

УДК 621.762.4 (575.2) (04)

СПЕКАНИЕ КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ, АРМИРОВАННОЙ ЧАСТИЦАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ

О.Н. Каныгина – канд. физ.-мат. наук

Т.А. Котляр – аспирант

В.М. Лелевкин – докт. физ.-мат. наук

Properties of ceramic materials compositions on the basis of mid fire-clays and silicon carbides are studied. The concentrations and different silicon carbide types influencing agglomeration kinetics are determined.

Кремнеземистая керамика с теплопроводностью ниже 1 Вт/мС (при 400⁰С) 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 месторождения Кара-Кече (Кыргызстан) средней огнеупорности следующего состава: SiO₂ – 66, Al₂O₃ – 30, TiO₂ – 1, Fe₂O₃ – 1, CaO – 0,3, MgO – 1, K₂O – 1 мас.%. В качестве активатора спекания используются абразивные черный и зеленый порошки карбида кремния, теплопроводность которых составляет 42 Вт/мС (при 400⁰С) [1], что в 40 раз превышает теплопроводность кремнеземистой массы. Глина используется как матрица, в которой равномерно распределены тугоплавкие частицы SiC, влияющие на смещение физических процессов в область более высоких температур.

Фазовые составы черного и зеленого порошков карбида кремния приведены в таблице. Черный карбид кремния содержит примерно по 30% каждой из трех основных структурных форм SiC-I, SiC-II, SiC-III и 10% приходится на 27-слойный политип SiC-VII. Зеленый карбид представлен большим разнообразием политипов: в нем три основные фор-

Фазовый состав порошков карбида кремния

мы составляют 70%, а 30% объема приходится на многослойные политипы IV, V, VI и VII.

Размеры частиц черного SiC с характерной пластинчатой осколочной формой составляют 15±3 мкм. Частицы полупрозрачны, толщина их в 10 раз меньше среднего диаметра (рис. 1 а). Полиэдрические частицы зеленого SiC имеют средние размеры 5±1 мкм по трем направлениям и в три раза большую удельную поверхность по сравнению с частицами черного карбида кремния (рис. 1 б).

Модель. В системе глина – карбидные частицы с подводом тепла карбид кремния разогревается раньше матрицы за счет большей теплопроводности. Часть полученной энергии расходуется на полиморфные превращения карбидов, а остальная идет на дополнительный локальный разогрев кремнеземистой массы вокруг частиц SiC. Это приводит к образованию жидкофазных прослоек с малой вязкостью, которые улучшают смачиваемость и спекание армирующих частиц с матрицей.

Для изучения кинетики спекания системы выбраны трехчасовые режимы с граничными условиями: 1050 и 1400 °С. Температура 1050⁰С соответствует оптимальному режиму спекания глины Кара-Кече [2]; 1400⁰С – температура начала образования карбида кремния в промышленных установках [1] лежит ниже

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Карбид	Тип	Содержание, %	Сингония	Число слоев [1]
Черный	SiC-I	30	Ромбоэдрическая*	15
	SiC-II	35	Гексагональная	6
	SiC-III	25	Гексагональная	4
	SiC-VII	10	Ромбоэдрическая	27
Зеленый	SiC-I	25	Ромбоэдрическая	15
	SiC-II	30	Гексагональная	6
	SiC-III	15	Гексагональная	4
	SiC-IV	9	Ромбоэдрическая	21
	SiC-V	8	Ромбоэдрическая	51
	SiC-VI	4	Ромбоэдрическая	33
	SiC-VII	10	Ромбоэдрическая	27
<i>* полужирным шрифтом выделены основные полиморфы [1]</i>				

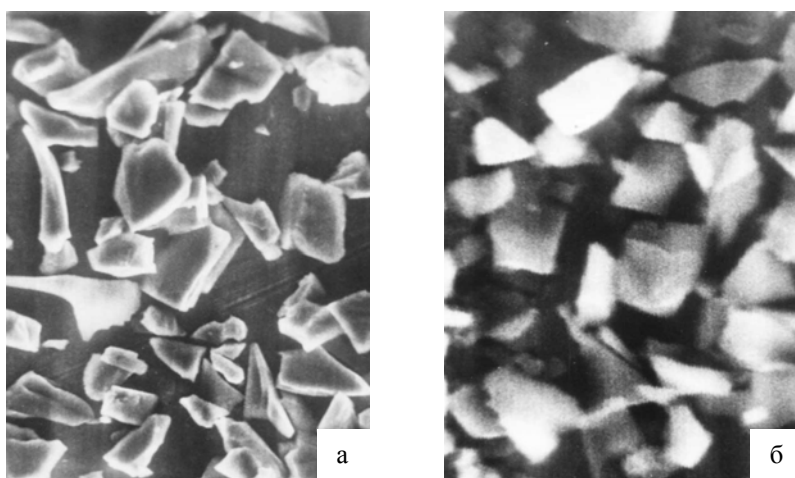


Рис. 1. Частицы карбида кремния: *а* – черный, $\times 500$; *б* – зеленый, $\times 1000$.

точки кипения глины Кара-Кече [3]. Содержание частиц черного и зеленого карбида кремния варьирует от 10 до 40% через 5%.

Методы исследования. Качество спекания системы глина SiC оценивается по коэффициенту спекания, который показывает во сколько раз изменение объема твердой фазы больше относительного изменения объема пор [4]. Параметр n отображает такие структурные характеристики, как пористость и коэффициент упаковки частиц твердой фазы, число пор и частиц, а также энергетическое состояние твердой фазы системы. Фазовые составы образцов определяются РСА (аппарат ДРОН-3М, медное излучение) по известным методикам качественного и количественного анализов [5]. Изменения структуры при обжиге оцениваются по цветовому различию ΔE , которое рассчитывается по

коэффициентам отражения образцов до и после обжига. Коэффициенты отражения измеряются на фотометре отражения ФО-01, а ΔE рассчитывается по методике, приведенной в [6].

Результаты и их обсуждение. Полученный коэффициент спекания (рис. 2) существенно зависит от содержания в кремнеземистой керамике армирующих частиц SiC, а также от типа частиц. Выделяются три характерные области:

- первая соответствует образцам, содержащим SiC 0–10%, и характеризуется для черного 5% усадкой, $n \sim 2$, а для зеленого SiC значение n несколько выше;
- во второй области (10–20% SiC) хорошо видно влияние типа частиц карбида кремния на спекание системы: для образцов с черным карбидом кремния усадка умень-

шается до 2%, а n до 1, а с зеленым SiC усадка выше и n достигает 2,5. Наблюдается увеличение твердости и снижение пористости на 5% за счет возрастания количества жидкой фазы;

- в третьей области (30–40%) усадка равна нулю, $n=1$, твердость падает в 2 раза, пористость увеличивается до 25%, частицы карбида кремния недостаточно смачиваются жидкой фазой и не образуют прочных межфазных границ с матрицей.

Фазовый анализ (рис. 3) показал, что в образцах с черным карбидом появляются нестабильные IV, V, VI модификации (рис. 3 а). Они образуются при разрушении решеток I и II политипов, объемная доля которых снизилась с 30 до 15%; и на такой же объем увеличились вновь образованные модификации. В образцах с зеленым карбидом исчезает политип VI, который в исходном порошке составлял 5% (рис.3б). Примерно 50% приходится на кварц и кристобалит в образцах с частицами черного SiC и около 30% – зеленого. В последнем случае существенно больше стеклофазы.

Ансамбль частиц глины и карбидов кремния в исследованном режиме спекания представляет собой активную систему, поведение которой заключается в изменении структуры, проходящей через последовательность устойчивых и неустойчивых состояний [7]. Подвод к такой системе энергии сопровождается самоорганизацией структуры, а рассеяние или аккумуляция энергии зависит от степени неравновесности процесса. Добавление SiC менее 10 и более 25% нецелесообразно, в первом случае не проявляется влияние частиц карбидов на свойства глины, а во втором – существенно затрудняется процесс спекания.

При температуре 1400⁰C коэффициенты спекания систем с черным и зеленым карбидами изменяются по-разному (рис.4):

- в первой области при 0–10% SiC, $n=0,2$, что соответствует увеличению линейных размеров образцов. Пористость увеличивается с 26 до 80% для чистой глины и до 70% в образцах с 10% карбида. В образцах, не содержащих карбида кремния, объем увеличивается на 80%, а в образцах с черным и

зеленым карбидами кремния объем возрастает на 60 и 40% соответственно;

- во второй области при содержании 15 и 20% SiC хорошо прослеживается влияние типа SiC на процесс спекания: черный $n=0,3$ и зеленый $n=1$. Система с черным карбидом продолжает оставаться в стадии пережога, но по сравнению с областью I наблюдается меньшее разбухание образцов (40%) и снижение пористости до 60%. Зеленый SiC активизирует процесс спекания, снижая пористость до 15%. Отношение коэффициентов спекания для систем с зеленым и черным карбидами равно 4;
- в третьей области для образцов с зеленым карбидом значение n не изменяется, а пористость снижается на 5%. Наличие 25% черного карбида в системе приводит к резкому снижению пористости – до 20% и прекращению усадки образцов. Значение $n=1$ соответствует тому, что происходит в системе с 15% зеленого SiC.

Отношение коэффициентов спекания для 1050 и 1400⁰C на участке II (рис.4, рис.2) для черного и зеленого SiC составляет 1,5; различие в свойствах карбидов становится более явным с увеличением температуры обжига. На рис.4 можно выделить две концентрации: 15% зеленого и 25% черного SiC, при которых наблюдается увеличение n , снижение пористости и усадки образцов. В образцах с 15% зеленого SiC это объясняется большей удельной поверхностью исходного порошка и политипами (IV, V, VI), отсутствующими в черном карбиде кремния. Возможно, здесь проявляется способность политипов SiC аккумулялировать энергию, а затем расходовать ее на дополнительный разогрев системы, на снижение вязкости жидкой фазы. Это приводит к уплотнению структуры, активному взаимодействию частиц SiC с глиной, активному разогреву и спеканию системы. Для протекания таких же процессов в системе с черным карбидом необходимо 25%.

Значения цветового различия ΔE хорошо согласуются с изменениями коэффициентов спекания n . Кривая цветового различия (рис. 5) для образцов с зеленым карбидом лежит выше кривой для образцов с черным кар-

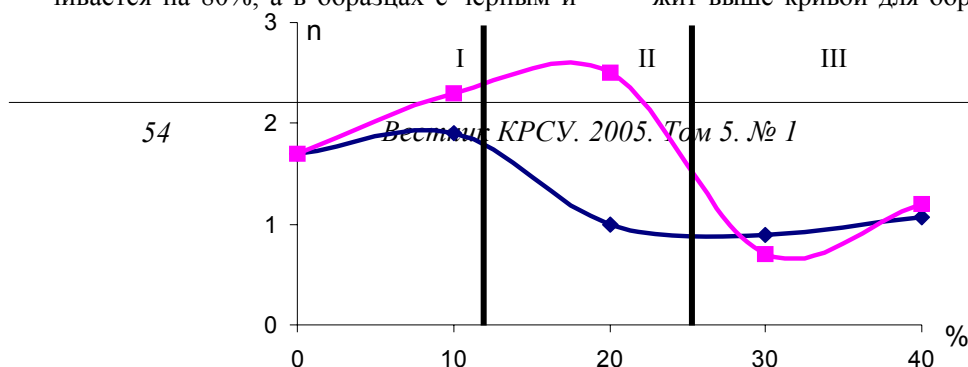


Рис. 2. Коэффициенты спекания для обжига при 1050⁰С, продолжительностью 3 ч.
(◆ – черный; ■ – зеленый SiC)

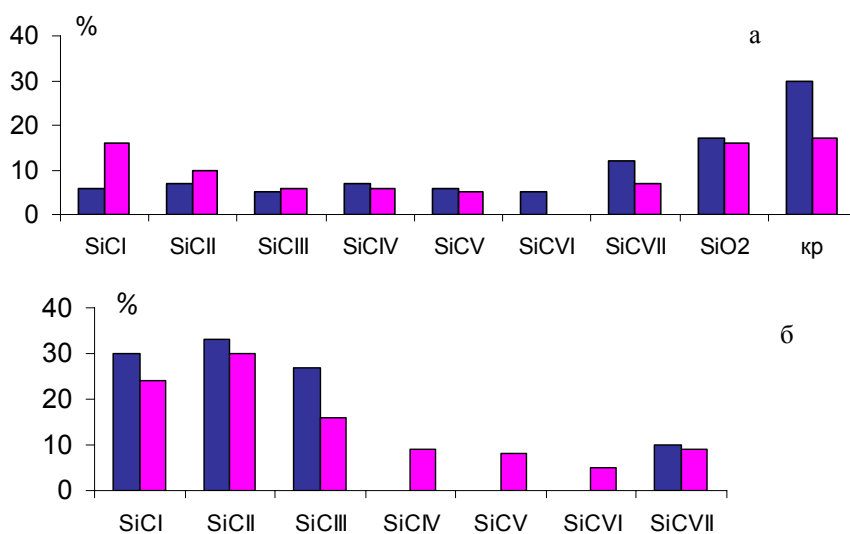


Рис. 3. Фазовые составы: а – спеченных образцов с 20% частиц карбидов кремния; б – порошков карбида кремния до спекания ■ – черный, ■ – зеленый SiC.

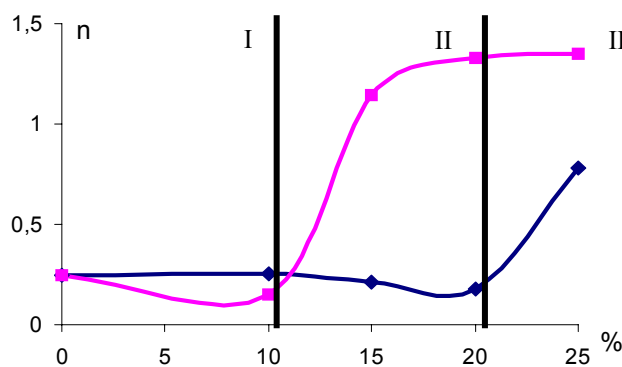


Рис. 4. Коэффициенты спекания для обжига при 1400С, продолжительностью 3 ч. (◆ – черный SiC; ■ – зеленый SiC).

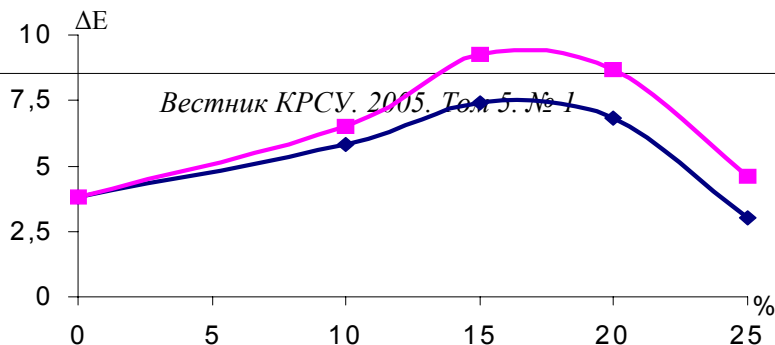


Рис.5 Цветовое различие образцов обожженных при 1400С, продолжительностью 3 ч. (◆ – черный, ■ – зеленый SiC).

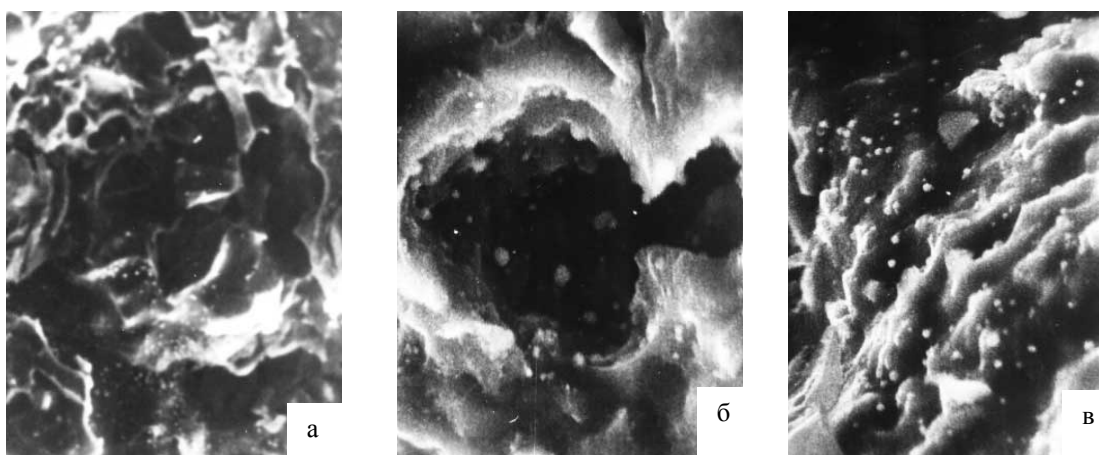


Рис. 6. Образование кольцевой структуры в системе с 25% SiC (а) x500; пора, образовавшаяся после локального взрыва (б), x2500; внутренняя поверхность порового канала (в), x4000.

бидом. Начиная с содержания 10%, частицы зеленого карбида активизируют процесс спекания в большей степени, чем частицы черного.

При 1400⁰С в системе возникает структура с более низкой симметрией по сравнению с пространственно-однородной структурой. Об этом свидетельствует изменение морфологии пор и появление аморфной стеклофазы. Спонтанное нарушение симметрии в структуре приводит к образованию кольцевых структур (рис. 6 а), возникновение которых связано с образованием жидкой фазы вокруг частиц карбида кремния. Кольцевая структура может разрушиться при взаимодействии ее с порами или с агломерацией частиц карбида кремния. Образовавшиеся кольцевые структуры отно-

сятся к локальным пространственным образованиям – автоструктурам, самоорганизующимся при подведении энергии к системе [8]. Для образования кольцевых структур достаточно 15% SiC-зеленого или 25% черного при 1400⁰С, 3ч. Если в системе с 25% черного карбида зарождение кольцевых структур находится на начальной стадии (рис. 6 а), то при таком же содержании зеленого SiC кольцевые структуры разрушаются. На местах локальных взрывов (рис. 6 б) образуются вытянутые, извилистые поры с рваными краями, имеющие сложную поверхность, покрытую каплями жидкой фазы (рис. 6 б, в). Такие структурные элементы возникают в местах скопления частиц SiC.

Заключение. Температуры 1050 и 1400⁰С являются краевыми точками существования системы глина – SiC. При 1050⁰С спекание идет неэффективно и не образуется прочный твердофазный каркас. В системе возникают структурные бифуркации на макроуровне. Температура 1400⁰С является точкой бифуркации на мезоуровне: система преодолевает нестабильное состояние и выходит на аттрактор, образуя новую структуру, элементами которой являются кольцевые фазовые неоднородности. Образование кольцевых структур определяется как содержанием, так и типом армирующих частиц. Область образования кольцевых структур – 1400⁰С, 3 ч, 15% черного и 25% зеленого SiC.

Литература

1. Карбид кремния. – Киев: Гос. изд-во техн. лит-ры УССР, 1963.
2. Четверикова А.Г. Влияние тепловых параметров на формирование градиентных структур кремнеземистой керамики. Дисс... канд. физ.-мат. наук. – Бишкек, 2000.
3. Жекишева С.Ж. Использование глин Кара-Кече. – Бишкек: Илим, 1994. – 64 с.
4. Лотов В.А., Алексеев Ю.И. Параметр для оценки спекания керамических материалов // Стекло и керамика. – 1994. – С. 27–30.
5. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Автоиздат, 1977.
6. Каныгина О.Н. Физические аспекты термостойкости оксидной керамики. – Бишкек: КРСУ, 2003. – 193 с.
7. Беляков А.В., Лукин Е.С., Макаров А.Н. Эволюция структуры при спекании керамики на основе оксида алюминия с эвтектической добавкой // Стекло и керамика. – 2002. – С. 17–20.
8. Иванова В.С. Синергетика и фракталы в материаловедении. – М.: Наука, 1994. – 383 с.