

УДК 666.5-974:536.2

Л. М. Силич, А. А. Ситнов, И. В. Каврус, В. В. Дукин, Г. К. Кладов

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АЛЮМОТИТАНАТНОЙ КЕРАМИКИ
В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 25–400 °С

Для конструкционных расчетов, правильного выбора режима эксплуатации, решения многих задач машино- и приборостроения особенно важны знания о теплофизических свойствах используемых материалов, определяющие среди которых – коэффициент теплопроводности, изобарная теплоемкость и коэффициент температуропроводности.

Целью проведенных исследований явилось изучение теплофизических свойств алюмотитанатной керамики в диапазоне температур 25–400 °С.

Обладая рядом достоинств (низкие значения температурного коэффициента линейного расширения в широком диапазоне температур, высокие температуры плавления и химическая стойкость, незначительная плотность), алюмотитанат имеет в то же время низкие значения коэффициента теплопроводности и высокие значения изобарной теплоемкости, что ограничивает область его применения. Для улучшения теплофизических свойств алюмотитаната были синтезированы и исследованы композиционные материалы на его основе с использованием в качестве наполнителя карбида кремния. Критерием оценки улучшения теплофизических свойств матрицы выступает коэффициент температуропроводности a , характеризующий скорость распространения температуры в материале: $a = \lambda / (c_p \cdot \rho_{\text{каж}})$, где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); c_p – изобарная теплоемкость, Дж/(кг·К); $\rho_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность, кг/м³.

Алюмотитанат и композиционные материалы на его основе синтезировали по традиционной технологии, принятой для технической керамики. Синтез алюмотитаната осуществляли путем спекания шихты, содержащей Al_2O_3 и TiO_2 в эквимолекулярном соотношении, как позволяющем получить макси-

мальный выход продукта при минимальном соотношении сопутствующих фаз рутила и корунда. Исследование кинетики реакции синтеза алюмотитаната при указанном соотношении исходных компонентов показало [1], что связывание Al_2O_3 и TiO_2 начинается при $1300\text{ }^\circ\text{C}$, а при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ реакция полностью завершается. В связи с этим спекание матрицы проводили при температуре $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в газопламенной печи с выдержкой при максимальной температуре 4 ч. Полученные в результате термообработки спеки измельчали путем размолла в фарфоровой мельнице до достижения удельной площади поверхности $1\text{ м}^2/\text{г}$. Смешение измельченного алюмотитаната с добавками карбида кремния (см. таблицу) осуществляли в присутствии технологической связки (карбамидоформальдегидной смолы и соляной кислоты). Для получения образцов заданных размеров увлажненные (до массовой доли $w = 8\%$) порошковые массы формовали полусухим методом на гидравлическом прессе марки ПСУ-50 при давлении 40 МПа. Затем образцы подвергали термообработке в высокотемпературной печи СВК-5163 с выдержкой при максимальной температуре $1800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Состав опытных образцов

Таблица

№ образца	w, %	
	алюмотитаната	карбида кремния
1	100	—
2	85	15
3	70	30

Характеристики исследуемых материалов, необходимые для расчета λ и c_p , оценивали с помощью измерителей теплопроводности ИТ- λ -400 и теплоемкости ИТ-С-400. Результаты наблюдений обрабатывали на ЭВМ СМ-4. Кажущуюся плотность определяли гидростатическим взвешиванием.

Как видно из рис. 1, для исследованных составов характерна тенденция уменьшения λ при повышении температуры t испытаний. Алюмотитанат имеет низкие значения λ , несущественно меняющиеся в исследуемом температурном диапазоне: от 1,9 при 50 до $1,5\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$. Полученные значения определяются тем, что исходные оксиды Al_2O_3 и TiO_2 являются тепловыми изоляторами, перенос теплоты в которых осуществляется фононным газом.

По данным А. С. Бережного и Н. В. Гулько [2], алюмотитанат имеет ромбическую систему кристаллов. Октаэдры $[TiO_6]$ связаны двумя противоположными вершинами в цепь; ионы

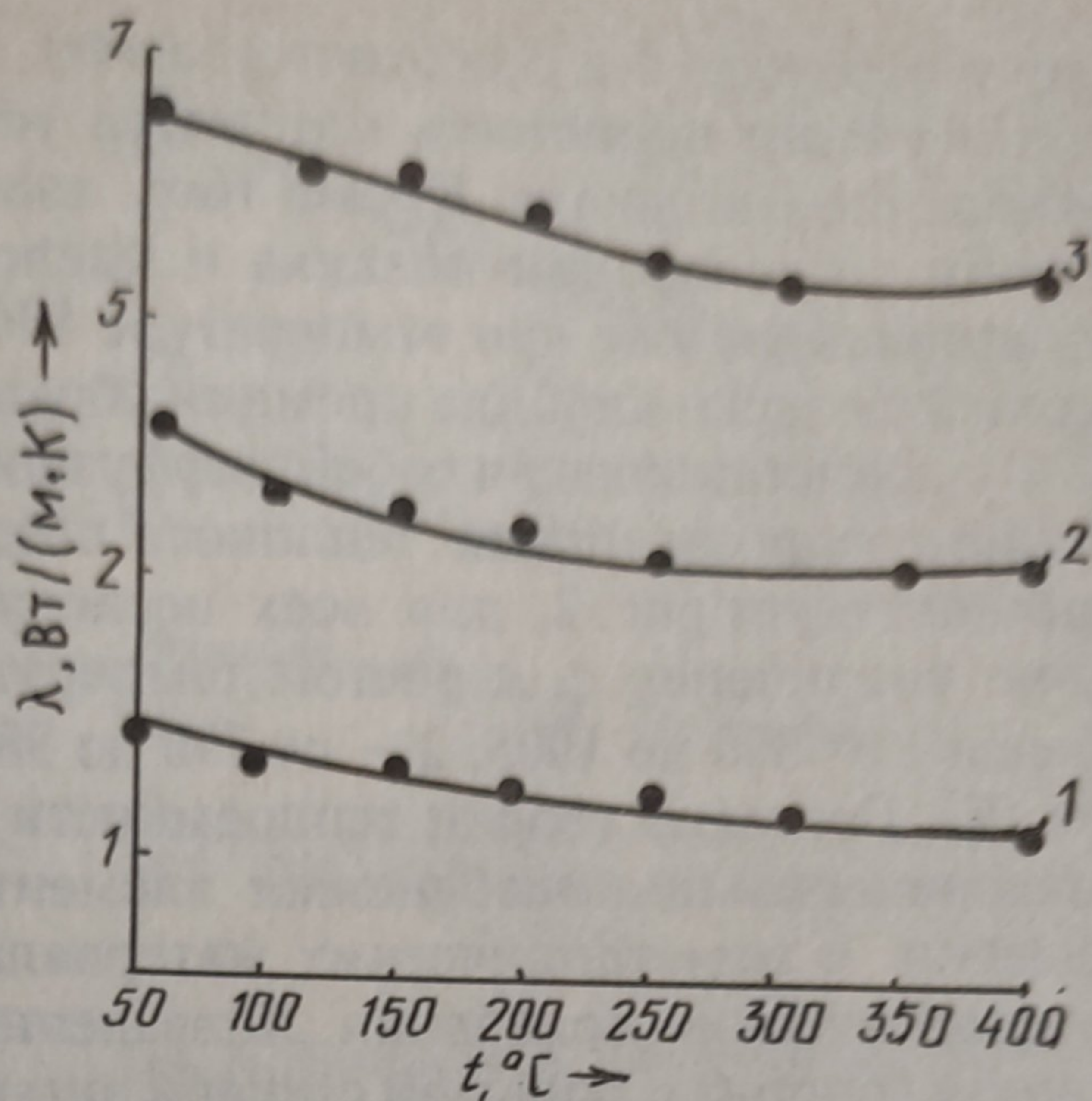


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности опытных образцов от температуры. Нумерация кривых соответствует номеру образца в таблице

Al^{3+} окружены ионами кислорода также октаэдрически и образуют еще более деформированные октаэдры $[\text{AlO}_6]$. При нагревании элементы структуры алюмотитаната (цепочки из октаэдров), перекручиваясь, сжимаются. Последнее наряду с увеличением амплитуды и агармоничности колебаний структурных элементов решетки создает дополнительное сопротивление тепловому потоку и тем самым способствует затуханию тепловых упругих волн. Кроме того, существенно ухудшает тепловую проводимость алюмотитаната полифракционность материала после его спекания, приводящая к увеличению границ раздела между зернами. Все это вызывает значительную степень дефектности, разупорядоченности структуры алюмотитаната, затрудняя теплопередачу через материал. Повышенные значения λ у образцов 2 и 3 по сравнению с образцом 1 объясняются собственным вкладом карбида кремния в процесс теплопередачи. Введение 15 % карбида кремния позволило увеличить λ матрицы в 2,13 раза (до 4,04 Вт/(м·К)), 30 % – в 3,36 раза (до 6,58 Вт/(м·К)). Карбид кремния по своей природе является полупроводником, сочетающим наряду с фононной проводимостью и элементы металлической проводимости за счет электронного газа (свободных электронов в зоне проводимости). Карбид кремния, обладая намного большей тугоплавкостью, чем алюмотитанат, снижает значение кажущейся плотности опытных образцов (с $3,32 \cdot 10^3$ у 1 до $2,91 \cdot 10^3$ и

2,85 · 10³ кг/м³ у образцов 2 и 3 соответственно). Увеличивающаяся вследствие этого пористость материала усиливает тепловое сопротивление материала. Кроме того, взаимодействие карбида кремния с кислородом воздуха и кислородсодержащих оксидов начинается уже при температуре 800–850 °С. При этом на поверхности зерен карбида кремния образуется защитная пленка SiO₂, представляющая собой диффузионный барьер, препятствующий распространению теплового потока.

Как свидетельствует рис. 2, для всех исследуемых образцов характерно увеличение c_p с ростом температуры испытаний: для образца 1 от 806 до 1005, 2 – от 770 до 984, 3 – от 721 до 948 Дж/(кг · К). Согласно теории теплоемкости [3], c_p определяется гармоническими колебаниями элементов кристаллической решетки. В неметаллических материалах атомы совершают ангармонические колебания. Повышенные значения c_p алюмотитаната говорят о большой степени ангармоничности колебаний. Преобладающим вкладом в c_p в данном случае является решеточная составляющая теплоемкости. Несколько меньшие значения c_p у образцов 2 и 3 обусловлены, во-первых, характером проводимости карбида кремния: у них, кроме решеточной, велика доля и электронной составляющей теплоемкости. Во-вторых, они имеют пониженную кажущуюся плотность, поэтому масса вещества, приходящаяся на единицу объема, уменьшается с возрастанием доли пространства, приходящегося на поры. В связи с этим уменьшается количество

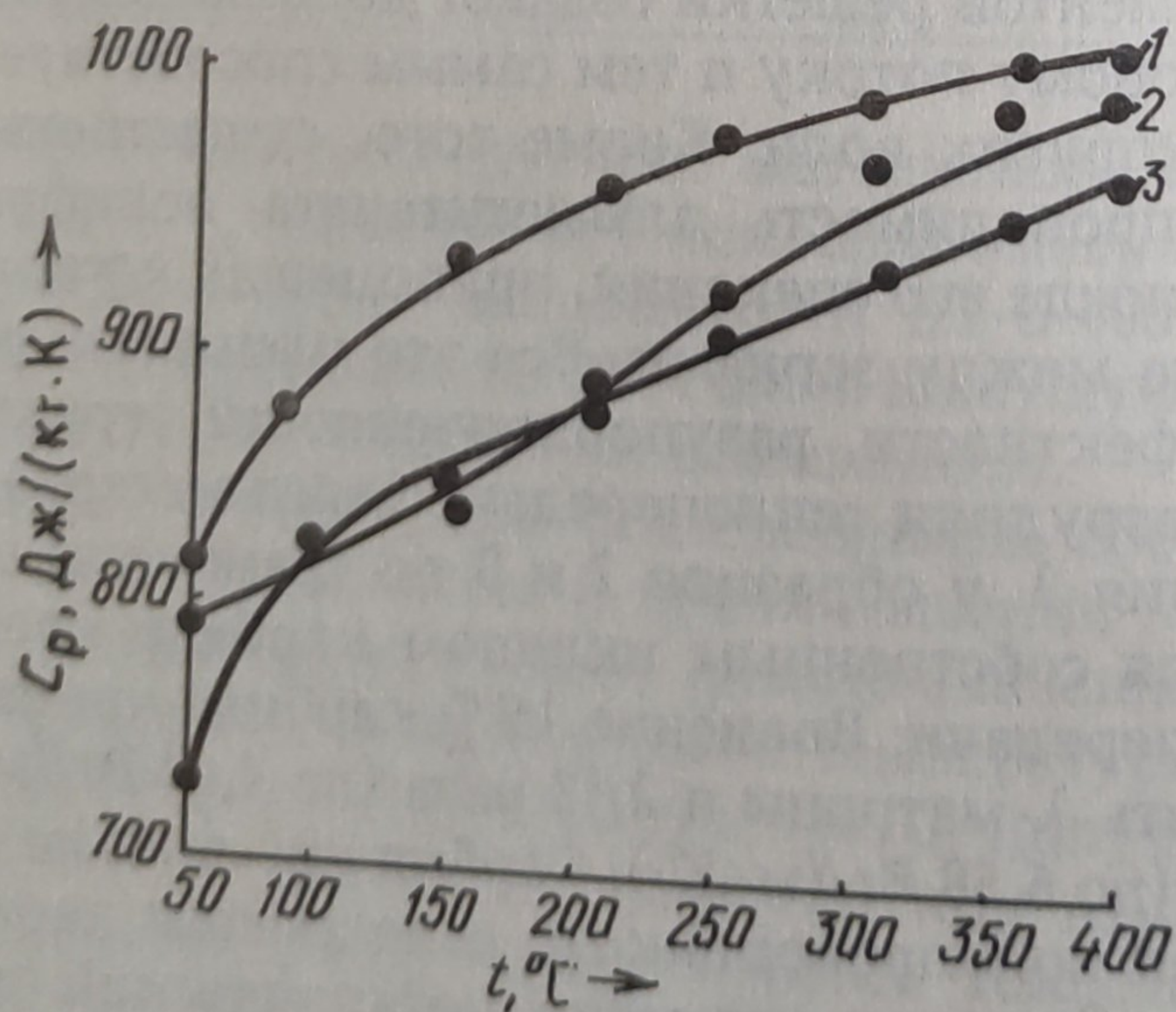


Рис. 2. Зависимость изобарной теплоемкости опытных образцов от температуры. Нумерация кривых соответствует номеру образца в таблице.

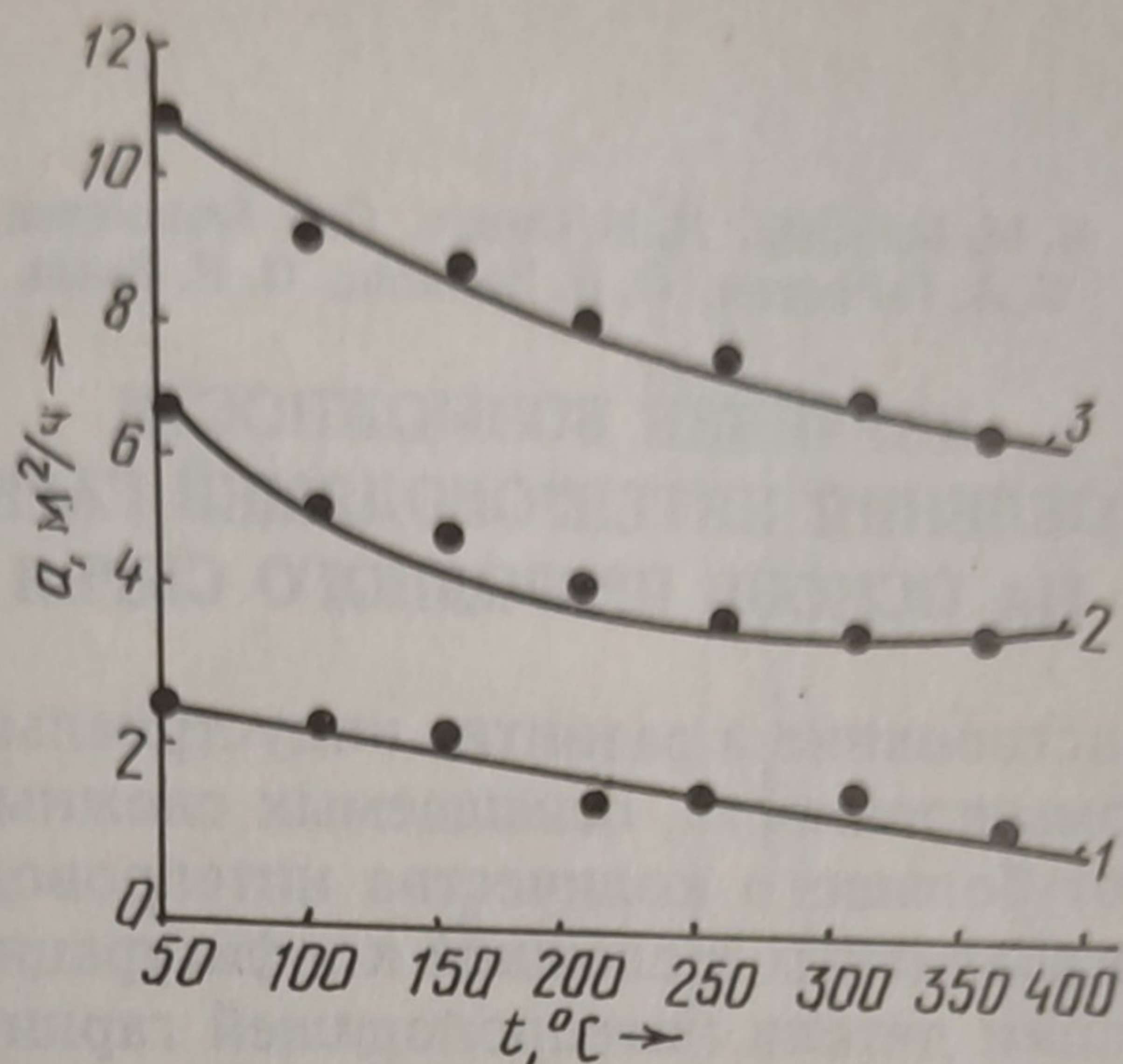


Рис. 3. Зависимость коэффициента температуропроводности опытных образцов от температуры.

Нумерация кривых соответствует номеру образца в таблице

энергии, затрачивающейся на изменение положения атомов, повышение энергии колебательного движения атомов относительно их равновесного положения в узлах решетки.

Применение карбида кремния позволило повысить значение a от 2,6 у образца 1 до 6,8 у образца 2 и 11,0 м²/ч у образца 3 при температуре 50 °С (рис. 3). Для исследованных материалов характерно уменьшение скорости изменения температуры в отдельных местах внутри материала с ростом температуры до 400 °С: от 1,6 у образца 1 и до 4,4 и 7,2 м²/ч у образцов 2 и 3 соответственно.

Таким образом, в результате исследования впервые изучены температурные зависимости λ , a и c_p алюмотитаната и композиционных материалов на его основе. Экспериментально подтверждено применение карбида кремния с целью улучшения теплофизических характеристик алюмотитаната.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брон В. А., Подногин А. К. Титанат алюминия как термостойкая кристаллическая фаза // ДАН СССР. — 1953. — С. 93—95.
2. Бережной А. С., Гулько Н. В. Титанат алюминия // Укр. хим. журн. — 1955. — № 21. — С. 158—162.
3. Кингери У. Д. Введение в керамику. — М., 1967. — 499 с.