

ВВЕДЕНИЕ

Значение жаростойких бетонов и огнеупорных теплоизоляционных материалов в экономике страны постоянно возрастает. От качества этих материалов во многом зависит уровень развития ряда производств, в первую очередь, строительной, цветной и черной металлургии, электроэнергетики, авиационной техники и ракетостроения, а также химической, газовой и нефтеперерабатывающей промышленности.

Технический прогресс тех или иных отраслей промышленности, как правило, связан со значительной интенсификацией технологических процессов, что приводит к росту рабочих температур и давлений, сокращению технологических циклов и увеличению действующих тепловых нагрузок, а это во многом изменяет требования, предъявляемые к используемым в настоящее время материалам. Так, для того, чтобы обеспечить работоспособность конструкции, часто оказывается недостаточным только ее механической прочности, даже при сложных силовых и тепловых нагружениях, также необходимо, чтобы выбранный для нее материал обладал способностью противостоять агрессивному химическому воздействию среды, имел высокие термомеханические и теплофизические свойства, обладал высокой термической стойкостью и объемом постоянства — свойствами, определяющими критерии работоспособности в процессе их длительной эксплуатации и, следовательно, решающим образом влияющими на технико-экономическую сторону высокотемпературных процессов.

Обладая безусловными преимуществами перед металлическими тугоплавкими материалами, с точки зрения стойкости в окислительных и других химических средах, достаточно высокой прочностью и жесткостью при повышенных температурах, жаростойкие материалы характеризуются двумя тесно связанными отрицательными свойствами: малой ударной прочностью и низкой стойкостью против тепловых ударов. Причем наиболее остра проблема повышения термостойкости для материалов, являющихся плохими проводниками тепла, так как в них могут возникнуть значительные неравномерности температур и, соответственно, очень высокие уровни термических напряжений, которые, в конечном счете, приведут к разрушению изготовленных из них изделий. Поэтому вопросы изыскания и разработки новых жаростойких материалов,

способных противостоять тепловым воздействиям, оказываются в настоящее время весьма актуальными, так как именно они зачастую играют определяющую роль при создании нового типа устройств и установок во многих отраслях промышленности.

Значение огнеупорных теплоизоляционных материалов в экономике страны постоянно возрастает. От качества этих материалов во многом зависит уровень развития ряда производств, в первую очередь, черной и цветной металлургии, электроэнергетики, а также химической, газовой и нефтеперерабатывающей промышленности.

Учитывая, что удельный вес теплоизоляционных работ составляет для различных отраслей 2,3...4,84 % по объему строительно-монтажных работ, разработка и внедрение новых более прогрессивных технологий, материалов и конструкций является важнейшей задачей в области тепловой изоляции промышленных агрегатов.

В последние годы в нашей стране и за рубежом получили развитие неформованные массы для получения монолитных футеровок, что связано с их высоким качеством, легкостью и возможностью сокращения во времени выполнения футеровочных работ.

В настоящее время при получении теплоизоляционных изделий, в том числе и монолитных, все шире и активнее применяют огнеупорные волокна. Изделия на их основе по сравнению с традиционными огнеупорами обладают улучшенными свойствами: низкой средней плотностью, высокой термостойкостью и сопротивлением термоудару, высокой теплозащитной способностью.

Однако до настоящего времени нет надежного способа изготовления монолитной теплоизоляции из волокнистых композиций.

В связи с этим проведение исследований в этой области является актуальной и своевременной научно-технической задачей.

Среди теплоизоляционных материалов особо важное место занимают огнеупорные теплоизоляционные материалы, которые широко используются для тепловой изоляции промышленных печей, топков и тепловой защиты различного оборудования, работающего при высоких температурах. Применение высокотемпературных эффективных теплоизоляционных материалов в промышленности и энергетике, благодаря низкой теплопроводности и малой теплоемкости, способствует сокращению потерь тепла и экономии топлива. Однако наряду с положительными свойствами, эти материалы обладают рядом трудно устранимых недостатков:

невысокой механической прочностью, повышенной дополнительной усадкой в течение срока службы, малой термостойкостью.

Термостойкость легковесов в основном определяет срок их службы. Из-за низкой термостойкости требуются частые смены футеровки, что, в свою очередь, сопряжено со значительными расходами. При увеличении продолжительности службы легковесов сокращается общее время простоя тепловых агрегатов и повышается производительность. Поэтому разработка рациональной технологии легковесного огнеупорного материала, обладающего повышенной термической стойкостью (без ухудшения других эксплуатационных свойств), является актуальной задачей промышленности теплоизоляционных материалов.

Однако получить армированные шамотные легковесы с объемной массой $0,6...0,8 \text{ г/см}^3$ до сих пор никому не удалось, так как существующими способами ввести и равномерно распределить небольшое количество (5...15 %) волокон невозможно.

Глава 1

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПУТИ ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ

1.1. Современные представления о термостойкости жаростойких материалов.

Факторы, определяющие термостойкость

В связи с бурным развитием многих областей новой техники за последние годы в нашей стране и за рубежом появилось достаточно много работ, посвященных исследованию способности материалов и конструктивных элементов сопротивляться действию термических напряжений, возникающих при их тепловом нагружении. Сложность проблемы термостойкости указанного класса материалов обуславливается множеством факторов, существенно влияющих на их механические свойства. К числу таких факторов относятся структура, состав, размеры и форма исследуемого тела, условия внешнего воздействия (температура, нагрузка, среда и т.д.). Все это затрудняет решение проблемы термостойкости огнеупорных материалов во всем комплексе, и в большинстве случаев задачи термостойкости решаются конкретно, применительно к частным режимам тех или иных тепловых агрегатов.

Под термином «термостойкость» принято понимать способность хрупких материалов и изделий из них сопротивляться термическим напряжениям, возникающим в результате градиента температур (напряжения первого рода).

Внутренние напряжения в изделии при изменении температуры могут возникнуть и при отсутствии градиента температур, например в результате анизотропии материала по коэффициенту термического расширения, изменения объема отдельных составляющих материала в результате полиморфизма или химических реакций. Возникающие при этом напряжения второго рода могут быть больше напряжений первого рода и приводить к разрушению материала [1].

Термостойкость принято выражать в критериальной форме, пользуясь критерием R , как это было впервые введено основопо-

ложниками применения теории максимальных напряжений к оценке термостойкости Винкельманом и Шоттом в 1894 г. В настоящее время установлено свыше 22 критериев термостойкости применительно к различным условиям службы огнеупоров. Это означает, что выбор или создание материала, характеризующегося оптимальной термоустойчивостью для данных условий службы, представляет собой очень сложную задачу. Правильный выбор материала усложняется зависимостью его свойств от температуры, а в некоторых случаях — и от других условий службы. Вследствие этого критериальная оценка устойчивости огнеупоров к термическим напряжениям имеет относительный характер.

В 1920 г. Гриффитсом предложена теория хрупкой прочности, описывающая распространение разрушающих трещин в хрупком теле. Было показано, что низкая реальная прочность хрупких материалов вызывается наличием трещин, приводящих к значительной концентрации напряжений. Хотя в теории не учитывались факторы, определяющие неоднородность материала, она послужила толчком для развития механики разрушения, в которой трещина является наиболее опасным видом внутренних дефектов. Авторы различных исследований по проблемам разрушения учитывают, что материал содержит внутри или на поверхности систему трещин.

В советской литературе первым глубоким исследованием по термической стойкости следует считать работу Б.Я. Пинеса, посвященную неоднородности огнеупоров [40], где была высказана мысль, что наличие пористости может уменьшить локальные напряжения, вызванные неоднородностью огнеупора, т.е. способствовать повышению термостойкости. В работе А.П. Панарина [39] на примере хромомagneзитовых изделий сделан вывод о том, что причина их термической устойчивости лежит в макроструктуре. Термические напряжения, по мнению автора, должны поглощаться за счет трещин между связкой и наполнителем, которые образуются вследствие разницы коэффициентов термического расширения, разнородности и относительной инертности зерен и связки.

Согласно теории «двух стадий», разрушение огнеупоров под влиянием термических ударов имеет две стадии: зарождения трещин и их распространения.

Зарождение трещин определяется физико-механическими свойствами материала и условиями теплового нагружения. Способность

материала сопротивляться зарождению трещин характеризуют критериями термостойкости. При быстром нагреве

$$R = \frac{\sigma_p(1 - \nu)}{E \cdot \alpha};$$

при медленном нагреве

$$R' = R \cdot \lambda;$$

при постоянном тепловом потоке

$$R'' = R \cdot a,$$

где σ_p — предел прочности при растяжении; α — термический коэффициент линейного расширения (т.к.л.р.); E — модуль упругости; R, R', R'' — критерии термостойкости; ν — коэффициент Пуассона; λ — коэффициент теплопроводности; a — коэффициент температуропроводности.

В критериях термостойкости более правильно учитывать предел прочности при растяжении, но определение его затруднительно, поэтому для большинства материалов в первом приближении вместо σ_p принимают $\sigma_{изг}$ — предел прочности при изгибе, определение которого значительно проще.

Для огнеупорных материалов приближенно принимают

$$\sigma_p = \frac{1}{3} \sigma_{изг}.$$

Условия нагрева определяют числом Био (Bi):

$$Bi = \frac{r_m \cdot k}{\lambda},$$

где r_m — радиус, или полуширина образца; k — коэффициент теплопередачи от образца к среде, в которой происходит охлаждение; λ — коэффициент теплопроводности материала.

Критерий R применяют при $Bi > 20$, т.е. при высоких скоростях теплопередачи, R' — при $Bi < 2$, т.е. при низких скоростях теплопередачи, R'' — при постоянной скорости изменения температуры. Применением критериев термостойкости в зависимости от критерия Био в некоторой степени, но не полностью, учитываются условия теплопередачи. Критерии В.Д. Кингери хорошо характеризуют

термостойкость гомогенных тел, деформация которых описывается законом Гука, например стекол, но для гетерогенных тел они могут характеризовать лишь склонность к зарождению трещин [31].

Известны многие попытки определять термостойкость гетерогенных изделий в целом критериями. В некоторых случаях значения критериев, полученные расчетом, совпадают с экспериментальными результатами определения термостойкости, в большинстве же, однако, наблюдается их несовпадение. Если гетерогенные композиции по структуре приближаются к гомогенным, то критерии качественно, в первом приближении, характеризуют их термостойкость в целом. Однако известны многие исключения и из этого правила [49].

Начиная с 1963 г., в ряде работ Д.Р. Хассельмана теория термостойкости получила дальнейшее развитие. В частности, развитие идей по распространению термических трещин можно назвать «энергетической» теорией термической стойкости.

Согласно этой теории, критерий термостойкости оценивается разрушающим градиентом температур $\Delta T_{\text{разр}}$ который зависит не только от совокупности свойств материалов, определяемых критериями типа R , но и от фактора формы тела S :

$$\Delta T_{\text{разр}} = R \cdot S.$$

Представление о «режимном факторе» S в дальнейшем было развито в работах [18; 19; 43], где учитывались свойства изделий: форма, размеры, тепловое состояние.

Приведенные выше критерии термостойкости отражают первую стадию разрушения материала и в связи с этим не характеризуют термическую стойкость гетерогенных изделий в целом [28]. Трещины, образующиеся в результате термических напряжений в гетерогенных материалах, развиваются медленно. Дальнейшее их развитие может остановиться под воздействием пор, границ зерен и других неоднородностей. Полного разрушения тела может и не произойти. Трещина в однородном теле начнет и будет продолжать распространяться при условии, что упругая энергия, освобождающаяся из напряженной области, окружающей трещину, больше (или равна) энергии, необходимой для создания двух новых поверхностей раздела (т.е. трещины).

В основу теории Хассельмана легла механическая модель с относительно простой геометрией. Рассматривается твердое тело, одинаково охлажденное на температуру ΔT . Внешняя поверхность

тела жестко ограничена для того, чтобы обеспечить одинаковое трехосное напряжение следующей величины:

$$\sigma = \frac{\alpha \cdot E_{\Delta} \cdot T_p}{(1 - 2\nu)}.$$

Предполагается, что материал совершенно хрупкий и содержит только микротрещины Гриффитса. Дислокации и вязкое течение отсутствуют. Микротрещины имеют круглую форму и одинаково распределены по всему объему материала. Они имеют одинаковый размер и развиваются радиально. Накладывается также условие, что взаимодействие между силовыми полями соседних трещин отсутствует.

Основываясь на таких представлениях, рассмотрены процессы образования и распространения трещин при термическом нагружении. Предложены критерии, характеризующие способность материала сопротивляться распространению трещин, обусловленных тепловыми воздействиями:

$$R''' = \frac{E}{\sigma^2(1 - \nu)};$$

$$R^{IV} = R''' \cdot V_{\text{эфф}},$$

где $V_{\text{эфф}}$ — эффективная поверхностная энергия разрушения, т.е. энергия, необходимая для создания двух новых поверхностей раздела; R''' — минимум имеющейся в момент разрыва упругой энергии. Чем выше значение R''' , тем меньше энергии способен накапливать материал при термическом нагружении и тем меньше, следовательно, будет степень его разрушения; R^{IV} — минимум степени распространения трещин в начале разрыва.

Следует отметить, что величина $V_{\text{эфф}}$ не равна термодинамической поверхностной энергии твердого тела. Какие-либо численные зависимости этих энергий друг от друга пока не установлены. Критерием, определяющим стабильность трещин, является

$$R_{\text{т.ст}} = \sqrt{\frac{V_{\text{эфф}}}{\alpha^2 \cdot E}};$$

$$R_{\text{т.ст}} = R_{\text{т.ст}} \cdot \lambda.$$

Он представляет собой минимальную разность температур, необходимую для распространения длинных трещин в жестких тепловых условиях. При оценке термостойкости с помощью критериев R^{IV} и $R_{т.ст}$ приобретает большое значение определение поверхностной энергии. Для гомогенных материалов она вычисляется по уравнению

$$\gamma_{т.ст} = \frac{\pi \cdot c \cdot \sigma^2}{2E},$$

где c — глубина искусственно сделанной двумерной трещины.

При практических оценках более удобно определять $V_{эфф}$ через критический коэффициент интенсивности $K_{т.ст}$

$$K_{т.ст} = \sqrt{2V_{эфф} \cdot E(1 - \nu^2)}.$$

Однако использование этих методик для гетерогенных материалов представляет значительные трудности, связанные с измерением размера начальной трещины, не контролируемым ее ростом и т.д. [50].

Таким образом, теория Хассельмана учитывает и позволяет оценить условия формирования трещин и сопротивление материала ее распространению. Значительные упрощения модели исследования снижают ценность теории. Не учитывается также зависимость разрушения от геометрии, структуры и свойств фаз, слагающих гетерогенный материал [49].

Применение критериев В.Д. Кингери и Д.Р. Хассельмана рассматривается в работе [31] для оценки термостойкости неоднородных огнеупоров. Делается вывод о возможности их применения для материалов с хаотическим распределением микротрещин. В работе [25] наибольшее соответствие между экспериментальными значениями ΔT периклазошпинелидной керамики и критериальными данными наблюдается для критерия R''' [62]. В работе [18] приводится уточненный критерий R_y''' :

$$R_y''' = \frac{1}{\sigma_{пр.п} \cdot \epsilon_{пр.у}},$$

где $\sigma_{пр.п}$ — предел прочности при изгибе; $\epsilon_{пр.у}$ — предельная упругая энергия.

Отличие R_y''' от R''' заключается в том, что при расчете упругой энергии деформирования учитывается не идеализированный (по Гуку), а действительный закон связи между деформацией и напряжением, характерный для исследуемого материала. Для оценки термической стойкости неоднородных огнеупоров в [25] используется комплекс T_c , несколько отличающийся от R^{IV} , основанный на тех же представлениях:

$$T_c = \frac{K_{т.ст.}}{\sigma}.$$

Этот критерий, как и R^{IV} , характеризует способность материала сопротивляться распространению развивающихся в нем трещин. Использование $K_{т.ст.}$ вместо $V_{эфф}$ обуславливается более широким распространением и совершенством методик определения $K_{т.ст.}$. Авторами обзорной статьи о современных подходах к оценке термостойкости хрупких материалов [50] рекомендованы критерии R''' и R^{IV} для различных гетерогенных материалов, в частности, для промышленных огнеупоров.

Доказательством справедливости основных положений теории термостойкости является совпадение предсказанных видов зависимости остаточной прочности после термоудара с экспериментальным видом (рис. 1.1).

Эксперимент базируется на методике определения прочности после теплосмены. Область 1 на рисунке определяется сохранением первоначальной прочности до критической температуры $\Delta T_{т.ст.}$. Материал сопротивляется образованию трещин и характеризуется критерием R . Область 2 характеризуется катастрофическим падением прочности, сопровождающимся распространением трещин и характеризуется критериями R''' и R^{IV} . Область 3 характеризуется постоянной прочностью, связанной со стабильностью субкритических трещин. Область 4 — область с дальнейшим снижением прочности, обусловленным углублением трещин. Последние две области определяются критерием $R_{ст.}$. Подобные графики, действительно, получены экспериментально на различных материалах [38; 57], что доказывает наличие двухстадийного разрушения.

Однако изменение прочности после термоударов несколько отличается от теоретического. Для одного из материалов не наблюдается область сохранения постоянной прочности (см. рис. 1.1, обл. 3), а для другого эта область очень мала. Отмечается хорошее

совпадение для большинства исследуемых материалов между экспериментальными и расчетными значениями прочности после термоудара. Устанавливается корреляция между $\Delta T_{т.ст}$ и R для различных материалов. Однако для некоторых материалов наблюдаются расхождения, которые объясняются тем, что теория не учитывает взаимодействия трещин. На фиксируемые значения прочности после термоудара, возможно, оказывает большое влияние комбинированный эффект увеличения прочности, вызванный взаимодействием трещин, и уменьшения прочности, вызванный их углублением.

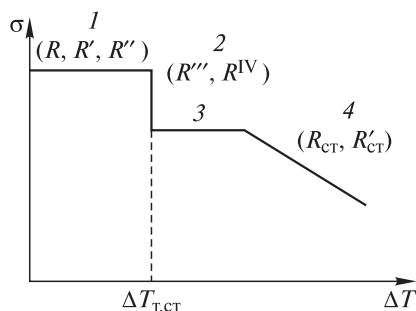


Рис. 1.1. Изменение прочности при изгибе от температуры резкого охлаждения

Основываясь на представлениях о двухстадийности процесса разрушения, исследователи рассматривают влияние первоначальной прочности на степень ослабления при разрушении за счет термоудара [38]. Так как размеры изучаемых образцов одинаковы, а модули Юнга сопоставимы, различия в уменьшении прочности относятся к первоначальной прочности и поверхностной энергии. Прочность, оставшаяся после термоудара, уменьшается с увеличением первоначальной. В работе [38] отмечается, что для слабого термоудара, при котором разрушение не происходит, высокопрочные материалы имеют преимущество. Для более жесткого термоудара, при котором разрушения нельзя избежать, желательно применять материалы с низкой прочностью.

Теория «двух стадий» не выясняет, какая из стадий и в каких случаях лимитирует разрушение изделий и не дает проявиться зависимости распространения трещин от геометрической характеристики структуры.

На изменении плотности трещин в процессе термонагружения основана так называемая «фрагментальная» теория термостойкости [49], которая рассматривает растрескивание материала при термоударе как разделение объема изделия микротрещинами на элементарные объемы-фрагменты, имеющие некоторую возможность независимого перемещения при термическом нагружении [50; 51].

Влияние пор и микротрещин на термическую стойкость определяется их сложной ролью в трансформации напряжений. С одной стороны, поры, являясь концентраторами напряжений, снижают прочность, с другой — являются «глушителями» напряжений и препятствуют распространению трещин. При вхождении в пору трещина перестает распространяться. Установлено, что скорость распространения трещин после их зарождения обратно пропорциональна концентрации микротрещин. Для характеристики тел с микротрещиноватой структурой обычно определяют характерные перепады температур (особенно, если испытания проводятся на образцах типа малых цилиндров):

$\Delta T'$ — перепад, необходимый для зарождения трещин;

$\Delta T''$ — перепад, необходимый для распространения трещин.

Эта теория предполагает, что термостойкость материала можно повысить, если сформировать в нем сетку трещин. Поскольку на образование каждой трещины расходуется определенное число накопленной энергии, то чем большее количество фрагментов образовалось в структуре тела, тем меньше, в конечном счете, наблюдается повреждений [50]. Выражение для определения удельного количества этих фрагментов следующее:

$$N = \left(\frac{U}{6\gamma_{эфф}} \right)^3,$$

где N — количество фрагментов; U — внутренняя энергия.

Фрагментальная теория термостойкости имеет пока лишь качественный характер. Количество и оптимальные размеры фрагментов для различных гетерогенных материалов не определены. Тем не менее, необходимо отметить, что большинство термостойких огнеупоров создано на основе этой теории [1].

Статистическая теория хрупких тел основана на гипотезе слабого звена. Разрушение происходит по слабому месту и чем больше размеры образца, тем вероятнее встреча в нем более

опасного дефекта и ниже прочность. К теориям слабого звена относят теорию хрупкой прочности Т.А. Канторовой и Я.И. Френкеля [22], подробно рассмотренную Г.С. Писаренко и др. [43]. Гипотезу слабого звена часто применяют для объяснения термостойкости огнеупоров.

Однако показатели термостойкости, основанные на первой теории прочности или статистической теории хрупкой прочности В. Вейбулла, не всегда могут быть применены при оценке термостойкости огнеупорных материалов неоднородной структуры.

Рассмотрена модель хрупкого поликристаллического тела, состоящая из кристаллической фазы и связующего (стекло, аморфная масса и т.п.), заполняющего пространство между зернами. Слабое звено в этой модели определяется соотношением прочностей кристаллической фазы $U_{кр}$, межфазного вещества $U_{мф}$ и прочностью связи (адгезии) между ними $U_{адг}$. Известно, например, что прочность монокристалла окиси алюминия выше прочности поликристаллов глинозема, а прочность монокристалла окиси магния ниже прочности поликристаллов периклаза. В первом случае с увеличением размера зерен (при спекании) прочность повышается, а во втором понижается. В материалах, у которых $U_{адг} \approx U_{мф}$ зависимость прочностных свойств от размера зерен не наблюдается. При $U_{адг} < U_{кр}$ разрушение идет по межфазному веществу с образованием интеркристаллитных трещин, при $U_{адг} > U_{кр}$ трещины транскристаллитны, т.е. проходят по кристаллическому веществу.

Важным выводом из рассмотрения термостойкости моделей двухфазной системы являются условия, при которых достигается максимальная термостойкость:

$$\alpha_1 > \alpha_2 \text{ при } E_1 < E_2;$$

$$\alpha_1 < \alpha_2 \text{ при } E_1 > E_2,$$

где α_1, α_2 — температурный коэффициент линейного расширения (т.к.л.р); E_1, E_2 — модуль Юнга для первой и второй фаз.

Слабым звеном в изделиях чаще всего являются скопления пор, вызванные неравномерностью строения, скрытые перепрессовочные трещины, неравномерная плотность при прессовании, сушке, обжиге и другие дефекты технологического характера.

Изменение структуры изделий при том или ином термомеханическом воздействии можно выразить отношением

$$K' = \left[\frac{(\sigma_{сж} - \sigma_{сж2})}{\sigma_{сж}} \right] 100 \%,$$

где $\sigma_{сж}$, $\sigma_{сж2}$ — пределы прочности при сжатии соответственно до и после термообработки.

Величина K информирует о наличии «слабого звена».

Иной подход к разрушению материала заложен в кинетической теории термостойкости, оформившейся в последнее время на основе большого экспериментального материала: в обзоре [44] приводится 237 ссылок на работы по данной теме. Из этой теории следует, что главным действующим фактором разрушения оказывается во многих случаях не механическая сила, а тепловое движение атомов, порождающее энергетические флуктуации. Сила, приложенная извне, обеспечивает направленность разрушающего действия флуктуаций и составляет лишь долю работы по разрушению. При кинетическом подходе разрушение рассматривается как реальный, развивающийся во времени процесс. Характеристикой прочностных свойств материала становится величина долговечности T твердых тел под напряжением σ . Общая формула, связывающая долговечность с напряжением и температурой имеет вид

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - V\sigma}{kT}\right),$$

где τ_0 — период колебания атомов; $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с; k — постоянная Больцмана.

Внешняя нагрузка снижает начальный энергетический барьер на величину $V\sigma$, облегчая тем самым распад связей. С точки зрения основных положений энергетической концепции, природа разрушения различных твердых тел в большинстве случаев одина, и поэтому деление разрушения на вязкое, хрупкое, высокотемпературное и другие типы вряд ли оправданно.

Работы, проведенные на молекулярном уровне, позволяют подойти к описанию процесса образования субмикроскопических трещин в результате разрывов связей под нагрузкой, их роста до микроскопических размеров и совместного влияния на развитие магистральной трещины. Эти работы пока также не имеют приложения в теории термостойкости. Практическим выходом из этого положения представляется применение критериев типа R_{50} , позволяющих оценить термостойкость огнеупоров по потере 50 %

прочности, а также использование методов, экспериментально определяющих предельный разрушающий перепад. Подобные методы реализованы в работах [14; 18].

Параллельно этому весьма перспективным представляется развитие работ по изучению закономерностей развития трещин под воздействием тепловых полей [50].

Приведенный выше анализ современных теорий термостойкости показывает, что наряду с механическими и теплофизическими характеристиками важнейшее влияние на термостойкость материалов оказывает их структура. Основным путем повышения термостойкости композиционных материалов является целенаправленное формирование их структуры, практические методы применения которого будут рассмотрены далее.

1.2. Зависимость термостойкости от структуры материала и других факторов. Армирование как наиболее эффективный метод получения термостойких материалов

В процессе многочисленных исследований по созданию термостойких материалов экспериментально установлено, что термостойкость в значительной степени зависит от пористости, микротрещиноватости и других особенностей структуры термически нагружаемого тела [42; 51].

Зависимость термостойкости от пористости рассмотрена в работе [51] и др. Поры, присутствуя в материале, уменьшают площадь поперечного сечения изделия и являются концентраторами напряжения, в связи с чем снижается прочность материала. Кроме того, пористый материал оказывается менее теплопроводным, чем плотный, а это также отрицательно сказывается на термической стойкости, так как этим будет вызываться в материале дополнительная неравномерность температурного поля при неизменных условиях теплообмена его с окружающей средой.

Но роль пор может быть и положительна, если они округленные и значительны по размерам, так как в них могут останавливаться распространяющиеся трещины и может происходить ослабление концентрации напряжений. Часто в результате этого наблюдается только поверхностное растрескивание, а не полное разрушение образца, причем действующие высокие напряжения значительно снижаются уже даже на небольшой глубине.

Значительное влияние на термостойкость, особенно поликристаллических материалов, могут оказывать присутствующие в них микротрещины [48; 49], которые как бы подразделяют материал на отдельные мелкие части, имеющие возможность в некоторой степени сдвигаться друг по отношению к другу. Это повышает подвижность структуры и ослабляет, в конечном счете, действие термических напряжений, способствуя их локальной разрядке. Микротрещины также позволяют зернам или кристаллам свободно расширяться, благодаря чему в материале не появляются дополнительные термические микроструктурные напряжения, которые могут быть причиной его разрушения. В некоторых случаях в микротрещинах, подобно процессу, описанному выше для пор, могут проявляться более крупные трещины, распространяющиеся при начале разрушения материала. Поэтому создание материала с микротрещиноватой структурой является признанным методом повышения термостойкости некоторых поликристаллических огнеупоров. Это осуществляется рядом технологических приемов так же, как использование многофазных смесей, введение специальных добавок и т.д. [42; 35].

Вместе с тем, наличие этих трещин в материале значительно изменяет его свойства и характер их изменения от температуры и может снижать не только прочность материала, но и его термостойкость, особенно в тех случаях, когда трещины имеют направленную ориентацию и на их базе могут легко развиваться более крупные трещины, которые и приводят к разрушению структуры.

Фрагментарную микротрещиноватую структуру формируют в материале различными способами [29; 30; 56]. Образование микротрещин достигается покрытием зерен наполнителя гидрофобными органическими жидкостями: мазутам, битумам, сульфитно-спиртовой бардой, парафином и т.д. В материалах зернистого строения вследствие разницы в усадке основной грубозернистой массы и тонкодисперсной связки образуются микротрещины вокруг крупных зерен. Материал оказывается разделенным на независимые элементарные объемы, при перемещении которых относительно друг друга происходит релаксация термических напряжений.

Значение фрагментирования структуры огнеупорных материалов для повышения термостойкости и теоретическое обоснование такой зависимости рассмотрены в работах К.К. Стрелова и других исследователей [55].

Микротрещиноватую структуру можно получить диспергированием в корундовой керамике частиц нестабилизированного диоксида циркония, претерпевающего при 1000 °С полиморфное превращение с изменением объема. При этом в матрице возникают напряжения, локализованные у частиц ZrO_2 , в результате чего появляется сетка микротрещин.

Наряду с повышением термостойкости у материалов с микротрещиноватой структурой увеличивается пористость по сравнению с материалами, имеющими мелкодисперсную структуру. Это способствует снижению их механической прочности.

Материалы с фрагментарной структурой характеризуются беспорядочным расположением микротрещин, в связи с чем наблюдается их разрушение в отдельных локальных областях. Может быть получена и ориентированная фрагментарная структура. Например, повышение прочности титановых сплавов может обеспечиваться изготовлением слоистого материала из чередующихся тонких (1...6 мм) листов высокой и средней прочности. Соединение слоев осуществлялось горячей прокаткой. Прочность и ударная вязкость слоистого композиционного материала при этом оказались немного выше, чем у монолитного материала. Исследования усталостного разрушения слоистого материала из алюминиево-магниевого сплава позволили установить, что торможение трещин происходит на границах между слоями. Керамический материал, состоящий из трех слоев, использовался в качестве подложки интегральных схем. Поверхностные слои имели тонкозернистую структуру, а внутренний слой был грубозернистым. Прочность слоистого керамического материала из ZrO_2 значительно превышает прочность монолитной корундовой подложки.

В ряде работ [17; 54; 20; 63] обращается внимание также на то, что на термическую стойкость влияют такие факторы, как температура и условия обжига или спекания изделий, их закалка или отжиг, размер частиц исходного материала, применяемые связки и т.д.

Одним из известных и наиболее эффективных способов повышения термической стойкости является метод армирования жаростойких материалов волокнистыми и пластинчатыми включениями. Такие включения являются теми «полезными» дефектами, которые затормаживают и даже останавливают распространение трещин (затупляя их вершины или вызывая ветвление на микро-

Конец ознакомительного фрагмента.
Приобрести книгу можно
в интернет-магазине
«Электронный универс»
e-Univers.ru