) (04)

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРУКТУРУ СИСТЕМЫ
ГЛИНА КАРА-КИЧЕ – SiC**

О.Н. Каныгина – канд. физ.-мат. наук, доц.,

Т.А. Котляр – ведущий инженер

Influence is investigated thermalphysic processes on formation of System clay Kara-Kiche – SiC. Dominating mechanisms of mass transfer of substances in system are determined at different temperatures of sintering.

Новую прочную кремнеземистую керамику можно получить путем введения частиц тугоплавких соединений (нитридов, карбидов) в более простые материалы (огнеупорная оксидная, электротехническая керамика), не требующие сложной технологической схемы получения. Такая операция получила название армирование. Армирование позволяет снизить энергозатраты и расходы, связанные с технологией получения бескислородной керамики. В связи с этим фундаментальный научный интерес представляют исследования влияния армирующих добавок на структуру керамики (и, как следствие, на ее физические свойства), а также поиск и выделение управляющих параметров, использование которых позволит осуществлять контроль над получением материала с заданными свойствами.

Кремнеземистая керамика с теплопроводностью ниже 1 Вт/мС (400 °С) требует малой скорости нагрева и длительной выдержки при спекании. Армируя кремнеземистую керамику прочными частицами с высокой теплопроводностью, можно изменить кинетику спекания и получить более однородную структуру. Для эксперимента выбрана глина Кара-Киче (Кыргызстан) средней огнеупорности следующего состава: SiO₂ – 66, Al₂O₃ – 30, TiO₂ – 1, Fe₂O₃ – 1, CaO – 0,3, MgO – 1, K₂O – 1 мас. % [1]. В каче-

стве активатора спекания используются абразивные черный и зеленый порошки карбида кремния с теплопроводностью 42 Вт/мС (400 °С), что в 40 раз превышает теплопроводность кремнеземистой массы. Глина используется как матрица, в которой равномерно распределенные тугоплавкие частицы SiC смещают физические процессы в область более высоких температур.

Спекание – это самопроизвольное уплотнение пористого тела, обусловленное уменьшением свободной поверхностной энергии за счет сокращения или ликвидации пор путем их заполнения или вытеснения на поверхность.

Количественно оценивать динамику процесса структурообразования и интенсивность внешнего или внутреннего энергетического воздействия можно с помощью коэффициента спекания n . Сравнение отношений объемных долей твердой фазы и пор в исходном и конечном состояниях позволяет определить направление и интенсивность протекающих при спекании теплофизических процессов. Если дополнительно проанализировать изменения линейной и объемной усадки, то можно рассчитать степень перестройки структуры $\alpha_n = (n-1)/n$ [2], а по ней судить о скорости структурных изменений в материале К и определить как

структура реагирует на тепловые параметры при различных механизмах уплотнения.

Выражая параметр n через его нормированные в пределах 0–1 значения, кинетическое уравнение $n=1+K\ln t$ можно представить в виде:

$$\frac{\alpha_n}{1-\alpha_n} = K \ln t.$$

Процесс спекания керамических материалов сопровождается диффузионным массопереносом, который предусматривает несколько механизмов [3, 4]. Для анализа эффективности спекания образцов использовано уравнение формальной кинетики усадки [3, 5]:

$$\frac{dz}{d\tau} = zk_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{E}{RT^2},$$

где $z = 1 - (\Delta l/l_0)/(\Delta l/l_0)_{\max}$ ($\Delta l/l_0$ – линейная усадка образца; $(\Delta l/l_0)_{\max}$ – линейная усадка образца при максимальной температуре обжига); τ – время; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Установлено, что значения энергии активации и коэффициентов спекания n коррелируют, коэффициент корреляции $r \sim 0,7$. Следовательно, коэффициент спекания отражает энергетическое состояние образцов в процессе обжига и значения n дают полезную информацию о кинетике спекания.

Физико-химические изменения глинистого вещества при нагревании до температуры 1050 °С сопровождаются тепловыми эффектами: полиморфными превращениями в кварце и дегидратацией каолинита (600 °С) [6] и образованием стеклофазы. В гетерофазной системе между двумя близко расположенными частицами карбида кремния появляется прослойка смачивающей жидкости. Силы поверхностного натяжения вызывают избыточное давление, которое перемещает жидкость из зоны контакта, за счет чего происходит сближение твердых частиц, сопровождающееся более плотной упаковкой частиц и заполнением пор расплавом. Этот механизм для гетерогенной системы реализуется только при 10% SiC, $\alpha_n \sim 50\%$, $K \sim 1 \text{ мин}^{-1}$, когда 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 заполнение 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 SiC, для системы с зеленым в ~ 3 раза, это возможно из-за большей удельной поверхности частиц зеленого SiC и, следовательно, большей поверхности контактов частицы с матрицей. При 1050 °С вся тепловая энергия затрачивается на прогрев материала до температуры спекания основного компонента (глины), для осуществления припекания карбидных частиц с частицами глины ее не достаточно. Уплотнение материала происходит за счет перегруппировки армирующих частиц вследствие изменения формы и уменьшения объема частиц.

При температуре 1200 °С в глине Карачиче идут серии превращений каолинит – муллит. Начиная с этой температуры, K становится константой скорости отрицательного уплотнения для глины (рис. 1). Повышение температуры уводит систему от оптимального режима фазовых превращений, приближая ее к точке плавления (1250–1300 °С) и кипения (1400 °С), что сопровождается увеличением пористости и изменением степени перестройки структуры ($\alpha_n \sim 10\%$). Содержание черного SiC до 20% не влияет на процессы, происходящие в системе. Карбид кремния не способен остановить закипание глины. Изменений значений энергии активации и K для образцов с 10–20% SiC $\sim 800 \text{ кДж/моль}$ и $\sim 0,7 \text{ мин}^{-1}$ $K \sim 0,75 \text{ мин}^{-1}$ не происходит – частицы “дремлют”, наблюдаются изменения в перестройке структуры матрицы. Добавление 25% SiC существенно изменяет направление развития теплофизических процессов в системе. $K \sim 0,3$ (рис. 1) соответствует уплотнению материала, наблюдается зарастание пор [7], массоперенос осуществляется поверхностной диффузией, снижается поверхностная и полная энергия системы, энергия активации увеличивается на 100 кДж/моль.

Система с 15% зеленого карбида кремния переходит из неустойчивого состояния, направленного на деградацию структуры, в устойчивое (рис. 1). Увеличение количества карбида приводит к росту энергии активации с

500 до 900 кДж/моль и $\alpha_n \sim (-10) - 11\%$. Карбидные частицы активно разогреваются и начинают взаимодействовать с расплавом глины.

Интересно поведение системы при 1300 °С. Существенные изменения происходят в обоих случаях при 10% SiC, ($K \sim 0$), меняется направление процессов плавления глины и образование бесконечно порового кластера. При 15% SiC происходит смена направления развития – система переходит в более устойчивое положение ($K \sim 0,3$). С дальнейшим увеличением количества карбидных частиц начинает сказываться влияние типа SiC на структурообразование. Образцы с 20 и 25% зеленого карбида имеют такую же степень перестройки структуры и скорость уплотнения, как глина Кара-Киче при 1050 °С $\alpha_n \sim 43\%$, $K \sim 0,7 \text{ мин}^{-1}$ (рис. 1); система с черным SiC достигает такого же состояния только при 25% со значениями $\alpha_n \sim 50\%$, ($K \sim 0,5 \text{ мин}^{-1}$). На диаграмме можно выделить три особые точки: первая 10% SiC – 1300 °С, вторая и третья точки 15 и 25% SiC. Если применить синергетический подход, то первую точку можно считать точкой бифуркации, находясь в которой система выбирает

путь дальнейшего развития. Во второй и третьей точках происходит переход систем из неустойчивого состояния в устойчивое и смена доминирующих механизмов теплофизических процессов. Определив особые точки и направления теплофизических процессов, можно управлять формированием структуры и получать Однородную структуру разными способами.

Обжиг при 1400 °С приводит к уплотнению образцов с 15% зеленого карбида, но даже при содержании 25% SiC система не способна достичь такой же перестройки структуры как при оптимальной температуре обжига глины ($\alpha_n \sim 26\%$, $K \sim 0,3$) (рис. 1). Для системы с зеленым карбидом наблюдается снижение E с 800 до 600 кДж/моль. Это связано с интенсивными полиморфными превращениями в самом карбиде, растворением карбидных частиц в расплаве и образованием твердых растворов. Наблюдается возникновение автоструктур [8]. 25% черного карбида не выводит систему даже из области отрицательного уплотнения $\alpha_n \sim (-25)\%$, $K \sim 0,2$ (рис. 1). Энергия активации растет с 800 до 1300 кДж/моль.

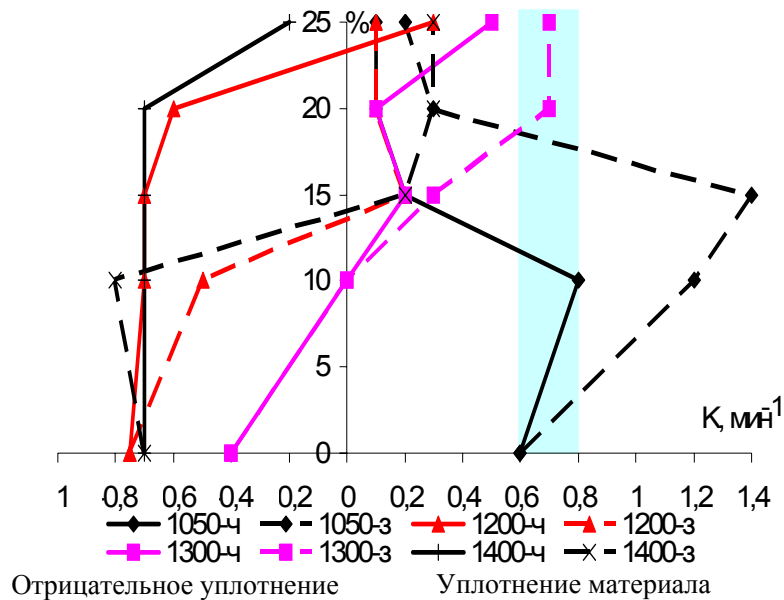


Рис. 1. Диаграмма изменения скорости уплотнения K системы глина Кара-Киче – SiC.

Поровое пространство оказывает значительное влияние на свойства получаемых материалов [9]. В связи с этим представляется весьма важным изучение генезиса, механизмов, кинетики образования и поведения пор в твердых телах. Для описания порового пространства, как правило, привлекают неразрушающие методы исследования, такие как статистическая геометрия, стереология, методы статистической физики. В качестве основных характеристик рассматривают [9]: форму пор [10], характер их 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 °С поры в системе с 25% черного SiC более неоднородны по размерам.

После обжига при 1200 °С 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 и около 10% приходится на поры от 30 до 50 мкм. В системе с зеленым карбидом существенных изменений не происходит (рис. 2).

При температуре 1300 °С 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 в основном порами диаметром 10 мкм.

Глина при температуре 1400 °С находится в стадии закипания: 60% пор имеют диаметры более 50 мкм. В системе с 15% SiC наблюдаются поры всех размеров, пор диаметром 50 мкм меньше. В остальных системах несколько увеличивается количество пор диаметром до 5 мкм (рис. 2).

Глина, обожженная при 1050 °С, характеризуется однородной структурой, включающей преимущественно мелкие, изолированные,

глобулярные поры. Добавление 25% карбида кремния приводит к образованию извилистых, вытянутых пор. При таком же содержании зеленого карбида поры в образцах становятся в 1,5 раза больше, чем в исходной неармированной керамике.

При температуре обжига 1200 °С форма пор в глине становится произвольной: большие поры имеют рваные края, что является характерным признаком начала стадии пережога. Структура образцов с черным карбидом кремния неоднородная: мелкие поры изолированы, а крупные образуют поровые каналы. В системе с 25% зеленого SiC наблюдаются сообщающиеся поры одинакового размера. Вокруг пор образуется кромка жидкой фазы, необходимая для спекания карбидных частиц с матрицей.

При температуре 1300 °С поровое пространство матрицы представлено макропорами, образовавшимися после выгорания легкоплавких компонентов твердой фазы. Элементы структуры с содержанием SiC не имеют четко выраженных контуров, все они залиты аморфной фазой.

В структуре, не содержащей SiC, при температуре 1400 °С идет коалесценция мелких пор, поровое пространство имеет губчатый вид; поры отделены друг от друга тонкими перемычками стеклофазы. В образцах с 25% черного SiC поровое пространство – неоднородно. В системе с таким же количеством зеленого карбида наблюдаются одинаковые мелкие поры.

Кремнеземистая керамика в зависимости от режимов спекания может содержать как аморфные, так и кристаллические твердые фазы, различным образом сформированное поровое пространство и неоднородный зерновой состав [11]. В свою очередь, карбид кремния имеет множество политипных модификаций, являющихся производными от гексагональной и кубической плотнейших кристаллических упаковок. Чтобы подобрать правильный режим термообработки, при котором возможно формирование оптимальной структуры армированной керамики, необходимо исследование структуры на микроуровне – количественный фазовый анализ. Для этого применяли синхротронное излучение с высокой разрешающей способностью получаемое на ускорителях ИЯФ СО РАН (Новосибирск).

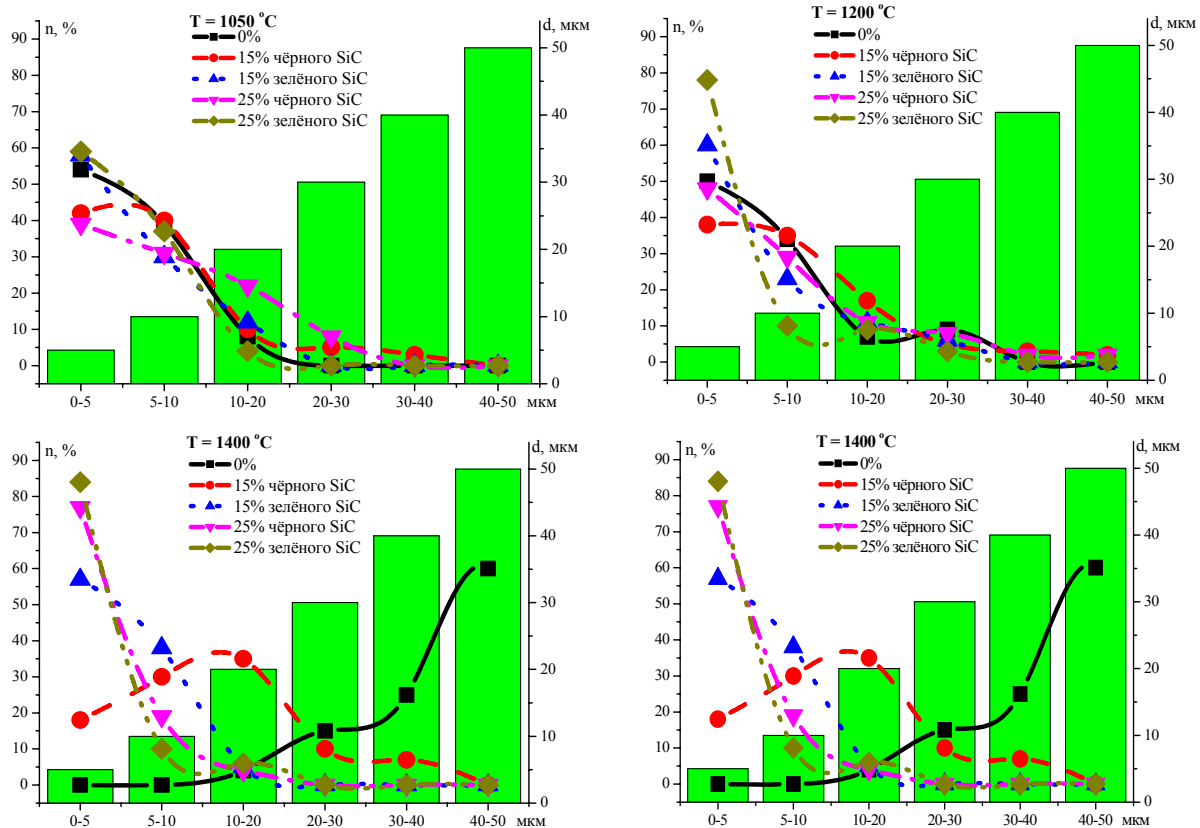


Рис. 2. Зависимость распределения диаметров пор от общего количества пор в структуре.

Фазовый состав основы системы – глина Кара-Киче, обожженная при 1100 °С, кварц (10%), каолинит (30%), кристобалит (30%), корунд (30%) [12, 1].

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 °С не зависит от типа и количества карбида кремния. В фазовом составе систем с содержанием черного карбида кремния 25%, обожженных при 1200 °С, объемная доля устойчивых и неустойчивых политипов – 30%. В системе с зеленым карбидом доля основных политипов в 2 раза ниже доли многослойных (47%).

Фазовый состав образцов, обожженных при 1300 °С, не содержит три основных поли-

типа; 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 [14].

Образование системы глина – SiC сопровождается как экзотермическими, так и эндотермическими процессами, что экспериментально подтверждается результатами дифференциального термического анализа (ДТА).

Были исследованы термограммы каждого компонента в отдельности и общие, с максимальным содержанием карбидных частиц 25%. На кривой нагревания глины Кара-Киче наблюдаются два эндотермических эффекта в интервале 100–250 и 500–800 °С и один экзотермический с максимумом при 1000 °С (рис. 3а). Эн-

доэффект при температуре 150 °С указывает на потребление теплоты, необходимой для выделения физически связанной воды. Область минимума на кривой при температуре 600 °С обусловлена началом дегидратации каолинита и полиморфными превращениями в кварце. Экзотермический эффект обусловлен началом серии превращений каолинит – муллит. Кривая ДТА глины соответствует кривым каолинита [15, 16], однако наблюдаются сдвиги в температурных интервалах и несовпадение

максимумов, что связано с различием в минеральных составах.

На термограмме черного карбида кремния экзотермические пики малой интенсивности в интервале 250–600 °С и эндотермический эффект при 800–1100 °С обусловлены началом процесса накопления энергии для полиморфных переходов. На термограмме зеленого карбида экзотермический пик в интервале 800–1100 °С вызван началом полиморфных превращений неустойчивых политипов (рис. 3а).

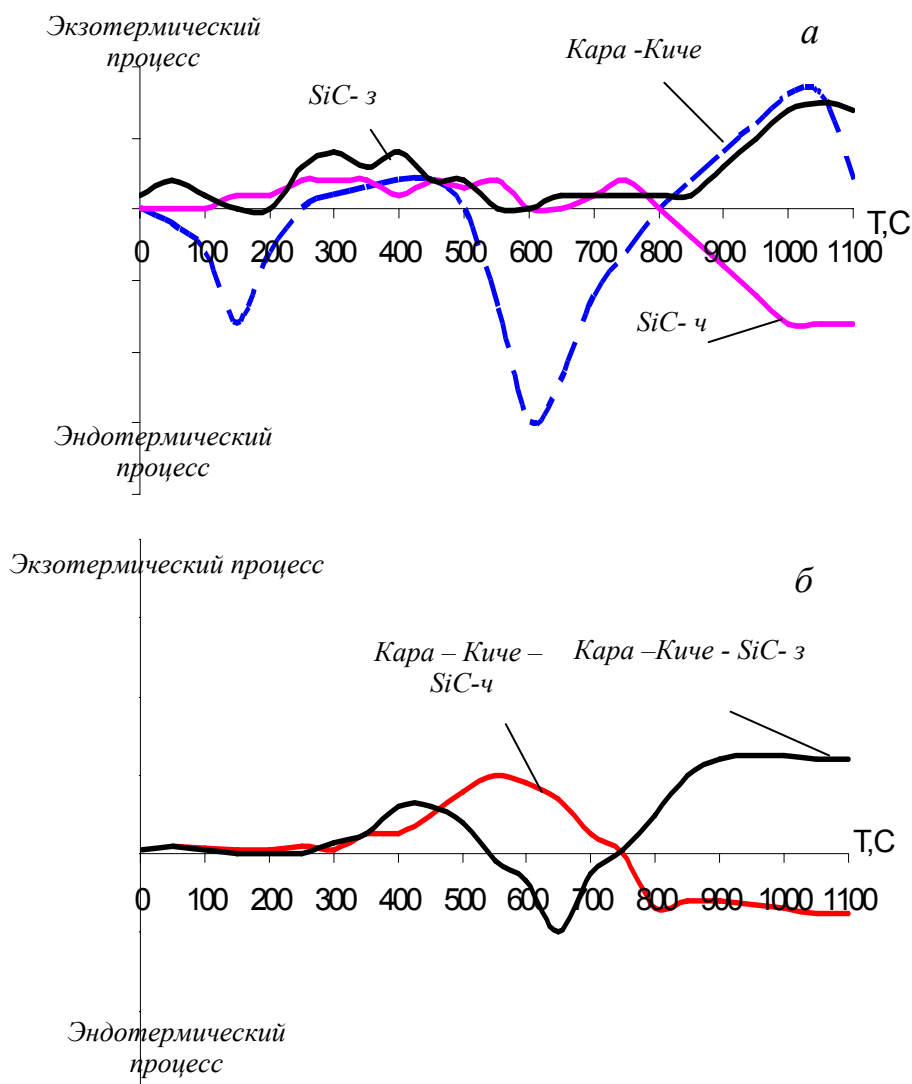


Рис. 3. Кривые ДТА: а – исходных компонентов; б – систем с максимальным содержанием карбидных частиц (25%).

В системе с черным карбидом кремния отмечены экзо- и эндотермические эффекты в интервалах 300–700 °С и 800–1000 °С. Интенсивность эндотермического пика на термограмме черного карбида уменьшается в 2,5 раза (рис. 3б).

В системе с зеленым карбидом кремния наблюдается слабое экзотермическое выделение тепла при температурах от 300 до 500 °С и от 800 до 1100 °С. Первая область связана с выделением тепла в процессе окисления карбида за счет компонентов, имеющихся в глине. Второй экзотермический эффект обусловлен разрушением решеток неустойчивых полиморфов, кристаллизацией метакаолинита и возникновением переходной структуры перед образованием муллита (рис. 3б). Эндотермический эффект в системе с зеленым SiC в два раза слабее, карбидные частицы препятствуют дегидратации каолинита и полиморфным превращениям в кварце.

Теплофизические процессы спекания хорошо изучены для однокомпонентных простых систем и описываются полуэмпирическими формулами. Теоретически рассчитать поведение гетерогенной системы не возможно из-за большого числа физических и химических процессов, протекающих во время спекания. Используя результаты рентгеноструктурного, дифференциального, термического анализов, стереологии и коэффициенты спекания в работе [4] попытались выделить основные теплофизические процессы и проследить их изменения при различных температурах спекания и количествах армирующего компонента.

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

В особых точках происходит смена механизмов спекания. Диффузия в системе глина – SiC затрудняется из-за того, что ковалентные карбидные частицы имеют коэффициенты диффузии $0,5\text{--}3\text{ см}^2/\text{с}^2$ в температурном интервале 1600–2600 °С [18], а глина $6\text{--}8\text{ см}^2/\text{с}^2$ в температурном интервале от 700–1400 °С [17]. Поэтому теплофизические процессы смеща-

ются в область более высоких температур, вязкое течение наблюдается при 1300 °С и выше, а испарение и конденсация не реализуются. Можно отметить, что теплофизические процессы в системах с зеленым карбидом кремния идут быстрее, что обусловлено большей удельной поверхностью зеленых частиц.

Выводы. Для исследования структуры армированной керамики и определения оптимальных условий спекания удобно использовать коэффициент спекания (n) и степень перестройки структуры α_n . Для изучения механизмов переноса вещества при обжиге полезны энергия активации (E) и скорость уплотнения (K) материала, отражающие динамику процессов спекания.

Установлено, что частицы SiC сдвигают теплофизические процессы, протекающие в кремнеземистой керамике, в область более высоких температур, что позволяет значительно расширить диапазон рабочих температур материала.

Литература

1. Жекишева С.Ж. Использование глин Кара-Киче. – Бишкек: Илим, 1994. – 64 с.
2. Лотов В.А. Контроль процесса формирования структур в технологии керамических и силикатных материалов // Стекло и керамика. – 1999. – №5. – С. 21–25.
3. Лотов В.А. Взаимосвязь изменений линейных размеров и объемного фазового состава керамики при спекании // Стекло и керамика. – 2005. – №1. – С. 19–22.
4. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – №7. – С. 2–10.
5. Андриевский Р.А. Порошковая металлургия. – Фрунзе: Илим. – 174 с.
6. Беляков А.В., Лукин Е.С., Макаров Н.А. Эволюция структуры при спекании керамики на основе оксида алюминия с эвтектической добавкой // Стекло и керамика. – 2002. – №4. – С. 17–20.
7. Горшков В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
8. Котляр Т.А., Каныгина О.Н., Скрынников М.А. Стереологический и фрактальный анализы порового пространства армированной крем-

- неземистой керамики // Проблемы моделирования и развития технологии получения керамики / Сб. науч. тр. – М., 2005. – С. 117–123.
9. Каньгина О.Н., Котляр Т.А., Макаров В.П. Формирование автоструктур при высокотемпературном обжиге кремнеземистой керамики / Труды международного междисциплинарного симпозиума “Фракталы и прикладная синергетика”. – М.: МГОУ, 2003. – С. 247–250.
 10. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.
 11. Дубинин М.М. Поверхность и пористость адсорбентов. – М.: Наука, 1970. – 270 с.
 12. Каньгина О.Н. Физические аспекты термостойкости оксидной керамики. – Бишкек: КРСУ, 2003. – 193 с.
 13. Четверикова А.Г. Влияние тепловых параметров на формирование градиентных структур кремнеземистой керамики: Дисс.... канд. физ.-мат. наук. – Бишкек, 2000.
 14. Карбид кремния. – Киев: Гос. изд. технич. литер., 1963.
 15. Тихи О. Обжиг керамики. – М.: Стройиздат, 1988. – 344 с.
 16. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1976. – 240 с.
 17. Керамические материалы / Под ред. Г.Н. Масленниковой. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
 18. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю.В. Корицкого, В.В. Пассынова, Б.М. Тареева. – Т. 3. – Л.: Энергоатомиздат, 1988. – 270 с.