

Теплопроводность нанокompозитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, изготовленных методом электроконсолидации

М.В. Кислица¹, Г.Я. Хаджай², Э.С. Геворкян¹, Р.В. Вовк²

¹Украинский государственный университет железнодорожного транспорта
пл. Фейербаха, 7, г. Харьков, 61050, Украина
E-mail: kis-r@mail.ru; gkhadjai@univer.kharkov.ua

²Национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина

Статья поступила в редакцию 3 октября 2018 г., после переработки 6 ноября 2018 г.,
опубликована онлайн 25 февраля 2019 г.

Выполнено сравнительное исследование теплопроводности в интервале 15–300 К образцов композиционных керамических материалов, изготовленных методом электроконсолидации с прямым пропусканием тока. Экспериментальные данные по температурной зависимости теплопроводности аппроксимированы в рамках дебаевской модели фононного спектра с учетом различных механизмов рассеяния. Определена оптимальная температура консолидации, обеспечивающая максимальную теплопроводность композита.

Ключевые слова: теплопроводность, композит, керамика, нанопорошки, Al_2O_3 , электроконсолидация.

Введение

Применение оксидных керамических материалов для изготовления режущих инструментов связано с их высокой твердостью, которая значительно превосходит таковую для твердых сплавов, углеродистых и быстрорежущих сталей [1–3]. Механические параметры материалов неразрывно связаны с температурным режимом, в котором эти материалы эксплуатируются. Это особенно актуально для режущего инструмента, локальная температура которого может подниматься до 1100 °С [4]. В сравнении с металлами керамические материалы имеют высокую твердость, но не отличаются высокой теплопроводностью. Снижение отвода тепла из зоны резания приводит к необходимости снижения скорости резания, что нивелирует все преимущества керамических материалов. Следует также отметить, что важнейшую роль при разработке технологий получения новейших материалов полифункционального назначения может играть применение специальных методик наноструктурирования, в том числе с применением экстремальных внешних воздействий [5–9], а также использование современных методов моделирования их структуры и технологических характеристик [10–13]. В настоящей работе получены и проанализированы температурные зависимости коэффициента теплопроводности керамических материалов на основе Al_2O_3 с добавкой

SiC , изготовленных методом электроконсолидации с прямым пропусканием тока в разных условиях.

Эксперимент

Исследованные образцы были изготовлены по технологии электроконсолидации с прямым пропусканием тока на оригинальной установке [14]. Для прессования использовалась смесь микродисперсного порошка оксида алюминия с добавкой 15 (масс%) нанодисперсного порошка SiC . Давление прессования $P = 35$ МПа, время выдержки 2–3 мин. Температура спекания $T_{\text{сint}} = 1400, 1500, 1700$ °С для образцов № 1, № 2, № 3 соответственно. Из готовых спрессованных образцов вырезались стержни сечением 5×5 мм и длиной 20 мм.

Измерение коэффициента теплопроводности в интервале температур от 15 до 300 К производилось методом стационарного потока тепла [15]. Полученный стержень одним концом крепился к приемнику тепла, температура которого поддерживалась постоянной при помощи терморегулятора, на другой конец монтировался нагреватель, благодаря чему в стержне создавался продольный поток тепла. Разность температур между двумя изотермическими сечениями стержня измерялась дифференциальной медь-константановой термопарой. Абсолютную температуру измеряли платиновым термометром сопротивления. Подробно экспериментальная установка описана в [16].

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные по температурной зависимости теплопроводности приведены на рис. 1(a)–(в) вместе с аппроксимирующими кривыми.

Аппроксимация экспериментальных данных производилась в рамках дебаевской модели фононного спектра с использованием уравнения

$$\lambda(T) = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\theta/T} \tau(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1)$$

где $x = \hbar\omega/(k_B T)$, k_B — постоянная Больцмана, а \hbar — постоянная Планка [15].

Температура Дебая, $\theta \approx 1160$ К, для данного состава была рассчитана исходя из литературных данных для Al₂O₃ [17] и процентного соотношения карбида кремния и оксида алюминия. Скорость звука, $v \approx 8,5 \cdot 10^3$ м/с, взяли из [18].

В подынтегральном выражении обратное время релаксации $\tau^{-1}(\omega)$ представляет собой сумму обратных времен релаксации, характеризующих различные механизмы рассеяния фононов [15,19]:

$$\tau^{-1}(\omega) = \frac{v}{A_1} + A_2 \omega^4 + A_3 \omega^2 + A_4 \omega^2 T \exp\left(\frac{-\theta}{A_5 T}\right). \quad (2)$$

Здесь 1-й член описывает рассеяние на границах образца или на иных структурных дефектах, размер которых много больше длины волны доминирующих фононов; 2-й и 3-й члены — рассеяние на точечных и плоских дефектах соответственно; 4-й — фонононные U -процессы [15]. При подгонке варьировались коэффициенты A_1 – A_5 . Погрешность аппроксимации характеризуется среднеквадратичным отклонением S_0 . Применимость данной модели подтверждается коэффициентом детерминации, значения которого были не хуже 0,996. Параметры аппроксимации представлены в табл. 1.

Параметр A_1 имеет физический смысл длины свободного пробега фононов при самых низких температурах, где преобладают фононы с большими длинами волн. Для однородного образца Al₂O₃ [20] величина A_1 близка к размеру образца. Для образцов Al₂O₃-SiC, которые являются пространственно неоднородными, параметр A_1 такого простого смысла не имеет, но, тем не менее, он по порядку величины достаточно близок к поперечному размеру образцов. Изменение параметра A_1 при повышении $T_{\text{сint}}$ (см. табл. 1) может быть связано с изменением характеристик образца. По нашим данным образец, спеченный при $T_{\text{сint}} = 1500$ °С, обладает повышенными, по сравнению с другими, твердостью и трещиностойкостью. Для образца № 3 с $T_{\text{сint}} = 1700$ °С

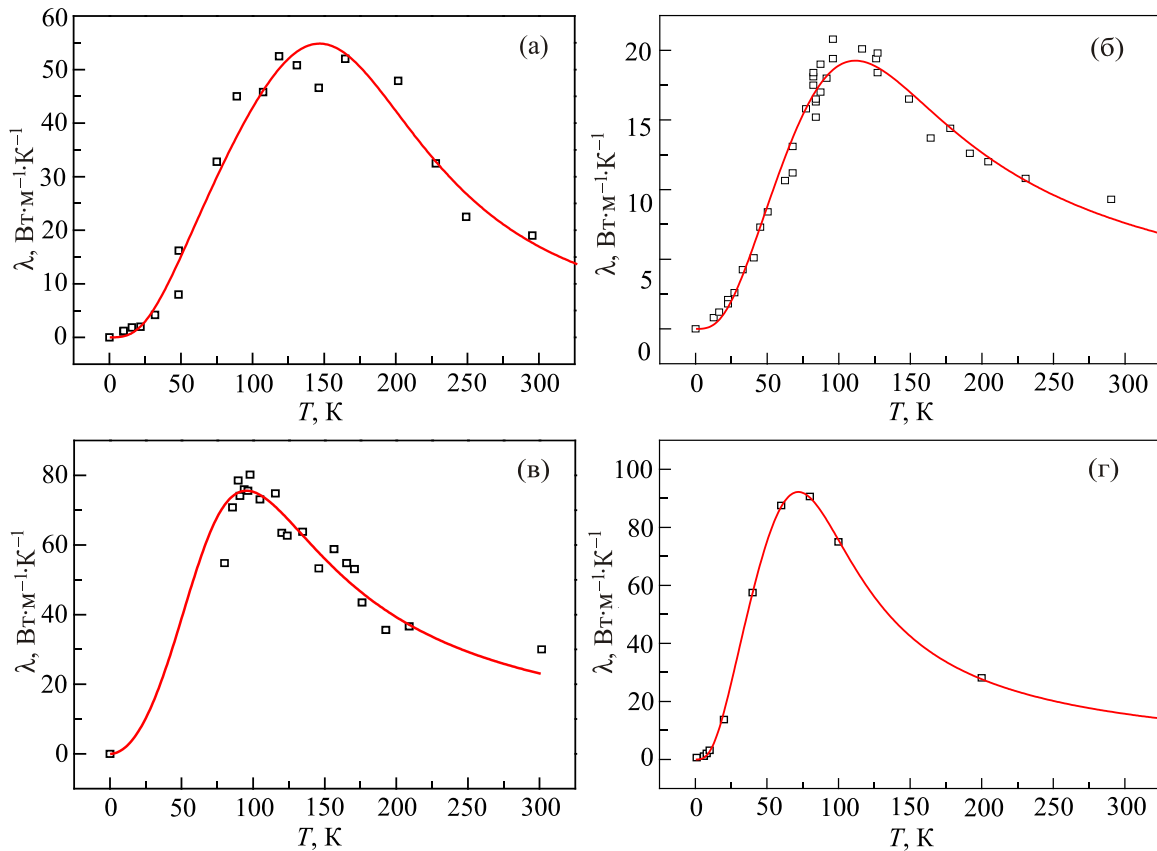


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности композитов Al₂O₃-SiC, спрессованных при $T_{\text{сint}}$, °С: 1400 (а), 1500 (б), 1700 (в); теплопроводность Al₂O₃ [20] (г). Точки — эксперимент, линии — аппроксимации по формулам (1) и (2).

Таблица 1. Параметры аппроксимации экспериментальных данных

Образец	$T_{\text{сint}}, ^\circ\text{C}$	$A_1 \cdot 10^{-3}, \text{м}$	$A_2 \cdot 10^{-46}, \text{с}^3$	$A_4 \cdot 10^{-20}, \text{с/К}$	A_5	$S_0, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$
№ 1	1400	0,2	0,4	3,0	1,4	3,7
№ 2	1500	0,1	1,2	2,0	2,8	1,0
№ 3	1700	0,5	0,2	0,5	3,5	5,1
Al_2O_3 [20]	–	2,7	0,4	0,8	3,1	1,0

твердость и трещиностойкость снижаются, что обусловлено, вероятно, усилением процессов рекристаллизации и образованием в образце новых фаз.

Все виды точечных дефектов, такие как вакансии и примеси, искажают кристаллическую решетку и в определенной мере влияют на физико-механические свойства, что проявляется в их легирующем эффекте. Вокруг подобных центров искажений возникают поля упругих напряжений, которые затрудняют движение дислокаций [21].

Как видно из данных табл. 1, коэффициент A_2 , который указывает на наличие точечных дефектов, имеет максимум для образца, спеченного при температуре $T_{\text{сint}} = 1500 ^\circ\text{C}$. Повышение степени деформационного упрочнения для подобных условий компактирования также было отмечено по данным о твердости и трещиностойкости исследованных образцов.

Коэффициент A_3 имеет низкие значения и на результаты аппроксимации не влияет. Это свидетельствует об отсутствии плоских дефектов в исследованных образцах.

В реальных кристаллах вид и положение максимума теплопроводности зависит от сочетания рассеяния фононов на фононах и на дефектах (точечных дефектах, дислокациях, включениях, порах и т.д.). Этим процессам соответствуют коэффициенты A_4 , A_5 и A_2 в модели,

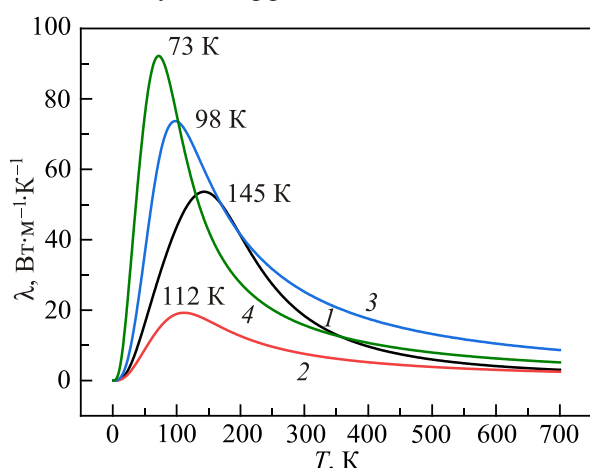


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности керамики на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ при различных температурах консолидации: $1400 ^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 145 \text{ K}$ (1); $1500 ^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 112 \text{ K}$ (2); $1700 ^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 98 \text{ K}$ (3); Al_2O_3 [20], $T_{\text{max}} = 73 \text{ K}$ (4) по результатам аппроксимации.

использованной при аппроксимации. При нарушении кристаллической структуры и повышении дефектности кристалла максимум теплопроводности смещается в сторону высоких температур, расширяется и уменьшается по высоте вплоть до полного исчезновения для аморфных тел [15]. Как видно на рис. 2, положение максимума смещается с 145 К до 98 К при повышении температуры консолидации. Чистый оксид алюминия имеет ярко выраженный максимум при температуре 73 К (см. рис. 2).

Выводы

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что повышение температуры спекания нанокompозитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, изготовленных методом электроконсолидации, с 1400 до 1700 °C приводит к возрастанию величины коэффициента теплопроводности из-за уменьшения дефектности композита. Достигнутый уровень теплопроводности этих композитов $\lambda \sim 20 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ сопоставим с таковым быстрорежущей стали Р18. Повышение теплопроводности керамических материалов до уровня, близкого к сплавам металлов, при твердости в несколько раз выше, делает их хорошей альтернативой быстрорежущим сталям и твердым сплавам, при этом по сравнению с этими материалами можно работать при значительно более высоких скоростях резания.

1. E. Gevorkyan, O. Melnik, and V. Chishkala, *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 355 (2014).
2. E. Gevorkyan, S. Lavrynenko, M. Rucki, Z. Siemiatkowski, and M. Kislitsa, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **68**, 142 (2017).
3. V.V. Sirota, E.S. Gevorkyan, M.G. Kovaleva, and V.V. Ivanisenko, *Glass Ceram.* **69**, 342 (2013).
4. В.П. Жедь, Г.В. Боровский, Я.А. Музыкант, Г.М. Ипполитов, *Режущие инструменты, оснащенные сверхтвердыми керамическими материалами, и их применение*, Справочник, Машиностроение, Москва (1987).
5. O.V. Dobrovolskiy, M. Huth, V.A. Shklovskij, and R.V. Vovk, *Sci. Rep.* **7**, 13740 (2017).
6. A.L. Solovyov, L.V. Omelchenko, V.B. Stepanov, R.V. Vovk, H.-U. Habermeier, P. Przyslupski, and K. Rogacki, *Phys. Rev. B* **94**, 224505 (2016).

7. O.V. Dobrovolskiy, R. Sachser, M. Huth, V.A. Shklovskij, R.V. Vovk, V.M. Bevez, and M. Tsindlekht, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 152601 (2018).
8. O.V. Dobrovolskiy, R. Sachser, V.M. Bevez, A. Lara, F.G. Aliev, V.A. Shklovskij, A.I. Bezuglyj, R.V. Vovk, and M. Huth, *Rap. Res. Lett.* **113**, 1800223 (2018).
9. E. Sgourou, Y. Panayiotatos, R.V. Vovk, and A. Chroneos, *Appl. Sci.* **7**, 674 (2017).
10. M.A. Hadi, M. Roknuzzaman, A. Chroneos, S.H. Naqib, A.K.M.A. Islam, R.V. Vovk, and K. Ostrikov, *Comput. Mater. Sci.* **137**, 318 (2017).
11. M.A. Hadi, R.V. Vovk, and A. Chroneos, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 11925 (2016).
12. S. Christopoulos, E. Sgourou, R. Vovk, A. Chroneos, and C. Londos, *Mater. (Basel)* **11**, 612 (2018).
13. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, A. Chroneos, and E.V. Biletskiy, *J. Alloys Comp.* **485**, 121 (2009).
14. Пат. 72841 Україна, МПК (2012.01) B22F 3/00. *Пристрій для гарячого пресування порошків шляхом прямого пропускання електричного струму*, Азаренков М.О., Геворкян Е.С., Литовченко С.В., Чишкала В.О., Тимофеева Л.А., Мельник О.М., Гуцаленко Ю.Г.; заявник і патентовласник Геворкян Е.С. - № u 2012 03 031; заявл. 15.03.12; опубл. 27.08.12, Бюл. №16.
15. R. Verma, *Thermal Conduction in Solids*, Mir, Moscow (1979).
16. Б.А. Мерисов, А.А. Завгородний, О.А. Гавренко, *Устройство для теплофизических измерений. Авт. свид.* №1092395 от 15.01.1984 г.
17. D.G. Archer, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22**, 1441 (1993).
18. S.V. Sinogeikin, D.L. Lakshtanov, J.D. Nicholas, and J.D. Bass, *Phys. Earth Planet. Interiors.* **143**, 575 (2004).
19. А.И. Иванов, А.Н. Лукьянов, Б.А. Мерисов, А.В. Сологубенко, Г.Я. Хаджай, *ФНТ* **28**, 648 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 462 (2002)].
20. А.С. Охотин. *Теплопроводность твердых тел*, Мир, Москва (1979).
21. В.С. Золоторевский, *Механические свойства металлов*, Металлургия, Москва (1983).

Теплопровідність нанокompозитів Al₂O₃-SiC, які виготовлено методом електроконсолидації

М.В. Кислиця, Г.Я. Хаджай, Е.С. Геворкян,
Р.В. Вовк

Виконано порівняльне дослідження теплопровідності в інтервалі 15–300 К зразків композиційних керамічних матеріалів, які виготовлено методом електроконсолидації з прямим пропусканням струму. Експериментальні дані температурної залежності теплопровідності апроксимовано в рамках дебайвської моделі фононного спектра з урахуванням різних механізмів розсіювання. Визначено оптимальну температуру консолідації, що забезпечує максимальну теплопровідність композиту.

Ключові слова: теплопровідність, композит, кераміка, нанопорошки, Al₂O₃, електроконсолидація.

Thermal conductivity of Al₂O₃-SiC nanocomposites prepared by the electroconsolidation method

M.V. Kislitsa, G.Ya. Khadzhai, E.S. Gevorkyan,
and R.V. Vovk

A comparative research of the thermal conductivity in the range 15–300 K of samples of composite ceramic materials made by electroconsolidation with direct current transmission was performed. The experimental data on the temperature dependence of the thermal conductivity are approximated in the framework of the Debye model of the phonon spectrum with allowance for different dissipation mechanisms. The optimal temperature of consolidation is determined, which ensures the maximum thermal conductivity of the composite.

Keywords: thermal conductivity, composite, ceramics, nanopowders, Al₂O₃, electroconsolidation.