

УДК 004.946

Шанёва А.С., Попова Н.А., Кольцова Э.М.

ИССЛЕДОВАНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА SiC-УНТ

Шанёва Анна Сергеевна, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;
Попова Нелля Александровна, старший преподаватель кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;
Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой информационных компьютерных технологий, e-mail: kolts@muctr.ru;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Проведены экспериментальные исследования процесса получения керамического композиционного материала на основе карбида кремния, армированного углеродными нанотрубками. Выделены основные этапы и стадии процесса. Проведены расчеты основных характеристик полученного композита. Представлена математическая модель для описания процесса искрового плазменного спекания композита SiC-УНТ.

Ключевые слова: карбид кремния, композит, углеродные нанотрубки, математическое моделирование, искровое плазменное спекание.

RESEARCH AND MATHEMATICAL MODELING OF THE PROCESS OF OBTAINING CERAMIC COMPOSITE MATERIAL OF SiC-CNT

Shaneva A.S., Popova N.A., Koltsova E.M.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Experimental studies of the process of obtaining a ceramic composite material based on silicon carbide reinforced with carbon nanotubes of the content are carried out. The main stages and stages of the process are identified. Calculations of the main characteristics of the composite are carried out. Presented mathematical model for describing the process of spark plasma sintering of a SiC-CNT composite.

Keywords: silicon carbide, composite, carbon nanotubes, mathematical modeling, spark plasma sintering.

Введение

Керамические композиционные материалы на основе карбида кремния применяются для изготовления прочных деталей и конструкций, так как обладают превосходными свойствами: высокой механической прочностью при высоких температурах, износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, значительным сопротивлением окислению при высоких температурах, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, высокой твердостью и низкой плотностью [1].

Так как синтез керамики на основе карбида кремния требует температур выше 2000°C, существует потребность в создании нового композиционного материала который сохранит свойства керамики, а температура спекания может быть снижена. С этой целью в матрицу на основе карбида кремния вводят алюмомагнезиальную шпинель, получая композиционный материал составом $MgAl_2O_4 - 45\%$ масс., SiC – 55% масс.

Основными главными недостатками керамики является хрупкость и низкая трещиностойкость, поэтому в качестве упрочняющего агента наиболее успешно себя проявили углеродные нанотрубки [2]. Величина соотношения длины к диаметру и высокая прочность значительно повышают показатели прочности композитного материала. Композиционные керамические материалы, армированные углеродными нанотрубками,

показывают превосходные механические свойства и имеют низкую плотность по сравнению с неармированной керамикой.

Наиболее современной и востребованной технологией консолидации порошков является искровое плазменное спекание. Используя пульсирующий направленный электрический ток при низком атмосферном давлении, генерируется искровая плазма при высоких локальных температурах (до 10000°C), что приводит к мгновенной тепловой и электролитической диффузии [3]. Применение метода искрового плазменного спекания позволяет уменьшить общую температуру нагрева материала и сократить время спекания.

Экспериментальные исследования

Проведены экспериментальные исследования по получению керамоматричного композита SiC-УНТ методом искрового плазменного спекания с приложением давления. Содержание углеродных нанотрубок (УНТ) находилось в интервале (1–3% масс.).

Процесс получения состоял из следующих стадий: диспергирование УНТ, гомогенизация суспензии SiC-УНТ, сушка и гранулирование композитного порошка, искровое плазменное спекание.

Для получения алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$), которая используется в качестве добавки

в керамическую матрицу карбида кремния, были использованы порошки $MgCO_3$ и $\alpha-Al(OH)_3$. Исходный порошок карбид кремния (марки F1200) со средним размером зерен 2,5 мкм и многослойные углеродные нанотрубки, полученные газофазным пиролизом метан-водородной смеси. Исходные характеристики компонентов: плотность углеродных нанотрубок – 1,4 г/см³; плотность карбида кремния – 3,4 г/см³; плотность алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) – 3,5 г/см³.

Диспергирование ультразвуком УНТ проводилось в водном растворе поливинилового спирта (1%). Равномерное распределение УНТ в объеме матрицы карбида кремния и шпинели и получение однородной смеси обеспечивалось перемешиванием диспергированной суспензии УНТ

и порошка карбида кремния и шпинели в планетарной мельнице. Полученную порошковую смесь высушивали на воздухе.

Гранулирование порошка достигалось путем перетирания через сито с размером ячеек 100 и 200 мкм.

Спекание композита составом $SiC-MgAl_2O_4$ -УНТ (1-3% масс. УНТ) производилось методом искрового плазменного спекания. Параметры режимов спекания полученных образцов представлены в таблице 1.

В таблице 2 представлены результаты расчетов водопоглощения, пористости и плотности образцов на основании результатов экспериментальных исследований образцов композита SiC -УНТ

Таблица 1. Температурные режимы искрового плазменного спекания образцов композита SiC -УНТ

Номер режима	Содержание УНТ, % масс.	Температура нагрева, °С	Температура выдержки, °С	Время нагрева до 1550°С, мин	Время нагрева до 1700°С, мин	Время выдержки, мин
1	1	1550	1700	3	3	5
2	1	1550	1700	3	3	10
3	2	1550	1700	3	3	5
4	2	1550	1700	3	3	10
5	3	1550	1700	3	3	5
6	3	1550	1700	3	3	10

Таблица 2. Результаты расчетов свойств образцов композита SiC -УНТ

Номер режима	Водопоглощение, %	Пористость, %	Плотность кажущаяся, г/см ³	Относительная плотность, %
1	3,8	15,3	3,18	95
2	3,0	12,4	3,09	92
3	4,9	19,5	2,69	80
4	5,4	17,2	2,66	79
5	3,4	19,5	3,12	92
6	5,1	16,4	2,86	85

По результатам проведенных исследований свойств образцов керамического композита SiC -УНТ можно отметить, что пористость зависит от количества УНТ и времени выдержки.

Математическое моделирование описания процесса искрового плазменного спекания проводилось для режимов, представленных в таблице 1. Данная модель позволяет производить численные эксперименты по спеканию с целью выявления температурного режима [4].

Математическое моделирование процесса искрового плазменного спекания

Главной характеристикой для построения математической модели является пористость материала, так как она влияет на физико-механические свойства композитов. Данные свойства учитываются при составлении математического описания изменения пористости композита в процессе искрового плазменного спекания в качестве следующих параметров: темп

нагрева на каждой стадии, промежуточная температура нагрева, максимальная температура нагрева, время нагрева каждой стадии, время выдержки, содержание УНТ в композите, текущее состояние порошковой прессовки.

Функция распределения пор по размерам $f(t, l)$ описывает процесс уменьшения пористости в процессе спекания. Эта функция отражает состояние порошковой прессовки в момент времени t . Уравнение, описывающее процесс уменьшения пор, имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f \eta(t, l)}{\partial l} = 0; \quad t \in [0; t_k]; \quad l \in [0; L], \quad (1)$$

где $f(t, l)$ – функция распределения пор по размерам, t – время процесса,

η – скорость зарастания поры, l – диаметр поры.

Для первой стадии спекания (стадия нагрева) движущей силой процесса уменьшения пор

являются текущий диаметр поры (l), скорость нагрева ($\Delta T/\Delta t$), текущая температура (T), объемная доля УНТ (V_{CNT}). Для второй и третьей стадий – разность температуры спекания T_{max} и температуры изменения скорости усадки T_{Δ} . Введены следующие соотношения:

$$\eta_1 = k_1 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^{m_1}, \quad (2)$$

$$\begin{cases} k_1 = a_1 + b_1 \sqrt{l^3} + c_1 T \\ a_1 = a_{10} + b_{10} V_{\text{CNT}} + c_{10} V_{\text{CNT}}^2 \end{cases}, \quad (3)$$

$$\eta_2 = k_2 (T_{\text{текущая}} - T_{\Delta})^{m_2}, \quad (4)$$

$$\begin{cases} k_2 = a_2 + b_2 \sqrt{l^3} \\ a_2 = a_{20} + b_{20} V_{\text{CNT}} + c_{20} V_{\text{CNT}}^2 \end{cases}, \quad (5)$$

$$\eta_3 = k_3 (T_{\text{max}} - T_{\Delta})^{m_3}, \quad (6)$$

$$\begin{cases} k_3 = a_3 + b_3 \sqrt{l^3} \\ a_3 = a_{30} + b_{30} V_{\text{CNT}} + c_{30} V_{\text{CNT}}^2 \end{cases}, \quad (7)$$

где η_1 , η_2 и η_3 – скорости уменьшения размера поры на 1-й, 2-й и 3-й стадиях спекания;

k_1 , k_2 и k_3 – феноменологические коэффициенты, учитывающие зависимость скорости уменьшения поры от количества УНТ (параметры a_1 , a_2 и a_3), текущего размера поры l и текущей температуры в камере печи T ;

m_1 , m_2 и m_3 – константы, характеризующие степень отклонения системы от равновесия для 1-й, 2-й и 3-й стадий спекания, соответственно.

Для решения уравнения (1) использовалась абсолютно устойчивая схема разностной аппроксимации – «Z-схема» (схема имеет второй порядок аппроксимации по времени t и координате) [5]. Разностная схема имеет вид:

$$\frac{f_j^{n+1} - f_j^n}{\Delta t} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_{j+1}^{n+1} \eta_{j+1}^{n+1} - f_j^{n+1} \eta_j^{n+1}}{\Delta l} + \frac{f_j^n \eta_j^n - f_{j-1}^n \eta_{j-1}^n}{\Delta l} \right) = 0 \quad (8),$$

где Δt – шаг по времени,

Δl – шаг по координате (размеру поры),

индекс n отвечает за шаг по времени,

индекс j – за шаг по координате.

Разностная схема (8) является неявной, и в силу ее абсолютной устойчивости на ее решении не сказывается величина отношения $\Delta t/\Delta l$.

Расчетное значение пористости вычислялось согласно формулам:

$$V_{\text{пор}} = \int_0^{L_{\text{max}}} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{l}{2} \right)^3 f(l) dl, \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{тв}}} 100\%, \quad (10)$$

где $V_{\text{пор}}$ – суммарный объем пор;

$V_{\text{тв}}$ – суммарный объем твердой фазы;

ε – пористость материала.

Полученная математическая модель (2)–(7) использована для проведения численных экспериментов для определения изменения функции распределения пор по размерам, изменения среднего диаметра поры и общей пористости порошковой прессовки в каждый момент времени.

Список литературы

1. Житнюк С.В., Евтеев А.А., Полатов Г.В., Макаров Н.А. Керамические материалы на основе карбида кремния, модифицированные добавками эвтектических составов // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28, № 8. С. 110-112.

2. Зыонг Ч.Т.Т., Файков П.П., Попова Н.А., Совык Д.М., Жариков Е.В. Композиционный материал на основе шпинели, упрочненный углеродными нанотрубками // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29, № 6. С. 133-135.

3. Капустин В.В., Сергеева А.А., Файков П.П., Жариков Е.В. Исследование процесса спекания композиционного материала на основе карбида кремния, армированного углеродными нанотрубками // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29, № 7. С. 32-34.

4. Fedosova N.A., Koltsova E.M., Zharikov E.V., Mitrichev I.I., Shaneva A.S. Spark plasma sintering simulation of alumina composite modified with carbon nanotubes // Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 52. P. 979-984.

5. Федосова Н.А. Разработка и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композита, армированного углеродными нанотрубками: Автореф. дис. канд. техн. наук. Москва, 2016. 16 с.