

УДК 621.762.4 (575.2) (04)

## ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ КАРБИДА КРЕМНИЯ (SiC) НА ПРОЧНОСТЬ КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ

*Т.А. Котляр* – аспирант

Silicon carbide black and green particles influencing the strength of siliceous ceramics burnt at different conditions are studied.

Кремнеземистая керамика с теплопроводностью ниже 1 Вт/мС (400С) 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, прочную структуру. Для эксперимента выбрана глина месторождения Кара-Кече (Кыргызстан) средней огнеупорности следующего состава: SiO<sub>2</sub> – 66, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 30, TiO<sub>2</sub> – 1, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1, CaO – 0,3, MgO – 1, K<sub>2</sub>O – 1 мас. %. В качестве активатора спекания используются абразивные черный и зеленый порошки карбида кремния, теплопроводность которых 42 Вт/мС (400<sup>0</sup>С), 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. Прочность на сжатие выбрана как параметр качества спекания структуры.

Размеры частиц черного SiC составляют 15±3 мкм, с характерной пластинчатой осколочной формой. Частицы полупрозрачны, толщина их в 10 раз меньше среднего диаметра. 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.

**Модель.** В системе глина – карбидные частицы с подводом тепла карбид кремния ра-

зогревается 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 влияния частиц карбида кремния на прочность кремнеземистой керамики выбраны трехчасовые режимы с граничными условиями: 1050 и 1400<sup>0</sup>С. Температура 1050<sup>0</sup>С соответствует оптимальному режиму спекания глины Кара-Кече [1]; 1400<sup>0</sup>С – температура начала образования карбида кремния в промышленных установках [2] лежит ниже точки кипения глины Кара-Кече [3]. Содержание частиц черного и зеленого карбидов кремния варьирует от 10 до 25%.

**Методы исследования.** Пористость образцов определялась методом секущих [4], прочность на сжатие – в соответствии с ГОСТом 24409-80 на образцах цилиндрической формы с высотой и диаметром 10 мм. Испытуемые образцы разрушали на гидравлическом прессе, погрешность эксперимента составляет 10%. Сделана попытка описать структуру системы глина – SiC, используя понятие фрактальной размерности. Испытание на прочность сжатием проводилось до полного разрушения образца. Регулярные фракталы строили методом итераций  $n$  [5]. В нашем слу-

чае итерация  $n=0$  соответствует образцу до приложения нагрузки и возникновения трещин. Последующие итерации  $n=1, 2, 3, \dots$  будут соответствовать числу фрактальных кластеров после приложения разрушающей нагрузки; так, если  $n=1$ , образец разрушился на два кластера,  $n=2$ , – 4 кластера и т.д. в предположении, что число кластеров равно числу трещин, возникших в образце, а длина одного фрактального кластера – длине трещины. Предположим, что трещины проходят по границе кластера. Как известно, разрушение материала наступает при переходе мелких трещин в макротрещины, если принять длину трещины ( $L$ ), равной 1, то ее можно получить из суммы длин мелких трещин или длины фрактальных кластеров (рис.1). Обозначим длину кластера через  $r$ , где  $r < L$ , в результате получим новое множество  $L' = r(L)$ , которое составит какую-то часть прямой, это можно использовать для того, чтобы покрыть часть исходной длины макротрещины  $L$ . При надлежащем выборе числа  $r$  можно неоднократно покрыть исходный отрезок некоторым множеством  $N$  непересекающихся отрезков. Поэтому множество  $L$  можно считать самоподобным с коэффициентом подобия  $r$ . Для трещины единичной длины можно записать

$$r(L) = 1/N,$$

где  $N$  – целое число (число кластеров) [5].

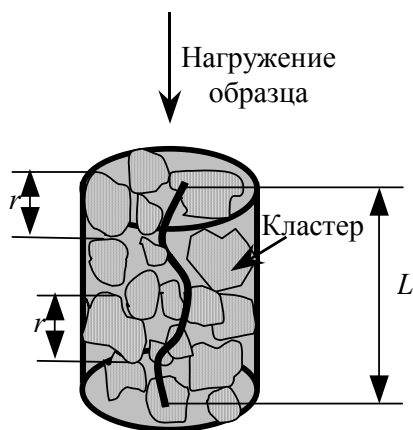


Рис. 1. Схема разрушения образца при сжатии.

Для нестандартных форм масштабный множитель следует выбирать равным:

$$r(L) = (1/N)^{1/f},$$

где  $f$  – размерность подобия или фрактальная размерность.

В общем случае размерность подобия определяется выражением

$$f = -\ln N / \ln r(N).$$

**Результаты и их обсуждение.** Структура любого материала характеризуется твердой частью и порами. Механические свойства керамики зависят от пористости, поры могут служить как концентраторами, так и релаксаторами напряжений. Материал, расположенный над порой, испытывает гораздо меньшее напряжение, чем остальной материал. Концентрация и экранизация напряжений в большей степени проявляются крупными порами и зависят от структуры [6].

Модуль упругости  $E$  отражает прочность химической связи, с прочностью сжатия связан следующей формулой

$$\sigma = \left( \frac{E\gamma_0}{a} \right)^{1/2} \approx \frac{E}{10},$$

( $a$  – расстояние между атомами в плоскости спайности;  $\gamma_0$  – поверхностная энергия плоскости спайности). Модуль упругости можно считать структурночувствительным параметром и по его изменению оценить качество структуры.

Кривая модуля упругости образцов, обожженных при  $1050^\circ\text{C}$ , с добавлением частиц черного лежит несколько ниже кривой для образцов с частицами зеленого карбида (рис. 2 а). Разница в значениях модуля упругости образцов, активированных черным и зеленым карбидом, незначительна и в среднем модуль упругости равен 170 МПа. С увеличением содержания карбидов пористость образцов снижается (рис. 2 в). Образцы без карбидов имеют пористость 25%, при добавлении 25% SiC пористость для образцов с черным – 20%, с зеленым – 15%.

Образцы без карбидов, обожженные при  $1400^\circ\text{C}$ , имеют модуль упругости 130 МПа (рис. 2 б). Добавление 25% черного или зеленого SiC в матрицу приводит к увеличению модуля упругости до 250 и 320 МПа соответственно. Это в 1,5 раза больше, чем при такой же концентрации черного карбида и в 2 раза

выше при таком же содержании зеленого SiC в образцах, обожженных при 1050<sup>0</sup>С. При 1400<sup>0</sup>С модуль упругости образцов с зеленым карбидом в 2,5 раза выше, чем с черным. Максимальной пористостью обладают образцы без карбидов – 60%; увеличение концентрации SiC приводит к снижению пористости до 20%. Для этого требуется 25% черного SiC или 15% зеленого карбида (рис. 2 г). Дальнейшее увеличение концентрации частиц зеленого карбида стабилизирует процесс спекания, т.е. пористость остается постоянной, модуль упругости возрастает незначительно.

Низкий модуль упругости, отсутствие влияния активирующих добавок на образцы, обожженные при 1050<sup>0</sup>С, связаны с недостаточным количеством стеклофазы для начала жидкофазного спекания. Жидкофазное спекание при температуре реализуется только для образцов с 10% карбидных частиц, так как частиц мало, они хорошо смочены, в процессе спекания формируется однородная структура с мелкими глобулярными порами (рис. 3 а, б). Структура образцов с содержанием карбидных частиц больше 10% (рис. 3 в) имеет губчатый вид, большое количество сообщающихся пор

как результат отсутствия хорошего контакта между карбидными частицами и матрицей, нет прочного каркаса структуры. Карбидные частицы не покрыты стеклофазой, а имеют острые сколы (рис. 3 г), что говорит о недостаточном активировании спекания.

Структура образцов без частиц и с 10% SiC, обожженных при 1400<sup>0</sup>С, представляет собой крупные поры вытянутой формы размером от 30 до 500 мкм с тонкими перемычками между ними (рис. 4 а). Высокая пористость объясняется тем, что система (глина Кара-Кече – SiC) находится в области критической температуры: глина переходит в состояние пережога, а 10% тугоплавких карбидных частиц не достаточно для торможения этого процесса. По мере увеличения содержания карбидных частиц происходит изменение структуры композита, она становится однородной (рис. 4 б), снижается пористость, размеры пор: самые крупные достигают 50 мкм. Между карбидными частицами и матрицей образуется прочная контактная поверхность (рис. 4 в), как результат хорошего спекания и высокой прочности контактов.

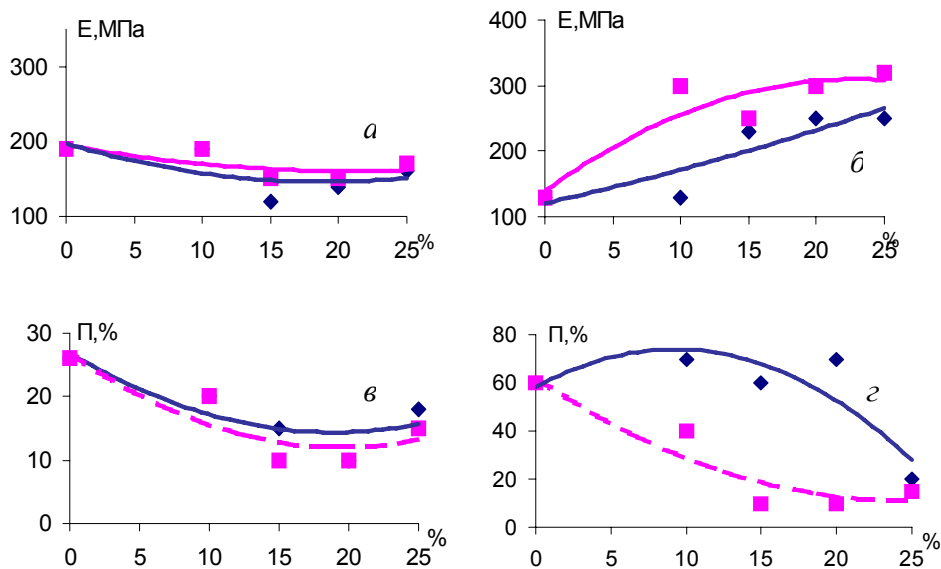


Рис. 2. Модули упругости образцов, обожженных при температурах: а – 1050<sup>0</sup>С, 3 ч; б – 1400<sup>0</sup>С, 3 ч. Пористость образцов, обожженных при температурах: в – 1050<sup>0</sup>С, 3 ч; г – 1400<sup>0</sup>С, 3 ч. ◆ – черный SiC, ■ – зеленый SiC.

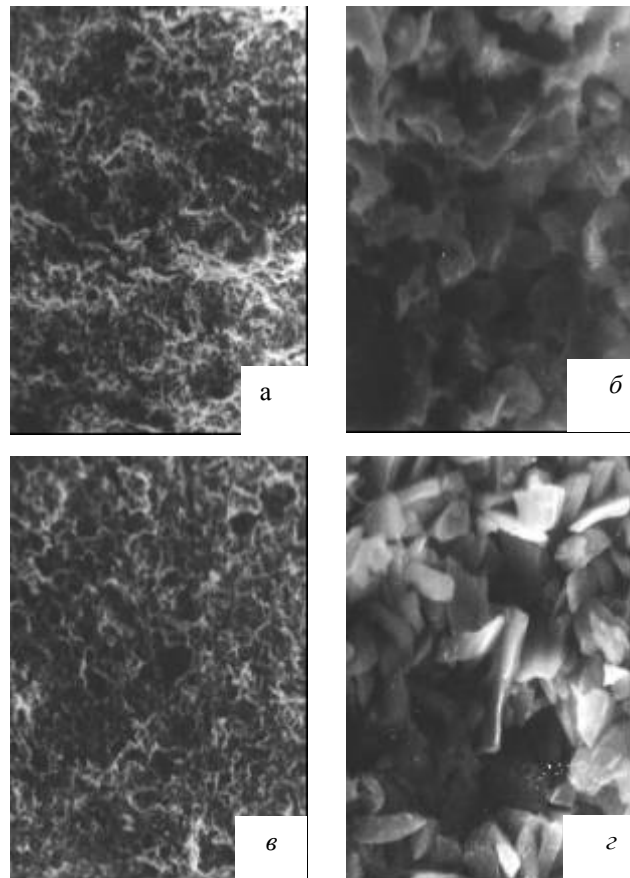


Рис. 3. Структура образцов, обожженных при 1050<sup>0</sup>С, 3ч:  
*a* – 10% SiC, X600; *б* – 10% SiC, карбидные частицы, покрытые стеклофазой, X6000;  
*в* – 20% SiC, X600; *г* – 20% SiC, карбидные частицы, не покрытые стеклофазой, X6000.

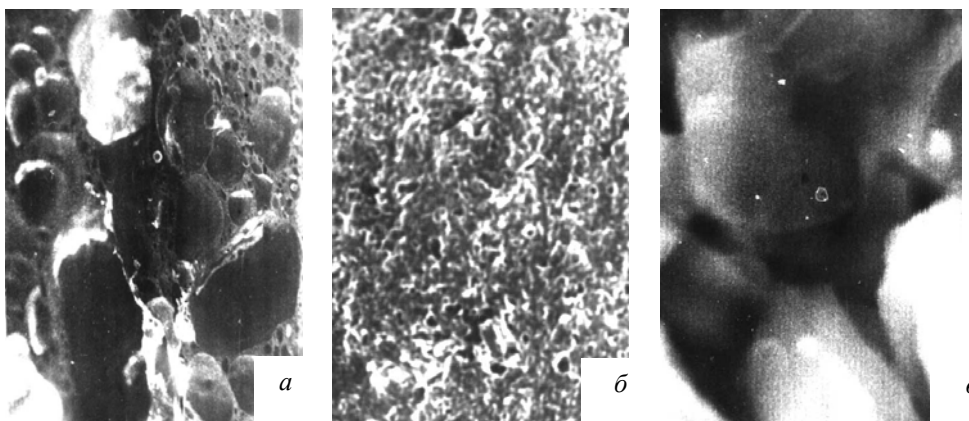


Рис. 4. Структура образцов, обожженных при 1400<sup>0</sup>С, 3ч:  
*a* – 10% SiC, X100; *б* – 25% SiC, гомогенная структура, X1000;  
*в* – карбидные частицы в матрице из глины Кара-Кече, X17000.

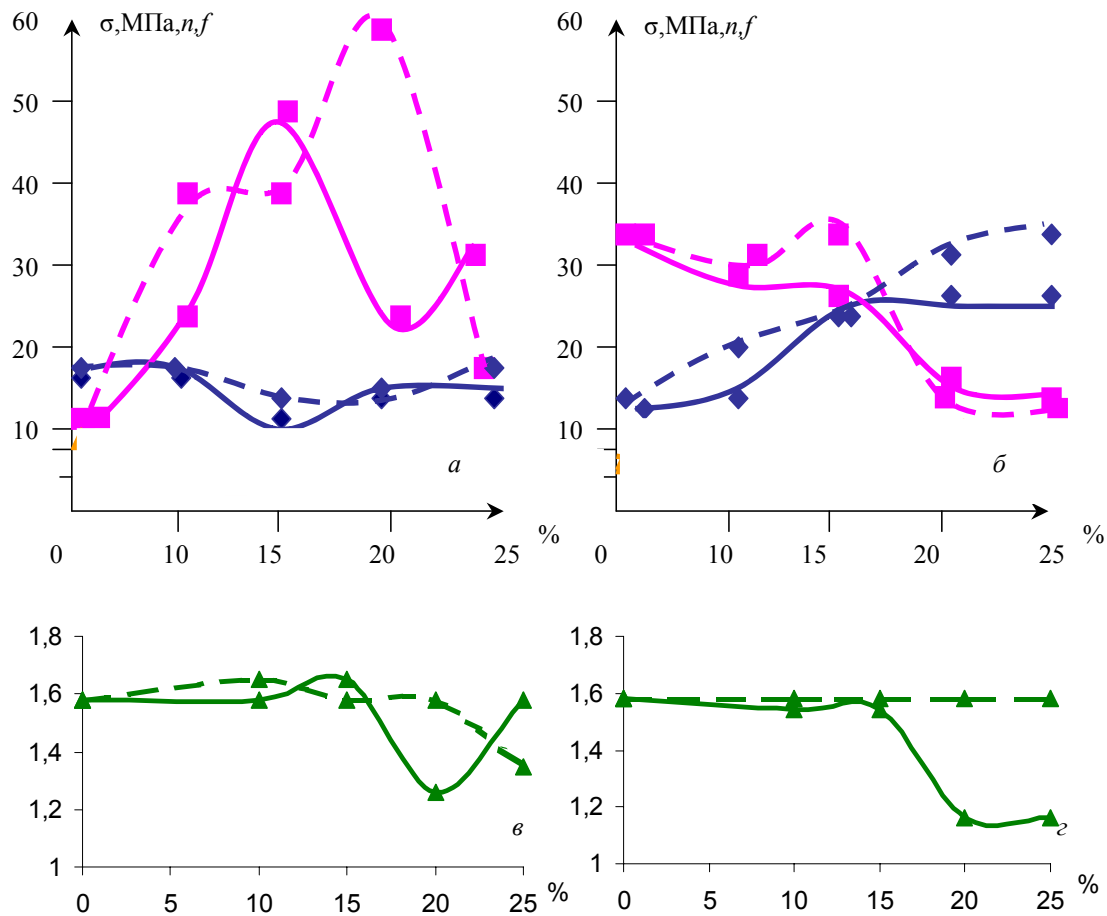


Рис. 5. Механические параметры:  $\blacklozenge$  – прочность,  $\blacksquare$  – число кластеров,  $\blacktriangle$  – фрактальная размерность, сплошная линия –  $1050^{\circ}\text{C}$ , штриховая –  $1400^{\circ}\text{C}$  для черного (а, в) и зеленого (б, г) карбидов.

При испытании образцов на сжатие разрушение наступает мгновенно. Разрушение структуры идет по бесконечно пористому кластеру, т.е. там, где структура имеет слабый каркас. Осколки, оставшиеся после приложения усилия разрушения, называют кластерами. Кластер – элемент структуры, отражающий свойства структуры целого образца до разрушения. Такой параметр, как фрактальная размерность, напрямую связан с числом кластеров, полученных после приложения нагрузки к образцу (рис. 5 а, б). Фрактальная размерность отражает прочностные свойства структуры (рис. 5 в, г), т.е. поведение кривых фрактальных размерностей не противоречит общей тенденции изменения структуры образцов в

зависимости от вариаций температуры обжига и типа карбида. Рассчитанная фрактальная размерность для образцов, обожженных при температуре  $1050^{\circ}\text{C}$ , составляет: для системы с черным карбидом – 1,53; для системы с зеленым – 1,39. Для образцов, обожженных при  $1400^{\circ}\text{C}$ , фрактальные размерности равны 1,53 и 1,58 соответственно, для систем с черным и зеленым карбидом  $f > 1$  соответствует фрактальным структурам [5]. Следовательно, по каждому предфракталу любого поколения можно установить всю структуру образца, которая является самоподобной.

На основании исследований установлено, что прочность кремнеземистой керамики армированной тугоплавкими частицами SiC су-

щественно зависит от температуры обжига, типа и содержания карбидных частиц. Фрактальную размерность можно использовать как структурный параметр для описания прочностных характеристик и связи их со структурой материала.

#### **Литература**

1. *Четверикова А.Г.* Влияние тепловых параметров на формирование градиентных структур кремнеземистой керамики: Дисс... канд. физ.-мат. наук. – Бишкек, 2000.
2. Карбид кремния. – Киев: Гос. изд-во техн. лит-ры УССР, 1963.
3. *Жекишева С.Ж.* Использование глин Кара-Кече. – Бишкек: Илим, 1994. – 64 с.
4. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1970. – 3-е изд. – 376 с.
5. *Иванова В.С.* Синергетика и фракталы в материаловедении. – М.: Наука, 1994. – 383 с.