

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Изучение термической устойчивости

1.4.1. Общие сведения

Под термической устойчивостью понимают способность материала выдерживать без разрушений резкие перепады температур. Возникновение термических напряжений в материале может иметь две причины:

1) появление градиента температуры в материале при неоднородном нагреве (охлаждении) с некоторой скоростью. Например, при нагреве тела с поверхности его внутренние слои имеют меньшую температуру;

2) внезапные изменения температуры, сопровождаемые большим термическим градиентом – так называемый термический «удар», или «шок».

Рассмотрим более детально причины и последствия указанных напряжений. Если поверхность пластины охлаждать с постоянной скоростью, то через некоторое время в ней устанавливается параболическое распределение температуры (рис. 1.14).

Так как температура поверхности ниже, чем $t_{\text{ср}}$ (средняя температура по сечению образца), то на ней возникают напряжения растяжения. Для сохранения равновесия они должны быть компенсированы сжимающими напряжениями в центре изделия (более горячие слои).

Очевидно, что, если уровень развивающихся в материале напряжений превышает его механическую прочность, то наступает разрушение изделия (образование и развитие трещин). Так как керамические и стеклообразные материалы намного хуже сопротивляются растяжению, чем сжатию ($R_{\text{раст}} / R_{\text{сж}} \approx 1/12-1/15$), то чаще всего происходит разрушение изделия с поверхности при его охлаждении. Однако оно может происходить и при быстром нагреве в результате действия растягивающих напряжений в центре и напряжений сдвига на поверхности.

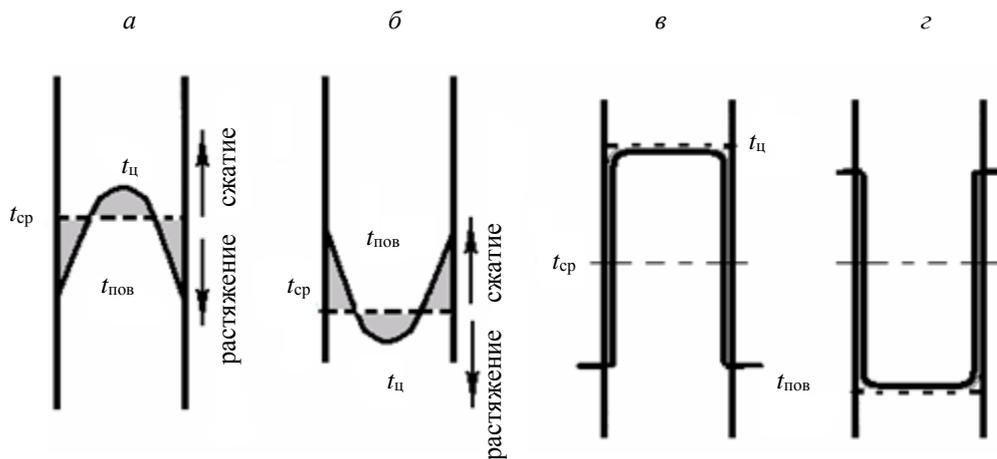


Рис. 1.14. Эпюры распределения напряжений в материале:
a – нестационарное охлаждение; *б* – нестационарный нагрев; *в* – термоудар (охлаждение); *г* – термоудар (нагрев)

Результат воздействия термических напряжений на различные типы материалов в общем зависит от многих факторов:

- скорость нагрева;
- уровень возникающих напряжений, характер их распределения, длительность воздействия, также характеристики самого материала – пластичность, гомогенность, пористость, размеры и др.

Вследствие этого невозможно однозначно выявить «фактор сопротивления термическим напряжениям», который мог быть использован в любой ситуации.

Относительно простым и в то же время важным является случай разрушения хрупкого материала при термоударе, когда температура глубинных слоев практически не меняется (рис. 1.14, *в*, *г*). Так ведут себя стекло, фарфор, материалы на основе чистых оксидов, многие виды технической керамики (нитриды, карбиды, бориды, титанаты, ферриты и др.). Для них удастся рассчитать условия, при которых наступает разрушение.

В общем случае уровень термических напряжений в материале связан с тремя следующими параметрами:

- температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) α ;
- модуль упругости E ;
- коэффициент температуропроводности a .

Основные законы, управляющие равновесием сил в теле при нагреве (охлаждении), следующие:

- закон температурного расширения:

$$\Delta l / l = \alpha \Delta T; \tag{1.14}$$

- закон Гука:

$$\sigma = E\varepsilon = E\Delta l / l; \tag{1.15}$$

- закон Фурье:

$$Q = -\lambda(dT / dx), \quad (1.16)$$

где λ – коэффициент пропорциональности (теплопроводность), связанный с температуропроводностью a соотношением $\lambda = aCd$, где C – теплоемкость; d – кажущаяся плотность материала, кг/м³.

Комбинируя два первых уравнения, имеем

$$\sigma = E\alpha\Delta T. \quad (1.17)$$

Таким образом, напряжения, возникающие в материале при термоударе, пропорциональны его модулю упругости, температурному коэффициенту линейного расширения и градиенту температуры. Материал разрушается при $\sigma \geq \sigma_f$, где σ_f – предел прочности материала. Отсюда можно определить величину разрушающего градиента температуры:

$$\Delta T_{\text{раз}} = \sigma_f / \alpha E = R_1. \quad (1.18)$$

Отношение (1.18) может быть заменено выражением

$$\Delta T_{\text{раз}} = \varepsilon_{\text{пред}} / \alpha,$$

где $\varepsilon_{\text{пред}}$ – предельно допустимая упругая деформация материала.

Таким образом, если изменение размеров объема лежит в пределах упругой деформации, то разрушения материала не происходит.

Так как величины, стоящие в правой части уравнения (1.18), являются физическими характеристиками материала, то величина разрушающего градиента температуры чаще всего и выступает в качестве критерия термостойкости материала.

Что касается нестационарного нагрева (охлаждения), то действие температуры на тело вызывает появление градиента температуры между горячей и холодной зонами тела, более или менее значительного по величине (рис. 1.14, *a*, *б*). Величина этого градиента в основном связана с температуропроводностью материала. Влияющими факторами остаются также α и E , то есть в случае нестационарного нагрева соотношение (1.18) трансформируется в следующее:

$$\Delta T = (a\sigma_f) / (\alpha E) = R_2. \quad (1.19)$$

Важное значение для термостойкости имеет величина температурного коэффициента линейного расширения материала. Чем меньше его величина, тем выше стойкость изделий к перепадам температуры. Кварцевое стекло имеет весьма малое значение коэффициента – $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, и соответственно $\Delta T_{\text{раз}} > 1000^\circ\text{C}$. Обычное оконное стекло с $\alpha = 9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ разрушается при $\Delta T_{\text{раз}} \approx 80^\circ\text{C}$. Термостойкие материалы имеют весьма малые значения $\alpha \cdot (10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C})$: кордиерит – 2–3, графит – 2–3, боразон BN – 2,5–3,5, карборунд SiC – 3–3,5.

Следует отметить, что важным фактором термостойкости материалов является равномерность изменения их объема при изменении температуры, что соответствует линейной зависимости $\Delta l / l$ от температуры.

Термостойкость резко уменьшается при скачкообразном изменении α , например, в результате фазового перехода, что наблюдается у модификаций кремнезема (рис. 1.14). Как следует из рисунка, наиболее резкие изменения объема наблюдаются у кристобалита, наименьшие – у тридимита. Именно в связи с этим обстоятельством стремятся обеспечить максимальную тридимитизацию исходного кварцсодержащего сырья в производстве диносовых изделий.

Большинство традиционных керамических материалов являются полифазными. Различия в величине α отдельных кристаллических фаз и стеклофазы вызывают появление напряжений на границе фаз, что при определенных условиях может быть причиной растрескивания или полного разрушения образца.

Влияние формы изделия демонстрируется следующим примером. Тонкое листовое стекло выдерживает закаливание от 700°C в потоке воздуха без разрушения, а толстый образец разрушается при гораздо меньшем перепаде температур ΔT . Найдено, что $\Delta T_{\text{раз}}$ пропорционально величине $1/\sqrt{l}$, где l – толщина стенки. Таким образом, термостойкость тонкостенных изделий при прочих равных условиях выше, чем массивных. От формы изделий зависит равномерность распределения возникающих напряжений, поэтому изделия, форма которых допускает существенную разницу в толщине различных частей, склонны к растрескиванию в переменном температурном поле. Чувствительность к изменениям температуры также возрастает с увеличением размеров изделий, то есть малогабаритные изделия проявляют большую термостойкость.

В связи с этими обстоятельствами полученные выше зависимости являются, скорее всего, качественными, так как не отражают влияния условий нагрева либо охлаждения, формы изделий, а также структуры материала, от которых зависит термостойкость.

В соответствии с современными взглядами энергия, затрачиваемая на разрушение материала, включает две составляющие:

- энергия, необходимая для возникновения трещины;
- энергия, затрачиваемая на ее продвижение.

Коэффициенты термического сопротивления R_1 и R_2 определяют условия возникновения термических трещин, скорость же их распространения сильно зависит от структуры материала. При этом замечено, что в плотных гомогенных телах трещины распространяются почти мгновенно, в то время как «дефектная» микротрещиноватая структура способна длительное время сопротивляться разрушению.

Объяснение этого факта следующее: плотный, а следовательно, прочный материал способен накапливать значительное количество энергии за счет возникающих в нем напряжений. В момент разрушения эта энергия освобождается. Однако поскольку в плотном теле количество дефектов – поглотителей энергии (микротрещин, пор и др.), мало, то имеет место внезапная катастрофическая дезагрегация образца. Наоборот, тела малой

прочности (с высокой плотностью микротрещин или с достаточной пористостью) не могут накапливать значительные количества энергии, так как при превышении некоторого предела напряжений происходит локальный разрыв структуры с высвобождением энергии. Таким образом, структурные «технологические» дефекты являются препятствием для распространения «термических» трещин: энергия движущейся трещины «рассеивается» во встреченной микротрещине или поре.

Кроме того, трещиноватая структура поликристаллического материала позволяет отдельным зернам изменять свое расположение, например, смещаясь в трещину. Это снижает уровень напряжений, а значит, увеличивает термическую стойкость материала. Рассмотренное явление используется в технологии производства шамотных огнеупоров. В состав шамотной массы входит обычно крупный наполнитель (фракция 0,5–3 мм) и тонкодисперсная глинистая связка. При обжиге происходит спекание и отрыв связки от не изменяющих объема инертных зерен наполнителя, что и обуславливает микротрещиноватую структуру материала, выдерживающего 20–30 теплосмен от 1300°C до нормальной температуры.

Таким образом, введение зернистых наполнителей, увеличение размера зерен и их количества повышает термическую стойкость, обеспечивая структуре характер «точечного сцепления».

Другие способы повышения термостойкости:

- армирование материалов (возникающие напряжения при термоударе воспринимаются, например, прочными волокнами);
- введение металлов (керметы), которые способствуют повышению пластичности материала;
- создание материалов со слоистой структурой.

При повышенных температурах многие ТНиСМ приобретают способность к пластической деформации. В результате действующие в них напряжения релаксируются за счет пластического течения материала и проблема термической стойкости не стоит так остро, как в температурной области только упругой деформации.

Сложность расчета термической стойкости материалов вынуждает прибегать к ее непосредственному определению. Обычно термостойкость характеризуется числом теплосмен или величиной перепада температуры ΔT , приводящих к разрушению либо к потере прочности, причем полученные данные дают только сравнительную оценку при сопоставлении различных материалов. Испытания на термостойкость должны проводиться на однотипных образцах и в одинаковых условиях. Некоторые методы определения термостойкости приведены ниже.

1. Для огнеупоров применяется стандартный метод, предусматривающий нагрев торца образца (в виде кирпича) до 850 или 1300°C в течение 10 мин с последующим охлаждением в проточной воде. Мерой оценки является число перенесенных теплосмен до потери образцом 20% массы за счет скалывающихся частей.

2. Термостойкость стекла определяют при нагреве и охлаждении образцов по градиенту температуры, вызывающему разрушение. Термостойкость глазурованных изделий – по количеству теплосмен (нагрев – охлаждение), перенесенных изделием до появления трещин глазурного слоя либо по величине максимального перепада температуры, приводящему к цеку.

1.4.2. Определение термостойкости методом разрушающего температурного перепада

Оборудование и материалы: печь электрическая для нагрева образцов, щипцы металлические, сосуд с водой, термометр, опытные образцы, фуксин или чернила.

В данном случае критерием термостойкости является максимальная разность между температурой образца t_0 до охлаждения и температурой охлаждающей среды t_c , приводящая к разрушению образца или глазурного покрытия.

Испытуемые образцы (глазурованная керамика, фарфор, стекло и др.) в виде плиток или балочек небольшого размера в количестве не менее 3 шт. одного состава, специально изготовленные или вырезанные из изделий простой или сложной формы, не имеющие дефектов поверхности, помещают в печь, нагретую предварительно до 150°C . (Открывают и закрывают печь только после отключения от сети напряжения!). После достижения заданной температуры в печи с образцами выдерживают 10–20 мин, затем быстро вынимают образцы из печи с помощью металлических щипцов и погружают в холодную воду с температурой $12\text{--}20^\circ\text{C}$. Для более быстрого обнаружения трещин воду можно подкрасить фуксином или чернилами. Остывшие образцы тщательно осматривают и при отсутствии на изделии или глазурном покрытии (цека) трещин, других повреждений, видимых невооруженным глазом подсушивают их в сушильном шкафу и снова помещают в печь. Печь снова включают и нагревают до температуры, на 25°C выше предыдущей. Выдерживают образцы в печи при этой температуре в течение 10–20 мин и снова повторяют охлаждение в воде. Испытания с последующим повышением температуры нагрева (каждый раз на 25°C) продолжают до тех пор, пока не появятся признаки разрушения на образцах. Термостойкость $\Delta T_{\text{раз}}$ определяется как среднее арифметическое от значений разрушающих перепадов температур для трех параллельных опытов:

$$\Delta T_{\text{раз}} = t_0 - t_c .$$

Более точная оценка термостойкости материала получается, если каждый раз при повышении температуры нагрева используют образцы, не подвергавшиеся термоудару. Но при этом требуется большое количество образцов.

Разрушение глазурованных образцов начинается обычно с глазури, трещины на которой появляются при разности температур испытания $150\text{--}300^\circ\text{C}$. На неглазурованных фарфоровых изделиях трещины появляются обычно при температуре около 400°C . Глазури для фаянса характеризуются

меньшей разностью температур, при которой происходит их разрушение, чем глазури для фарфора, обладающие большим «сродством» к черепку.

Результаты испытаний записывают в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Результаты определения термостойкости образцов					
Номер образца	Номер теплосмены	t_c , °С	t_o , °С	Результаты осмотра образцов	$\Delta T_{раз}$, °С

1.4.3. Определение термостойкости методом последовательных теплосмен

Оборудование и материалы: печь электрическая для нагрева образцов, щипцы металлически, сосуд с водой, термометр, опытные образцы, фуксин или чернила.

Результат испытаний данным методом выражают количеством циклов попеременного нагрева до одной и той же определенной температуры и резкого охлаждения в воде, выдержанных образцом до появления видимых невооруженным глазом признаков разрушения.

Испытание термостойкости по такому методу проводится, например, для технической керамики (ТУ РБ 02071837-002–96). Применяют образцы (3 шт.) в форме цилиндров высотой 25 ± 5 мм и диаметром (20 ± 5) мм с постоянной массой, не имеющие заметных повреждений поверхности (трещин, сколов и т. п.).

В нагретую до $(800 \pm 5)^\circ\text{C}$ электрическую печь помещают опытные образцы (печь открывать и закрывать только после отключения от сети!). После достижения заданной температуры в печи выдерживают образцы не менее 10 мин при этой температуре. Прогретые образцы быстро извлекают из печи с помощью металлических щипцов и сразу же помещают в бачок с водой, имеющей температуру $12\text{--}20^\circ\text{C}$. Остывшие образцы осматривают на наличие признаков разрушения. При отсутствии таковых образцы подсушивают до постоянной массы и повторяют испытание при той же температуре нагрева в печи.

Момент окончания испытаний устанавливается для каждого образца при обнаружении повреждений на его поверхности после очередной теплосмены.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов определений количества выдержанных теплосмен (циклов) для трех образцов. Последняя теплосмена, после которой обнаружены признаки разрушения, в число выдержанных теплосмен не включается.

Результаты испытаний записывают в табл. 1.9.

Таблица 1.9

Результаты испытаний термостойкости			
Номер образца	Номер теплосмены	Результаты осмотра образцов	Термостойкость, число циклов

--	--	--	--

Определив термостойкость образцов, следует сделать заключение о ее величине, целесообразности ее повышения и возможных для этого способах (применительно к испытанным материалам).