

Лекція 5 КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ БЕЗКИСНЕВОЇ КЕРАМІКИ

5.1 Термодинаміка високотемпературних матеріалів на основі інтерметалідів

Під час оцінки можливостей одержання різних неорганічних сполучень, зокрема інтерметалідів, методом саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС), дедалі більшого значення набуває термодинамічний аналіз, насамперед визначення максимальних адіабатичних температур процесу і термодинамічних властивостей [5.1].

Опубліковано значну кількість даних щодо термодинамічного аналізу реакцій утворення карбідів, силіцидів, боридів та інших сполучень [5.2-5.4]. Проте бракує таких відомостей для інтерметалідів. Це обумовлено відсутністю к довідковій літературі даних про їх термодинамічні властивості, зокрема, теплоємність та ентропію. В той же час відомі різні емпіричні і напівемпіричні методи оцінки перерахованих величин [5.5, 5.6]. Тому безперечний інтерес представляє виконання термодинамічного аналізу реакцій утворення інтерметалідів з використанням таких методів, що дозволяють з достатньою мірою оцінювати невідомі величини.

Дана робота присвячена термодинамічному аналізу реакцій, які можливі під час одержання інтерметалідних нікель-алюмінієвих сплавів за умов саморозповсюджувального високотемпературного синтезу, розглядаючи цю процедуру як метод, котрий дозволяє оцінити найбільш вірогідні хімічні перетворення, що сприяє з'ясуванню механізму протікання й утворення інтерметалідних сплавів.

На фазовій діаграмі бінарної металевої системи «нікель-алюміній» має місце існування п'яти хімічних сполучень між цими елементами (рис. 5.1): $NiAl_3$ (ϵ -фаза), Ni_2Al_3 (δ -фаза), $NiAl$ (β -фаза), Ni_5Al_3 і Ni_3Al (γ' -фаза).

З алюмінідів нікелю найбільший інтерес представляє фаза β -NiAl. Зазначена фаза володіє кращим поєднанням жаростійкості та механічних властивостей, а також характеризується значною областю гомогенності, що дозволяє в широких межах варіювати склад інтерметалідного сплаву та може бути вибраною як основа для нікель-алюмінієвих сплавів.

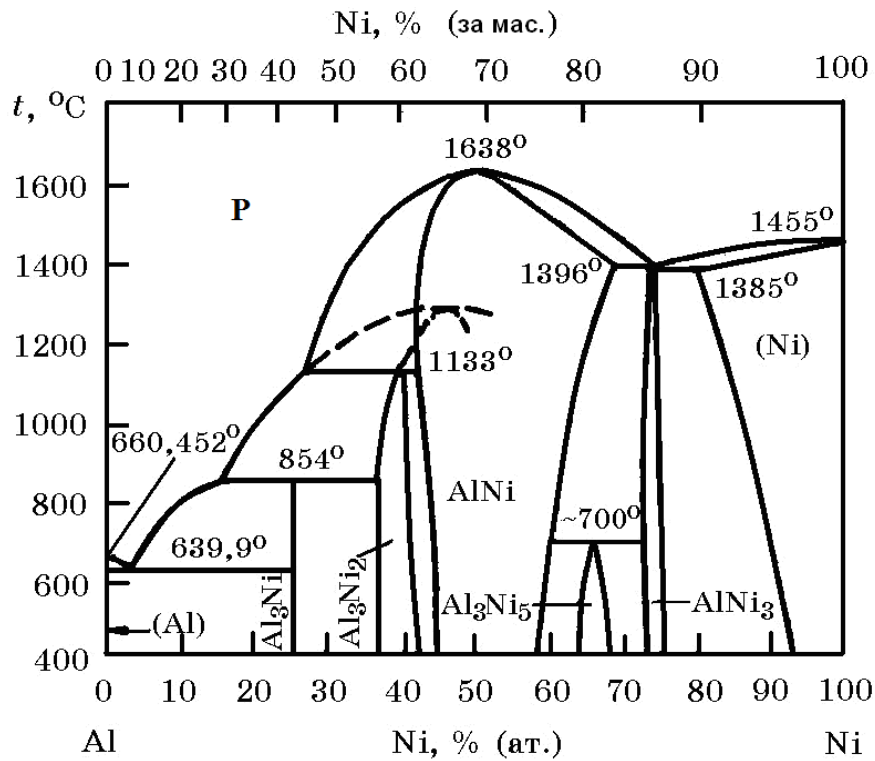


Рисунок 5.1 – Діаграма стану системи «нікель-алюміній»

Для з'ясування механізму утворення нікель-алюмінієвих сплавів за умов СВС слід розрахувати адіабатичну температуру реакцій утворення інтерметалідних їх термодинамічні властивості. Температури СВС-процесів, зазвичай, розраховують у припущенні адіабатичності, тобто відсутності теплових втрат із зони реакції, для випадку повного перетворення реагентів на кінцеві продукти. При цьому повинна виконуватися рівність ентальпії вихідних речовин за початкової температури T_0 та кінцевих продуктів за T_{aa} [57]:

$$\sum_{i=1}^n [H_{T_{aa}} - H_{T_0}]_i = \Delta H = Q_x, \quad (5.1)$$

де $T_{\dot{a}\dot{a}}$, T_0 – адіабатична та початкова температури реакцій, відповідно; Q_x – тепловий ефект реакції. Дані підсумовуються щодо всіх продуктів реакції.

Якщо утворюється один продукт, рівняння (5.1) приймає вигляд [5.7]:

$$\int_{T_0}^{T_{\dot{a}\dot{a}}} C_p T dT = Q - \mu \cdot L, \quad (5.2)$$

де $C_p T$ – теплоємність;

Q , L – теплота утворення та теплота плавлення продукту, відповідно;

μ – доля високотемпературної (рідкої) фази у продукті синтезу:

$$\mu = \begin{cases} 0 & \text{якщо } T_{\dot{a}\dot{a}} < T_{i\ddot{e}} \\ 1 & \text{якщо } T_{\dot{a}\dot{a}} > T_{i\ddot{e}} \end{cases}. \quad (5.3)$$

Якщо $T_{\dot{a}\dot{a}} = T_{i\ddot{e}}$, то $0 < \mu < 1$. Частку високотемпературної фази для випадку $T_{\dot{a}\dot{a}} = T_{i\ddot{e}}$ можна визначити за формулою [5.1]:

$$\mu = \frac{Q - \bar{c} \cdot T_{i\ddot{e}} - \dot{O}_0}{L}, \quad (5.4)$$

де \bar{c} – теплоємність продуктів реакції, усереднена щодо температурного діапазону $T_0 \dots T_{\dot{a}\dot{a}}$.

Таким чином, для розрахунків адіабатичної температури горіння необхідно знати стандартні значення теплоти утворення сполучень ΔH_{298} , температурні залежності їх теплоємності $C_p T$, а також теплоту плавлення L .

Найбільші складнощі під час термодинамічного аналізу виникають у зв'язку з невивченістю температурних залежностей теплоємності сполучень, що утворюються. Теплоту утворення значної кількості цих сполучень наведено у в довідковій літературі [5.8,5.9]. Для отримання рівнянь щодо

визначення теплоємності, тобто визначення коефіцієнтів рівняння $C_p T = a_0 + a_1 \cdot 10^{-3}T + a_2 \cdot 10^5 T^{-2}$, використовували результати роботи [5.7], де коефіцієнти рівняння розраховано напівемпіричним методом Ландія. Температури плавлення та поліморфних перетворень визначали з діаграми стану. Відсутні значення ентропії інтерметалідів, що утворюються, розраховували за формулою Істмена [5.7]:

$$S_{298}^0 = R \cdot 1,5 \ln A_{cp} + \ln V_{cp} - 1,5 \ln T_{i\ddot{e}} + a, \quad (5.5)$$

де A_{cp} – молекулярна маса сполучення, що віднесена до атомів у ньому;

V_{cp} – середній атомний об'єм;

$T_{i\ddot{e}}$ – абсолютна температура плавлення сполучення;

a – константа, що дорівнює $a = 52,3$ Дж/(моль·К).

За рівнянням теплоємності та довідковими даним про теплоту утворення виконували розрахунок T_{aa} згідно співвідношенням (5.2). Спочатку обчислювали тепловий ефект за формулою [5.7]:

$$\Delta H_{T_{i\ddot{e}}} = \int_{\dot{o}_0}^{\dot{o}_{i\ddot{e}}} \tilde{N}_p T dT \quad (5.6)$$

та порівнювали його із Q .

За $\Delta H_{T_{i\ddot{e}}} > Q$ адіабатична температура T_{aa} була менше температури плавлення продукту $T_{i\ddot{e}}$ та її значення знаходили з рівняння (5.2). Якщо $\Delta H_{T_{i\ddot{e}}} < Q$, то $\dot{o}_{aa} \geq T_{i\ddot{e}}$ і необхідно враховувати плавлення продукту, що утворюється [5.1].

Результати розрахунків адіабатичної температури горіння інтерметалідних сполучень системи «нікель-алюміній» наведено у табл.5.1.

Таблиця 5.1–Адіабатичні температури утворення інтерметалідів *Ni-Al*

Фаза	T_{re}, K	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	T_{ad}, K
<i>NiAl</i>	1911	- 117,570	21,44	1911
<i>Ni₂Al₃</i>	1405	- 288,696	26,85	1405
<i>NiAl₃</i>	1127	- 150,624	25,83	1127
<i>Ni₃Al</i>	1668	- 152,297	24,85	1566

Термодинамічний аналіз показав, що для більшості інтерметалідних фаз системи «нікель-алюміній» адіабатична температура горіння дорівнює температурі плавлення кінцевого продукту – інтерметалідного сполучення. Ця умова є достатньою для протікання в системі саморозповсюджувального високотемпературного синтезу за звичайних умов.

Розрахунки ентальпії утворення енергії Гіббса інтерметалідів у широкому температурному інтервалі виконано з використанням класичного рівняння ізотерми Вант-Гоффа та довідкових даних щодо стандартних величин ентальпії утворення, ентропії, температурних рядів теплоємності, а також температури і теплових ефектів фазових переходів [5.8-5.10].

Термодинамічні розрахунки стійкості інтерметалідних сполучень, як і інших хімічних сполучень, засновано на використанні рівнянь Гіббса-Гельмгольца, що характеризують залежність змінювання вільній енергії Гіббса від температури [5.10]:

$$\Delta G_T = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0, \quad (5.7)$$

де ΔG_T – вільна енергія Гіббса, кДж/моль;

T – температура, К;

ΔH_T^0 – ентальпія утворення, кДж/моль;

ΔS_T^0 – ентропія, Дж/(моль·К).

У разі протікання в системі $Me-Al$ реакції утворення інтерметаліду за рівнянням:



стандартна ентальпія утворення й ентропія даної хімічної реакції розраховується таким чином [5.10]:

$$\Delta H_{298}^0 = \nu_1 \cdot \sum \Delta H_{298}^0 \text{ і ді а} - \nu_2 \cdot \sum \Delta H_{298}^0 \text{ ає є} ; \quad (5.9)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \nu_1 \cdot \sum \Delta S_{298}^0 \text{ і ді а} - \nu_2 \cdot \sum \Delta S_{298}^0 \text{ ає є} , \quad (5.10)$$

де ν_1, ν_2 – стехіометричні коефіцієнти, відповідно, продуктів реакції та вихідних речовин.

Далі для реакцій утворення сполучення Me_xAl_y за формулою (5.8) розраховували енергію Гіббса за стандартної температури.

Далі з використанням рівняння Кирхгофа розраховувалися змінювання ентальпії та ентропії інтерметалідів за необхідної температури T [5.10]:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT ; \quad (5.11)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} , \quad (5.12)$$

де $\Delta \tilde{N}_p$ – змінювання теплоємності залежно від температури, Дж/(моль·К).

Наступним етапом розраховували змінювання енергії Гіббса (ΔG_T) даного інтерметаліду за температури T [5.10]:

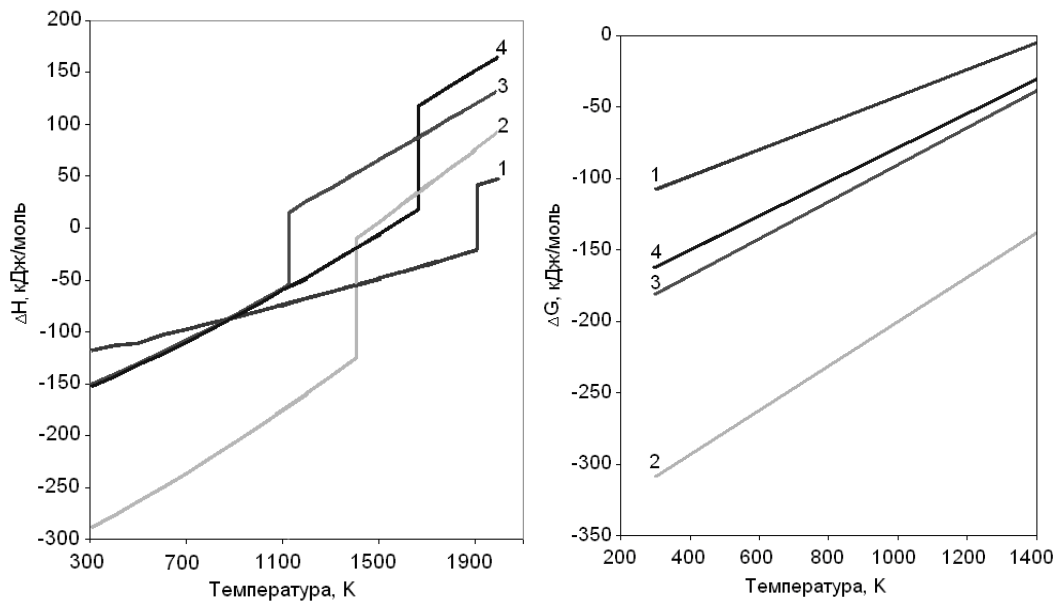
$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T . \quad (5.13)$$

Розрахунки виконували у широкому інтервалі температури. Початковою температурою для розрахунків вибрано стандартну температуру 298 К, а кінцевою – максимальну температуру плавлення інтерметаліду (T_{re}). Для кожного інтерметалідного сполучення у даному інтервалі температур значення ΔH_T і ΔG_T розраховували з кроком ~ 200 К. Значення термодинамічних функцій визначали також за температури плавлення алюмінію (933 К). Для деяких сполучень розрахунки виконували з використанням програми «TERRA» [5.11], яка складається з інформаційного фонду, та містить відомості про термодинамічні властивості індивідуальних речовин і комплексу програм, що здійснюють розрахунок параметрів рівноважного стану хімічно реагуючих систем.

Для ряду даних інтерметалідних сполучень у літературних джерелах і програмних продуктах, що використовують, немає початкових даних щодо головних фізико-хімічних величин. Тому для таких сполучень застосовували розглянуті раніше методики наближеного розрахунку термодинамічних характеристик, які адаптовано для інтерметалідів на основі алюмінію.

Результати виконаних розрахунків значень ΔH_T і ΔG_T у інтервалі температур 298... T для хімічних сполучень, що утворюються в подвійних системах на основі алюмінію (*Ni-Al*) наведено на рис. 2. Розрахунки ентальпії показали, що в інтервалі температур 298... T_{re} , К теплові ефекти розглянутих хімічних реакцій мають значення $\Delta H_T < 0$ і відповідно реакції відбуваються з виділенням теплоти. Аналізуючи залежність вільної енергії Гіббса від температури, можна зробити висновок про стійкість інтерметалідних сполучень, що утворюються в системі Al-Ni. Кожне сполучення системи характеризуються від'ємним значенням енергії Гіббса. Оцінка зміни вільної енергії Гіббса ΔG_T під час утворення різних алюмінідів з алюмінію та нікелю показала, що у всьому температурному діапазоні найменшою енергією із стабільних інтерметалідів володіє фаза $NiAl_3$ (рис. 5.2). Декілька нижчою є

ΔG_T у метастабільній фазі Ni_2Al_3 , але вона може формуватися тільки через декілька проміжних реакцій трансформації, що термодинамічно мало ймовірно.



a

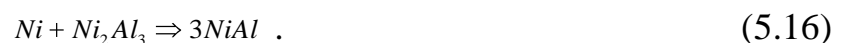
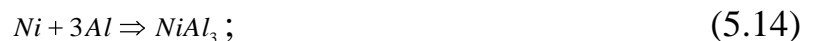
б

a – ентропії ΔH_T ; *б* – енергії Гіббса ΔG_T ; 1 – $NiAl$;

2 – Ni_2Al_3 ; 3 – $NiAl_3$; 4 – Ni_3Al

Рисунок 5.2 – Результати розрахунків термодинамічних властивостей інтерметалідної системи $Ni-Al$

Таким чином, дослідження термодинамічних властивостей під час одержання інтерметалідних нікель-алюмінієвих сплавів за умов саморозповсюджувального високотемпературного синтезу, дозволили припустити наступну послідовність реакцій:



5.2 Керамічні матеріали на основі карбідів

5.2.1 Безоксидна кераміка

До безоксидної кераміки відносяться матеріали на основі бориду ZrB_2 , CrB_2 , TiB_2 , карбідів B_4C , SiC і деяких перехідних металів, нітриду BN , Si_3N_4 , AlN , силіцидів, фосфідів, арсенідів і халькогенідів (окрім оксидів). Кераміки на основі карбідів перехідних металів, що мають структуру хімічних сполук, наприклад Fe_3C , а також на основі фосфідів, арсенідів і халькогенідів не розглядаються унаслідок обмеженого застосування в сучасній техніці.

Нині найбільш перспективною для конструкційного застосування вважається кераміка на основі SiC , Si_3N_4 та AlN з'єднань з великою часткою ковалентного зв'язку, кристали яких характеризуються значною напругою, внаслідок властивого в їх кристалічній решітці опору спотворенню зв'язків. У таких кристалах переміщення дислокацій ускладнене, тому ці з'єднання зберігають свою міцність до дуже високих температур.

Найбільш доцільним вважається застосування SiC , Si_3N_4 і AlN замість металів в двигунобудуванні. Це пов'язано з тим, що виготовлення проточної частини газотурбінного двигуна (ГТД) з кераміки і підвищення його робочої температури до $1400^\circ C$ і вище дозволить збільшити ККД з 26 до 45%. При використанні кераміки в дизельному двигуні його можна зробити неохолоджуваним, понизити масу і підвищити економічність.

Доцільність застосування кераміки для двигунобудування пояснюється не лише її високою жароміцністю, але і вищою, в порівнянні з металами, корозійною стійкістю. Застосування кераміки для виготовлення деталей двигунів знижує їх вартість, що обумовлено порівняно низькою вартістю кераміки і зменшує витрату нікелю, кобальту, хрому і інших гостродефіцитних матеріалів.

5.2.2 Кераміка на основі SiC

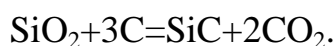
Карбід кремнію (карборунд) SiC є єдиним з'єднанням кремнію і вуглецю. У природі цей матеріал зустрічається у край рідко. Карбід кремнію існує в двох модифікаціях, з яких α -модифікація являється політипною і є складною структурою гексагональної форми. Встановлено близько 20 структур, що відносяться до гексагональної форми карборунда. Перехід $\beta\text{-SiC} \rightarrow \alpha\text{-SiC}$ відбувається приблизно при 2100°C . При температурі 2400°C це перетворення відбувається дуже швидко. До температур $1950\text{--}2000^\circ\text{C}$ утворюється кубічна модифікація, при вищій температурі утворюються гексагональні модифікації. При температурах вище $2600\text{--}2700^\circ\text{C}$ карбід кремнію переганяється. Кристали карбіду кремнію можуть бути безбарвними, зеленими і чорними. Чистий карбід кремнію стехіометричного складу безбарвний. При перевищенні вмісту кремнію SiC стає зеленим, вуглецю - чорним.

Карбідокремнієва кераміка зберігає постійну міцність до високих температур. Температура переходу від крихкого до хрупкопластичного руйнування для неї складає 2000°C . В той же час для самозв'язаного SiC спостерігається падіння міцності при високих температурах. При кімнатній температурі руйнування самозв'язаного SiC транскристалітне і носить характер сколу. При 1050°C характер руйнування стає межкристалітним. Зниження міцності самозв'язаного SiC , що спостерігається при високих температурах, викликане його окисленням. Міцність рекристалізованого SiC зі збільшенням температури не зменшується. Більше того, можливо її збільшення, пов'язане з утворенням шару аморфного SiO_2 , який заліковує дефекти на поверхні і у внутрішніх шарах виробів.

Карборунд стійкий проти дії усіх кислот, за винятком фосфорної і суміші азотної і плавикової. До дії лугів SiC менш стійкий. Встановлено, що карбід кремнію змочується металами групи заліза і марганцем. Самозв'язаний карбід кремнію, який містить вільний кремній, добре взаємодіє із сталлю.

При виготовленні абразивних і вогнетривких виробів з SiC , а також карбідокремнієвих електронагрівачів, початковими матеріалами служать

кремнезем (кварцевий пісок) і кокс. Їх нагрівають до високої температури в електричних печах, здійснюючи синтез методом Ачесона:



Навколо нагрівального елемента (керна) виходить зона синтезованого продукту, а за нею - зони кристалів низької чистоти і компонентів, що не прореагували. Отримані в печі продукти розділяють по цих зонах, змізернюють, обробляють і отримують порошок карбіду кремнію загального призначення. Недоліком цих порошоків карбіду кремнію є висока забрудненість домішками, великий вміст діоксиду кремнію, погана спіктивість та ін. Подрібнений порошок кремнію відмивають від домішок в суміші неорганічних кислот і направляють на тонке подрібнення в спеціальний вертикальний реактор.

У технології карбідокремнієвої кераміки зазвичай використовують гаряче пресування, реакційне і активоване спікання.

Метод гарячого пресування дозволяє отримувати матеріали з щільністю близькою до теоретичної і з високими механічними властивостями. Пресування проводять зазвичай в прессформах з графіту або нітриду бору при тисках 10 - 50 МПа і температурах 1700–2000°С.

Висока стабільність кристалічних решіток тугоплавких неметалічних з'єднань, пов'язана з наявністю жорстких спрямованих ковалентних зв'язків, визначає низьку концентрацію і рухливість дефектів ґрат. Цей факт затрудняє протікання процесів масопереносу і ущільнення при твердофазному спіканні.

Враховуючи це, перед пресуванням в кераміку вводять добавки, що активують спікання, або проводять фізичне активування (використовують ультрадисперсні порошки, обробляють їх вибухом для збільшення дефектності, видаляють з поверхні вологу і оксидні шари і так далі).

Метод гарячого пресування дозволяє отримувати вироби досить простої форми і відносно невеликих розмірів. Отримувати вироби складної форми з високою щільністю можна методом гарячого ізостатичного пресування. Матеріали, отримані методами звичайного і ізостатичного гарячого пресування, близькі за своїми властивостями.

Використовуючи метод активованого спікання вдається спекти відформовані вироби з SiC до щільності понад 90% без додатка тиску. Так отримують матеріали на основі SiC з добавками бору, вуглецю і алюмінію. Завдяки цим добавкам за рахунок утворення дифузійного шару на поверхні часток, їх консолідації і укрупнення при зернограничній дифузії відбувається збільшення площі міжчасткових контактів і усадка.

Для отримання виробів з карбіду кремнію також широко використовується метод реакційного спікання, який дозволяє проводити процес при нижчих температурах і отримувати вироби складної форми. Для отримання так званого "самов'язаного" карбіду кремнію проводять спікання пресувань з SiC і вуглецю у присутності кремнію. При цьому відбувається утворення вторинного SiC і перекристалізація SiC через кремнієвий розплав. У результаті утворюються безпористі матеріали, 5-15% вільного кремнію, що містять, в карбідокремнієвій матриці. Методом реакційного спікання отримують також кераміку з SiC, сформовану литвом під тиском. При цьому шихту на основі кремнію і інших речовин змішують з розплавленим легкоплавким органічним єднальним (парафіном) до отримання шликерної маси, з якої потім відливають під тиском заготівлю. Потім виріб поміщають в науглерожуюче середовище, в якому спочатку роблять відгін легкоплавкого єднального, а потім наскрізне насичення заготівлі вуглецем при температурі 1100°C. В результаті реакційного спікання утворюються частки карбіду кремнію, які поступово заповнюють початкові пори. Потім слідує спікання при температурі 1300°C. Реакційне спікання є економічним процесом завдяки застосуванню недорогого термічного устаткування, температура спікання знижується з 1600–2000°C до 1100–1300°C.

Метод реакційного спікання використовується у виробництві нагрівальних елементів з карбіду кремнію. Електронагрівні опори з карбіду кремнію є так званими термісторами, тобто матеріали, що міняють свій опір під впливом нагріву або охолодження. Чорний карбід кремнію має високий опір при кімнатній температурі і негативний температурний коефіцієнт опору. Зелений карбід кремнію має низький початковий опір і слабонегативний температурний коефіцієнт, що переходить в позитивний при температурах 500–800°C.

Карбідокремнієві нагрівальні елементи (КНЕ) зазвичай є стрижнем або трубкою, що має середню робочу частину з відносно високим електричним опором (гаряча зона) і вивідні (холодні) кінці з нижчим електроопором, які не нагріваються в процесі експлуатації печі. Такі вивідні кінці потрібні для надійного контакту з живлячою електромережею, а також для оберігання від руйнування стінок печі, в які укладають нагрівальні елементи.

Матеріали на основі карбіду кремнію почали застосовуватися значно раніше, ніж матеріали на основі Si_3N_4 , AlN , B_4C і BN . Вже в 20-і роки використовувалися карбідокремнієві вогнетриви на зв'язці з діоксиду кремнію ($90\%\text{SiC}+10\%\text{SiO}_2$), а в 50-і роки з карбіду кремнію на нитридокремнієвій зв'язці ($75\%\text{SiC}+25\%\text{Si}_3\text{N}_4$) виготовляли сопла ракет. Нині кераміка на основі карбіду кремнію застосовується для виготовлення кілець ущільнювачів для насосів, компресорів, змішувачів, підшипників і гільз для валів, дозуючої і регулюючої арматури для корозійних і абразивних середовищ, деталей двигунів, металопроводов для рідких металів. Розроблені нові композиційні матеріали з карбідокремнієвою матрицею. Вони використовуються в різних областях, наприклад в літакобудуванні і в космонавтиці.

5.2.3 Кераміка на основі B_4C

B_4C – єдине з'єднання бору з вуглецем. Чорні блискучі кристали, щільність $2,52 \text{ г/см}^3$, температура плавлення 2360°C . На повітрі карбід бору стійкий до 1000°C , не реагує з кислотами, але розкладається лугами. По твердості B_4C ($H_\mu=49\text{ГПа}$) поступається лише алмазу і боразону.

Порошок B_4C отримують прямим синтезом елементів або відновленням оксиду бору B_2O_3 вуглецем в електропечі при температурі вище 2000°C . Вироби з B_4C виготовляють методом гарячого пресування в графітових прес-формах при температурі 2200°C , при цьому випресовку виробів з прес-форм проводять при температурі 700°C .

Кераміка з B_4C має наступний рівень механічних характеристик: $\sigma_{\text{изг}}$ до 340ГПа , K_{1c} до $4,5\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Міцність кераміки з B_4C на повітрі при температурах вище 800°C поступово знижується, а при 1200°C B_4C практично повністю роззміцнюється. У інертному середовищі міцність і тріщиностійкість гарячепресованого карбіду бору змінюється трохи до 1200°C .

Гарячим пресуванням з B_4C виготовляють волокнисті дроти, різальні кромки різців і так далі. Карбід бору не утворює гострих різальних ребер при зносі і, отже, не може використовуватися як абразив, окрім порошку для полірування. Абразивоструйні форсунки з B_4C широко використовуються в суднобудуванні для очищення поверхонь перед фарбуванням, в машинобудівній промисловості для обробки відливаних і зварних з'єднань, в електронній промисловості для обробки поверхні кінескопів. B_4C використовується також в ядерній техніці як нейтронопоглинаючий матеріал.

5.2.4 Технологія виробів на основі безкисневих компонентів з ущільнюючим просоченням

Технологічна схема виробів на основі безкисневих компонентів з ущільнюючим просоченням включає наступні операції:

1. Підготовка початкових матеріалів. Резольна фенолоформальдегідна смола ЛБС-1 з в'язкістю від 70 – 100 с по ВЗ – 246. Кремній марки КР – 00.

Порошок карбіду кремнію (ПКК):

- фракція F40 – 30 %;
- фракція F100 – 50 %;
- фракція F180 – 20 %.

2. Підготовка пресмаси

1) змішування порошку карбіду кремнію ПКК по фракціях.

2) з'єднання сухої шихти з ЛБС - 1 в співвідношенні:

- ПКК – 84 – 3 % вагових;
- ЛБС – 1 – 16 + 3 % вагових.

3. Вакуумна сушка:

- залишковий тиск - 0,01 МПа;
- температура – 60 + 5 °С;
- час витримки – 0,5 часа.

4. Дроблення до розмірів часток, не більше 1,0...1,5 мм.

5. Пряме пресування заготівель в закритих пресформах на пресі з плитами що нагріваються.

1) відбір навішування пресмаси:

$$m_n = 3,1 \cdot V,$$

де m_n – маса навішування, г;

V – об'єм заготівлі, см³;

3,1 – розрахунковий коефіцієнт, г/см³.

2) гаряче пресування по режиму:

- питомий тиск – 1,0 МПа;
- нагрів до температури 70 ± 3 °С;
- витримка 5 хв. на 1 мм товщини виробу;
- скидання тиску на 5 хв.;
- підйом питомого тиску до $2 \pm 0,2$ МПа;
- підйом температури до 90 °С;
- витримка 5 хв. на 1 мм товщини виробу;
- скидання тиску на 5 хв.;
- підйом питомого тиску до 3 ± 2 МПа;
- підйом температури до 120 °С;
- витримка 5 хв. на 1 мм товщини виробу;
- підйом температури до 150 °С;
- витримка 5 хв. на 1 мм товщини виробу;
- підйом температури до 170 °С;
- витримка 15 хв. на 1 мм товщини виробу;
- охолодження до температури 60 ± 10 °С;
- розпресування заготовки.

6. Карбонізація заготовки. Довкілля - інертний газ (азот, аргон). Надмірний тиск не менше 25...35 мм водного стовпа. Температурно-часовий режим:

- нагрів зі швидкістю 20...25 °С/хв до температури 300°С;
- нагрів зі швидкістю 5...6 °С/хв до температури 400°С;
- нагрів зі швидкістю 10...15 °С/хв до температури 500°С;
- нагрів зі швидкістю 15...20 °С/хв до температури 800°С.

7. Ущільнююче просочення. Завантаження в електровакуумну піч.

Для просочення застосовується кремній КР - 00. Витрата КР - 00 150 + 5% від маси заготівлі. Схема завантаження:

- на графітовий піддон завтовшки не менше 30 мм встановлюється заготовка;

- на заготовку встановлюється перфорований графітовий диск з діаметром отворів 5...10 мм;

- на диск укладається навішування КР – 00.

Режим просочення заготовки розплавом КР – 00:

- залишковий тиск 0,01 МПа;

- температура – 1500 °С;

- витримка - 40 хвилин.

Режим карбідизації:

- нагрів до 1650 ± 50 °С;

- витримка - не менше 40 хвилин;

- охолодження з піччю.

8. Контроль якості:

- візуальний огляд;

- контроль щільності гідростатичним зважуванням.

5.3 Відпрацювання режимів спікання безкисневої кераміки

5.3.1 Структурний склад і формування зразків

Безкиснева кераміка на основі карбідів є непластичним матеріалом. Такі матеріали при високих температурах і надвисокому тиску не мають пластичних деформацій та мають дуже низьку здібність до формування. Характеристики міцності таких пресувань зберігаються тільки за рахунок механічного зчеплення, яке при знятті тиску формування за рахунок зворотної деформації руйнується. Для вирішення поставленого завдання використовують додаткові компоненти, які виконують роль зв'язки-матричного матеріалу.

Для непластичних матеріалів особливе значення надається створенню максимальної щільності у формовці за рахунок раціонального підбору гранулометричного складу порошкової маси.

Проведені дослідження дозволили встановити найбільшу щільність утруски для порошків карбіду кремнію наступних фракцій:

-0,2 ... + 0,16–13 %

-0,16 ... + 0,1–26 %

-0,11 ... + 0,063–29 %

-0,063 ... + 0,00–24 %

Ізостатичне пресування вибраного гранулометричного складу порошків карбіду кремнію при тиску до 300 МПа не призвело до їх компактуванню. При тиску в межах 300...400 МПа забезпечується збереження форми пресування, проте при слабких механічних діях вони руйнуються.

При тиску вище 400 МПа створюється значна внутрішня напруга, яка значно перевищує межі міцності механічних зачеплень. В результаті скидання зовнішнього тиску зразки що формуються розсипаються на окремі кругові шайби, заввишки від 2 до 5 мм.

Для отримання формовок стійкої форми було вибрано зв'язуюче - резольний фенолоформальдегідний лак ЛБС. Його особливістю є забезпечувати вуглецевий залишок 60% при термообробці до 1000 °С.

При такій обробці формується вуглецевий залишок, із структурою, що наближається до структури скловуглецю.

Використання в якості звязуючого лак ЛБС, було виготовлено три партії зразків із вмістом ЛБС 7%, 9% та 11% вагових.

В межах кожної партії прес-маси було виготовлено по 5...10 зразків під тиском 100, 200, 300, 400 та 500 МПа.

Залежність міцності зразків на стиснення від тиску формування представлена в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Залежність міцності зразків на стиснення від тиску пресування зразків.

№ з/п	Вміст ЛБС, %ваг.	100 МПа	200 МПа	300 МПа	400 МПа	500 МПа
1	7,0	65 ± 5	71 ± 5	72 ± 5	52 ± 8	зруйновані

						при розпресовці
2	9,0	76 ± 4	82 ± 7	84 ± 5	71 ± 4	зруйновані
3	11,0	70 ± 6	81 ± 6	81 ± 4	69 ± 5	зруйновані

З аналізу табл. 5.2 витікає, що найбільш раціональний тиск пресування в межах 200...250 МПа.

5.3.2 Спiкання зразків з безкисневої кераміки

Відмінна особливість спікання безкисневої кераміки з зв'язуючим, що містить вуглець, полягає в створенні зовнішньої атмосфери, в якій не допускаються сліди кисню. Як захисне середовище використовували одноатомний газ- аргон, який не створює оксидної форми у присутності вуглецю при високих температурах.

Зразки поміщалися в графітовий тигель з графітовою кришкою і з зовнішнього боку обдувалися аргоном з витратою один літр в секунду. Такий режим повністю виключає можливість попадання в зону спікання кисню з повітря.

З метою оцінки впливу температури на характеристики зразків проведено дослідження, що дозволяє визначити зміни межі міцності на стиснення на визначальних температурних інтервалах.

Зразки із вмістом зв'язуючого 9%, поміщалися в графітові тиглі з графітовими кришками і витягувалися після досягнення заданих температур. Набуті значення меж міцності представлені в табл. 5.2.

Таблиця 5.3 – Зміна межі міцності на стиснення від температури спікання

№ п/п	Температура, °C	Межа міцності на стиснення, МПа	Зміна межі міцності на стиснення, %
1	20	76 ± 4	0

2	300	63 ± 5	-17,0
3	500	70 ± 3	-7,5
4	800	91 ± 3	+12
5	1000	114 ± 4	+15

З аналізу даних табл. 10.2 виходить, що значне зниження меж міцності на стиснення спостерігається в інтервалі 250-500 °С. Цей факт обумовлений термохімічними процесами, що відбуваються в об'ємі полімерного матеріалу - лаку ЛБС.

Найбільш значними є процеси деструкції і деполімерізації молекул сітчастого полімеру. Ці процеси найбільш впливові при температурах 350-400 °С і протікають з достатньо низькими швидкостями. При подальшому підвищенні температури відбувається процес структуризації з створенням вуглецевих впорядкованих лінійних структур, наближених до структури скловуглецю.

У кожен режим спікання поміщалося по 2...3 зразка. Режим спікання представлено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Режими спікання

№ з/п	Температура, °С	Швидкість підйому температури, °С/хв.	Час процесу, хв.
1	200	10	20
2	250	5	10

3	250	0	10
4	310	3	20
5	310	0	40
6	340	3	10
7	340	0	40
8	400	3	20
9	400	0	40
10	460	3	20
11	460	0	30
12	520	5	12
13	520	0	20
14	600	10	8
15	600	0	20
16	800	10	30
17	800	0	10
18	1000	15	14
19	1400	20	20
20	1700	20	15
21	100	охолодження з піччю	

На зразках, що піддалися спіканню, визначалася міцність на стиснення. Результати досліджень представлено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Вплив вмісту ЛБС і початкової міцності на властивості зразків

№ з/п	Вміст ЛБС, %	Початкова міцність, МПа	Кінцева міцність, Мпа	Втрата ваги, % ваг.
1	7,0	65 ± 4	76 ± 5	4,0
		71 ± 5	102 ± 4	3,8

		72 ± 5	99 ± 6	3,6
		52 ± 8	61 ± 7	3,5
2	9,0	76 ± 5	101 ± 3	5,1
		81 ± 6	129 ± 7	4,2
		85 ± 4	110 ± 6	3,8
		73 ± 5	88 ± 4	3,4
3	11,0	71 ± 6	98 ± 3	6,3
		80 ± 4	104 ± 5	4,8
		83 ± 5	99 ± 6	4,2
		68 ± 4	75 ± 7	3,7

З даних табл. 5.2 і табл. 5.3 витікає, що по процесу спікання, найбільш раціональним по параметру залишкової міцності є зразки з вмістом лаку ЛБС в межах 9,0 % по масі і питомому тиску 150...200 МПа.

Сучасні економічні умови ставлять енергоємне промислове виробництво України в жорсткі рамки. При стрімкому зростанні вартості енергетичних ресурсів та світовій тенденції проблем забезпечення у необхідному обсязі енергоносіями, пріоритетним завданням для керівників промислових підприємств та представників державної влади є впровадження прогресивних ресурсозберігаючих, енергоефективних технологій та технічних засобів у виробництві.

На підприємствах металургії і машинобудування України широкого поширення набули сучасні нагрівальні печі, які використовують в якості палива природних газ [5.12]. Останні мають ряд певних проблем, обумовлених недоліками конструкцій, що приводить до великих втрат теплової енергії і як наслідок-до зниження енергоефективності установки в цілому [5.13]. Частково це задовольняється зміною конструкції і аеродинамічних характеристик промислового нагрівального пристрою, що є недостатнім. Для подальшого підвищення енергоефективності потрібно

направити теплову енергію в місця розташування деталей, використовуючи додаткові способи.

Зважаючи на те, що вартість газу постійно зростає, а оптимізація теплової роботи печей в умовах дефіциту капіталовкладень виявляється економічно доцільнішою, ніж введення в дію додаткових потужностей, підвищення енергоефективності таких газових нагрівальних печей викликає дослідницький інтерес [5.14].

Другим напрямком підвищення енергоефективності є зміна напрямку теплових потоків не за рахунок організації необхідної аеродинаміки, а за рахунок використання електричних полів, але питання впливу електричного поля на процес розподілу температури у нагрівальних печах не достатньо вивчене і залишається відкритим.

На рис. 5.3 представлені варіанти накладення повздовжнього електричного поля і заряду на пальник з можливою зміною їх напрямку і знаку заряду.

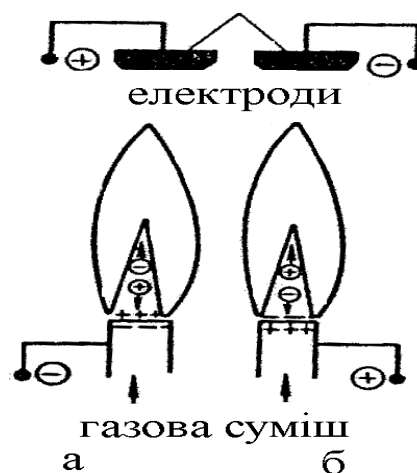


Рисунок 5.3- Вплив електричного поля на позитивно та негативно заряджений пальник.

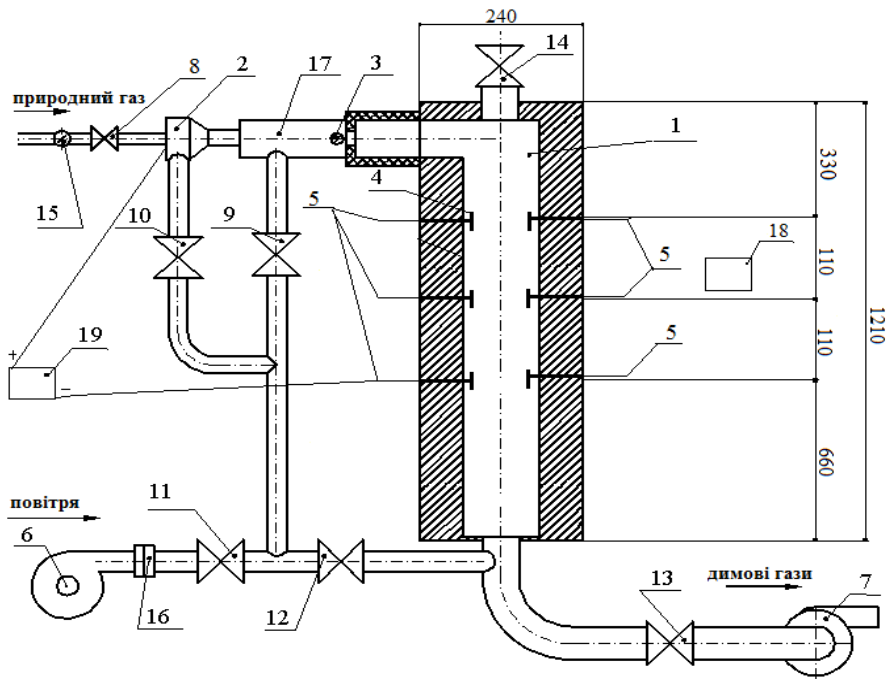
У варіанті *a* поле створюється негативно зарядженим пальником і позитивним електродом, встановленим в "хвості" полум'я. Таким чином організовується рух позитивних іонів до пальника вниз і електронів вгору.

У варіанті *b* полум'я поширюється від позитивно зарядженого пальника до негативно електроду. В цьому випадку до пальника спрямовується потік електронів, а позитивні іони отримують додаткову кількість руху по ходу потоку.

У варіанті *b* пальник має негативний заряд, отже, позитивні іони з об'єму полум'я будуть прямувати до пальника.

У варіанті *c* повинна спостерігатися зворотна картина - до позитивно зарядженого пальника з полум'я спрямується потік електронів[5.15].

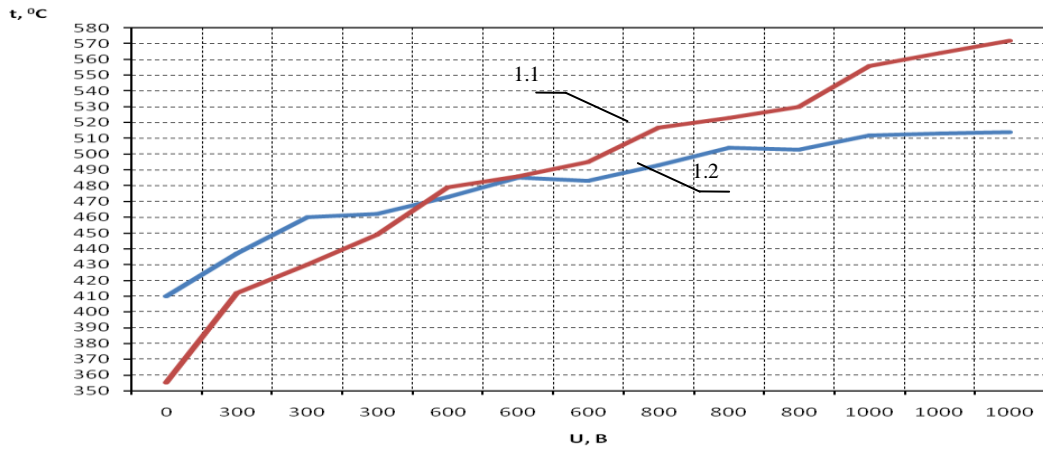
Виходячи із вищезазначеного, першочерговою задачею стало експериментальне підтвердження можливості керування тепловими потоками просторовим електричним полем. Для проведення експерименту було використано спеціальну пічну установку, яка включає систему пластин, що знаходяться на різній відстані від пальника і мають можливість переміщення у горизонтальній площині відносно повздовжньої вісі камери. Електрична частина установки дозволяла змінювати робочу напругу заданої полярності на рухомих електродах у широкому діапазоні 0 – 1000 В. Була створена можливість контролювати температури пластин безконтактним способом-лазерним пірометром через спеціально створені вікна. Принципова схема установки наведена на рис. 5.3.



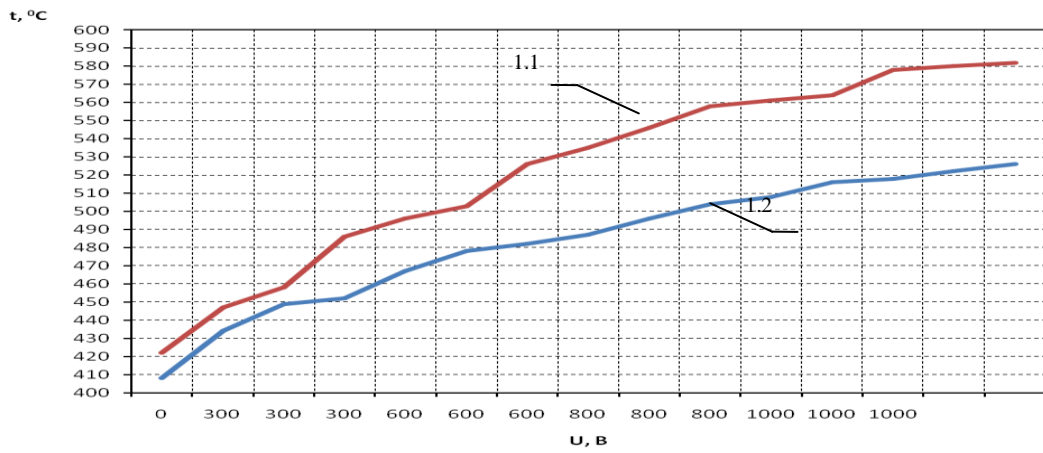
1 – теплоізольована камера печі; 2 – паливник; 3 – електроіскровий запальник; 4 – досліджувана пластина; 5 – електроди; 6 – повітродувка; 7 – димосос; 8 – 14 – арматура регулювання процесом горіння; 15 – газовий лічильник; 16 – вимірювальна діафрагма; 17 – додаткова камера; 18 – прилад вимірювальний безконтактний; 19 – електрична частина

Рисунок 5.3 - Принципова схема установки

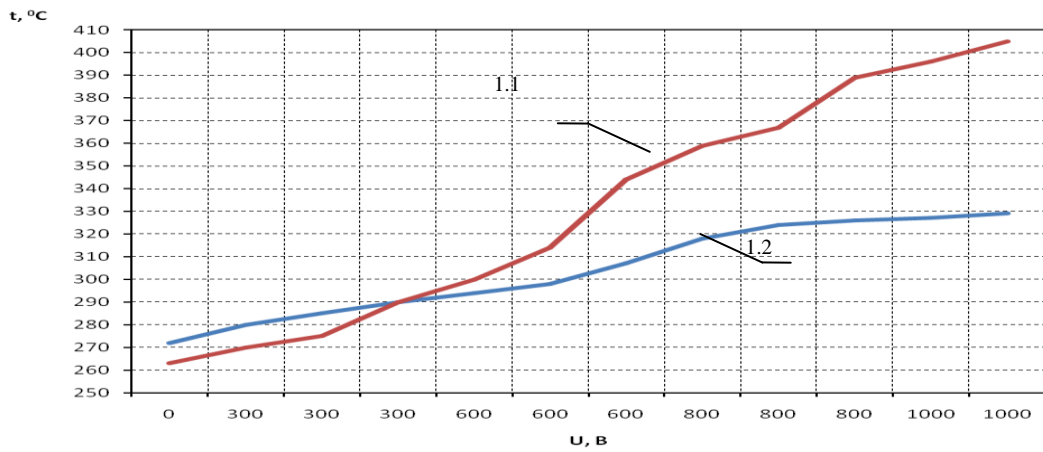
В результаті було набрано достатню кількість статистичних даних залежності температури пластин, на які подано напругу, від величини та полярності останньої, а також визначено динаміку нагріву в певних точках пічного простору, щоб зробити висновки про можливість та ефективність керування тепловими потоками електричними полями [5.16]. Результати дослідження представлено на рис.5.4.



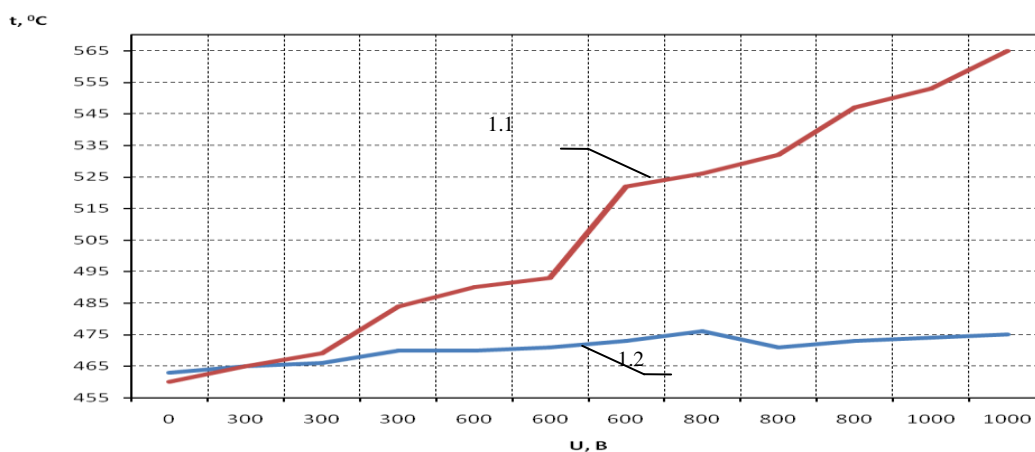
а) верхні пластини на відстані 0,08 м від повздовжньої вісі камери



б) верхні пластини на відстані 0,05 м від повздовжньої вісі камери



в) нижні пластини на відстані 0,08 м від повздовжньої вісі камери



г) нижні пластини на відстані 0,05 м від повздовжньої вісі камери

1.1, 1.2 – динаміка зміни температури пластин під потенціалом та без нього, відповідно

Рисунок 5.4 - Залежність температури пластин від величини прикладеної напруги

Як видно з графіків, температури обох ідентично розташованих пластин зростають, але спостерігається різна динаміка нагріву у відповідності з величиною прикладеної напруги. На нижніх пластинах, розташованих ближче до центру печі, спостерігається найбільший ефект (рис. 5.3, г). Це пояснюється тим, що за відсутності електричного поля повздовжня швидкість теплового потоку викликана лише аеродинамічною складовою і буде значною у верхній частині пічного простору, а з подальшим проходженням димових газів по камері печі вона зменшується. Під дією потенціалу з'являється поперечна електрична сила, яка залежить від його величини і змушує заряди певного знаку відхилятися від прямолінійної траєкторії. В результаті такого впливу створюється результуючий вектор швидкості теплового потоку, кут якого по відношенню до пластин найбільший саме в нижній частині пічної установки. А, отже, ефект від запропонованого способу керування тут буде максимально можливим.

Також, з графіків видно, що температури протилежних пластин, які знаходяться під нульовим потенціалом, збільшуються. Це обумовлено тим, що частина зарядів зворотного знаку відштовхуються від пластин, на які було подано потенціал, викликаючи розшарування теплового потоку і побічний нагрів протилежної пластини.

Аналіз проведених досліджень показав, що вплив електричного поля на процес керування теплових потоків є незаперечним і помітний навіть при напругах до 1000 В. Експериментальне підтвердження наведеного явища на теплоенергетичних установках викликало дослідницький інтерес щодо співвідношення обсягів додатково використаної теплоти і витраченої для цього електроенергії.

Виходячи з вищевказаного, управління тепловими потоками просторовим електричним полем сприяє більш ефективному використанню природного газу у нагрівальних установках та дає значну грошову економію.

Таким чином, з сьогоднішніми тарифами на енергоресурси для розглянутої установки економічно доцільно подавати реально можливу для дотримання вимог з електробезпеки напругу у 1000В [5.17].

Запропонований метод використання просторових електричних полів для керування теплових потоків, дослідження якого представлені у цій роботі, може застосовуватися у різних печах для підвищення їх енергоефективності з урахуванням особливостей їх конструкцій.