

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА*

А.Д. Шляпин, В.В. Рыбальченко, Д.А. Иванов, А.Х. Хайри, А.Ю. Омаров

Изучены механические свойства (плотность, пористость) и относительная линейная усадка керамических материалов, полученных химическим диспергированием из порошка технического алюминия и из силумина АК7, а также из порошка промышленно производимого оксида алюминия, получаемого методом Байера ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ – ГОСТ 11841 – 76). Определены пределы прочности на изгиб, осевое сжатие и на разрыв (по методике диаметрального сжатия), а также ударная вязкость и трещиностойкость (по критическому коэффициенту интенсивности напряжений).

Ключевые слова: оксид алюминия, корунд, термообработка, плотность, пористость, предел прочности, трещиностойкость, ударная вязкость.

Введение

Возрастающие требования, предъявляемые к качеству керамических материалов, вынуждают пересматривать традиционные способы их получения и разрабатывать новые альтернативные технологии. В последние десятилетия значительно увеличилось число разработок, направленных как на улучшение уже имеющихся типов материалов, так и на создание принципиально новых функциональных материалов для использования в условиях с повышенными эксплуатационными требованиями. Широко востребованными в керамической группе материалов являются, например, элементы электрохимической энергетики: конструкционные керамические материалы для экстремальных условий эксплуатации, активных сред твердотельных лазеров.

Широкое применение традиционных керамических материалов, характеризующихся размером зерна в десятки микрометров, ограничено из-за недостаточных трещиностойкости и прочности. В ряде современных исследований показано, что значительное улучшение механических и функциональных свойств керамических материалов достигается благодаря уменьшению размера кристаллитов до уровня порядка 100 нм. Интерес к исследованиям в данном направлении возрос благодаря по-

требности в высококачественных материалах с улучшенными эксплуатационными свойствами. При этом получение объемных керамических материалов с наноразмерной структурой является сложной задачей в рамках традиционных технологических подходов. Тем не менее, получение наноструктурированного оксида алюминия с помощью химического диспергирования алюминиевых отходов остается актуальной задачей.

Цель данной работы – исследовать физико-механические свойства керамических материалов, полученных из порошка алюминиевых отходов машиностроительного производства химическим диспергированием.

Определение усадки, плотности и пористости спеченного алюмооксидного материала

Для исследования использовали керамический материал трех видов:

- материал, полученный из порошка технического алюминия методом химического диспергирования;
- материал, полученный из порошка тем же методом, но с использованием силумина АК7;
- материал, полученный из порошка, производимого промышленным методом (метод

*Статья подготовлена при финансовой поддержке «Грант Президента Российской Федерации» на 2011–2012 гг., государственный контракт №16.120.11.3807-МК.

Байера, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – ГОСТ 11841 – 76, классификация – чда).

Испытания проводили на цилиндрических образцах, геометрические размеры которых измеряли до спекания и после него.

Относительную линейную усадку Δl_0 (%) материала образца определяли по формуле

$$\Delta l_0 = [(l_0 - l_1) / l_0] \cdot 100,$$

где l_0, l_1 – линейные размеры образца до спекания и после него, мм.

Плотность материала образца вычисляли по формуле

$$\rho = 4m / (\pi d^2 h),$$

где m – масса образца; d, h – диаметр и высота образца.

Открытую пористость $P_{\text{отк}}$ (%) определяли методом гидростатического взвешивания [1] в соответствии с ГОСТ 2409 – 80:

$$P_{\text{отк}} = [(m_1 - m) / (m_1 - m_2)] \cdot 100,$$

где m – масса сухого образца при взвешивании на воздухе; m_1 и m_2 – массы насыщенных водой образцов при взвешивании на воздухе и в воде.

Общую пористость $P_{\text{общ}}$ (%) рассчитывали по формуле

$$P_{\text{общ}} = [1 - (\rho / \gamma)] \cdot 100,$$

где $\gamma = 3,99 \text{ г/см}^3$ – теоретическая плотность корунда.

Последовательность технологических операций, используемых для изготовления опытных образцов, приведена в работе [2]. Единственное отличие состоит в том, что в первой технологической операции термообработку порошка проводили при повышенной на 100°C температуре: при 1350°C , в течение 1 ч.

Увеличение температуры термообработки на 100°C (для всех порошковых проб) привело к исключению деформации образцов при обжиге, снижению относительной линейной усадки и плотности, а также к увеличению пористости (общей и открытой) (табл. 1). Умень-

шение усадки спеченного материала было достигнуто за счет снижения диффузионной активности порошка. Наибольшее изменение указанных свойств выявлено для материала из порошковой пробы 1. Это связано со значительным ростом диффузионной активности. Для достижения высокой усадки в объеме порошковой пробы 3 (с целью снижения усадки спеченного материала) требуется более высокая энергия активации данного процесса по сравнению с порошковыми пробами 1 и 2. Это обусловлено термической «предысторией» порошка промышленного производства, который получен в автоклаве по методу Байера (интенсивность диффузии достаточно велика уже на технологическом этапе его получения, что и определяет меньшее значение коэффициента диффузии при используемых режимах термообработки данного порошка в сравнении с пробами 1 и 2).

Изучение механических свойств алюмооксидного материала

Предел прочности на изгиб [3] определяли при комнатной температуре с использованием установки *TIRATEST-2300* на призматических образцах размером $7 \times 7 \times 50$ мм по трехточечной схеме нагружения. Скорость перемещения траверсы нагружающего устройства составляла 1 мм/мин. Предел прочности на изгиб $\sigma_{\text{н}}$ (МПа) рассчитывали по формуле [3]

$$\sigma_{\text{н}} = 3PL / (2bh^2),$$

где P – разрушающая нагрузка; L – расстояние между опорами (32 мм); b – ширина образца.

За величину $\sigma_{\text{н}}$ принимали среднее арифметическое шести результатов испытаний.

Предел прочности на сжатие (осевое сжатие) [4] определяли при комнатной температуре с использованием установки *TIRATEST-2300* на цилиндрических образцах диаметром $d=8$ мм

Таблица 1

Свойства спеченного материала

Материал, полученный из порошковой пробы	Относительная линейная усадка, %	Пористость		Плотность ρ , г/см ³
		общая $P_{\text{общ}}$, %	открытая $P_{\text{отк}}$, %	
Проба 1 (Al + NaOH)	5	52	47	1,95
Проба 2 (Al/Si + NaOH)	15	27	3	2,94
Проба 3 (Al(OH) ₃ промышленного производства)	3	54	51	1,87

и высотой $h=12$ мм ($h/d=1,5$). Скорость перемещения траверсы нагружающего устройства составляла 1 мм/мин. Предел прочности на сжатие $\sigma_{сж}$ (МПа) рассчитывали по формуле [3]

$$\sigma_{сж} = 4P/(\pi d^2).$$

За величину $\sigma_{сж}$ принимали среднее арифметическое шести результатов испытаний.

Предел прочности на разрыв (по методике диаметального сжатия) [5] определяли при комнатной температуре с использованием установки *TIRATEST-2300* на цилиндрических образцах диаметром 8 мм, равным высоте ($h/d=1$). Скорость перемещения траверсы нагружающего устройства составляла 1 мм/мин. При испытаниях нагрузку прикладывали к боковой поверхности цилиндрического образца (в этом случае разрушение происходит под действием растягивающих напряжений, перпендикулярных к плоскости диаметального сечения). Предел прочности на разрыв σ_p (МПа) рассчитывали по формуле

$$\sigma_p = 2P/(\pi dh).$$

За величину σ_p принимали среднее арифметическое шести результатов испытаний.

Ударную вязкость [4] определяли с использованием маятникового копра на призматических образцах размером $7 \times 7 \times 50$ мм. Расстояние между опорами составляло 32 мм, скорость движения ударного диска 4–5 м/с. Результаты ударного испытания представим отношением работы разрушения образца A (Н·м) к площади его поперечного сечения S (м²):

$$a_n = A/S,$$

где a_n – ударная вязкость, Дж/м².

За величину a_n принимали среднее арифметическое шести результатов испытаний.

Методика изучения трещиностойкости

Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} [6] – это параметр, характеризующий сопротивление иницированию разрушения. Его определяли при комнатной температуре в условиях трехточечного изгиба призматических образцов ($7 \times 7 \times 50$ мм) с боковым надрезом (длиной l , равной 0,5 высоты). Надрез выполнен путем прорезания (по середине) спеченного образца алмазным кругом толщиной 50 мкм (радиус кривизны вершины надреза 25 мкм, $bh=7 \cdot 8$).

Испытание проводили на установке *TIRATEST-2300*. Скорость перемещения траверсы нагружающего устройства составляла 1 мм/мин, расстояние между опорами $L = 32$ мм.

Расчет параметра K_{Ic} (МПа·м^{1/2}) проводили по максимальной нагрузке P_c , соответствующей старту трещины из вершины надреза. Для расчета использовали формулу

$$K_{Ic} = 3P_c L / [2bh^2 l^{1/2} Y(l/h)].$$

За величину K_{Ic} принимали среднее арифметическое шести результатов испытаний.

Значения механических свойств материалов спеченных образцов из порошковых проб 1 и 2 превышают таковые для материала из порошковой пробы 3 (табл. 2). Это объясняется более высокой активностью к спеканию проб 1 и 2, обеспечивающей достижение значительной плотности. При этом материал из порошковой пробы 2 демонстрирует максимальные показатели по прочности, трещиностойкости и ударной вязкости (по сравнению с материалами из порошковых проб 1 и 3 достигается увеличение предела прочности на разрыв в 1,7–5

Таблица 2

Физико-механические свойства спеченного материала

Материал, полученный из порошковой пробы	Коэффициент K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Предел прочности			Ударная вязкость a_n , Дж/м ²
		на изгиб $\sigma_{из}$, МПа	на сжатие $\sigma_{сж}$, МПа	на разрыв σ_p , МПа	
Проба 1 (Al + NaOH)	0,8	23	117	15	$1,2 \cdot 10^3$
Проба 2 (Al/Si + NaOH)	2,0	120	600	26	$3 \cdot 10^3$
Проба 3 (Al(OH)3 промышленного производства)	0,5	8	20	5	$1 \cdot 10^3$

раз, на изгиб – в 5–15 раз, на сжатие – в 5–30 раз; увеличение трещиностойкости – в 2,5–4, ударной вязкости – в 2,5–3 раза). По-видимому, этот эффект может быть объяснен особенностями структуры и фазового состава этого спеченного материала, содержащего значительную долю (более 20 %) закрытых пор.

Сравнительный анализ физико-механических свойств керамических материалов

Проведем сравнение механических свойств разрабатываемого материала из порошковой пробы 2 (обозначим его «А») с механическими свойствами оксидных керамических материалов, приведенными в различных литературных источниках. Например, согласно работе [7] предел прочности на сжатие высокоплотного алюмооксидного материала составляет 700–2200 МПа. Предел прочности на сжатие материала (с общей пористостью 20–40 %), спеченного (при температуре 2100–2200 °С) из микросфер $ZrO_2 - CaO$, полученных методом плазменной сфероидизации, лежит в пределах 66–377 МПа [8] (600 МПа – для материала «А»).

Предел прочности на разрыв для огнеупоров с содержанием Al_2O_3 в пределах 55–65 % составляет 8–15 МПа [9], тот же показатель (по методике диаметрального сжатия) для пористого материала из микросфер $ZrO_2 - CaO$ составляет 11–46 МПа [8] (26 МПа – для материала «А»).

Предел прочности на изгиб спеченной алюмооксидной керамики составляет 120–300 МПа. Прочность такой керамики с добавкой оксида магния составляет 300–450 МПа, а горячепрессованной 650 МПа [7] (120 МПа – для материала «А»).

Ударная вязкость a_H для плотной прочной ($\sigma_H = 185$ МПа) алюмооксидной керамики составляла $4 \cdot 10^3$ Дж/м², а для высокоплотного материала состава $Al_2O_3 + 0,5 \% MgO$ (при $\sigma_H = 343$ МПа) составляла $6 \cdot 10^3$ Дж/м² [10, 11]. Для спеченных огнеупорных материалов из оксида алюминия, оксида магния и диоксида циркония (с общей пористостью 3–5 % и $\sigma_H = 135...274$ МПа) ударная вязкость a_H находится в пределах $(1,3...2,8) \cdot 10^3$ Дж/м² [9] ($3 \cdot 10^3$ Дж/м² – для материала «А»).

Трещиностойкость алюмооксидной керамики (по параметру K_{Ic} , определяющему интенсивность напряжений в вершине трещины, при которой происходит ее «старт») в зависи-

мости от пористости, среднего размера зерна и метода получения варьируется в пределах 3,7–6,0 МПа · м^{1/2} [13]. Трещиностойкость возрастает при снижении среднего размера зерна, пористости, а также при использовании методов горячего прессования и горячего изостатического прессования (2 МПа · м^{1/2} – для материала «А»).

Следует отметить, что перспективы разработки керамических материалов с повышенными трещиностойкостью и ударной вязкостью, могут быть связаны с получением их структуры, включающей в себя определенную долю сферических внутризеренных пор [14]. В этом случае такие поры способны останавливать движение трещины посредством ее локального затупления или выгибания фронта трещины между порами, служащими препятствием для ее распространения.

Заключение

Сравнивая механические свойства материала «А» со свойствами известных материалов, изготовленных по различным технологиям, следует учитывать следующее: материал «А» получен с использованием стандартного доступного оборудования с применением традиционных операций, принятых в керамической технологии. Его спекание проведено на воздухе при относительно невысокой для корунда температуре – 1500 °С (как правило, корундовые изделия до высокой плотности спекают при температуре 1700 – 1750 °С). При этом показатели прочностных свойств данного материала (при плотности 2,94 г/см³ и общей пористости 27 %) сопоставимы с таковыми для плотной корундовой керамики. Дальнейшая разработка данного материала и исследование его свойств представляются крайне интересными и перспективными.

Список литературы

1. Беляков А.В. Технология машиностроительной керамики // Итоги науки и техники. Т. 1: ВИНТИ, 1988. С. 3 – 71.
2. Иванов Д.А., Омаров А.Ю., Шляпин А.Д. Разработка технологии утилизации продукта отхода рабочего цикла мобильных водородных генераторов // Машиностроение и инженерное образование. 2010. № 1. С. 31–36.
3. ГОСТ 23775–79. Изделия углеродные. Методы определения предела прочности

- на сжатие, изгиб, разрыв (диаметральное сжатие). М.: Изд-во стандартов, 2001.
4. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / под ред. Д.Н. Полубояринова. М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 351 с.
 5. *Баринов С.М., Шевченко В.Я.* Прочность технической керамики. М.: Наука, 1996. – 159 с.
 6. *Красулин Ю.Л., Баринов С.М., Иванов В.С.* Структура и разрушение материалов из порошков тугоплавких соединений. М.: Наука, 1985. – 148 с.
 7. *Бакунов В.С., Балкевич В.Л., Власов А.С. и др.* Керамика из высокоогнеупорных окислов М.: Металлургия, 1977. – 304 с.
 8. *Красулин Ю.Л., Тимофеев В.Н., Баринов С.М., Иванов А.Б.* Пористая конструкционная керамика. М.: Металлургия, 1980. – 100 с.
 9. *Митин Б.С., Фомина Г.А., Иванов Д.А.* Разрушение композиционных керамических материалов: учебное пос. М.: МАТИ, 1989. – 75 с.
 10. *Дудин В.В., Городнев А.Л., Скидан Б.С. и др.* К определению ударной вязкости хрупких материалов // Заводская лаборатория. 1974. № 7. С. 876 – 879.
 11. Химическая технология керамики: учебное пос. для вузов / под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.
 13. *Шевченко В.Я., Баринов С.М.* Техническая керамика. М.: Наука, 1993. – 187 с.
 14. *Эванс А.Г., Лэнгдон Т.Г.* Конструкционная керамика. М.: Металлургия, 1980. – 256 с.

Материал поступил в редакцию 10.10.2011

ШЛЯПИН

Анатолий Дмитриевич

E-mail: ashliapin@list.ru
Тел.: +7 (495) 675-61-92

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и ТКМ ФГБОУ ВПО «МГИУ», заслуженный работник высшей школы РФ. Сфера научных интересов – материаловедение, физика металлов и композиционных материалов. Автор более 130 научных работ, в том числе 7 монографий, 35 авторских свидетельств и патентов.

РЫБАЛЬЧЕНКО

Виктор Викторович

E-mail: vvr_01@mail.ru
Тел.: +7 (495) 620-39-77

Соискатель, заместитель директора Федерального центра образовательного законодательства. Сфера научных интересов – керамические материалы, водородная энергетика.

ИВАНОВ

Дмитрий Алексеевич

E-mail: dali_888@mail.ru
Тел.: +7 (499) 141-94-30

Кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии обработки материалов МАТИ. Сфера научных интересов – химическая технология керамических и композиционных материалов. Автор более 60 научных публикаций.

ХАЙРИ

Азат Хасанович

E-mail: hah2@mail.msiu.ru
Тел.: +7 (495) 620-39-19

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии ФГБОУ ВПО «МГИУ». Сфера научных интересов – технология контролируемого выделения химических и биологически активных веществ, водородная энергетика. Автор более 60 научных и учебно-методических публикаций.

ОМАРОВ

Асиф Юсифович

E-mail: asif.omarov@yandex.ru
Тел.: +7 (495) 620-37-65

Кандидат технических наук, директор Молодежного инновационного центра. Сфера научных интересов – керамические материалы, водородная энергетика. Автор восьми научных публикаций.