

Методика определения термостойкости керамики с использованием лучистого нагрева

В. В. Пасичный, В. В. Паничкина, П. Я. Радченко, С. А. Остапенко, О. И. Гетьман

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина

Разработана методика сравнительной оценки термостойкости керамики с использованием лучистого нагрева в оптической печи типа УРАН-1. Для измерения температуры поверхности образца использовали быстродействующий высокоточный пирометр IGA-100 в сочетании с обтюрационным устройством. Апробацию методики проводили путем сравнения стойкости многослойного керамического материала двух типов. Материал первого типа – тонкие листы ZrO_2 + сетка из стали X18H9T трикотажного плетения, второго – та же слоистая керамика, но без металлической сетки. Термостойкость оценивали по числу циклов до разрушения: нагрев до $1000^\circ C$ в течение 2 мин + охлаждение до $300^\circ C$. Применение разработанной методики свидетельствует о существенном преимуществе материала, армированного сетками.

Ключевые слова: термостойкость, лучистый нагрев, термоциклы, пирометрия, слоистая керамика, армирование металлическими сетками.

Введение. При изготовлении современной техники, связанной с высокотемпературными условиями работы, используют различные виды керамических материалов, важной характеристикой которых является термостойкость, т.е. способность противостоять термическим напряжениям, обусловленным изменением температуры при нагреве или охлаждении. Поскольку керамические материалы на основе оксидов металлов часто имеют низкие коэффициент теплового расширения и теплопроводность, высокий модуль упругости, а также изменяющийся в широком диапазоне предел прочности и малую пластичность, их термостойкость низкая. Разработка надежной, технически доступной, экономически оправданной экспресс-методики оценки этой характеристики является актуальной задачей, особенно в период создания новых по составу и технологии изготовления материалов.

Цель данной работы заключается в разработке экспресс-методики сравнительной оценки термостойкости материалов и использовании ее для определения свойств слоистой керамики, армированной металлическими сетками.

Методика определения термостойкости зависит от многих факторов, таких как назначение и перспективные области применения материала, его физико-химические свойства, уровень и характер возможных тепловых нагрузок, масштабный фактор предполагаемых изделий, доступность и экономичность экспериментальных средств и т.п. Среди известных методов исследования следует выделить методы, основанные на использовании концентрированного лучистого нагрева, источником которого обычно являются дуговые лампы в сочетании с определенной оптической системой [1], концентраторы солнечного излучения [2], реже – электролампы накаливания [1] и др.

Выбор установок лучистого нагрева обоснован таким их качеством, как достаточный уровень достигаемых температур при нагреве в окислительной (воздушной) среде (до 2500...3500 К), возможность и простота регулирования интенсивности подведения теплового потока от практически мгновенного к плавно переменному или задаваемому программой, химическая чистота источника нагрева и др. Преимущество оптических печей (электродуговых), в отличие от солнечных установок, состоит в возможности их работы независимо от погодных условий. Конструкция солнечных печей позволяет наращивать их тепловую мощность до 1000 кВт и более при одновременном достижении предельных температур порядка 3500 К [2], что практически невыполнимо в случае оптических печей. Поэтому солнечные печи используются в ряде стран (США, Франция, Испания и др.), например, при исследовании термо- и температуростойкости образцов материалов для тепловой защиты и натуральных головных частей ракет, изделий оборонного назначения при моделировании действия светового излучения ядерного взрыва [2]. Комплекс солнечных и оптических печей мощностью 0,5...10 кВт используется в течение многих лет в Институте проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины для синтеза и исследования высокотемпературных свойств различных веществ, материалов и покрытий [2–4].

Техника и методика экспериментов. Поскольку в данной работе “плановый” диапазон температур не превышает 1500°C, испытания материалов проводили с использованием оптической печи УРАН-1, в состав которой входят дуговая ксеноновая лампа ДКСШРБ 10000-1 и эллипсоидный зеркальный концентратор лучистого теплового потока. Преимуществом этой установки является также возможность нагрева “сверху–вниз”. Это позволяет размещать образец на подложке без ущемления его какой-либо державкой, что характерно для большинства солнечных печей.

Принципиальная схема установки и температурных измерений приведена на рис. 1. Образец размещали в фокальной области концентратора с определенной расфокусировкой (удалением от фокальной плоскости), что обеспечивает заданную температуру поверхности. Интенсивность нагрева регулировали также выбором режима работы дуговой лампы. Положение образца относительно фокальной области и режим лампы определяли в зависимости от заданной температуры и поглощающей способности материала путем предварительного нагрева модельных образцов.

Температуру поверхности образца измеряли с помощью быстродействующего инфракрасного цифрового пирометра IGA-100 фирмы IMPAC Electronic GmbH (Германия). Точность измерений составляет $\pm 0,3\%$ в пределах до 1500°C при разрешающей способности цифрового интерфейса пирометра 1°C. Для предупреждения погрешности в результате отраженного от образца излучения измерение температуры проводили в момент полного перекрытия падающего светового потока поворотным обтюратором, внутри которого расположено дополнительное зеркальце, переотражающее излучение образца на объектив пирометра. Зеркальце имеет наружное напыление отражающего покрытия, а влияние его на измерения определяли по сравнительным замерам температуры эталонной лампы накаливания. Быстродействие пирометра составляет 0,01 с, что позволяет при быстром введении

обтюратора в рабочее положение (на рис. 1 показано пунктиром) зафиксировать два одинаковых или с разницей в десятые доли градуса ($^{\circ}\text{C}$) показания температуры до начала активного охлаждения образца. Регистрацию измерений проводили с помощью компьютера в конце каждого периода нагрева (рис. 2). Периодический контроль температуры, обычно в конце первой минуты нагрева, осуществляли путем кратковременного перекрытия теплового потока на 1,5...2 с. С помощью пирометра IGA-100 можно получать сразу истинную температуру, если известны излучательные характеристики исследуемых материалов. Используемый цифровой пирометр из-за дискретности его измерений не позволяет получать надежные данные при постоянном вращении обтюратора в течение всего цикла, что характерно для установок лучистого нагрева с применением, например, пирометров с исчезающей нитью, к сожалению, обладающих значительно меньшей точностью [4].

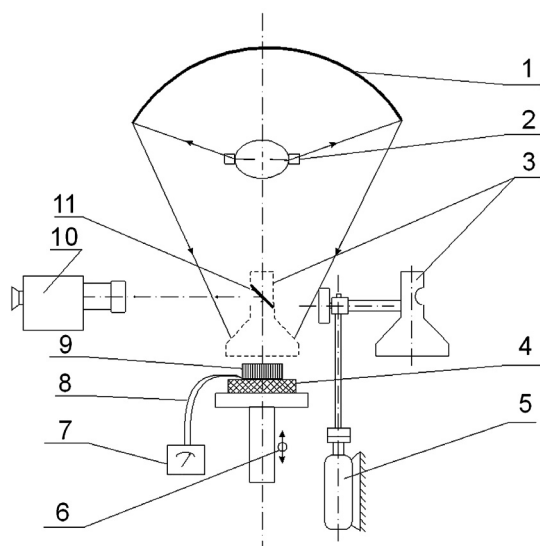


Рис. 1. Принципиальная схема установки для определения термостойкости материалов: 1 – эллипсоидный зеркальный отражатель; 2 – дуговая ксеноновая лампа ДКСШРБ 10000-1; 3 – обтюратор; 4 – теплоизоляция; 5 – электродвигатель; 6 – механизм расфокусировки образца; 7 – микровольтметр; 8 – термопара; 9 – образец; 10 – пирометр; 11 – зеркальце на обтюраторе.

Температуру “холодной” (нижней) стенки образцов измеряли посредством термопары типа хромель-алюмель (диаметр электродов 0,2 мм). Вторую такую же термопару в пределах ее возможностей применяли для периодических измерений температуры поверхности образцов, в частности, с целью корректировки коэффициента излучения материала, закладываемого в компьютерную программу пирометра.

Методика определения (сравнительной оценки) термостойкости металло-керамических композиционных материалов заключалась в многократном циклическом нагреве образцов в виде дисков диаметром 16 мм и толщиной 8–10 мм. Каждый цикл нагрева предусматривал мгновенное подведение заданного лучистого потока к поверхности образца путем открытия экранирующей заслонки, размещенной между лампой и образцом (на рис. 1 не показана), выдержку в течение двух минут и мгновенное перекрытие облу-

чения. После естественного охлаждения на воздухе образца до 300°C циклы нагрев–охлаждение повторяли. В качестве основного режима нагрева принята температура поверхности образца, равная $1100 \pm 25^\circ\text{C}$, хотя пробные эксперименты проводили в пределах до 1250°C. В случае отклонения температуры от заданного уровня осуществляли корректировку режима работы электродуговой лампы. Длительность охлаждения образцов между циклами нагрева колебалась в пределах 4-5 мин в зависимости от массы и состава образца. Длительность выхода на заданный температурный режим рабочей поверхности образца, как правило, не превышала одной минуты, температура “холодной” стенки стабилизировалась в течение 1,5 минут.

На рис. 2 представлен пример компьютерной цифровой регистрации температуры поверхности образца пирометром IGA-100. Максимальная температура, соответствующая предельно близкому действительному значению, которое регистрировал пирометр, составляет 1135,5°C (рис. 2). Одновременное измерение температуры термопарой показывает 1100°C. Расхождение в 35,5°C обусловлено тем, что технические возможности пирометра позволяют устанавливать значение излучательной способности материала с интервалом 0,1. В данном случае предварительно заданное значение 0,7, очевидно, было занижено (приблизительно на 0,022). Температура 979,3°C, предшествующая максимальной, отвечает моменту приближения обтюлятора к рабочему положению, т.е. к полной соосности системы образец–промежуточное зеркальце–пирометр.

START: 01-18-2008 13:11:17	(дата и время начала измерений)
STOP: 01-18-2008 13:14:28	(окончание измерений)
EMI(i%): 0,70	(заданный коэффициент излучения (черноты))
TEM(1): CELS	(температура, °C)
MIN(1): 349,9	(температура начала ввода обтюлятора, °C)
MAX(1): 1135,5	(температура поверхности образца, °C)
1	01-18-2008 13:12:16,14 349,9
1	01-18-2008 13:12:16,20 370,5
1	01-18-2008 13:12:16,25 413,8
1	01-18-2008 13:12:16,31 453,3
1	01-18-2008 13:12:16,36 680,6
1	01-18-2008 13:12:16,47 979,3
1	01-18-2008 13:12:16,53 1135,5
1	01-18-2008 13:12:16,58 1134,7
1	01-18-2008 13:12:16,64 1123,7
1	01-18-2008 13:12:16,64 1123,7
1	01-18-2008 13:12:16,69 1114,4
1	01-18-2008 13:12:16,75 1113,8
1	01-18-2008 13:12:16,80 1109,1
1	01-18-2008 13:12:16,85 1102,5
1	01-18-2008 13:12:16,91 1100,0

(Последующие данные процесса охлаждения не приведены.)

Рис. 2. Пример компьютерной цифровой регистрации температуры поверхности образца пирометром IGA-100 в момент перекрытия нагрева и последующего произвольного охлаждения.

Объект исследования и обсуждение результатов работы. С использованием разработанной методики определяли термостойкость слоистых керамических материалов. Введение металлических волокон является одним из способов повышения термостойкости керамики. Это происходит как вследствие лучшего распределения механических напряжений, так и ограничения армирующими волокнами распространения трещин в керамической матрице [5]. Один из видов таких материалов – керамико-металлические слоистые композиты с чередующимися керамическими слоями и металлическими сетками [5].

Ранее [16] было показано, что, несмотря на значительную (до 24...25%) остаточную пористость образцов, такие многослойные композиты обладают повышенными значениями ударной вязкости. Увеличение ударной вязкости особенно существенно, если сетчатые металлические слои сформированы из сеток трикотажного плетения. В этом случае при изготовлении образцов керамическая порошковая масса в процессе прессования заполняет объемы ячеек сетки, и структура возникающего керамико-металлического слоя приближается к каркасной. Такое увеличение “степени каркасности” слоистых композитов снижает негативное влияние остаточной пористости на механические характеристики материала.

В данной работе исследовали термостойкость слоистых керамико-металлических композитов в зависимости от структуры металлических слоев и степени контакта между керамическими и металлическими слоями. При этом использовали два типа слоистых образцов. Образцы первого типа изготавливали по технологии спекания пакетов, которые состояли из чередующихся металлических сеток и керамических лент из дисперсного порошка стабилизированного диоксида циркония (далее – ZrO_2) [7]. Из гранулированного порошка ZrO_2 были прокатаны прочные и гибкие ленты толщиной 0,5–0,7 мм. В качестве металлических слоев использовали сетки из нержавеющей стали X18H9T трикотажного плетения типа “ластик” (далее – сетка) с размером ячеек 2,5–3,0 мм и толщиной 0,6 мм. Полученные ленты и сетки набирали в пакеты, которые подпрессовывали и отжигали на воздухе при 800°C для удаления связки. Образцы состояли из 35 слоев каждого компонента. С целью сравнения были изготовлены образцы второго типа, набранные из такого же количества керамических лент без сеточных слоев. Для получения высокой плотности все образцы подвергали горячему прессованию в графитовой пресс-форме диаметром 16 мм при температуре 1200...1250°C под давлением 25 МПа в течение 10 мин. Установлено, что во всех случаях сетка задерживает уплотнение образцов: остаточная пористость образцов “керамика–сетка” сохранялась на уровне 4,6...5,0%, в то время как образцов без сетки составляла 2,3...5,5%.

Изучение микроструктуры горячепрессованных образцов методами микроструктурного и микрорентгеноспектрального анализов показывает, что по всем границам керамика–сетка образуются промежуточные слои толщиной менее 1 мкм. В таких слоях зафиксировано повышенное содержание хрома вследствие поверхностного окисления сетки из стали X18H9T. Отмечено также, что вдоль поверхности раздела керамика–металл адгезионный контакт имеет место не везде, и на границе остается некоторое количество пор.

Термостойкость слоистых образцов описывается числом циклов нагрев–охлаждение, которые выдерживает образец до появления трещин, частичного или полного разрушения. После испытаний исследовали микроструктуру образцов.

Как показывают испытания, термостойкость керамических образцов второго типа “нулевая”. Они разрушались в течение первого цикла испытаний с расслоением и образованием магистральных трещин (рис. 3). Использование сетки значительно повысило сопротивление материала тепловому удару. Величина термостойкости слоистых композитов керамика–сетка первого типа достигала 10 цикл.

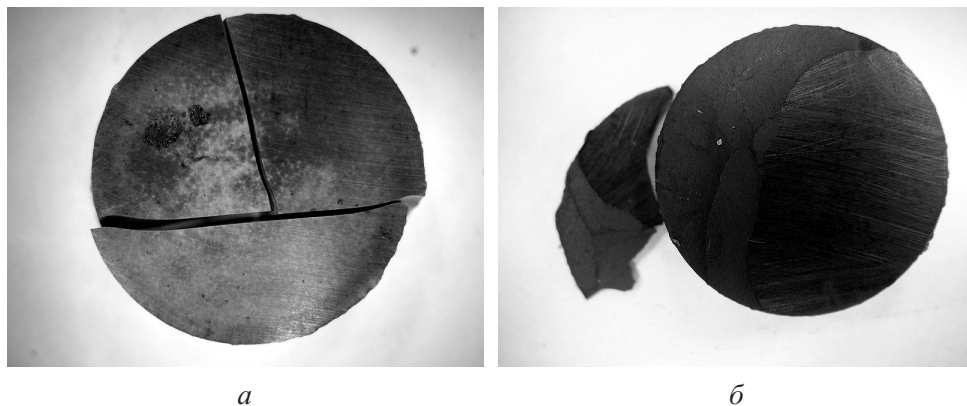


Рис. 3. Поверхность образцов второго типа после первого цикла испытаний на термостойкость: *а* – магистральные трещины по диаметру; *б* – расслоение образцов.

Анализ поверхности образцов свидетельствует о том, что трещина в течение первых циклов тормозится на границе слоев керамика–металл и не проходит через образец (рис. 4). Заметим, что мелкие трещины раскрыты очень мало, тогда как большие трещины раскрыты широко. Малые трещины возникали почти перпендикулярно к существующим, что является наиболее эффективным путем уменьшения энергии деформации в материале (рис. 4,б).

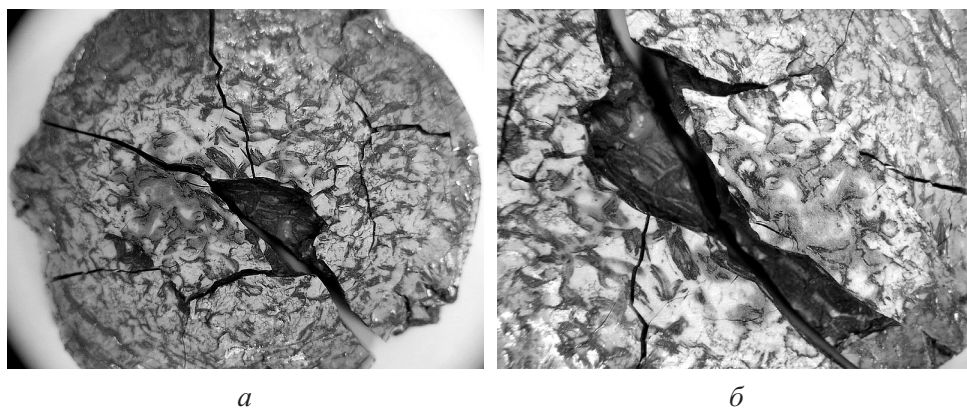


Рис. 4. Поверхность образцов первого типа после испытаний на термостойкость: *а* – типичная картина возникновения трещин в области теплового пятна после седьмого цикла; *б* – возникновение сетки малых трещин перед окончательным разрушением образца.

Как подтверждает микроскопический анализ (рис. 5), при горячем прессовании керамическая фаза заполняет объем ячеек сетки, и образовавшиеся керамико-металлические слои имеют каркасную структуру. Благодаря этому поверхности раздела между металлическими и керамическими составляющими оказываются непараллельными, что способствует ветвлению и торможению распространения микротрещин. Разрушение образцов начиналось с появления микротрещин в керамической фазе внутри ячеек сетки после 2-3 циклов задолго до полного разрушения всего образца.

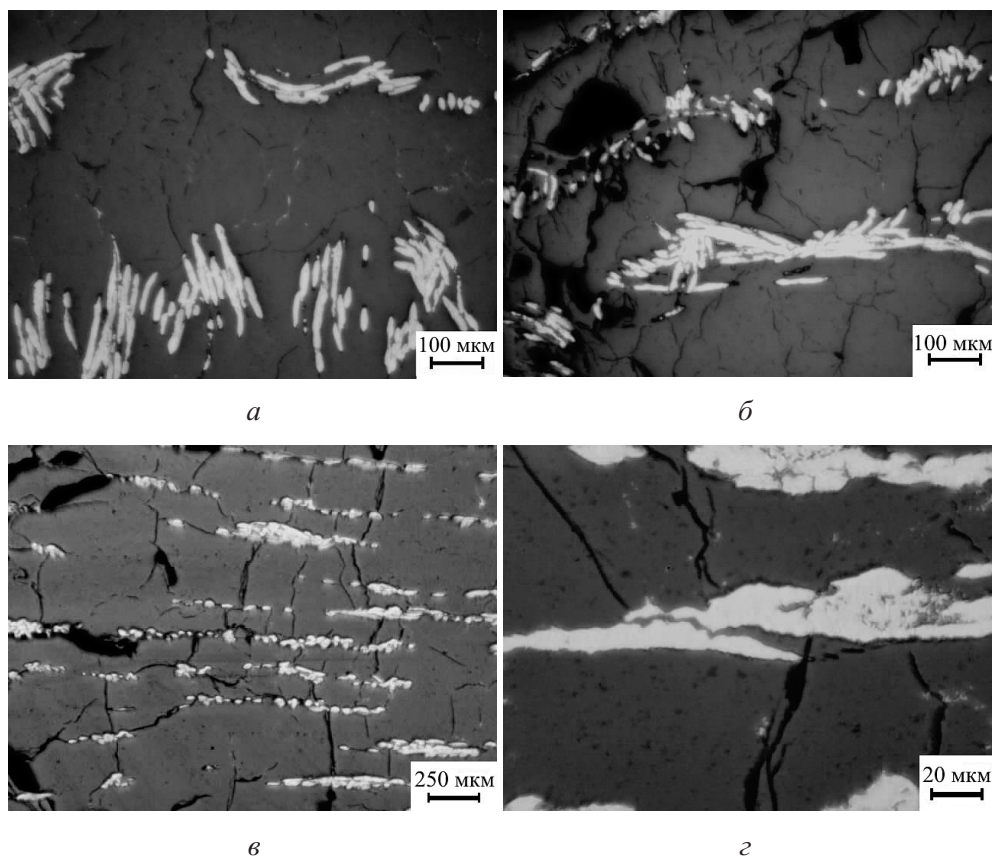


Рис. 5. Микроструктура образцов первого типа после испытаний на термостойкость: а, б – шлифы вдоль слоев; в, г – шлифы поперек слоев.

Магистральные трещины фиксировали через 6-7 циклов, хотя образец разрушался только после 10 циклов. Все образцы разрушались только по механизму расслоения, разрыва металлических сеток не наблюдалось. Это связано с тем, что адгезионный контакт при горячем прессовании между керамической фазой и элементами сетки образуется в основном в направлении прилагаемого давления горячего прессования, в перпендикулярном направлении на границе раздела керамика–металл сохраняется микропористость. Такие поры являются как причиной расслоения композита по мере их накопления на границе раздела, так и дополнительным препятствием распространению микротрещин.

Выводы

1. Разработана экспресс-методика сравнительной оценки термостойкости керамики при концентрированном лучистом нагреве, использование которой на примере слоистых керамико-металлических композитов подтвердило возможность экспресс-анализа и отбора керамических материалов в процессе разработки их состава и технологии изготовления.

2. Показано, что термостойкость керамико-металлических слоистых композитов повышается, если в качестве металлических слоев использовать сетки трикотажного плетения. Это происходит благодаря образованию структуры, близкой к каркасной, которая значительно уменьшает негативное влияние на термостойкость остаточной пористости, и частичного отсутствия адгезионного контакта между керамическими и металлическими фазами композита.

3. Возможности разработанной достаточно простой методики не ограничиваются проведенными экспериментами и выбранными температурными и временными режимами теплового воздействия: температурный диапазон нагрева на установке УРАН-1 может быть расширен до 2300...2500 К. Данная методика без существенных изменений может быть использована в случае необходимости проведения испытаний при более высоких температурах (до 3400 К) в солнечных печах Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, комплекс которых насчитывает 11 установок, различных по тепловой мощности (0,5...10 кВт), размерам нагреваемой зоны и температурам. Оснащение установок современными средствами измерения температуры позволяет значительно повысить качественный уровень экспериментов и шире использовать преимущества концентрированного лучистого нагрева при определении термостойкости и проведении других видов тепловых испытаний материалов.

Резюме

Розроблено методику порівняльної оцінки термостійкості кераміки з використанням променистого нагрівання в оптичній печі типу УРАН-1. Для вимірювання температури поверхні зразка використовували швидкодіючий високоточний пірометр IGA-100 у поєднанні з об'єктивним пристроєм. Апробацію методики проводили шляхом порівняння стійкості багат шарового керамічного матеріалу двох типів. Матеріал першого типу – тонкі листи ZrO_2 + сітка зі сталі X18H9T трикотажного плетіння, другого – така ж шарувата кераміка, але без металевої сітки. Термостійкість оцінювали по числу циклів до руйнування: нагрівання до 1000°C протягом 2 хв + охолодження до 300°C. Використання розробленої методики свідчить про перевагу матеріалу, що армований сітками.

1. Резник С. В. Испытательные стенды с газоразрядными источниками излучения // *Материалы и покрытия в экстремальных условиях*. Т. 3. Экспериментальные исследования / Под ред. Ю. В. Полежаева, С. В. Резника. – М.: МГТУ им. Н. Е. Баумана, 2002. – С. 199 – 225.

2. *Пасичный В. В.* Солнечные печи // *Материалы и покрытия в экстремальных условиях. Т. 3. Экспериментальные исследования / Под ред. Ю. В. Полежаева, С. В. Резника.* – М.: МГТУ им. Н. Е. Баумана, 2002. – С. 226 – 257.
3. *Пасичный В. В.* Исследование физико-технических свойств материалов и покрытий с использованием концентрированной солнечной энергии // *Порошк. металлургия.* – 1995. – № 7-8. – С. 160 – 172.
4. *Пасичный В. В., Дверняков В. С., Подлесная Е. С., Кондратенко А. Д.* Исследование характеристик теплового разрушения материалов при интенсивном радиационном нагреве // *Косм. исследования в Украине.* – 1978. – Вып. 12. – С. 65 – 69.
5. *Карпинос Д. М., Тучинский Л. И., Вишняков Л. Р.* Новые композиционные материалы. – Киев: Вища шк., 1977. – 238 с.
6. *Скороход В. В., Паничкина В. В., Радченко П. Я. и др.* Влияние структуры металлических слоев на физико-механические свойства многослойных керамико-металлических композитов. 1. Ударная вязкость многослойных керамико-металлических композитов // *Порошк. металлургия.* – 2009. – № 1-2. – С. 29 – 36.
7. *Шевченко А. В., Рубан А. К., Дубник Е. В., Мельникова В. А.* Гидротермальный синтез ультрадисперсных порошков диоксида циркония // *Там же.* – 1997. – № 7-8. – С. 74 – 80.

Поступила 12. 04. 2010