

ХРУПКОЕ РАЗРУШЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА, АРМИРОВАННОГО SiC-ЧАСТИЦАМИ

Определены параметры хрупкого разрушения керамического материала, армированного частицами карбида кремния. Установлено, что максимальная прочность и минимальная скорость распространения трещин достигаются вариацией сочетаний внутренних параметров керамической массы и оптимизацией режимов обжига.

Ключевые слова: хрупкое разрушение, монтмориллонит содержащая глина, композиционный керамический материал, карбид кремния.

Прочность керамики определяется параметрами ее мезоструктуры: поровым пространством, фазовым составом, размерами и формой частиц твердой фазы, микротрещинами, всегда существующими в керамике и степенью однородности структуры. Все указанные параметры взаимосвязаны и взаимозависимы, поэтому для разработки методов определения прочности и характера разрушения керамики определенного состава и структуры, необходимы экспериментальные исследования.

Особую проблему представляет методика определения состояния материала, которое следует считать его разрушением. Скорость распространения хрупкой трещины в кремнеземистой керамике близка к скорости звука, работа распространения трещины мала. Исследование самого процесса хрупкого разрушения представляет сложную экспериментальную задачу.

Степень раздробленности разрушенной массы материала считается определенной, если известны распределение осколков по размерам и форма осколков [1]. Осколки представляют собой объекты со средним числом сторон от 6 до 8, каждая из которых образуется обычно одной трещиной, и могут считаться элементами структуры, по границам которых распространялась трещина. Такой подход к описанию разрушения называют микростатистическим; он сочетает в себе макроскопические (континуальные) и микроскопические (микроструктурные) представления о процессах разрушения.

Для изучения разрушения полифазной кремнеземистой керамики необходимо разрабатывать новые подходы. Один из простых рациональных путей – уменьшение скорости нагружения. Чтобы получить дополнительную информацию о процессах хрупкого разрушения

керамики использовали кинетический подход к проблеме прочности и разрушения. Кинетическая модель Журкова [2,3] связывает «долговечность» t с величиной напряжений σ_i и температурой T соотношением

$$t = t_0 \exp(E/kT), \quad (1)$$

где E – энергия активации разрушения; $E = E_0 - K\sigma_i$, E_0 – энергия активации разрушения в исходном ненагруженном состоянии, равная энергии межатомной связи; K – структурно-чувствительный коэффициент.

«Долговечность» t зависит от внешнего напряжения и резко меняется при вариации нагрузки. В случае предельной нагрузки энергия активации разрушения $E=0$, $\exp(E_0 - K\sigma_i / kT) = 1$, долговечность $t = t_0 = 10^{-13}$ с.

Механизм разрушения тесно связан с диссипацией энергии и тепловыми колебаниями атомов. Согласно этой концепции разрушения, прочность определяется частотой собственных колебаний атомов ν_0 , энергией межатомных связей E_0 и структурным коэффициентом K . С этой точки зрения механические напряжения не разрывают связи между атомами, а лишь деформируют и возбуждают их, подготавливая к разрыву [4]. Процесс разрушения тела под нагрузкой приобретает статистический характер и подчиняется термофлуктуационному уравнению

$$t = t_0 \exp[(E_0 - K\sigma_i)/kT], \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что понятие «предел прочности» неопределенно, если тело разрывается при любой сколь угодно малой нагрузке. Процесс распада тел под нагрузкой можно разделить на стадии: 1) возмущение механически возбуждаемых связей термическими флуктуациями, создаваемыми тепловым движением; 2) разрыв механически возбужденных связей

термическими флуктуациями, создаваемыми тепловым движением; 3) накопление разорванных связей в нагруженном теле, приводящее к разрыву его на части [4]–[6]. В рамках такой модели оценивали время распространения трещины через образец до полного разрушения.

Целью данной работы являлось исследование процесса разрушения кремнеземистой керамики, полученной на основе монтмориллонит содержащей глины Южно-Оренбургского месторождения.

Любой керамический материал можно рассматривать как ансамбль частиц или систему, которую в синергетике называют «активной средой», способной к самоорганизации и развитию [7], [8]. Следить за развитием системы можно, начиная с момента подготовки шихты, дальнейшее поведение которой зависит от исходных компонентов. Структура на различных уровнях термообработки (сушка, спекание) меняется, проходя последовательно через устойчивые и неустойчивые состояния. Для получения керамики с заданными свойствами необходимо определять неустойчивые состояния системы и уметь ими управлять. В неустойчивом состоянии системы обладают повышенной чувствительностью к различным воздействиям. Сделать эволюцию структуры предсказуемой можно, переводя систему из неустойчивого состояния в устойчивое.

Материал и методы исследования

Для исследования готовили керамические образцы на основе двух представительных фракций монтмориллонит содержащей глины А (630-160 мкм) и В (160-40 мкм), используя для затворения воду с кислотностью pH7 и pH2. Производили полусухое прессование образцов в форме дисков диаметром 25 и высотой 10 мм при давлении 25 МПа. Сушили образцы сутки на воздухе при комнатной температуре, затем 2 часа при 160 °С. Согласно проведенным нами исследованиям [9], наибольшая потеря массы в порошках глинистых минералов наблюдается при 700 °С. При этой температуре завершаются процессы выгорания органики, разложения легкоплавких компонентов, удаления воды из кристаллических решеток монтмориллонита и полиморфные превращения в диоксиде кремния. Поэтому в качестве оптимального режима спекания (R1) керамики был выбран следую-

щий: нагрев со скоростью 6 К/мин, выдержка при 700 °С, 1 час, последующий нагрев до 950 °С и выдержка при этой температуре 2 часа. Основное сжатие образцов производили при скорости $0,273 \pm 0,002$ мм/с при комнатной температуре [1], определяли прочность на сжатие $\sigma_{сж}$. Для оценки элементов структуры керамических образцов использовали оптическую микроскопию. Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного анализа.

Результаты и их обсуждение

Спеченные образцы имеют однородную мезоструктуру, содержащую трещины размером до 50 мкм и включения второй фазы (оксиды железа, частицы корунда и кварца). Вариация кислотности воды затворения на мезоструктуре не сказывается. Параметры разрушения образцов представлены в таблице 1: значения прочности на сжатие $\sigma_{сж}$, время распространения трещины по образцу t ; работа разрушения Q , равная площади треугольника построенного на осях $\sigma_{сж}$, t ; объемы элементов структуры (ЭС) – объемы осколков, значения силы F/V , необходимой для разрушения единичного объема твердофазного каркаса.

Значения прочности, времени разрушения и работы разрушения выше для образцов, полученных из порошков фракции А. Образцы в большей степени чувствительны к кислотности воды затворения – показатели прочности несколько выше при pH2.

Для образцов фракции В все параметры прочности ниже и зависимость от типа воды не заметна. Объемы ЭС, по границам которых распространяются трещины, в 2 раза больше. Невысокая прочность всех образцов объясняется тем, что магистральные трещины при распространении не встречают сопротивления (рисунок 1).

Препятствия для движения трещины мож-

Таблица 1. Параметры хрупкого разрушения образцов

Партия образцов	$\sigma_{сж}$, МПа	t , с	Работа разрушения, Q о.е.	Элементы структуры, о.е.	F/V , кН/см ³
A+pH7	10	31	0,62	0,26	1,3
A+pH2	12	41	1	0,3	1,5
B+pH7	8	17	0,27	0,61	1,17
B+pH2	9	10	0,3	0,64	1,1

но создать введением в керамическую массу прочных армирующих добавок – частиц карбида кремния, слабо взаимодействующих с матрицей.

Этот эффект должен быть значительным при высокой дисперсности частиц SiC (эффективный диаметр около 20 мкм) и наличии в матрице сжимающих полей напряжения, возникающих из-за разницы в значениях КТЛР для карбида кремния ($\alpha = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) и кремнеземистой матрицы ($\alpha = 6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) [10]–[12].

Наибольший эффект упрочнения достигается в случае прохождения трещины через разрушенную частицу. Использовали два типа систем, содержащих 10 и 20% (масс.) карбидных частиц.

В системе А-20%SiC на каждую частицу глинистого минерала со средним диаметром около 400 мкм приходится 4 частицы карбида кремния. Для того, чтобы трещина эффективно взаимодействовала с частицами карбид-



Рисунок 1. Распространение трещины в образце фракции А, X 30

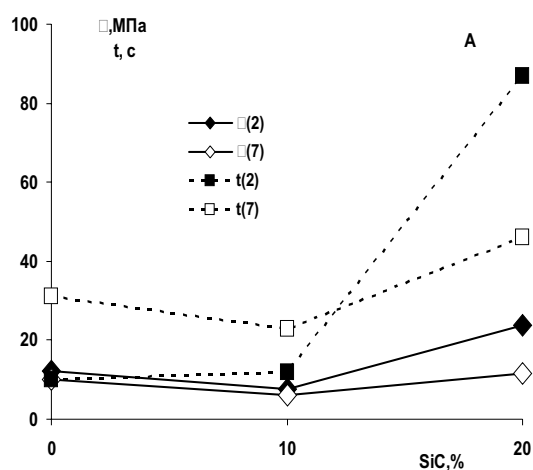


Рисунок 2. Зависимости прочности и времени разрушения от содержания частиц SiC в образцах фракции А

ной фазы, необходима прочная связь этих частиц с матрицей. Такая связь осуществляется при температурах 950, 1000 °С, когда образуется прочный твердофазный каркас.

Предел прочности на сжатие для образцов А-20%SiC затворенных водой с рН2 в 2 раза выше, чем для систем А-10%SiC и при рН7 (рисунок 2). В 2 раза увеличивается и время разрушения образца. Правоммерно соотношение: $\sigma_{сж} / t = \text{const}$. Основным механизмом упрочнения может быть диссипация энергии разрушения трещинами при встречах с карбидными частицами. Трещины, сталкиваясь с карбидными частицами, меняют направление движения, теряя при этом скорость.

Удельная сила разрушения F/V (кН/см³) – сила, необходимая для разрушения единичного объема твердофазного каркаса, прямо пропорциональна прочности (рисунок 3), следовательно, является адекватной характеристикой механических свойств сложившейся структуры. На этом же рисунке показаны средние объемы структурных элементов, по границам которых прошли трещины. Для образцов фракции А они составляют в среднем 0,6–0,7 см³ независимо от прочности и способов затворения керамической массы. В одном плотно спекшемся элементе структуры содержится около $2 \cdot 10^4$ частиц глинистых минералов в образцах без добавок и до $8 \cdot 10^4$ частиц SiC при содержании 20%. Оптимальная структурная ячейка содержит 1 частицу глинистого минерала, окруженную четырьмя частицами SiC, средний размер составляет

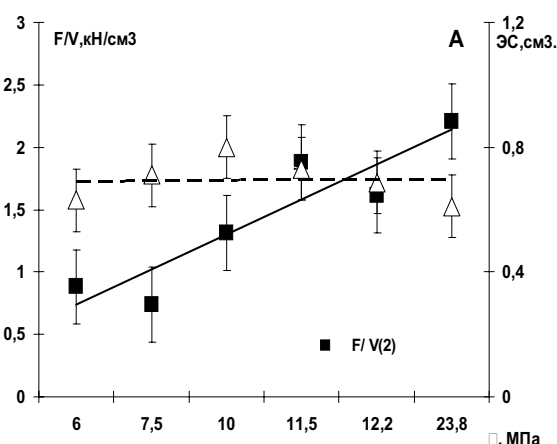


Рисунок 3. Зависимости удельной силы разрушения и объемов ЭС от прочности образцов фракции А

0,13 мм³, т. е. каждый ЭС содержит около 5000 структурных ячеек.

Скорость распространения трещин снижается с увеличением содержания SiC и в образцах, содержащих 20% частиц, независимо от типа воды затворения является минимальной (меньше 100 мкм/с). Согласно Журкову [2], [3], повышение прочности может быть связано как с увеличением сил межатомной связи E_0 при армировании частицами SiC, так и с лучшим распределением концентраторов напряжения, понижающих структурный коэффициент K в уравнении (2). Армирующих частиц достаточно для разветвления трещин – скорость разрушения уменьшается для образцов с рН2 в 8, а с рН7 – в 1,5 раза (рисунок 4). Такое различие в эффектах упрочнения связано с образованием в структуре образцов, затворенных на воде с рН7, исходных трещин длиной 50 мкм.

Для образцов фракции В кислотность воды затворения также имеет важное значение: сочетание карбидных частиц и воды с рН7 тормозит движение трещин, а использование воды с рН2 – увеличивает скорость разрушения в 3 раза (рисунок 4). Учитывая, что объемы структурных элементов для образцов фракций А и В одинаковы (0,66 и 0,62 см³), можно объяснить такие различия формированием очень слабых границ между ЭС в образцах фракции В при режиме спекания R1.

Прочность образцов фракции В + рН2 даже при содержании 20% SiC не превышает 9 МПа при удельной силе разрушения $F/V \sim 0,9$ кН/см³. Это объясняется существенными различиями в фазовых составах образцов фракций А и В. В системе В-20%SiC остается только 10% SiC, общее содержание кристаллических фаз уменьшается на 30%, т. е., при обжиге образуется больше стеклофазы, которая и снижает наполовину прочность.

Упрочняющий эффект карбидных частиц не проявляется потому, что часть их вступила в химические реакции с другими компонентами. Для образцов фракции В разработан режим обжига (R2): 700 °С, 1ч + 1000 °С, 2ч.

Известно [13]–[15], что при 1000 °С в гексагональных нестабильных модификациях карбида кремния идут полиморфные превращения с экзотермическим эффектом. При этом происходит локальный разогрев ближайших частиц и образование жидкой фазы. Вокруг каждой

карбидной частицы образуется жидкая оболочка с низкой вязкостью. Важное значение имеет количество частиц SiC, поскольку содержание нестабильных модификации в использованном карбиде кремния составляет около 30%.

В системе глина + частицы SiC при температуре 1000 °С наблюдается аддитивный энергетический эффект: экзотермические полиморфные превращения в SiC + фазовые превращения монтмориллонит > силлиманит с экзотермическим эффектом, в результате чего полностью исчезают термостабильные многослойные полимеры SiC. Формируется новый тип межфазных границ «глина – карбид кремния – глина». В системе с высокой прочностью (В-20%SiC) частицы глинистых минералов имеют по 2 соседних частицы SiC, «разогревающих» дополнительно их поверхности. Эффект упрочнения композиционного керамического материала (ККМ) зависит от толщины жидкофазных прослоек вокруг карбидных частиц и их взаимодействия с поверхностью частиц глинистых минералов. Структурная ячейка включает одну глинистую частицу, 2 частицы SiC, окруженные жидкофазной прослойкой. Средний объем такой ячейки составляет около $2 \cdot 10^{-3}$ мм³, в 60 раз меньший, чем объем структурной ячейки для образцов А-20%SiC. Средние радиусы частиц SiC и глины относятся как 20:130, в системе возникают значительные концентрации растворенного вещества, диффузионный массоперенос в объеме жидкости, уплотнение и рост зерен твердой фазы. При условии термодинамического равновесия находящихся в контакте твердой и жидкой

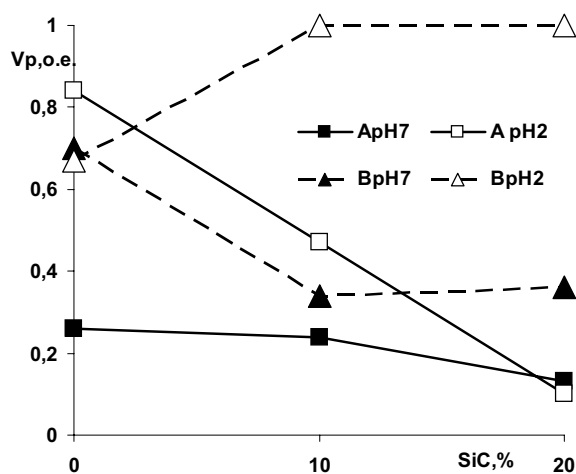


Рисунок 4. Скорости разрушения образцов, обожженных по режиму R1

фаз, выполняется соотношение Оствальда [16]:

$$RT \ln \frac{C_{r2}}{C_{r1}} = 2\sigma\omega \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right),$$

где C_{r1} и C_{r2} – растворимость частиц с радиусами r_1 и r_2 , σ и ω , соответственно, поверхностная энергия и мольный объем.

Следствиями разной растворимости частиц являются градиент концентрации растворенного вещества, диффузионный массоперенос в объеме жидкости и рост зерен твердой фазы. Предельный размер зерен должен определяться выражением $D \approx D_B / \delta_B$, где D_B – размер, δ_B – объемная доля включений. Для нашего случая $D \approx 20 \text{ мкм} / 0,18 \approx 110 \text{ мкм}$, что соответствует изображенной ячеистой структуре на рисунке 5 образца В-20%SiC. По границам «ячеек» расположены частицы SiC.

В жидкой прослойке возникают две силы, действующие на частицы: сила F_1 , обусловленная кривизной поверхности жидкости, стягивающая частицы, и F_2 , обусловленная действием поверхностных сил, раздвигающая частицы. С увеличением объема жидкой фазы сила F_2 возрастает, так как увеличивается площадь поверхности жидкости, и частицы SiC «переносятся» к границам структурных элементов. В результате складывается фрагментарная структура, объемы структурных элементов в которой составляют в среднем $0,3 \text{ см}^3$ и содержат порядка $15 \cdot 10^4$ ячеек. Параметры хрупкого разрушения для образцов фракции В представлены в таблице 2. Максимальная прочность – 25 МПа – достигается для ККМ, полученного при спекании керамической массы состава В-20%SiC, затворенной на воде с рН2. Этот ККМ имеет самые высокие значения F/V и минимальные для скорости разрушения.

В секунду трещина проходит расстояние, соизмеримое с размером зерна. Максимальной прочности фракции В соответствует фазовый состав (таблица 3), представленный для сравнения с оптимальным составом образцов фракции А.

Максимальной прочностью обладает ККМ, в состав которого входят силлиманит Al_3SiO_5 , шпинель FeAl_2O_4 , кубический $\beta\text{-SiC}$. Разница в 50°C (режимы R1 и R2) для фракций А и В обеспечивает существенные различия в микроструктуре керамики.

Выводы

Максимальная прочность и минимальная скорость распространения трещин достигаются для ККМ состава А+20%SiC при использовании воды затворения с рН2 и режима спекания 700°C , 1 ч + 950°C , 2 ч. Основной упрочняющий эффект связан с образованием препятствий из частиц SiC на пути трещин.

Для образцов ККМ состава В+20%SiC максимальная прочность и минимальная скорость



Рисунок 5. Распределение частиц по границам «ячеек» в образцах В-20% SiC, X 200

Таблица 2. Параметры разрушения образцов фракции В (режим R2)

Содержание SiC, %	$\sigma_{сж}$, МПа	t, с	F/V, кН/см ³	V _{эс} , см ³	V _p , мкм/с
pH7					
10	6±2	6±2	0,7±0,2	0,72±0,1	700±30
20	10±2	36±5	1,2±0,2	0,3±0,1	160±30
pH2					
10	8±2	8±2	0,8±0,2	0,76±0,05	700±30
20	25±2	100±5	2,6±0,2	0,28±0,02	100±10

Таблица 3. Фазовые составы образцов фракций А и В (режим R2)

Фракция	I, о.е. кристал. фаз	Фаза, %					
		кварц	гематит	шпинель	силлиманит	микроклин	SiC
А	1	0	25	10	35	10	20
В	0.9	20	10	10	40	0	20

разрушения достигаются в режиме 700 °С, 1ч + 1000 °С, 2ч, вода с рН2. При этом действует и второй механизм твердофазного упрочнения

за счет активации спекания каркаса экзотермическими полиморфными превращениями в частицах SiC.

14.11.13

Список литературы:

1. Численное моделирование откольного разрушения металлов / Б.Л. Глушак, И.Р. Трунин, С.А. Новиков [и др.] / под общей редакцией А.Б. Дубинова // Фракталы в прикладной физике. – Арзамас-16: ВНИИЭФ, 1995. – С. 59–122. ISBN 5-85165-064-8.
2. Журков, С.Н. Дилатонный механизм прочности твердых тел. кн. Физика прочности и пластичности / С.Н. Журков. – Ленинград: Наука, 1986. – С. 5–10.
3. Журков, С.Н. Физические основы прочности / С.Н. Журков. – М.: Знание, 1973. – С. 177–195.
4. Каныгина, О.Н. Физические аспекты термостойкости оксидной керамики / О.Н. Каныгина. – Бишкек: КРСУ, 2003. – 192 с.
5. Веттегрень, В.И. Физические основы кинетики разрушения материалов / В.И. Веттегрень, С.О. Лазарев, В.А. Петров. – Л. – 1989. – 246 с.
6. Анисина, И.Н. Синтез кремнеземистой керамики. Анализ физико-химических процессов в производстве керамики из монтмориллонитовой глины: монография / И.Н. Анисина, О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова. – LAP LAMBERT Academic Publishing (2012-12-20). – 92 с. ISBN: 978-3-8454-2805.
7. Бакунов, В.С. Технология керамики с позиций синергетики (обзор) / В.С. Бакунов, А.В. Беляков // Стекло и керамика, 2005. – №3. – С. 10–13.
8. Беляков, А.В. Получение прозрачной керамики. Синергетический подход (обзор) / А.В. Беляков // Стекло и керамика, 2009. – №12. – С. 18–25.
9. Монтмориллонит содержащая глина как сырье для функциональных материалов / Каныгина О.Н., Анисина И.Н., Четверикова А.Г., Сальникова Е.В. // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. – №10, октябрь. – С. 354–356.
10. Стрелов, К.К. Структура и свойства огнеупоров / К.К. Стрелов. – М.: Металлургия, 1972. – 216 с.
11. Пушкарев, О.И. Исследование поверхностной прочности и трещиностойкости высокотвердых керамических материалов методом микровдавливания / О.И. Пушкарев // Огнеупоры и техническая керамика, 2002. – №10. – С. 18–21.
12. Красулин, Ю.Л. Структура и разрушение материалов из порошков тугоплавких соединений / Ю.Л. Красулин, С.М. Баринев, В.С. Иванов. – М.: Наука, 1985. – 254 с.
13. Котляр, Т.А. Влияние карбида кремния на теплофизические и прочностные свойства кремнеземистой керамики: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Котляр Татьяна Анатольевна. – Бишкек, 2000. – 21 с.
14. Каныгина, О.Н. Термоактивирование теплофизических процессов структурных изменений в керамике: автореф. дис. ... доктора физ.-мат. наук: 01.04.14 / Каныгина Ольга Николаевна. – Бишкек, 2005. – 45 с.
15. Каныгина, О.Н. Влияние содержания и типов карбида кремния на структуру и дефектность кремнеземистой керамики / О.Н. Каныгина, Т.А. Котляр // Дефектоскопия. – РАН. – 2005. – №8. – С. 93–98.
16. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян; под общ. ред. О.П. Мчедлова-Петросяна. – М.: Стройиздат, 1972. – 351 с.

Сведения об авторах:

Каныгина Ольга Николаевна, декан физического факультета

Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор,
e-mail: onkan@mail.ru.

Анисина Инга Николаевна, старший преподаватель кафедры общей физики

Оренбургского государственного университета, e-mail: anisina-inga@yandex.ru

Давлетбаков Рамиль Райманович, студент кафедры биофизики и физики конденсированного состояния Оренбургского государственного университета, e-mail: davletbakov90@mail.ru

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, тел. (3532) 372508