

07,04

К вопросу о деформации и разрушении пористой керамики на основе диатомита

© А.А. Скворцов, В.К. Николаев, М.Н. Лукьянов, И.Е. Чебенева

Московский политехнический университет,
Москва, Россия

E-mail: skvortsovaa2009@yandex.ru

Поступила в Редакцию 27 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 11 октября 2022 г.

Принята к публикации 14 октября 2022 г.

Посвящена изучению деформации и разрушения пористой керамики на основе диатомита. Методами растровой электронной микроскопии, механическими испытаниями образцов на сжатие и методом акустической эмиссии были получены зависимости модуля упругости материала от пористости: при изменении пористости среды в интервале 20–60% значение модуля упругости изменялось в диапазоне от 240 до 50 МПа. Было обнаружено также, что предел прочности материала при изменении пористости изменяется на величину ~ 10 МПа.

Ключевые слова: пористая керамика, диатомит, модуль упругости, предел прочности, пористость, механика разрушения.

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53934.485

1. Введение

Пористые керамики сегодня являются одними из наиболее перспективных объектов с точки зрения инженерии новых материалов [1]. При проектировании материалов учитывают, во-первых, характеристики самой пористой структуры, и, во-вторых, что сформированные поры должны обеспечивать достижение заданных физико-механических характеристик среды. Таким образом, поры в материале следует рассматривать как функциональную фазу [1,2].

При нагружении система пор претерпевает значительные изменения, тем самым влияя на прочность и пластичность всего материала [2]. Поры при этом представляют собой несплошности, снижающие прочностные свойства материала и являются эффективным местом релаксации напряжений.

Деформационное поведение керамических материалов, под действием внешней нагрузки можно охарактеризовать как линейно-упругое [3]. Наличие пористой структуры в керамиках приводит, как правило, к изменению характера деформации. Для таких материалов свойственны нелинейные законы связи между напряжением и деформацией [4], т.к. помимо упругого деформирования происходит накопление микроповреждений в виде локальных разрушений керамического каркаса. При этом после снятия внешних нагрузок развитие трещин останавливается.

Из-за развитой пористой структуры применение керамики осуществляется в направлениях, связанных с теплоизоляцией (как правило, такие среды обладают низкими значениями коэффициента теплопроводности $\lambda < 0.2$ W/(m·K)). Материалы, имеющие невысокую теплопроводность из-за высокой пористости

($P = 10\text{--}90\%$), применяют для теплоизоляции строительных конструкций и промышленного оборудования. Изделия с плотностью $\rho > 400$ kg/m³ используют как конструктивно-теплоизоляционные материалы.

В широком ассортименте теплоизоляционных материалов значительное место занимают керамические материалы с возможностью применения их при температурах изолируемых поверхностей свыше 1000°C [1]. Одним из таких материалов является пенодиатомитовая керамика. Основу этого материала составляет диатомит, представляющий из себя осадочную горную породу, состоящую в основном из раковин диатомовых водорослей. Отдельные створки диатомей (размером до 0.2 mm в диаметре) с микро- и нанопорами формируют структуру материала. Химически диатомит на 96% состоит из водного кремнезема и обладает большой пористостью, низкой тепло- и звукопроводностью, тугоплавкостью и кислотостойкостью.

В последнее время наряду с традиционным использованием диатомитовой керамики (фильтрация и теплозащита) появляются сведения о новых, достаточно неожиданных ее применениях. К примеру, в [5] показана возможность разработки эффективных материалов на основе диатомитовой керамики, защищающих от электромагнитных помех. Авторы использовали искусственно выращенные скелеты диатомовых водорослей, полученные из пористого кремнезема, которые погружали в растворы $Ti_3C_2T_x$ с последующим отжигом в среде аргона. Коэффициент электромагнитных помех полученных композитов, достигал максимального коэффициента электромагнитных помех 43.2 dB в X-диапазоне и прочности на сжатие 67.5 МПа, установив уникальный баланс механических характеристик и характеристик экранирования. В [6] было найдено применение спечен-

ным нанопористым диатомитовым керамикам в качестве нового биоматериала, обладающего значительной способностью к росту клеток и минерализации костей. Биоматериал изготавливался путем спекания диатомовых водорослей при различных давлениях и температурах (до 1100°C). Биосовместимость биоматериала с клетками *in vitro* первоначально оценивали с использованием клеток человека. Эти клетки прикреплялись к биоматериалу, и фактически наблюдалось, что они преимущественно росли на диатомовом биоматериале в большей плотности, чем на коммерческих планшетах для культивирования клеток [6]. О том, что раковины диатомовых водорослей перспективны для инженерии костной ткани, поскольку кремний усиливает регенерацию кости, сообщалось и ранее [7]. Исследование нового защитного покрытия (и его различных физико-химических свойств) для ортопедических магниевых имплантатов было выполнено в работе [8]. Покрытие было синтезировано методом микродугового окисления, а раствор электролита был легирован частицами диатомита. Результаты исследований показали, что коррозионная стойкость образцов с покрытием была примерно на три порядка выше, чем у исходного образца из сплава Mg. Кроме того, такое покрытие значительно снижало цитотоксическое действие *in vitro* на клетки, что делает его многообещающим биогенным инструментом для повышения биосовместимости имплантатов на основе Mg [8].

Таким образом, спектр применений материалов на основе диатомита в последние годы существенно расширился: от биотехнологии, до механики материалов, включая микросенсористику, связанную с созданием микроприборов со специфическими характеристиками [9,10]. Вот почему изучение механических свойств диатомитовой керамики от пористости, включая особенности ее разрушения, представляется актуальной задачей.

2. Материалы и методы исследований

В качестве материала для исследований в работе использовались отформованные образцы диатомитовой керамики в виде параллелепипедов размером $15 \times 15 \times 100 \text{ mm}$ с пористостью 20–60% и диапазоном рабочих температур применения до 900°C . Ее изготовление осуществлялось по стандартной технологии, включающей сушку породы, размельчение, формирование опки с добавлением вспенивателя и обжиг [1,11].

Анализ состава образцов был проведен с использованием высокоразрешающего автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа JSM 7500F (JEOL, Япония), оснащенного ЭДС-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, давление в камере образцов во время съемки — не выше $9.6 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$. Размер пор в керамике и расстояние между

до и после испытаний на сжатие измерялись на шлифе образца посредством сканирующего электронного микроскопа. Анализировалось до 5 микрофотографий и не менее 200 пор для каждого образца (рис. 1).

Механические испытания образцов на сжатие проводилось на испытательной машине со скоростью 1 mm/min с записью кривых нагружения, по которым определяли предел прочности и относительную деформацию материала [11]. Известно, что значение статического модуля упругости E_s образцов кварцевой керамики (как и других видов керамики), зависят от геометрии и пористости P исследуемых образцов [12]. Поэтому при проведении экспериментов размеры наших образцов и пористость строго контролировались ($E_{s,0}$ — упругий модуль при нулевой пористости).

Для диатомита все образцы в течение всего испытания оставались в виде параллелепипедов. Разрушение же происходило внезапно при достижении максимальной нагрузки σ_{max} с появлением ряда наклонных трещин, расположенных приблизительно под углом 45° к образующим боковой поверхности образца, т.е. по линиям действия максимальных касательных напряжений. Предел прочности при сжатии также определялись по диаграммам сжатия (рис. 2).

Для дополнительного изучения динамики деформации материала использовался метод акустической эмиссии (АЭ), активно применяемый для мониторинга разрушения различных материалов (в т.ч. и горных пород) в реальном времени, включая прогнозирование опасных динамических явлений на угольных шахтах [13]. Сегодня в сочетании с современными методами цифровой обработки сигналов АЭ является важным инструментом в исследовании диагностики пористых материалов, включая нелинейные деформации, изменения скоростей распространения упругих волн и их затухания [14].

Сигналы АЭ фиксировались пьезоэлектрическим датчиком, закрепленным на поверхности исследуемой пластины. В роли датчика выступала пьезокерамическая пластина цирконата-титаната свинца (PZT) толщиной 0.3 mm и диаметром 10 mm, собственные частоты которой ($f_i \geq 4 \text{ MHz}$) находились существенно выше спектрального состава сигнала-отклика. Электрический отклик с датчика $U(t)$ подавался на цифровой осциллограф с возможностью записи информации. Спектральный состав сигнала-отклика $U(\omega)$ получался с использованием стандартного алгоритма быстрого преобразования Фурье (рис. 3). По полученным спектрам оценивали энергию сигналов АЭ $W \sim \sum_n U_n^2$, где U_n — амплитуды гармоник экспериментального спектра.

3. Анализ полученных результатов

Результаты исследования кварцевых керамик известны по литературе [12]. Кварцевая керамика, как и большинство ее видов, является при комнатной температуре хрупким материалом, для которого полностью справедлив закон Гука (исследуемый нами материал не является исключением). Определение этой зависимости

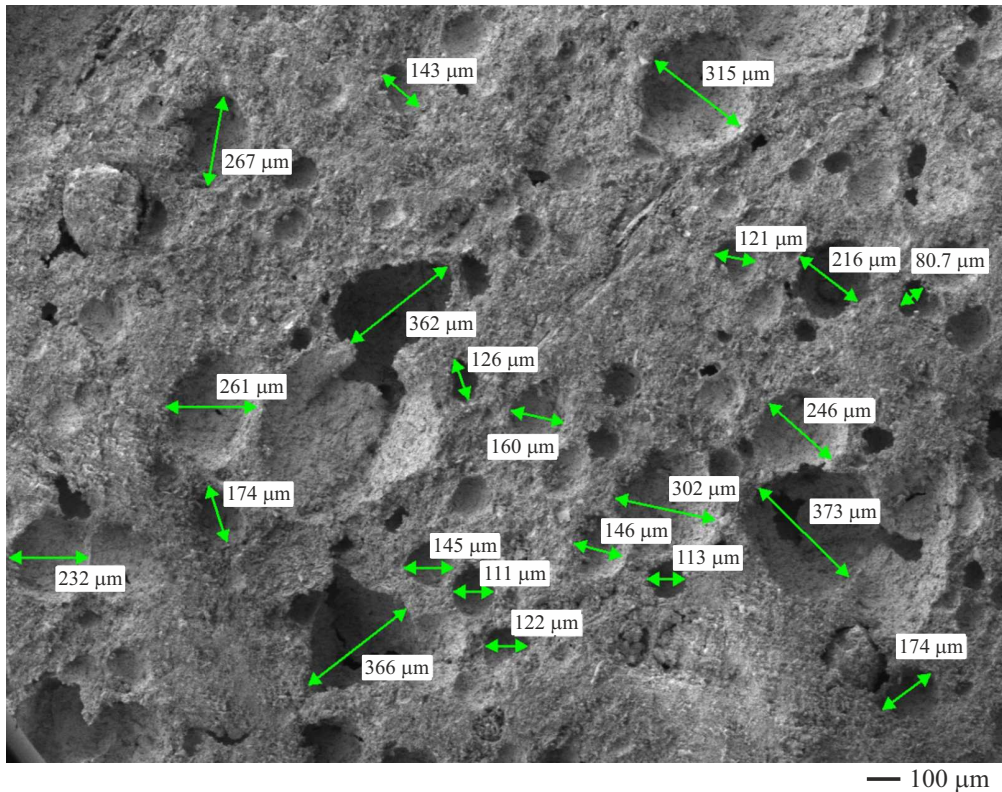


Рис. 1. РЭМ-фотография поверхности образца с размерами пор.

Расчетные зависимости модулей упругости от пористости

№	Расчетные зависимости $E_s(P)$	Литература	b	E_{s0} , МПа	r^2
1	$E_s(P) = E_{s0}(1-P)^b$	[1,2]	3.9	489	0.839
2	$E_s(P) = E_{s0} \exp(-bP)$	[15]	5.8	680	0.876
3	$E_s(P) = E_{s0} \exp\left(-\frac{bP}{1-P}\right)$	[16]	2.6	384	0.798
4	$E_s(P) = E_{s0} \left(\frac{1-P}{1-bP}\right)$	[17]	-12.7	828	0.843
5	$E_s(P) = E_{s0}(1 - (1+b)P + bP^2)$	[18]	1.5	331	0.790

проводилось по диаграммам сжатия, регистрируемым для образцов с различной пористостью (рис. 4).

Нетрудно видеть, что на изучаемых образцах четко прослеживается тенденция уменьшения модуля E_s с увеличением пористости P . В литературе приводятся различные зависимости модулей упругости пористых материалов E_s от пористости P [1,2,15–18]. Примеры однопараметрических зависимостей с одной феноменологической константой приведены в таблице.

Из таблицы видно, что приведенные зависимости лишь приблизительно описывают изменение модуля Юнга от пористости, что отражается в разбросе коэффициента корреляции ($r^2 = 0.790–0.876$). Очевидно, что нет единой модели и, соответственно, единой теоретической зависимости, достоверно описывающей упругие свойства

пористых материалов. Для наших экспериментальных данных наилучшее согласование было получено для экспоненциальной зависимости (формула 2 в таблице), что изображено на рис. 5. Следует также отметить, что в наших экспериментах были получены более высокие значения величины E_s по сравнению с данными работ [2,5] (в том числе и для материалов с высокой пористостью $P \sim 50–60\%$). Наблюдаемые различия значений E_s связываются нами с наличием упрочняющих добавок Al_2O_3 и CaO .

Обычно для описания деформационных диаграмм используют степенную зависимость

$$\sigma = m\varepsilon^k, \tag{1}$$

где σ — механическое напряжение, ε — относительная деформация, m и k — числовые коэффициенты. Вели-

чина показателя степени k определяется преобладающими процессами формоизменения среды: случай $k = 1$ соответствует чисто упругой деформации (классический закон Гука), а случай $k < 1$ соответствует деформации

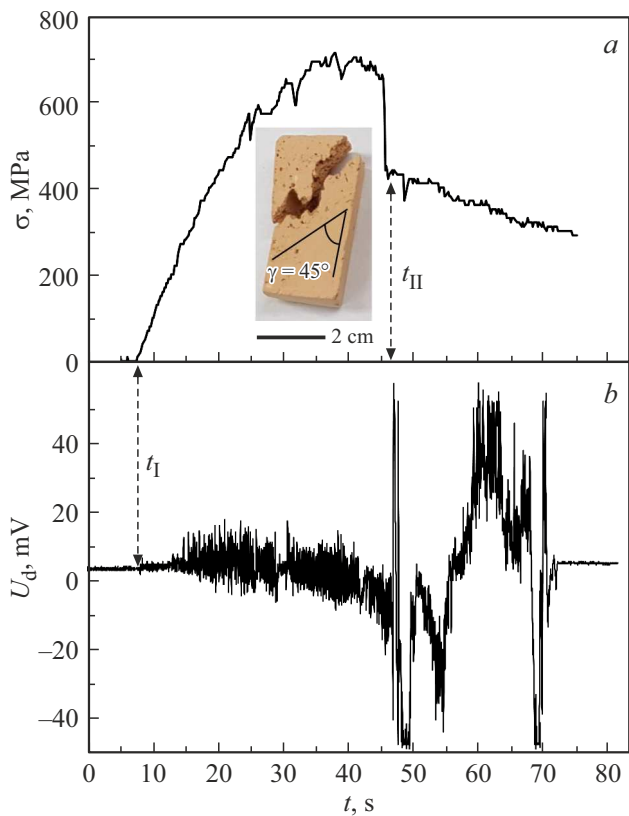


Рис. 2. *a* — диаграмма сжатия образца пенодиатомитовой керамики пористостью 40% со скоростью 1 mm/min и *b* — сигнал акустической эмиссии в процессе сжатия образца, зарегистрированный пьезоэлектрическим датчиком, закрепленным непосредственно на деформируемом образце. На вставке: фотография образца после деформации сжатием.

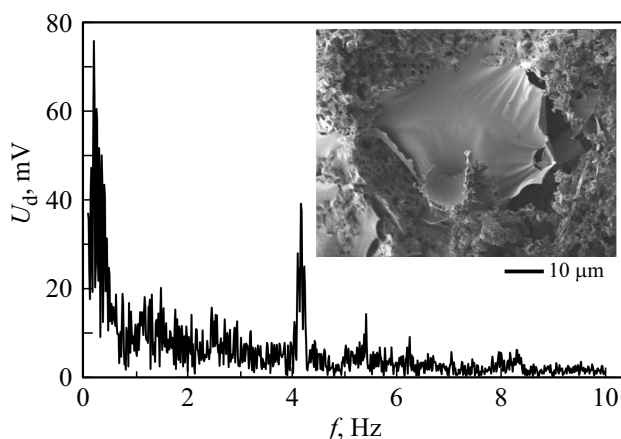


Рис. 3. Фурье-спектр сигнала акустической эмиссии образца в процессе деформации сжатием. На вставке: РЭМ-фотография образца с фрагментами зоны интенсивной пластической деформации образца пористой диатомитовой керамики с пористостью $P = 40\%$ после его разрушения.

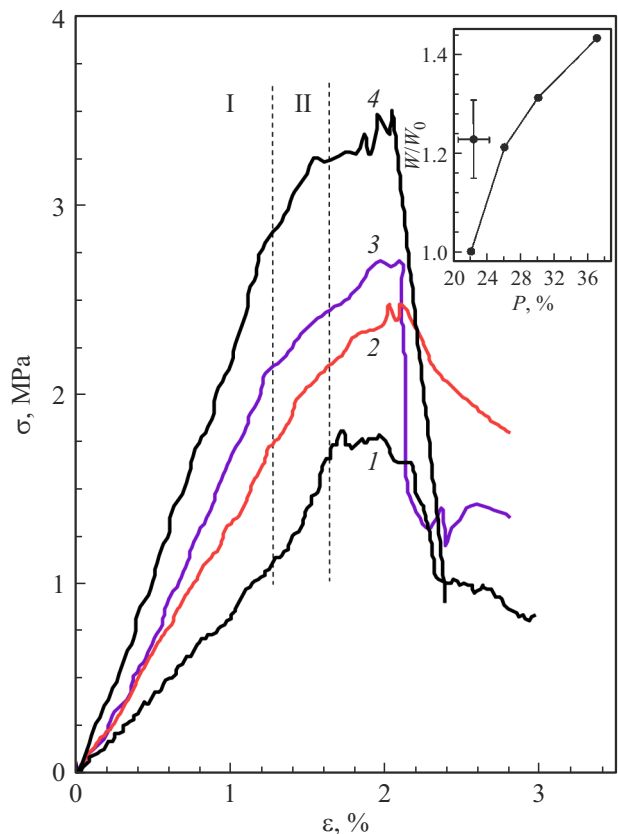


Рис. 4. Диаграммы сжатия образцов пористого диатомита с различной пористостью P : 1 — 37%; 2 — 30%; 3 — 26%; 4 — 22%. На вставке: зависимость относительной энергии сигналов АЭ от пористости образцов. W_0 — энергия сигнала АЭ для образцов с пористостью $P = 22\%$.

среды с участием процессов пластической деформации. В случае преобладания в материале процессов прессования значение показателя $k > 1$. Как и ранее [11], для определения показателя степени k экспериментальные данные диаграмм сжатия перестраивались в логарифмических координатах.

Исследованиями установлено, что кривые в области I (рис. 4) имеют значение $k > 1$, а в области II — $k < 1$. Это подтверждает преобладание механизмов деформации, связанных с пластической деформацией в данной области (вставка рис. 3). Кроме того, обнаружено, что для значений пористости $P < 35\%$ характер деформирования образцов принципиально не изменяется. При больших значениях пористости возможны отклонения от наблюдаемой закономерности.

По экспериментальным данным диаграмм сжатия была получена зависимость статического предела прочности σ_s от пористости. Как и ожидалось, с ростом пористости предел прочности уменьшается $\frac{\Delta\sigma_s}{\Delta P} = -9.8$ МПа.

Для дополнительного подтверждения динамики разрушения керамики на основе диатомита использовался метод АЭ. Известно [19–21], что в качестве источников АЭ в подобных материалах могут выступать рост или

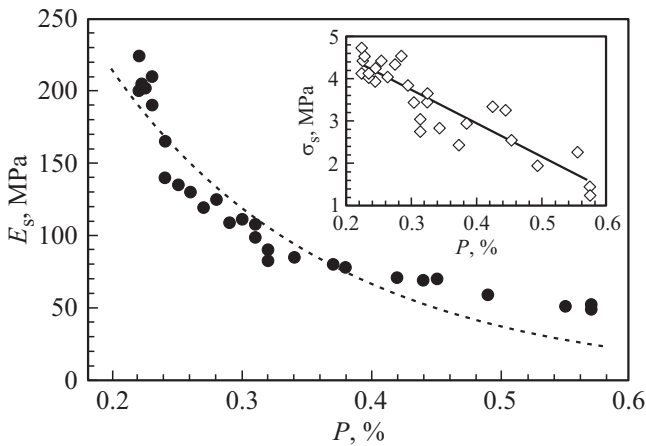


Рис. 5. Зависимость модуля упругости E_s от пористости P по данным испытания на сжатие. Пунктир — расчет по уравнению (2) из таблицы. На вставке: зависимость предела прочности σ_s от пористости P .

закрытие микро- и макротрещин, схлопывание пор, процессы двойникования, перемещение и выход на границы зерен дислокаций и их скоплений. Неоднократно отмечалось [22,23], что АЭ выражена тем сильнее, чем более неоднородным является материал. В неоднородном материале дефекты в процессе роста нагрузки (температуры) активизируются и получают возможность излучать сигналы АЭ до наступления макроразрушения [24].

АЭ при деформировании и разрушении пористых природных материалов может быть условно разбита на дискретную и непрерывную [25]. К дискретной относится АЭ, сигналы которой состоят из отдельных акустических импульсов. Непрерывное волновое поле, которое регистрируется как единый непрерывный сигнал, представляет собой непрерывный акустико-эмиссионный сигнал.

Считается [24,25], что преобладающим источником реально регистрируемой АЭ в пористых природных материалах является процесс скачкообразного подрастания трещин. Для подтверждения ключевой роли формирования и развития трещины в пористом диатомите регистрация процессов АЭ происходила одновременно с процессом деформации сжатием образца. Для этого сигнал АЭ, снятый непосредственно с пьезодатчика, синхронизирован с диаграммой сжатия (рис. 2). Нетрудно видеть, что наиболее интенсивный сигнал $U_d(t)$ с деформируемого образца возникает при формировании и развитии трещин в образце. В наших исследованиях было обнаружено, что интенсивность сигналов АЭ растет при увеличении пористости образцов (вставка на рис. 4). На вставке рис. 2 приведен вид образца после деформации.

На рис. 3 приведен спектральный состав АЭ (лежит в диапазоне $f = 0.2-8$ Hz), возникающей в процессе деформации образца. Как и в [22], АЭ соответствовала характеристикам „потрескивающего шума“. Имеется ряд независимых экспериментальных исследований [23-25],

свидетельствующих о том, что распределение интервалов времени между последовательными событиями АЭ в пористых керамических неоднородных материалах имеет вид

$$N(t) = t^{-\gamma}, \quad (2)$$

где $N(t)$ — функция распределения длительности временных интервалов t между последовательными событиями АЭ; γ — безразмерный показатель степени. Многочисленные исследования, проведенные на наших образцах с пористостью $P = 35-40\%$ показали, что распределение интервалов времени между последовательными событиями АЭ $N(t)$ подчиняется закономерности (2) с коэффициентом $1.4 < \gamma < 1.8$. Это согласуется с данными [22,24], где было зафиксировано значение показателя степенного закона $\gamma \approx 1.4$ при исследовании синтетического микропористого оксида кремния и пористого стекла на основе SiO_2 . Детальное изучение зависимости γ от величины пористости нашего материала будет предметом отдельного рассмотрения.

4. Заключение

Таким образом, в работе проведено изучение деформационного поведения и процессов разрушения пористой керамики на основе диатомита пористой керамики на основе диатомита с пористостью 20–60%. Результаты исследования показали сильную зависимость модуля упругости материала от пористости: так при пористости 25% значение модуля упругости составило $E_s = 240$ МПа. Увеличение пористости среды в 2.5 раза способствует пятикратному уменьшению значения E_s . Экспериментально зафиксирована также зависимость предела прочности материала σ_s от пористости: с ростом пористости предел прочности уменьшается на величину $|\frac{\Delta\sigma_s}{\Delta P}| = 9.8$ МПа в рассматриваемом диапазоне P . Полученные результаты будут полезны при разработке новых пористых материалов в части взаимосвязи напряженно деформированного состояния и характера возникающих разрушений в объеме и на поверхности материала.

Благодарности

Авторы признательны профессору С.Г. Каленкову за интерес и стимулирующие дискуссии при выполнении данной работы.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки вузам (проект № FZRR-2020-0023/code 0699-2020-0023).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.S. Liu, G.F. Chen. Porous Materials: Processing and Applications. Elsevier Inc. (2014). 559 p.
- [2] X. Li, L. Yan, Y. Zhang, X. Yang, A. Guo, H. Du, F. Hou, J. Liu. *Ceram. Int.* **48**, 7, 9788 (2022).
- [3] S.V. Panin, P.S. Lyubutin, S.P. Buyakova, S.N. Kulkov. *Phys. Mesomech.* **12**, 3–4, 141 (2009).
- [4] F. Wang, Z. He, Z. Xie, S. Zhou. *J. Chin. Ceram. Soc.* **50**, 6, 1566 (2022).
- [5] S. Lyu, T. Zhao, Y. Wang, H. Han, T. Li, C. Zhang, D. Li, J.-K. Wang, J. Huang, P. Yu, D. Sun. *Ceram. Int.* **48**, 16, 22845 (2022).
- [6] A. Amoda, L. Borkiewicz, A. Rivero-Müller, P. Alam. *Mater. Today Commun.* **24**, 100923 (2020).
- [7] A.D. Dalgic, D. Atila, A. Karatas, A. Tezcaner, D. Keskin. *Mater. Sci. Eng. C* **100**, 735 (2019).
- [8] A.D. Kashin, M.B. Sedelnikova, V.V. Chebodaeva, P.V. Uvarkin, N.A. Luginin, E.S. Dvilis, O.V. Kazmina, Yu.P. Sharkeev, I.A. Khlusov, A.A. Miller, O.V. Bakina. *Ceram. Int.* (2022). In press.
- [9] P.J. Lopez, J. Desclés, A.E. Allen, C. Bowler. *Current Opinion. Biotechnology* **16**, 2, 180 (2005).
- [10] P. Pandit, P. Rananaware, A. D'Souza, M.D. Kurkuri, V. Brahmkhatri. *J. Porous Mater.* (2022). In print.
- [11] A.A. Skvortsov, M.N. Luk'yanov, I.E. Chebeneva, A.A. Skvortsova. *Tech. Phys. Lett.* **47**, 2, 166 (2021).
- [12] Y.E. Pivinskii, P.V. Dyakin. *Refractories. Industrial Ceram.* **56**, 3, 296 (2015).
- [13] A.V. Lavrov, V.L. Shkuratnik. *Acoustical Phys.* **51**, Suppl. 1, S2 (2005).
- [14] M. Kopec, S. Jóźwiak, Z.L. Kowalewski. *Mater.* **13**, 12, 2821 (2020).
- [15] W. Pabst, E. Gregorova. *Ceram. — Silikáty* **48**, 1, 14 (2004).
- [16] D.P.H. Hasselman. *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 9, 452 (1962).
- [17] R.L. Coble, W.D. Kingery. *J. Am. Ceram. Soc.* **39**, 11, 377 (1956).
- [18] А.Ф. Федотов. *Вестн. Самарского гос. тех. ун-та. Сер. Тех. науки* **4**, 40, 83 (2013).
- [19] В.Л. Гиляров, Е.Е. Дамаскинская. *ФТТ* **63**, 6, 783 (2021).
- [20] G. Feng, J. Zhao, H. Wang, Z. Li, Z. Fang, W. Fan, P. Yang, X. Yang. *Powder Technol.* **396**, Part A, 449 (2022).
- [21] B. Casals, K.A. Dahmen, B. Gou, S. Rooke, E.K.H. Salje. *Sci. Rep.* **11**, 1, 5590 (2021).
- [22] E.K.H. Salje, D.E. Soto-Parra, A. Planes, E. Vives, M. Reinecker, W. Schranz. *Phil. Mag. Lett.* **91**, 8, 554 (2011).
- [23] E.K.H. Salje, H. Liu, L. Jin, D. Jiang, Y. Xiao, X. Jiang. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 5, 054101 (2018).
- [24] G.F. Nataf, P.O. Castillo-Villa, J. Baró, X. Illa, E. Vives, A. Planes, E.K.H. Salje. *Phys. Rev. E* **90**, 2, 022405 (2014).
- [25] А.В. Лавров, В.Л. Шкурятник. *Акуст. журн.* **51** (приложение), 6 (2005).

Редактор Е.В. Толстякова