

05

Структура и механические свойства пористой диатомитовой керамики после деформации сжатием

© А.А. Скворцов, М.Н. Лукьянов, И.Е. Чебенева, А.А. Скворцова

Московский политехнический университет, Москва, Россия
E-mail: SkvortsovAA2009@yandex.ru

Поступило в Редакцию 25 мая 2020 г.

В окончательной редакции 5 ноября 2020 г.

Принято к публикации 6 ноября 2020 г.

Проведено исследование механических свойств пористой керамики на основе диатомита. На основании морфологического анализа исследуемых образцов изучены пористая структура керамики (морфология и средний диаметр пор) и определено численное значение пористости образцов (35–50%). Экспериментально измерены значения статического (70–115 ГПа) и динамического (37–50 ГПа) модулей упругости образцов. Проведены исследования зависимости динамического модуля пористой диатомитовой керамики от пористости: зафиксировано уменьшение упругих модулей при увеличении пористости материала. Выявлено также уменьшение пористости материала после деформации. Обнаружено формирование диатомитовых нитей после деформации образцов сжатием со скоростью не более $8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Ключевые слова: пористая керамика, механика разрушений, диатомит.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.04.50637.18395

Традиционно применение пористых керамик осуществляется в направлениях, связанных с теплоизоляционными свойствами [1,2], а также в качестве различных фильтров [3,4]. Кроме того, с помощью высокопористых материалов возможно снижение волнового сопротивления тел в сверхзвуковом потоке [5]. Пластины пористого SiO_2 рассматриваются также как альтернатива классическим подложкам в микроэлектронике. Их использование позволит уменьшить диссипацию мощности (обусловленную токами утечки, динамическим рассеянием и т.п.) в условиях постоянно возрастающей плотности упаковки активных структур в интегральных схемах [6]. Типичным представителем материалов на основе SiO_2 является диатомитовая керамика. Основу этого материала составляет диатомит — аморфный материал, состоящий в основном из раковин диатомовых водорослей [7] (химический состав используемого нами материала (at.%): SiO_2 — 86.0, Al_2O_3 — 6.2, Fe_2O_3 — 2.8, K_2O — 1.4, MgO — 0.8, CaO — 0.4, TiO_2 — 0.4, Na_2O — 0.2). Он обладает высокой пористостью, способностью к адсорбции, слабой тепло- и звукопроводностью, тугоплавкостью и кислотостойкостью [2]. Диатомит используется как материал с низкой тепло- и звукопроводностью [8], в электронике при производстве аккумуляторов [9] и суперконденсаторов [10].

Несмотря на то что диатомитовая керамика является перспективным материалом, ее свойства изучены явно недостаточно: до конца не исследованы физико-химические свойства пористого материала (модули упругости, пористость и их взаимосвязь), а также деформационное поведение сред на основе пористого диатомита, в том числе характер деформирования, эволюция повреждений в хрупких материалах и их последующее разрушение.

Краткому рассмотрению этих вопросов и посвящена настоящая работа.

В качестве материала для исследований использовались отформованные образцы диатомитовой керамики в виде параллелепипедов размером $15 \times 15 \times 100 \text{ mm}$ с пористостью свыше 30% и диапазоном рабочих температур применения до 900°C . Ее изготовление осуществлялось по стандартной технологии, включающей в себя сушку породы, размельчение, формирование опки с добавлением вспенивателя и обжиг [11].

Анализ состава образцов (вставка на рис. 1) был проведен с использованием высокоразрешающего автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа JSM 7500F (JEOL, Япония), оснащенного детектором OxfordX-Max80 с SATW-окном (при ускоряющем напряжении 1 и 20 kV и токе пучка 1 nA). Чувствительность прибора составляла 0.2–1 at.% в зависимости от элемента. Пространственное разрешение составляло не менее 1 nm. Размер пор в керамике и расстояние между ними до и после испытаний на сжатие измерялись на шлифе образца посредством сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Анализировалось до пяти микрофотографий и не менее 200 пор для каждого образца. Механические испытания образцов на сжатие проводились на испытательной машине со скоростью $8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ с записью кривых нагружения, по которым определялись предел прочности и относительная деформация материала [11]. Следует отметить, что в нашем случае жесткость нагружающего узла машины значительно превышает жесткость образцов, являющихся пористым материалом. Поэтому деформация определялась по перемещению подвижного штока машины. Измерение динамических модулей упругости E_d проводилось резонансным методом по стандартной методике [12].

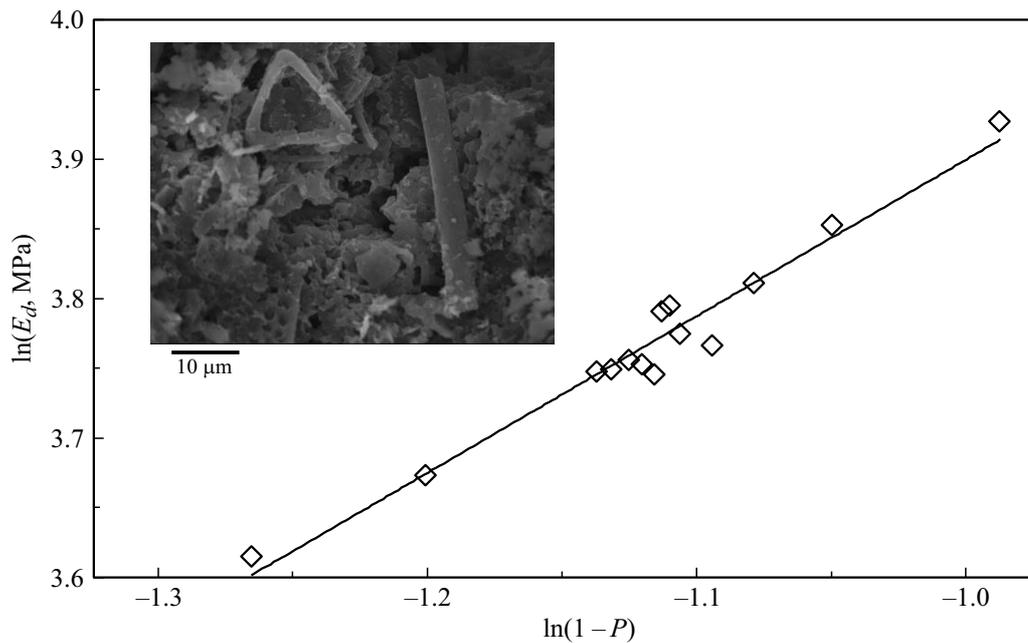


Рис. 1. Зависимость динамического модуля упругости диатомитовой керамики от пористости (35–50%). На вставке — СЭМ-фотография поверхности диатомитовой керамики до деформации.

Известно, что зависимость модуля упругости E_d от пористости P для разных морфологий, как правило, подчиняется степенной зависимости вида [13]:

$$E_d = E_{d0}(1 - P)^m, \quad (1)$$

где E_{d0} — динамический модуль упругости при $P = 0$, показатель $m = 0.5-4$ — индекс морфологии пористости среды [14]. Результаты исследований зависимости динамического модуля E_d керамики от пористости (35–50%) приведены на рис. 1. По представленным экспериментальным данным была определена величина $m = 1.1$, значение которой является типичным для подобного рода материалов. Что касается величины $E_{d0} = 140$ ГПа, то ее значение превышает на $\sim 30\%$ величину статического модуля упругости E_s . Подобное различие на других типах кварцевых керамик было описано ранее [15,16].

Традиционно для описания деформационных диаграмм используется степенная зависимость вида

$$\sigma = b\varepsilon^k. \quad (2)$$

Величина показателя степени k определяется тем, какой из процессов формоизменения среды является определяющим. Очевидно, что для случая $k = 1$ речь идет о чисто упругой деформации, а вид функции описывается обычным законом Гука. В случае $k < 1$ деформация среды реализуется посредством пластической деформации. И наконец, при деформации, связанной с преобладанием в рассматриваемой пористой системе эффектов прессования, показатель $k > 1$.

Для определения показателя степени k экспериментальные данные (см. вставку *a* на рис. 2) были перестроены в логарифмических координатах $\ln \sigma - \ln \varepsilon$. На рис. 2 приведены измеренные по углам наклона прямых участков показатели степени k в уравнении (2) при сжатии керамики со средним размером пор ~ 50 нм. Видно, что во всем диапазоне рассматриваемых значений пористости P характер деформирования образцов принципиально не изменяется. Нетрудно видеть, что первые участки экспериментальных зависимостей (кривых 1–3 на рис. 2) имеют значение $k > 1$, а вторые — $k < 1$, что связано с преобладанием процессов пластической деформации в элементах структуры на вторых участках кривых 1–3. Кроме того, обнаружено, что для рассматриваемого материала проявляется тенденция увеличения значения коэффициента k с ростом пористости материала.

Металлографические исследования поверхностей деформированных образцов после снятия нагрузки до начала микроповреждений показали, что на поверхности образцов нет никаких следов перемещения локальных объемов материала, связанного с процессом прессования. Таким образом, поскольку экспериментально перемещения объемов материала в поровое пространство обнаружено не было, следует считать, что имеет место преимущественно упругое взаимодействие в рассматриваемой пористой структуре.

Изучение микроструктуры образцов после испытаний на сжатие (вставка *b* на рис. 2) показало, что сформированные при производстве материала фрагменты отделены друг от друга микротрещинами и порами, образовавшимися на границах смежных блоков вслед-

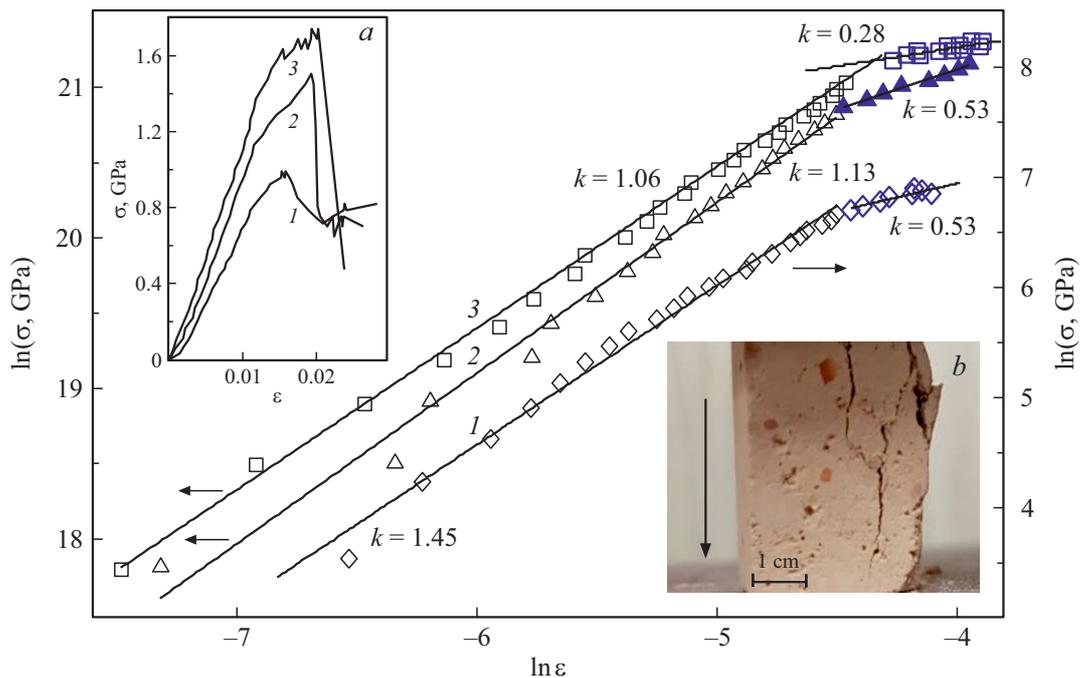


Рис. 2. Диаграммы $\ln \sigma - \ln \varepsilon$, полученные в процессе механических испытаний образцов диатомитовой керамики на сжатие с различной пористостью: 1 — $P_1 = 50\%$, 2 — $P_2 = 46\%$, 3 — $P_3 = 38\%$. Числа — показатели степени k в уравнении (2). Опыты проводились при комнатной температуре, скорость деформации не превышала значения $8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. На вставках: *a* — диаграммы напряжение—деформация образцов, статические значения модулей упругости: $E_{s1} = 112 \text{ GPa}$, $E_{s2} = 98 \text{ GPa}$, $E_{s3} = 74 \text{ GPa}$; *b* — фотография поверхности образца после деформации сжатием, стрелкой показано направление действия силы при сжатии.

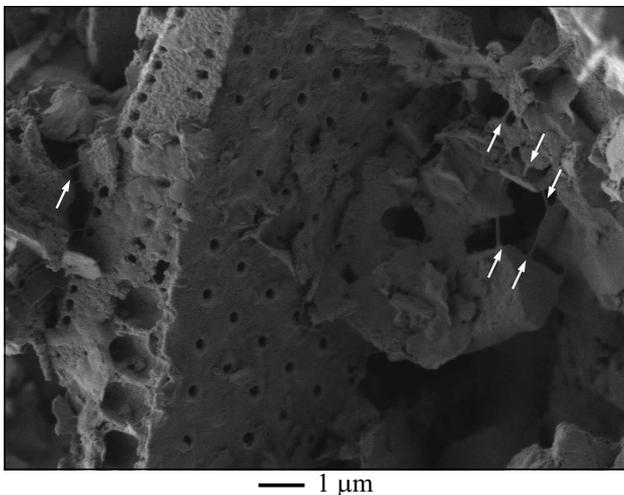


Рис. 3. СЭМ-фотография поверхности образца керамики (образец, соответствующий кривой 3 на рис. 2) после сжатия образца. Диатомитовые нити обозначены стрелками.

ствие локализации деформации в процессе нагружения. Сформированная при спекании блочная структура разрушается по границам блоков за счет разрушения хрупких перемычек, соединяющих блоки между собой. Сопоставление морфологии пористостей структуры образцов до и после деформации показало уменьшение размера среднего диаметра пор на $\sim 30\%$. Рассматриваемая структу-

ра пористой керамики определяет характер разрушения материала при сжатии: на кривых $\ln \sigma - \ln \varepsilon$ наблюдается переход от хрупкого разрушения к квазипластичному (т.е. проявление пластичных свойств поверхностного слоя хрупкого материала при определенных режимах и условиях обработки). Это происходит на границах сформировавшихся при спекании блоков, что может приводить к образованию между блоками диатомитовых нитей. На рис. 3 приведена микрофотография структуры с тремя такими нитями. Анализ условий формирования и механических свойств таких объектов требует отдельного рассмотрения.

Таким образом, в работе проведено экспериментальное изучение статического и динамического модулей упругости образцов, в том числе при различных значениях пористости (до 50%). Изучена морфология пористой структуры и обнаружено снижение величины среднего размера пор, а также формирование диатомитовых нитей между кристаллитами после деформации сжатием.

Благодарности

Авторы выражают благодарность С.Г. Каленкову за интерес и стимулирующие дискуссии.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Минобрнауки России (№ FZRR-2020-0023/code 0699-2020-0023).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Dong, C. Zhang, Y. Chen, L. Cao, J. Li, L. Luo, *Mater. Lett.*, **171**, 108 (2016). DOI: 10.1016/j.matlet.2016.02.023
- [2] F. Akhtar, P.O. Vasiliev, L. Bergström, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (2), 338 (2009). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02882.x
- [3] D.G. Ri, S.Z. Qiu, W.J. Bin, *Adv. Mater. Res.*, **850-851**, 1355 (2014). DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.850-851
- [4] N. Van Garderen, F.J. Clemens, M. Mezzomo, C.P. Bergmann, T. Graule, *Appl. Clay Sci.*, **52** (1-2), 115 (2011). DOI: 10.1016/j.clay.2011.02.008
- [5] В.М. Фомин, С.Г. Миронов, К.М. Сердюк, *Письма в ЖТФ*, **35** (2), 39 (2009). [Пер. версия: 10.1134/S1063785009020060].
- [6] А.С. Конашук, А.А. Соколов, В.Е. Дрозд, А.А. Романов, Е.О. Филагова, *Письма в ЖТФ*, **38** (12), 24 (2012). [Пер. версия: 10.1134/S1063785012060235].
- [7] P.S. Vassileva, M.S. Apostolova, A.K. Detcheva, E.H. Ivanova, *Chem. Papers*, **67** (3), 342 (2013). DOI: 10.2478/s11696-012-0272-x
- [8] L. Hao, W. Gao, S. Yan, M. Niu, G. Liu, H. Hao, *Mater. Chem. Phys.*, **235**, 121741 (2019). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121741
- [9] H. Cheng, N. Cai, M. Wang, *Solid State Ion.*, **337**, 12 (2019). DOI: 10.1016/j.ssi.2019.04.004
- [10] K. Li, X. Liu, T. Zheng, D. Jiang, Z. Zhou, C. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, D. Losic, *Chem. Eng. J.*, **370**, 136 (2019). DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.190
- [11] М.В. Григорьев, Н.Л. Савченко, С.П. Буякова, С.Н. Кульков, *Письма в ЖТФ*, **43** (15), 79 (2017). [Пер. версия: 10.1134/S1063785017080089]
- [12] A.A. Skvortsov, M.N. Luk'yanov, Y.V. Novitsan, *Solid State Phenom.*, **269**, 71 (2017). DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.269.71
- [13] G. Bruno, A.M. Efremov, A.N. Levandovskiy, B. Clausen, *J. Mater. Sci.*, **46** (1), 161 (2011). DOI: 10.1007/s10853-010-4899-0
- [14] R.W. Rice, *J. Mater. Sci.*, **40** (4), 983 (2005). DOI: 10.1007/s10853-005-6517-0
- [15] Ю.Е. Пивинский, А.Г. Ромашин, *Кварцевая керамика* (Металлургия, М., 1974).
- [16] С.П. Буякова, В.И. Масловский, Д.С. Никитин, С.Н. Кульков, *Письма в ЖТФ*, **27** (23), 1 (2001). [Пер. версия: 10.1134/1.1432322].