

УДК 620.168:621.763:661.666.2

О. А. Гутніченко, О. Л. Мельник

ВПЛИВ ФОРМООБМЕЖУЮЧОГО ФАКТОРУ ПРИ СПІКАННІ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГРАФІТ-КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Представлены результаты экспериментальных исследований структуры и основных механических и электрофизических характеристик электропроводных графит-керамических композиционных материалов (ЭГККМ) изготовленных способом полусухого прессования с последующим спеканием в специальной форме, которая обеспечивает постоянство геометрических размеров образцов.

Ключевые слова: *композиционные материалы, терморасширенный графит, керамика, электрическая проводимость, пористость, механическая прочность.*

Вступ

Основні напрямки використання ЕГККМ в промисловості — це електронагрівальні елементи з рівномірно розподіленим тепловиділенням, відносно широким діапазоном робочих температур та можливістю гнучкого варіювання потужності приладів для забезпечення необхідного температурного режиму робочих рідин гідросистем різних агрегатів, електронної апаратури тощо. Окрім сказаного, вказані матеріали можуть використовуватися для виготовлення електродів, електричних контактів із мінімальною схильністю до електроерозії та покращеними комутативними властивостями (стійкість до електричних розрядів, гасіння дуги тощо), розробки високочутливі тензометричні елементи і т.д. Поєднання у композицію графіту (зокрема, терморозширеного графіту (ТРГ)), як електропровідного наповнювача, та кераміки, у якості несівного елемента матеріалу, надає певні переваги перед композитами з металевим наповнювачем, наприклад, низька вартість, широкий діапазон зміни електричної провідності до $100 (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$, відносно високі міцнісні властивості при значно меншій питомій вазі, значна корозійна стійкість та інертність по відношенню до багатьох хімічно агресивних середовищ [1].

Одним із проблемних питань при створенні керамічних виробів — знайти раціональне співвідношення між величиною пористості та міцністю матеріалу, залежно від їх функціонального призначення. Відомо, що пористість, як правило, негативно впливає на властивості кераміки, у більшій мірі це стосується механічних властивостей, за рахунок того, що, по-перше, пори, залежно від їх геометрії, розподілу за розмірами та в об'ємі матеріалу, відіграють роль швидше концентраторів механічних напружень, ніж релаксаторів і, по-друге, керамічні матеріали відрізняються високою крихкістю. З іншої сторони, наявність пористості забезпечує, зокрема, високі теплоізоляційні властивості кераміки, що особливо важливо для матеріалів будівельного призначення.

Прогнозування міцності пористих керамічних композиційних матеріалів задача далеко не тривіальна, і вже тривалий час досліджується як вітчизняними,

© Гутніченко Олександр Анатолійович, канд. техн. наук, доцент Житомирського державного технологічного університету, Мельник Олександр Леонідович, канд. техн. наук, доцент цього ж університету.

II. Результати наукових досліджень

так і зарубіжними науковцями, що зокрема пов'язано з великою кількістю факторів, що впливають на формування структури матеріалу [1, 2]. Більшість аналітичних залежностей характеристик міцності від пористості є емпіричними і дають задовільні результати лише за виконання певних умов.

Найбільш загальним способом підвищення міцнісних характеристик керамічних композиційних матеріалів є введення пластичних наповнювачів, які, у певній мірі, перешкоджають поширенню та росту мікротріщин у матеріалі, і, відповідно, покращують механічні властивості композиту. Використання наповнювачів із високою електропровідністю забезпечує створення, так званих, перколяційних систем, тобто середовищ у яких наявний перехід “діелектрик \leftrightarrow провідник” поблизу перколяційного порогу (критичної концентрації провідного компонента) при незначній зміні керуючих параметрів. У ролі останніх можуть виступати концентрація електропровідного наповнювача, зовнішній тиск, зміна напружено-деформованого стану середовища, температури тощо.

В багатьох працях, наприклад [1, 3, 4], показано доцільність та перспективність використання у якості електропровідного наповнювача ТРГ (у [4] — термографеніт). Авторами [1] розроблені і досліджені графіт-керамічні композити із вмістом ТРГ у межах $\sim 7\text{--}30\%$ (мас.) при їх виготовленні напівсухим пресуванням з тисками 50–150 МПа і з подальшим спіканням у “вільному” стані в області температур 900–1300 °С. В результаті були виявлені деякі цікаві закономірності пористості та питомої електричної провідності залежно від концентрації компонент та тиску пресування (рис. 1).

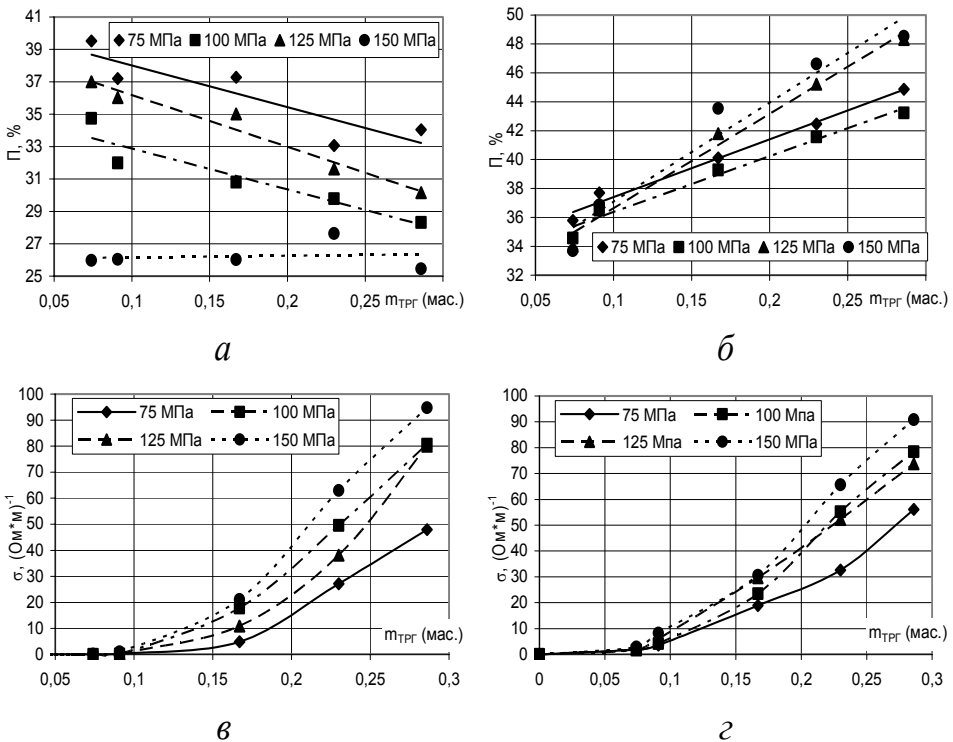


Рис. 1. Залежність пористості (а, б) та питомої електричної провідності (в, г) графіт-керамічних композитів від концентрації ТРГ та технології їх виготовлення [1] (а, в — без спікання; б, г — спікання при температурі 1300 °С, 3 год)

На представлених залежностях варто відзначити таке:

– залежність пористості графіт-кераміки від вмісту ТРГ має близький до лінійного характер і змінюється від спадаючої до зростаючої в результаті спікання. У процесі спікання при температурах 900 °С і вище спостерігається значне зростання розмірів зразка і, відповідно, підвищення пористості. Усадка спостерігається лише у зразках, спресованих з тисками 75 та 100 МПа та спечених при температурі 1300 °С. Загалом 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 порогові становить $\sim 9\%$ (мас.) ТРГ і значно спадає після спікання — $\sim 3\%$ (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 тиски пресування у порівнянні із 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 [4]. Після окислення отримана сполука інтеркалювання графіту (СІГ) відмивалися до рН 6–7 і висушувалися при температурі 100–120 °С протягом 20 г. 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 $\sim 20\%$. Отриману суміш висушували у електричній шафі при температурі 120 °С протягом 20 г. Орієнтуючись на виробничі потужності та обладнання, напівсухе пресування проводилося ступінчасто — 10, 30, 50 та 100% від максимального тиску з метою зменшення 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 у захисній атмосфері. Тривалість спікання — 3 г.

Експериментальна частина

Структурні особливості та характеристики графіт-керамічних композитів

Визначення структурних особливостей КМ за допомогою растрової електронної мікроскопії^{††††}

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 10–15 кВ; при використанні зворотно-відбитих електронів (BSE) та при проведенні елементного аналізу — 20–30 кВ.

Результати електронної мікроскопії отриманої кераміки у напрямках паралельно та перпендикулярно осі пресування представлені на рис. 2.

Аналіз електронних мікрофотографій при спостереженні у напрямку осі пресування (збільшення у 100 разів) показав цілком рівномірний розподіл фаз — каоліну та ТРГ (2, а), що зокрема підтверджується при збільшенні до 4000 та 8000 (2 б, в), де зображені рівномірно розподілені частки каоліну на фоні “спресованих” шарів термографеніту.

У напрямку осі пресування

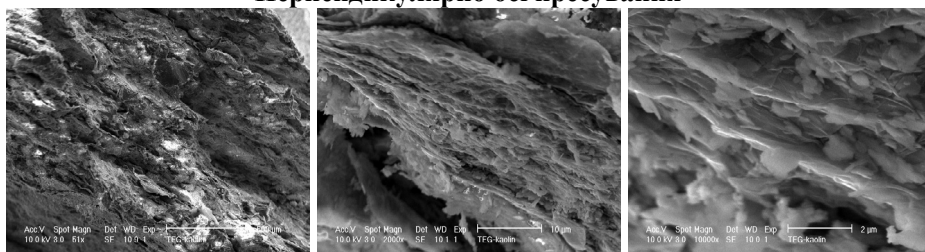


а

б

в

Перпендикулярно осі пресування



г

д

е

Рис. 2. Результати електронної мікроскопії графіт-керамічних зразків (30 МПа)

Мікрофотографії, що представлені на рис. 2, г, д та е доводять, що структура матеріалу є анізотропною, шаруватою та високопористою. На рис. 2, г добре видно шари, що розміщені перпендикулярно напрямку пресування та спресовані частинки ТРГ. На мікрофотографіях г, д та е представлена частинка графіту із рівномірно розподіленими частинками каоліну. Отримані результати

^{††††} Растрова електронна мікроскопія проводилась в Zernike Institute for Advanced Materials University of Groningen (Нідерланди).

дають змогу розробити у подальшому математичну модель структур подібних композитів.

Для визначення домішок, які могли б потрапити в матеріал у процесі його виготовлення проводився спектральний аналіз методом енергетичної дисперсії (EDS), результати якого представлені на рис. 3.

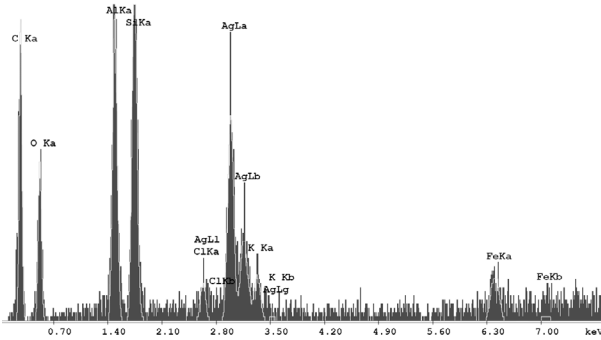


Рис. 3. Енергетичний спектр ділянки матеріалу із включенням

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

*Рентгеноструктурний аналіз графіт-керамічних КМ^{****}*

Для визначення фазового складу та дослідженні змін кристалічної структури проводили рентгеноструктурний аналіз за допомогою дифрактометра ДРОН-3М у $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванні. Результати представлені на рис. 4.

Відомо, що однією із найважливіших домішок каолінів є кварц, який міститься у сировині у кількості до 39%. Від того, в якому саме стані (α - чи β -модифікація) він присутній у композиції, залежить формування структури матеріалу [5] у процесі спікання, 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.

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 при 1150 °C приводить до розпаду каолініту з утворенням окислів кремнію та алюмінію та появою муліту, кристобаліту і тридиміту різних модифікацій.

Особливістю отриманих результатів є те, що значна частина вихідного каоліну (дифрактограма рис. 4, а нижній графік) після пресування суміші з тиском 30 МПа, навіть без спікання, розпадається на окисли алюмінію та кремнію (рис. 4, б, верхній графік).

З огляду на наявні термохімічні перетворення, у процесі виготовлення композиту, у даному випадку на основі каоліну, варто звернути увагу на таке. Згідно із термогравіметричною кривою каоліну [6], найбільші втрати маси

^{****} Дифрактограми виконані в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, лабораторія рентгенофізики високотемпературних металів.

II. Результати наукових досліджень

відбуваються у діапазоні температур 100–130 °С та 500–600 °С, що пов'язано із видаленням із каоліну, адсорбційно та хімічно зв'язаної води, що супроводжується деякою усадкою матеріалу внаслідок утворення метакаолініту $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. В інтервалі температур 900–1000 °С γ -глинозем переходить у α -глинозем і починає викристалізовуватися муліт ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) вміст якого зростає при підвищенні температури до 1100 °С.

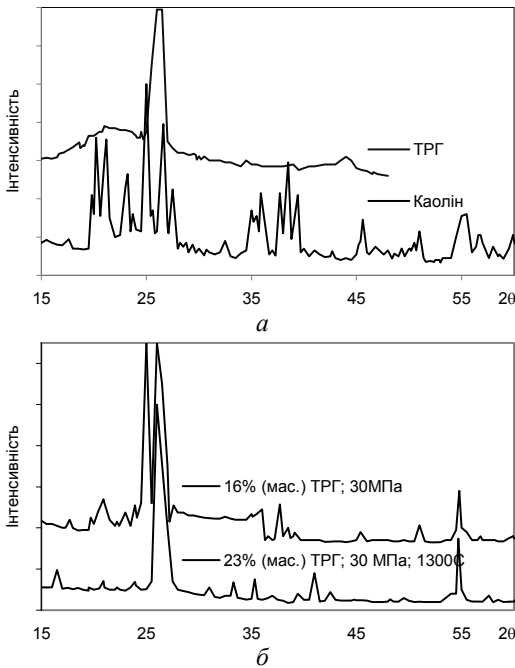


Рис. 4. Дифрактограми вихідних матеріалів (а) та композиту (б)

Кремнезем, що зустрічається в природі, знаходиться в формі β -кварцу. При температурі 575 °С β -кварц переходить у α -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 α -кварц переходить в α -тридиміт із збільшенням об'єму на 12,7%. При охолодженні виробів відбуваються зворотні перетворення α -кварцу і α -кристобаліту, які протікають із великою швидкістю внаслідок

подібності кристалічних ґраток модифікацій α , β та γ -форм [2, 7].

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 $3,1 \text{ г/см}^3$ і відрізняється від густини вихідного каолініту $2,6 \text{ г/см}^3$, за рахунок чого збільшується об'єм пор у матеріалі за умови незмінності об'єму зразка. З іншої сторони, варто звернути увагу на наявність кварцу у вихідному каоліні, якого може міститися до 40%, який при у вказаному температурному діапазоні має ряд поліморфних перетворень, що, як правило, супроводжується зростанням об'єму.

Визначення пористості проводилося згідно ГОСТ 7025-91. Отримані результати представлені на рис. 5.

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), про що свідчать представлені вище дифрактограми. По-друге, за рахунок незначної зміни лінійних розмірів зразка (у межах 1%). Варто також зазначити вплив пружної післядії термографеніту при підвищенні температури, що призводить до значного збільшення пористості зразків у процесі спікання [1].

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

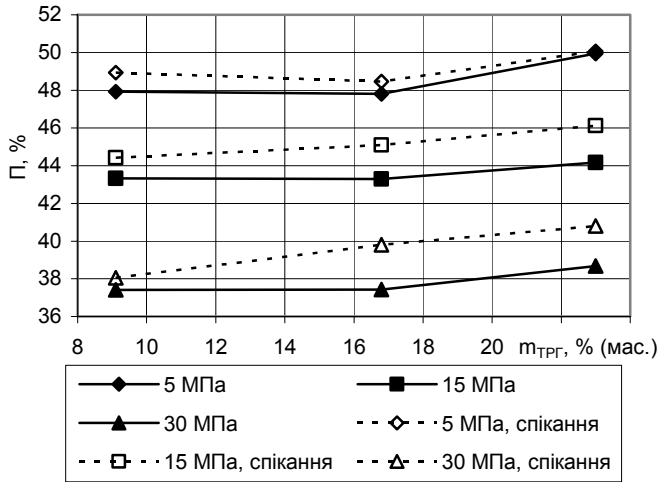


Рис. 5. Залежність пористості графіт-керамічних КМ від концентрації ТРГ і тиску пресування до та після спікання у спец формі при температурі 1150 °С

Електрична провідність графіт-керамічних КМ

Вимірювання електричної провідності розроблених зразків кераміки проводилося у двох напрямках – паралельно та перпендикулярно осі пресування. Результати вимірювань представлені на рис. 6.

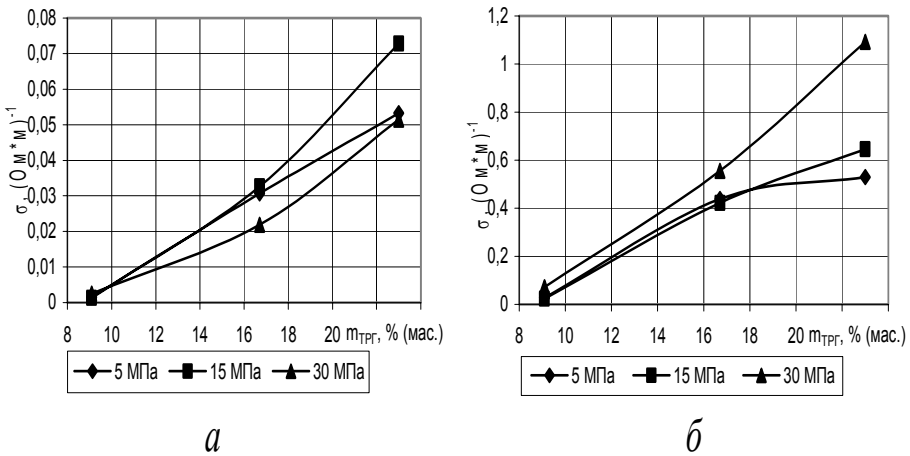


Рис. 6. Електрична провідність графіту після спікання при температурі 1150°С: а — вимірювання у напрямку паралельно осі пресування; б — перпендикулярно осі пресування

Для вимірювання підбиралися спечені матеріали внаслідок значної чутливості електричного опору зразків до зміни напружено-деформованого стану.

Результати показали, що максимальна питома електрична провідність зразків у напрямку вісі пресування складає $\sim 0,08$ (Om * m)⁻¹ і $1,1$ (Om * m)⁻¹ — у напрямку перпендикулярно осі пресування. Анізотропія електричної провідності для різних концентрацій ТРГ і зростає із підвищенням тиску пресування.

II. Результати наукових досліджень

Аналіз результатів показує, що по-перше, вплив тиску пресування на поведінку питомої електричної провідності отриманої кераміки абсолютно протилежний у напрямках вздовж та поперек осі пресування. Такий результат пояснюється специфікою формування провідних кластерів із частинок ТРГ у процесі пресування. 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 використані тиски не достатні для утворення достатньої кількості “зв’язків” між такими шарами. У напрямку, перпендикулярному осі пресування, навпаки у кожному умовно незалежному шарі, при збільшенні площі плоских графітових структур підвищується ймовірність утворення провідного кластеру із частинок ТРГ.

По-друге, графіт-кераміка за даних умов виготовлення, при вмісті ТРГ у межах 16–23% (мас.) знаходиться в околиці порогу 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. 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 знаходилася б 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 трьох точковий згин представлені на рис. 7.

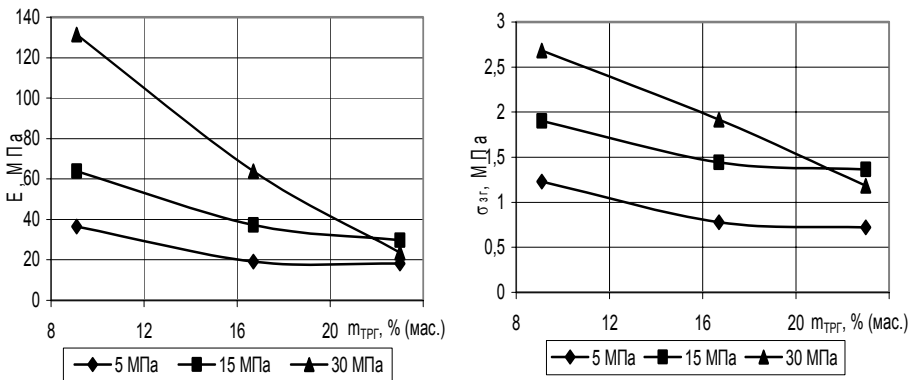


Рис. 7. Механічні характеристики графіт кераміки

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 наступними 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.

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. При тиску $p = 30$ 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

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

Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що спікання графіт-кераміки при температурах до 980 °С не приводить до утворення муліту, і при цьому відбувається зворотне перетворення β -кварцу в α -кварц, що призводить до зменшення його об'єму на 2,8%. Отже, вміст даного мінералу має суттєве значення для формування структури композиту. Спікання при температурах 1150 °С 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 глинозему.

Визначення механічних характеристик, зокрема модуля Юнга та границі 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 Юнга будівельної кераміки.

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.

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

Ключові слова: композиційні матеріали, терморозширений графіт, кераміка, електрична провідність, пористість, механічна міцність.

II. Результати наукових досліджень

Experimental results of the structure and main mechanical and electrical characteristics of the electrically conductive graphite-ceramics composition materials, which were fabricated by the semidry compaction and sintered into the special forms that ensure the specimens' geometry permanency, are presented.

Keywords: *composition materials, thermal expanded graphite, ceramics, electrical conductivity, porosity, strength.*

1. *Грабар І. Г.* Перколяційно-фрактальні матеріали: властивості, технології, застосування: Монографія / І. Г. Грабар, О. І. Грабар, О. А. Гутніченко, Ю. О. Кубрак. – Житомир: ЖДТУ, 2007. – 354 с.
2. *Киндзері У. Д.* Введение в керамику /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 ім. Т. Шевченка, Серія: фізико-математичні науки. – 2007. – С. 408–412.
4. *Физико-химические свойства графита и его соединений* / 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. – 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 ім. Т. Шевченка, Серія: фізичні науки. – 2005. – С. 25–29.
9. *Кристен Р.* Введение в механику композитов / под. ред. Тарнопольского. – М.: Мир, 1982. – 334 с.
10. *Победра Б. Е.* Механика композиционных материалов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 336 с.