

МАШИНОЗНАВСТВО

УДК 620.168:621.763:661.666.2

О.А. Гутніченко, к.т.н.
О.Л. Мельник, аспір.

Житомирський державний технологічний університет

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ГРАФІТ-КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ
ПРИ СПІКАННІ У ЗАКРИТИХ ФОРМАХ

Представлено результати експериментального дослідження структури та основних механічних і електрофізичних характеристик електропровідних графіт-керамічних композиційних матеріалів (ЕГККМ), що виготовлені способом напівсухого пресування з подальшим спіканням у спеціальній формі, що забезпечує сталість геометричних розмірів зразків (формообмежуючий фактор).

Вступ. Основні напрямки використання ЕГККМ в промисловості – це електронагрівальні елементи з рівномірно розподіленим тепловиділенням, широким діапазоном робочих температур (до 1000 °С) та можливістю гнучкого варіювання потужності приладів для забезпечення необхідних температур робочих рідин гідросистем, електронної апаратури тощо; електроди плавлення та електролізу; елементів живлення; електричних контактів із мінімальною схильністю до електроерозії та покращеними комутативними властивостями (стійкість до електричних розрядів, гасіння дуги тощо), високочутливі тензометричні елементи та ін. Поєднання у композицію графіту (зокрема, терморозширеного графіту (ТРГ)) як електропровідного наповнювача та кераміки як несівного елементу матеріалу надає певні переваги перед композитами з металевим наповнювачем, наприклад, широкий діапазон зміни електричної провідності до $100 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$, відносно високі міцнісні властивості при значно меншій питомій вазі і високій корозійній стійкості та інертності відносно багатьох хімічно агресивних середовищ [1].

Одним із проблемних питань при створенні керамічних виробів є пошук деякого раціонального співвідношення між величиною пористості та міцністю матеріалу залежно від їх функціонального призначення. Відомо, що пористість негативно впливає на властивості кераміки, що більшою мірою стосується механічних властивостей, за рахунок того, що, по-перше, пори, залежно від їх розподілу за розмірами, геометричної форми та їх об'єднання у канали, відіграють роль, швидше, концентраторів механічних напружень ніж релаксаторів і, по-друге, керамічні матеріали відрізняються, як правило, високою крихкістю. З іншого боку, наявність пористості забезпечує, зокрема, високі теплоізоляційні властивості кераміки, що особливо важливо для матеріалів будівельного призначення.

Прогнозування пористості керамічних композиційних матеріалів завдання – далеко не тривіальне і вже тривалий час досліджується як вітчизняними, так і зарубіжними науковцями, що, зокрема, пов'язано з великою кількістю факторів, що впливають на формування структури матеріалу. Наприклад, для двофазних систем з пористістю, меншою за 50 %, величина модуля пружності може бути визначена за допомогою співвідношень, представлених Дж.К. Маккензі, або У.Д. Кінгері [2], який для визначення модуля пружності E матеріалу із замкненими порами у неперервному середовищі запропонував використовувати рівняння типу $E = E_0(1 - 0,9P + 0,9P^2)$, де P – об'ємна частка пор, E_0 – модуль Юнга компактного матеріалу. Зрозуміло, що більшість аналітичних залежностей характеристик міцності від пористості є емпіричним і дають задовільні результати лише за певних умов і для певної групи матеріалів.

Найбільш загальним способом підвищення міцнісних характеристик керамічних композиційних матеріалів є введення пластичних наповнювачів, які певною мірою, перешкоджають поширенню та росту мікротріщин у матеріалі, і, відповідно, покращують механічні властивості композита. Використання наповнювачів із високою електропровідністю забезпечують створення так званих перколяційних систем, тобто середовищ, у яких наявний перехід «діелектрик ↔ провідник» поблизу перколяційного порога (критична концентрація провідного компонента) при незначній зміні керуючих параметрів. Як такі параметри можуть виступати концентрація електропровідного наповнювача, зовнішній тиск, зміна напружено-деформованого стану середовища тощо.

В багатьох працях, наприклад [1, 3, 4], показано доцільність та перспективність використання як електропровідного наповнювача терморозширений графіт (ТРГ, згідно із [4] – термографеніт). Автори [1] розробили і дослідили графіт-керамічні композити із вмістом ТРГ у межах ~7–30 % (мас.) при їх виготовленні напівсухим пресуванням з тисками 50–150 МПа з подальшим спіканням у «вільному» стані в області температур 900–1300 °С. При їх дослідженні виявилися деякі цікаві закономірності пористості та питомої електричної провідності залежно від концентрації компонент та тиску пресування:

– залежність пористості графіт-кераміки від вмісту ТРГ має близький до лінійного характер і змінюється від спадаючої до зростаючої після спікання. У процесі спікання при температурах 900 °С і вище спостерігається значне зростання розмірів зразка і, відповідно, підвищення пористості. Взагалі діапазон зміни пористості за даних умов проведення експерименту 34–50 %;

– питома електрична провідність нелінійно зростає і досягає при максимальній концентрації 28,6 % (мас.) ТРГ 100 (Ом·м)⁻¹. Варто зауважити, що спікання незначно впливає на зміну провідності матеріалу, що, на нашу думку, пов'язано із різким зростанням пористості. Помітне підвищення питомої провідності спостерігається при концентрації ТРГ у межах 10–20 % (мас.).

Концентрація, що відповідає перколяційному порогу становить ~9 % (мас.) ТРГ і значно спадає після спікання – ~3 % (мас.) ТРГ.

Узагальнюючи викладене вище, зрозуміло, що основними недоліками графіт-керамічних матеріалів є висока пористість та значні неконтрольовані зміни лінійних розмірів зразків у процесі спікання. Окрім того, використовуються завищені лещата пресування, порівняно з тими, що використовуються у виробництві керамічних виробів, це, у свою чергу, ускладнює впровадження такої технології у виробництво.

Метою представленої роботи є експериментальне дослідження структури та основних фізико-механічних властивостей графіт-керамічних композиційних матеріалів на основі ТРГ та вихідного каоліну виготовлених із забезпеченням сталості геометрії виробів (зразків) та зменшення пористості за рахунок використання спеціальної форми для спікання. Таким чином стає можливим уникнути основних недоліків технології із спіканням у «вільному» стані представленої в [1].

Вихідні матеріали та виготовлення зразків. За вихідну сировину для виготовлення електропровідних композиційних матеріалів в даній роботі використовували ТРГ, що виготовлений із природного графіту Завалівського родовища та каолін Глухівецького гірничо-збагачувального комбінату марки П-2 сухого збагачення, ГОСТ 21285-75. Окислення графіту проводилося сумішшю сірчаної кислоти та дихромату калію згідно з [4]. Після окислення отримана сполука інтеркалювання графіту (СІГ) відмивалися до рН 6–7 і висушувалися при температурі 100–120 °С протягом 20 годин. Отримання ТРГ проводилося термоударом СІГ при температурі 1000 °С. Виготовлений ТРГ мав червоподібну форму із довжиною частинок до 10 мм, насипна густина – 20–40 г/л.

Подальша підготовка суміші полягала у дозуванні ТРГ та каоліну у межах концентрацій графіту 9–23 % (мас.). Змішування проводилося із додаванням дистильованої води ~20 %. Отриману суміш висушували в електричній шафі при температурі 120 °С протягом 24 годин. Орієнтуючись на виробничі потужності та обладнання, напівсухе пресування проводилося ступінчасто – 10, 30, 50 та 100 % від максимального тиску з метою уникнення запресовування повітря. Максимальний тиск пресування становив 5, 15 (пресування) та 30 МПа (гіперпресування). Спікання проводилося із розміщенням зразків у спецформі в електропечі при температурі 1150 °С. Тривалість спікання 3 години.

Експериментальна частина. Структурні особливості та характеристики графіт-керамічних композитів

Растрова електронна мікроскопія¹

Растрова електронна мікроскопія проводилась за допомогою ESEM Philips XL30-FEG та XL30S. Для збільшення контрасту зразок фіксувався за допомогою клею на основі срібла у різних положеннях відносно осі пресування зразка. Режими спостереження: за допомогою вторинних електронів (SE) – прискорювальна напруга становила 10 кВ; при використанні зворотно-відбитих електронів (BSE) та при проведенні елементного аналізу – 20 кВ.

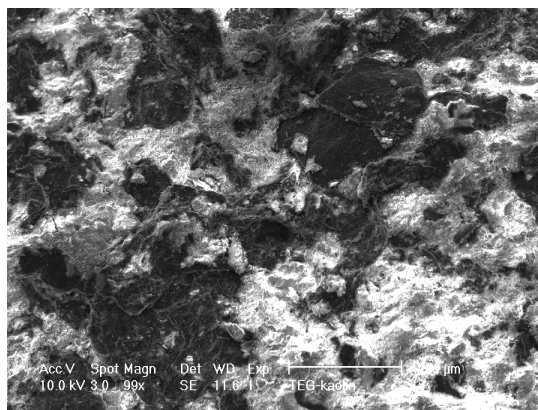
Результати електронної мікроскопії отриманої кераміки у напрямках паралельно та перпендикулярно осі пресування представлено на рисунку 1.

Аналіз електронних мікрофотографій при спостереженні у напрямку осі пресування (збільшення у 100 разів) показав цілком рівномірний розподіл фаз – каоліну та ТРГ (рис. 1, а), що зокрема підтверджується при збільшенні до 4000 та 8000 (рис. 1 в, д), де зображено рівномірно розподілені частки каоліну на фоні спресованих шарів термографеніту.

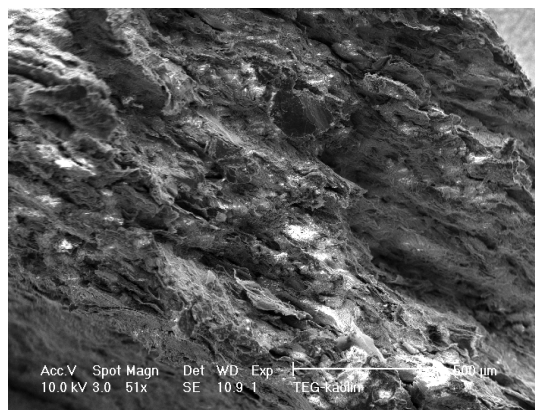
У напрямку осі пресування

Перпендикулярно осі пресування

¹ Експериментальні дослідження проводилися в Інституті сучасних матеріалів ім. Ф.Зерніке університету м. Гронінген (Нідерланди), факультет математики та природничих наук, кафедра прикладної фізики під керівництвом проф. Jeff T.M. DeHosson за підтримки проекту Coimbra Group Hospitality Scheme (Бельгія).



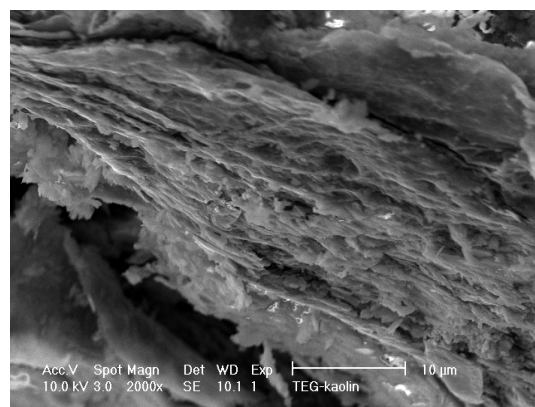
a)



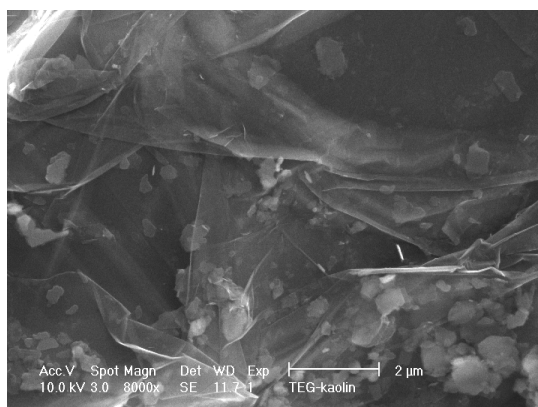
б)



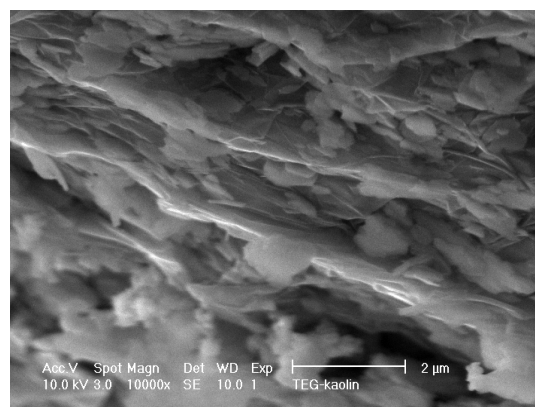
в)



г)



д)



е)

Рис. 1. Результати електронної мікроскопії графіт-керамічних зразків (30 МПа)

Мікрофотографії, що представлені на рисунку 1 б, г та е доводять, що структура матеріалу є анізотропною, шаруватою та високопористою. На рисунку 1, б добре видно шари, що розміщені перпендикулярно напрямку пресування та спресовані частинки ТРГ. На мікрофотографіях рисунку 1, г та е представлена частинка графіту із рівномірно розподіленими частинками каоліну. Отримані результати дають змогу розробити у подальшому математичну модель структур подібних композитів на основі ТРГ та дисперсного наповнювача.

Для визначення вмісту контамінанту, що міг потрапити в матеріал в процесі його виготовлення, проводився спектральний аналіз методом енергетичної дисперсії (EDS).

Отримані результати показали наявність основних складових компонентів вихідних матеріалів – ТРГ (C) та каоліну (Al, Si), а також, у незначних кількостях, залишки інтеркаланту та забруднюючі домішки (K, S, Cl, Fe).

Рентгеноструктурний аналіз графіт-керамічних КМ²

Для визначення фазового складу та змін кристалічної структури проводився рентгеноструктурний аналіз за допомогою дифрактометра ДРОН-3М у $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванні.

Відомо, що однією із найважливіших домішок каолінів є кварц, що міститься у сировині в кількості до 39 %. Залежно від того, в якому саме стані (α - чи β -модифікація) він присутній у вихідній сировині, залежить формування структури матеріалу [5] від чого, у свою чергу, залежатимуть його властивості.

Фактично, отримані дифрактограми демонструють термохімічні перетворення кварцу та алюмосилікатів (вихідного каолініту), а також їх взаємний вплив на структуроутворення у процесі спікання матеріалу, зокрема на формування пористості (див. нижче).

Аналіз дифрактограм дозволив зробити певні висновки. Вихідний каолін містить два види каолініту з триклинною і псевдомоноклинною кристалічними ґратками, а також силікати алюмінію, глинозем та кварц α -модифікації. Подальша термічна обробка, за температури 1150 °С, призводить до розпаду каолініту з утворенням окислів кремнію й алюмінію та появою муліту, кристобаліту і тридиміту різних модифікацій.

Пористість

Визначення пористості проводилося згідно з ГОСТ 7025-91. Результати представлено на рисунку 2.

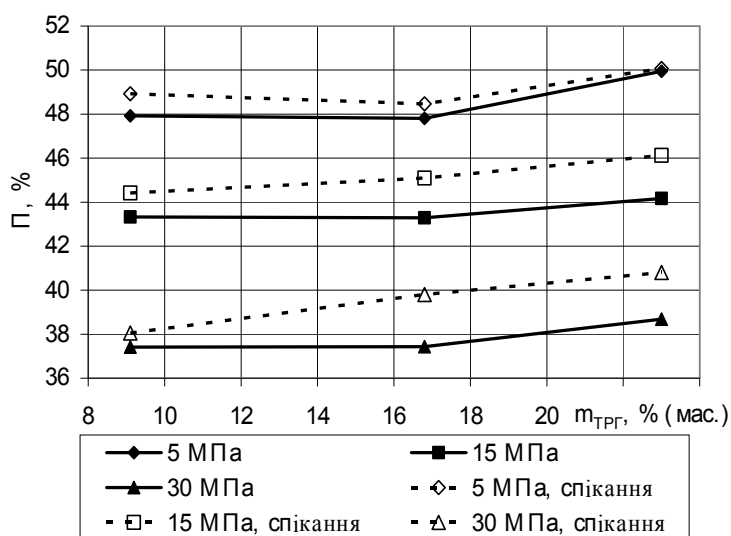


Рис. 2. Залежність пористості графіт-керамічних КМ від концентрації ТРГ і тиску пресування до та після спікання у спеціальній формі

Отримані залежності показали незначну зміну пористості зразків до та після спікання (0,2–7 %), що є результатом, по-перше, термохімічних перетворень вихідного каоліну (утворення муліту та силіманіту, дегідратація тощо), про що свідчать результати рентгеноструктурного аналізу, по-друге, за рахунок незначної зміни лінійних розмірів зразка (у межах 1 %).

Взагалі пористість, за даних умов проведення експерименту, змінюється у межах 37–50 % і у більшій мірі залежить від тиску пресування.

З огляду на наявні термохімічні перетворення, у процесі виготовлення композита, у даному випадку на основі каоліну, варто звернути увагу на такі особливості. Згідно із термогравіметричною кривою каоліну, найбільші втрати маси відбуваються у діапазоні температур 100–130 °С та 500–600 °С, що пов'язано із видаленням із каоліну, відповідно, адсорбційно та хімічно зв'язаної води, що супроводжується деякою усадкою матеріалу внаслідок утворення метакаолініту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. В інтервалі температур 900–1000 °С

γ -глинозем переходить у α -глинозем і починає викристалізовуватися муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), вміст якого зростає при підвищенні температури до 1100 °С [6].

Вказані структурні зміни в матеріалі спричиняють зміну об'єму керамічної складової та зменшення маси зразків, що, у свою чергу, викликає зміну пористості матеріалу. Наприклад, густина муліту становить 3,1 г/см³ і відрізняється від густини вихідного каолініту 2,6 г/см³, за рахунок чого

² Рентгеноструктурний аналіз проводився в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, лабораторія рентгеноструктурних досліджень.

збільшується об'єм пор у матеріалі за умови незмінності об'єму зразка. З іншого боку, варто звернути увагу на наявність кварцу у вихідному каоліні, якого може міститися до 40 %, який при вказаному температурному діапазоні має ряд поліморфних перетворень, що, як правило, супроводжується зростанням об'єму. При температурі 575 °С α -кварц переходить у β -кварц із збільшенням об'єму на 2,4 %. Небезпека такого переходу полягає у тому, що він протікає занадто швидко і може стати причиною розтріскування виробів. При температурі 870 °С β -кварц перетворюється в α -тридиміт зі збільшенням об'єму на 12,7 %, окрім того, частина α -кварцу переходить у α -кристобаліт при 1300–1350 °С зі збільшенням об'єму на 17,4 %. Оскільки вказані перетворення протікають дуже повільно, а температурні умови змінюються швидко, у черепках виробів, відпалених при 1350–1410 °С, будуть знаходитися зерна β -кварцу, на поверхні яких у вигляді тонкого шару розміщуються зерна α -кристобаліту, а також кристали муліту, склоподібна фаза і пори. Об'ємні зміни таких переходів представляють меншу небезпеку розтріскування черепка виробу, ніж модифікаційні перетворення кварцу при 575 °С. При охолодженні виробів відбуваються зворотні перетворення β -кварцу і α -кристобаліту, що протікають із великою швидкістю внаслідок подібності кристалічних ґраток модифікацій α , β та γ -форм [2, 7].

Наявність вказаних термохімічних перетворень підтверджується, зокрема, даними рентгеноструктурного аналізу. Окрім сказаного, варто зазначити пружну післядію термографеніту при підвищенні температури, що призводить до значного збільшення об'єму зразків при їх спіканні у «вільному» стані [1].

Електрична провідність графіт-керамічних КМ

Вимірювання електричної провідності розроблених зразків кераміки проводилося у двох напрямках – паралельно та перпендикулярно осі пресування. Результати вимірювань представлено на рисунку 3.

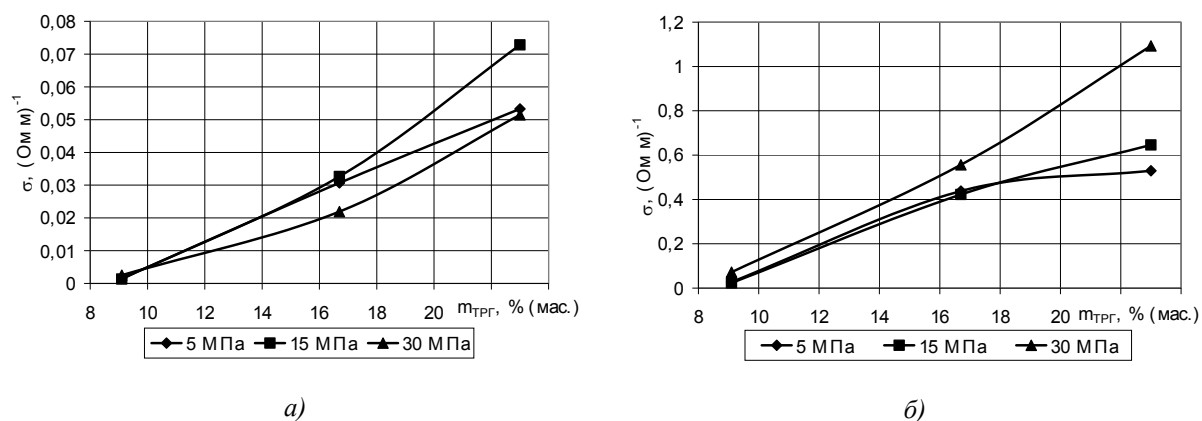


Рис. 3. Електрична провідність графіту після спікання при температурі 1150 °С

а – вимірювання у напрямку паралельно осі пресування; б – перпендикулярно осі пресування

Для вимірювання підбиралися лише спечені матеріали через значну чутливість електричного опору зразків до зміни напружено-деформованого стану.

Отримані результати показали, що максимальна питома електрична провідність зразків у напрямку осі пресування складає $\sim 0,08$ (Ом·м)⁻¹ і $1,1$ (Ом·м)⁻¹ – у напрямку перпендикулярно осі пресування. Анізотропія електричної провідності для різних концентрацій ТРГ змінюється у межах 8–25 і зростає із підвищенням тиску пресування.

Аналізуючи отримані графіки, варто визначити наступні особливості.

По-перше, вплив тиску пресування на поведінку питомої електричної провідності отриманої кераміки абсолютно протилежний у напрямках вздовж та поперек осі пресування. Тобто, якщо зростання тиску сприяє підвищенню провідності у напрямку вздовж осі пресування, то у напрямку поперек осі пресування провідність спадає при підвищенні зусилля пресування. Сказане можна пояснити специфікою формування провідних кластерів із частинок ТРГ у процесі пресування зразків. Зрозуміло, що при підвищенні тиску пресування частинки ТРГ (або їх агломерати) утворюють плоскі шаруваті структури, товщина яких зменшується при підвищенні тиску пресування. Таким чином, електричний опір таких шарів спадає, але тиски недостатні для утворення достатньої кількості «зв'язків» між такими шарами. У напрямку перпендикулярно осі пресування навпаки, у кожному умовно незалежному шарі, при збільшенні площі плоских графітових структур підвищується ймовірність утворення провідного кластера із частинок ТРГ.

По-друге, графіт-кераміка за даних умов виготовлення, при вмісті ТРГ у межах 16–23 % (мас.) знаходиться якраз біля порога протікання, про що свідчить, зокрема, перехід у провідний стан і висока

чутливість електричного опору до механічних деформацій.

По-третє отримані зразки, в порівнянні з результатами робіт [1, 3], мають суттєво нижчу електричну провідність. Автори [1] отримали електропровідність графіт-керамічних композиційних матеріалів на рівні до $100 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$. Така різниця пояснюється відмінністю в режимах пресування. В даній роботі використовувалися значення тисків (5–30 МПа), що здебільшого використовуються в промисловості керамічних матеріалів, а автори робіт [1, 2] використовували тиски до 150 МПа. Екстраполяція отриманих залежностей електропровідності від тиску пресування при інших рівних умовах показує, що при тиску пресування 150 МПа, питома електропровідність отриманих зразків знаходилася б у межах $50\text{--}80 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$.

Механічні властивості отриманих КМ

Результати визначення залежностей модуля Юнга E та границі витривалості на згин $\sigma_{зг}$ графіт-керамічних зразків матеріалу від вмісту ТРГ та тиску пресування при випробуванні на триточковий згин представлено на рисунку 4.

Аналіз отриманих результатів показав, що найбільше значення модуля Юнга мають зразки сформовані при максимальному тиску 30 МПа та масовому вмісті ТРГ 9,1 %. При цьому максимальні напруження згину до початку руйнування зразків відрізняються несуттєво. Значна зміна значення модуля Юнга обумовлюється такими основними причинами [8–10]:

1. Збільшення тиску пресування сприяє зростанню щільності, зменшенню пористості та лінійних розмірів. Зменшення лінійних розмірів, у свою чергу, зменшує полярний момент опору, що знаходиться в обернено пропорційній залежності з модулем Юнга. Максимальний тиск відповідає мінімальному прогину балки зразка матеріалу.

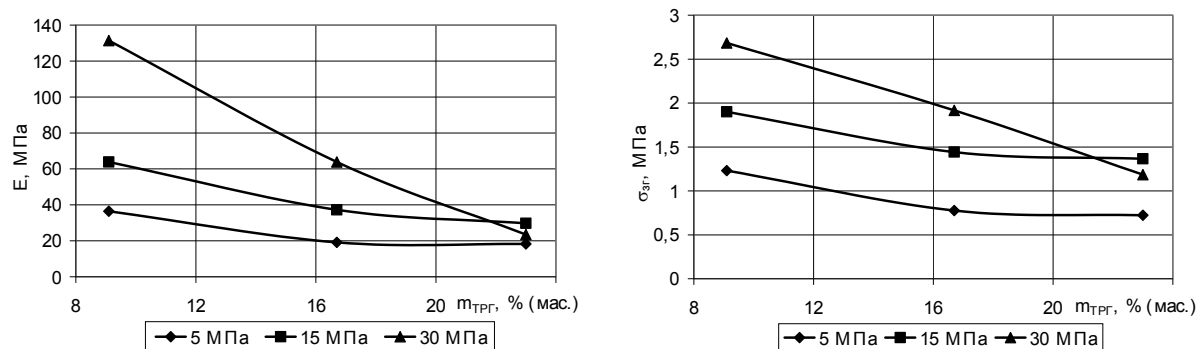


Рис. 4. Механічні характеристики графіт-кераміки

2. Збільшення вмісту ТРГ сприяє збільшенню лінійних розмірів, зменшенню щільності, збільшенню пористості внаслідок чого зменшується жорсткість зразка, або, іншими словами, збільшується поперечний прогин зразка при навантаженні поперечною силою.

3. Із тиском $p = 30$ МПа та масовому вмісті ТРГ 9,1 % мало місце значне осьове прогинання досліджуваного зразка, максимальне значення якого до руйнування становило 0,45 мм, що свідчить про початок пластичного деформування матеріалу.

Висновки:

1. Аналіз результатів електронної мікроскопії поверхні матеріалу у напрямках паралельно та перпендикулярно осі пресування вказують, що матеріал має шарувату структуру із плоскими включеннями ТРГ. Це, у свою чергу, вказує на можливість застосування моделей шаруватих структур при прогнозуванні властивостей КМ. Як приклад, можна використовувати геометричні моделі трансверсально-ізотропного середовища із включеннями у вигляді дисків або сплюснутих еліпсоїдів.

2. Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що спікання графіт-кераміки при температурах до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ не призводить до утворення муліту і при цьому відбувається перетворення β -кварцу в α -кварц, що викликає зменшення його об'єму на 2,8 %. Отже, вміст даного мінералу має суттєве значення для формування структури матеріалу. Спікання при температурах $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ призводить до утворення муліту, α -тридиміту та α -кристобаліту, що є результатом термохімічних перетворень як кварцу, вміст якого у каоліні може сягати 40 %, так і каолініту. Взагалі визначення впливу вмісту мінералів у вихідній керамічній сировині на формування структури, зокрема пористості, графіт-кераміки потребує додаткових досліджень.

3. Визначення механічних характеристик, зокрема модуля Юнга та межі міцності на згин графіт-кераміки, показують задовільні, як для кераміки, результати. Модуль Юнга отриманого КМ з концентрацією ТРГ 9,1 % (мас.), при застосуванні тиску пресування 30 МПа становить ~ 130 МПа і відповідає модулю пружності будівельної кераміки.

4. Взагалі при застосуванні форми для спікання вдалося забезпечити зменшення пористості графіт-керамічних матеріалів на ~2–5 % залежно від вмісту ТРГ при застосуванні значно нижчих тисків пресування та температури спікання при виготовленні даних композитів. Структура отриманих матеріалів утворює кластер із провідних частинок із докритичною, але близькою до порогу перколяції, вагою, про що свідчить надзвичайна чутливість електричного опору до незначних змін напружено-деформованого стану, що потребує подальших досліджень.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Грабар І.Г.* Перколяційно-фрактальні матеріали: властивості, технології, застосування : моногр. / *І.Г. Грабар, О.І. Грабар, О.А. Гутніченко, Ю.О. Кубрак.* – Житомир : ЖДТУ, 2007. – 354 с.
2. *Кингери У.Д.* Введение в керамику / *У.Д. Кингери* ; под. ред. *П.Я. Будникова.* – М. : Изд-во литературы по строительству, 1967. – 500 с.
3. *Стельмах О.І.* Електроопір композиційних матеріалів на основі терморозширеного графіту / *О.І. Стельмах, Л.Ю. Мацуй, Л.Л. Вовченко* // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка ; серія : фізико-математичні науки. – 2007. – С. 408–412.
4. Физико-химические свойства графита и его соединений : моногр. / *И.Г. Черныш, И.И. Карпов, Г.П. Приходько, В.М. Шай.* — К. : Наук. думка, 1990. — 200 с.
5. Каолины Украины : справочник / под. ред. *Ф.Д. Овчаренко.* – К. : Наук. думка, 1982. – 442 с.
6. *Юшкевич М.О.* Технология керамики / *М.О. Юшкевич, М.И. Роговой.* – М. : Изд-во литературы по строительству, 1969. – 339 с.
7. *Балкевич В.Л.* Техническая керамика / *В.Л. Балкевич.* – М. : Стройиздат, 1984. – 256 с.
8. *Мацуй Л.Ю.* Дослідження пружно-пластичних характеристик термічно розширеного графіту та композиційних матеріалів на його основі / *Л.Ю. Мацуй, О.О. Самчук, О.В. Журавков* // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка ; серія : фізичні науки. – 2005. – С. 25–29.
9. *Кристен Р.* Введение в механику композитов / *Р.Кристен* ; под. ред. Тарнопольского. – М. : Мир, 1982. – 334 с.
10. *Победря Б.Е.* Механика композиционных материалов / *Б.Е. Победря.* – М. : Изд-во Московского ун-та, 1984. — 336 с.

ГУТНІЧЕНКО Олександр Анатолійович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології машинобудування та конструювання технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- вуглецеві матеріали на основі природної сировини;
- електропровідні композиційні матеріали на основі дисперсних вуглецевих наповнювачів.

МЕЛЬНИК Олександр Леонідович – аспірант кафедри технології машинобудування та конструювання технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- електропровідні композиційні матеріали;
- математичні моделі для прогнозування механічних властивостей композитів.

Подано 05.01.2011