

Возможности применения метода непрерывного вдавливания для оценки прочностных свойств алюмоаэрогелей

Ю.А. Никитин, К.Н. Хоменко, В.В. Брей

Институт химии поверхности НАН Украины,
Украина, 01164 Киев, ул. Генерала Наумова, 17; факс: (044) 444-35-67

Метод микромеханических испытаний, основанный на непрерывной регистрации процесса вдавливания индентора, достаточно широко применяется при испытании поверхностного слоя композиционных материалов. В настоящее время он используется при оценке прочностных свойств композиционных материалов на основе металлов, керамики, графита, резины, покрытий, пленок и полупроводниковых материалов. Показаны некоторые возможности метода непрерывного вдавливания индентора для оценки прочностных свойств композиционных материалов, используемых для катализаторов. Такая оценка показала необходимость методологической доработки технологии микромеханических испытаний. Установлено, что в зависимости от формы используемого индентора можно регистрировать как традиционные, так и нетрадиционные диаграммы деформирования поверхностного слоя, а при использовании традиционных формул для расчета микротвердости необходима корректировка получаемых расчетных значений. Оработана методология микромеханических испытаний при повторно-статическом нагружении. Экспериментальные результаты показали, что метод непрерывного вдавливания индентора высокочувствителен к процессам структурной перестройки поверхностного слоя исследованных материалов и может быть использован при оптимизации состава и технологических процессов получения новых пористых катализаторов.

В настоящее время традиционные микромеханические испытания поверхностного слоя различных материалов на микротвердость подтвердили практическую важность получаемой информации и стали общепринятыми для различных композиционных материалов. Развитием традиционных способов испытания на твердость явилось появление метода непрерывного вдавливания индентора – метода кинетической твердости.

Реализация метода осуществляется путем одновременной регистрации глубины внедрения индентора h и нагрузки P , на основе чего строятся двухкоординатные диаграммы $P=f(h)$ (рис. 1). Метод непрерывного вдавливания индентора помимо определения истинной и восстановленной твердости позволяет произвести оценку ряда параметров, характеризующих физико-механические и структурные свойства материала.

Исследователями [1] определены возможности этого метода для:

- выявления кинетических и структурных закономерностей микропластической деформации и оценки микронеоднородностей на кривых активного нагружения;
- оценки упругих и релаксационных свойств поверхностного слоя с использованием оценки величины упругого восстановления глубины отпечатка;
- оценки модуля упругости, анизотропии свойств, закономерностей ползучести и релаксации напряжений;
- оценки поверхностной энергии или вязкости разрушения (для хрупких материалов).

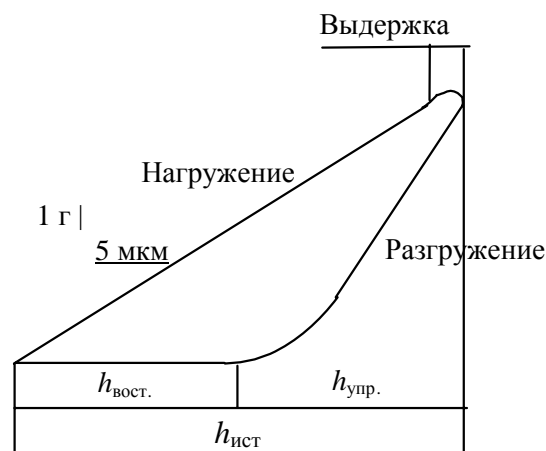


Рис. 1. Диаграмма деформирования

Развитие аппаратных средств измерения позволили реализовать метод непрерывного вдавливания индентора в виде прибора "Микрон" для исследований и оценки микротвердости, модуля упругости, энергетических характеристик деформирования и других важных физико-механических свойств поверхностного слоя различных материалов [2], в особенности для тонких и сверхтонких пленок, покрытий, порошковых компактов, порошков и др.

Важным практическим развитием микромеханических испытаний является возможность автоматизированной оценки коэффициента вариации микротвердости в виде функции от глубины отпечатка, которая характеризует структуру материала и характер силового

взаимовоздействия структурных фрагментов. Для пористых материалов коэффициент вариации должен коррелировать с распределением пор по размерам, а оценка модуля Юнга позволяет произвести оценку общей пористости материала.

В данной работе представлены некоторые возможности применения метода непрерывного вдавливания для исследования алюмосиликатных систем. Интерес к изучению последних определяется их широким использованием в качестве катализаторов и носителей катализаторов. Это относится как к кристаллическим алюмосиликатам – цеолитам [3, 4], так и к различным типам аморфных алюмосодержащих кремнеземов [5], которые используются в виде цилиндрических гранул [6].

Методика получения образцов

Исходным материалом для получения цилиндрических гранул алюмокремнезема служил алюмоаэросил, который был получен путем совместного гидролиза паров SiCl_4 и AlCl_3 в пламени воздушно-водородной горелки на Калушском опытном заводе Института химии поверхности НАН Украины. Полученный смешанный оксид представлял собой легкий (50 г/л) белый порошок с удельной поверхностью 180 $\text{м}^2/\text{г}$ и мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26,17$ (6,1 % (мас.) Al_2O_3). Алюмоаэросилогели готовили путем механического диспергирования в жидкой фазе алюмоаэросила или смеси аэросила с пирогенным оксидом алюминия в весовом соотношении 1:1 с последующей формовкой в цилиндрические гранулы методом экструзии по методике, апробированной для аэросилогеля [7].

В результате получили образцы в виде гранул диаметром 5 мм и высотой 5 мм. Сушка образцов проводилась на воздухе в сушильном шкафу при 20 и 120 °С. В качестве дисперсной среды были выбраны: дистиллированная вода, 3%-е растворы аммиака, мочевины, метасиликата натрия. Сформованные гранулы подвергались гидротермальной обработке в автоклаве при 120 °С. Время гидротермального модифицирования гранул варьировали от 1 до 24 ч.

Для сравнительного анализа использовали также образцы катализаторов ZSM-5 с различным содержанием алюмоаэросила (2,24–11,62 %).

Методики исследования образцов

Оценка прочностных свойств микрообразцов алюмоаэросилогелей и катализаторов осуществлялась с помощью прибора “Микрон”, снабженного автоматизированной системой, обеспечивающей синхронное изменение усилия в процессе нагружения и разгружения, что позволяло исключить воздействие динамических нагрузок в момент касания индентора о поверхность материала и обеспечивало высокую точность регистрации нагрузки и глубины внедрения. Диапазон рабочих нагрузок с использованием шарового инден-

тора диаметром 1 мм и индентора Виккерса составили от 1 до 10 г. Испытания проводили как при непрерывном, так и при повторно-статическом деформировании. Скорость нагружения равнялась 1 г/с.

Результаты *микромеханических испытаний при непрерывном нагружении* показали, что при исследовании пористых микро-образцов следует использовать небольшие нагрузки на индентор. Это привело к необходимости учета уровня предварительных нагрузок на последний. И в этом случае оценку величины микротвердости нужно производить по корректируемым формулам:

$$HVh = 37,8 (P + \Delta P) / h_{\text{ист}}^2 ;$$

$$HBh = P + \Delta P / \pi d_{\text{ш}} h_{\text{ист}},$$

где P – усилие, приложенное к индентору; ΔP – уровень предварительной нагрузки на индентор; $h_{\text{ист}}$ – истинная глубина внедрения индентора; $d_{\text{ш}}$ – диаметр шарового индентора.

При использовании индентора Виккерса HV на поверхности образцов могут быть деформированы участки материала, соответствующие межпоровым пространствам. В этом случае кривая деформирования поверхности может быть сопоставлена с таковой объемного одноосного деформирования материала (рис. 2, а, 1). При увеличении нагрузки такие участки материала могут локально разрушаться.

Применение шаровых инденторов показывает возможность получения традиционных кривых деформирования поверхностного слоя материала с оценкой по ветви кривой разгружения локального модуля упругости (рис. 2, а, 2). Выбор разной степени деформирования поверхностного слоя достигался путем изменения диаметра шарового индентора.

Результаты *микромеханических испытаний при повторно-статическом нагружении* показали возможность определения энергии упругого деформирования $\mathcal{E}_{\text{упр}}$, энергии пластического $\mathcal{E}_{\text{пласт}}$ и энергии неупругого деформирования $\mathcal{E}_{\text{неупр}}$ поверхностного слоя. Последняя представляет собой энергию поглощения (рассеивания) поверхностным слоем части общей энергии деформирования поверхности материала: $\mathcal{E}_{\text{общ}} = \mathcal{E}_{\text{упр}} + \mathcal{E}_{\text{пласт}}$ (рис. 2, б). Такое представление диаграмм деформирования поверхностного слоя образцов алюмоаэросилогелей позволило ввести структурный критерий $D_{\text{стр}}$, который соответствует части общей энергии, поглощаемой (рассеиваемой) поверхностным слоем материала в процессе его деформирования. В системе алюмоаэросилогелей структурный критерий $D_{\text{стр}}$ является чувствительным параметром к воздействию дисперсной среды, который имеет нелинейный характер в режиме повторно-статического нагружения при увеличивающейся нагрузке.

Оценку параметров пористой структуры осуществляли путем измерения удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) об-

разцов методом тепловой десорбции аргона на хроматографе ЛХМ-72. Общий объем пор (V_{Σ}) определяли по водопоглощению из жидкой фазы.

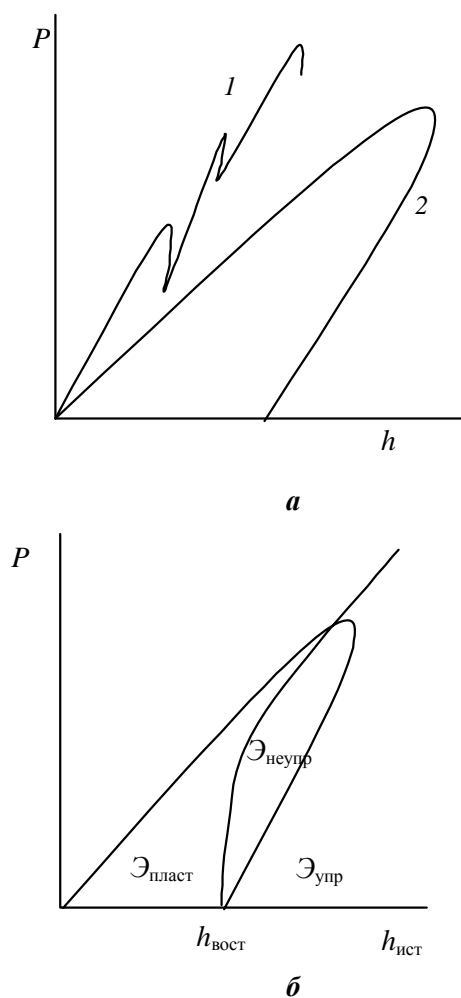


Рис.2. Деформирование поверхностного слоя алюмоаэросилогелей: *a* – непрерывное (1 – индентор Виккерса, 2 – шаровой индентор); *б* – повторно-статическое (шаровой индентор)

Результаты и обсуждение

Результаты анализа диаграмм непрерывного деформирования поверхностного слоя образцов алюмоаэросилогелей и характеристик структуры показали, что дисперсная среда оказывает разное влияние на сопротивляемость образцов.

С одной стороны введение пирогенного Al_2O_3 в систему аэросила не приводит к изменению анизотропии свойств как вдоль, так и перпендикулярно оси микро-образцов. С другой – использование в качестве дисперсной среды 3%-го раствора аммиака ведет к существенному изменению анизотропии свойств и аэросила (табл. 1, образец № 2), и алюмоаэросилогеля (образец № 6).

Таблица 1. Влияние дисперсной среды на структурные и прочностные свойства алюмоаэросилогелей (сушка при 120 °С)

Номер образца	Система	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$HB_h^{вд}$, МПа	$HB_h^{пер}$, МПа
1	AA-H ₂ O	82,00	1,377	1,54	0,73
2	AA-3% NH ₃	86,70	1,032	0,82	1,12
3	AA-3% CO(NH ₂) ₂	87,10	1,440	1,41	1,00
4	AA-AL ₂ O ₃ -H ₂ O	86,70	1,320	1,98	1,54
5	AA-AL ₂ O ₃ -3 % CO(NH ₂) ₂	92,60	–	2,30	1,60
6	AA-AL ₂ O ₃ -3 % NH ₃	117,46	1,170	1,54	1,98
7	AA-AL ₂ O ₃ -3 % Na ₂ SiO ₃ ·9 H ₂ O	67,70	–	1,73	1,75

Воздействие 3%-ого водного раствора метасиликата натрия позволяет добиться в материале алюмоаэросилогелей однородных свойств. Прочность микрообразцов как вдоль оси ($HB_h^{вд}$), так и перпендикулярно ей ($HB_h^{пер}$) одинакова (табл. 1, образец № 7).

Следует отметить, что метод непрерывного вдавливания оказался более чувствительным к оценкам влияния дисперсной среды на структурные свойства алюмоаэросилогелей, чем к оценке удельной поверхности ($S_{уд}$) и общего объема пор (V_{Σ}) (табл. 1).

Испытания цилиндрических микрообразцов вдоль оси ($HB_h^{вд}$) и перпендикулярно ей ($HB_h^{пер}$) свидетельствуют, что прочность образцов алюмоаэросилогелей (образцы № 4–7) выше таковой аэросила на 50–70 % (образцы № 1–3). Это можно объяснить увеличением числа контактов на единицу сечения образца вследствие более высокой дисперсности пирогенного Al_2O_3 по сравнению с аэросилом (AA), а также суммарным уменьшением объема пор.

Исследования воздействия гидротермальной обработки на прочностные свойства и параметры пористой структуры алюмоаэросилогелей показали, что прочность образцов в области небольших временных интервалов повышается (рис. 3, *a*). Однако, суммарный объем пор (рис. 3, *б*) и величина удельной поверхности (рис. 3, *в*) практически не изменяются. Это свидетельствует, что метод непрерывного вдавливания индентора является более чувствительным к процессам структурной перестройки поверхностного слоя материала алюмоаэросилогелей, чем традиционные методы структурных измерений.

Следует отметить, что микромеханические испытания по Бринеллю HB позволяют произвести интегрированную оценку прочности, поскольку в процессе испытаний деформированию подвергаются достаточно большие участки поверхностного слоя. Микромеханические испытания по Виккерсу HV дают возможность осуществить локальную прочностную оценку структурных составляющих поверхностного слоя (табл. 2).

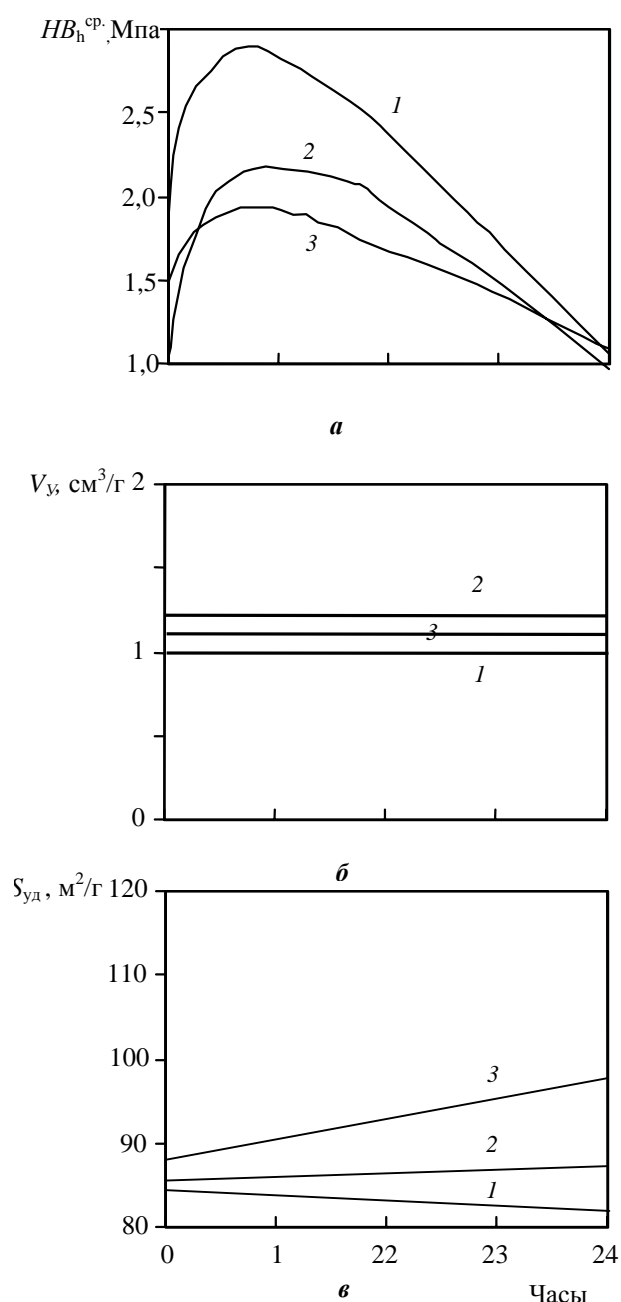


Рис.3. Воздействие времени выдержки гидротермального модифицирования алюмоаэросилогелей AA-3 % NH_3 (1), AA-3 % $CO(NH_2)_2$ (2), AA- Al_2O_3 - H_2O (3) при $T=120$ °C на изменение: величины микротвердости (а), общего объема пор (б), удельной поверхности (в)

Как следует из представленных результатов, увеличение процентного содержания алюмоаэросила в катализаторах ZSM-5 приводит к однородной прочностной структуре пониженной прочности структурных составляющих. Гидротермальная

обработка этих катализаторов влечет за собой повышение неоднородности структуры и прочности структурных составляющих поверхностного слоя.

Таблица 2. Результаты микромеханических испытаний катализаторов ZSM-5

Содержание алюмоаэросила, %	Микротвердость HV_h , МПа	Среднеквадратическое отклонение HV_h , МПа	Относительное, СКО
<i>До гидротермальной обработки</i>			
2,24	190,2	110,0	0,58
5,76	149,0	68,8	0,46
11,62	65,0	32,6	0,5
<i>После гидротермальной обработки</i>			
2,24	466,0	258,5	0,56
5,76	506,0	312,0	0,62
11,62	398,0	156,0	0,4
10,0 OXA	242,2	106,9	0,44
40,0 OXA	295,8	173,0	0,59

Таким образом, на примере пористых образцов алюмоаэросилогелей и катализаторов ZSM-5 продемонстрированы возможности использования микромеханических испытаний для оценки осредненных и локальных прочностных, энергетических характеристик поверхностного слоя, которые так важны при оптимизации состава и технологических процессов получения новых пористых композиционных катализаторов.

Литература

1. Бульчев С.И., Алехин В.П., Шорошов М.Х., Исследование физико-механических свойств материалов в приповерхностных слоях и микрообъемах методом непрерывного вдавливания индентора, *Физика и химия обраб. материалов*, 1979, (5), 69–71.
2. Запорожец В.В., Закиев И.М., Никитин Ю.А., Прибор для испытаний материалов на микротвердость, АС 1793294 СССР, *Бюл. изобрет.*, 1993, (5).
3. Масагутов Р.М., *Алюмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов*, М., Химия., 1975, 272.
4. *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Под ред. Дж. Рабо, М., Мир, 1980, Т. 1, 506.
5. Брей В.В., Губа Г.Я., Гуляницкая Н.Я. и др., *Журн. прикл. химии*, 1994, **67** (3), 377–379.
6. Дзисько В.А., Тарасов Д.В., Вишнякова Г.П., *Кинетика и катализ*, 1967, **8** (1), 193–197.
7. Павленко Н.В., Кочкин Ю.Н., Власенко Н.В., Хоменко К.Н., Брей В.В., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, (2), 111–115.

Поступила в редакцию 26 февраля 2001 г.

Можливість застосування методу неперервного вдавлювання для оцінки міцнісних властивостей алюмоаеросилогелей

Ю.О. Нікітін, К.М. Хоменко, В.В. Брей

*Інститут хімії поверхні НАН України,
Україна, 01164 Київ, вул. Генерала Наумова, 17; факс: (044) 444-35-67*

Метод мікромеханічних випробувань, який ґрунтується на неперервній реєстрації процесу вдавлювання індентора, досить широко використовується під час випробувань поверхневого шару композиційних матеріалів. На сьогодні він застосовується при оцінці міцнісних властивостей композиційних матеріалів на основі металів, кераміки, графіту, гуми, покриття, плівок і напівпровідникових матеріалів. Показано деякі можливості методу неперервного вдавлювання індентора для оцінки міцнісних властивостей композиційних матеріалів, що використовуються для каталізаторів. Така оцінка показала необхідність методологічної доробки технології мікромеханічних випробувань. Встановлено, що залежно від форми індентора, що використовується, можна реєструвати як традиційні, так і нетрадиційні діаграми деформування поверхневого шару, а у разі застосування традиційних формул для розрахунку мікротвердості необхідне корегування отриманих розрахункових значень. Відпрацьована методологія мікромеханічних випробувань під час повторно-статичного навантаження. Експериментальні результати показали, що метод неперервного вдавлювання індентора високочутливий до процесів структурної перебудови поверхневого шару матеріалів, що досліджуються, і може бути використаний у разі оптимізації складу і технологічних процесів отримання нових пористих каталізаторів.

Possibilities of application method of continuous pressing of an indenter for an evaluation mechanical properties catalyst's material

Y.A. Nikitin, K.N. Chomenko, V.V. Brey

*Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17, The General Naumov Str., Kiev, 01164, Ukraine, Fax:(044) 444-35-67*

Method of micromechanical tests, based on continuous registration of indenter pressing process is widely used for composition materials surface layer testing. Nowadays this method is also used for the estimation of composition materials (metals, ceramic objects, graphite, rubber, coverings, films and semiconductors served as a basis) strength. Some advantages of indenter continuous pressing for composition materials (used as catalysts) strength estimation have been illustrated. Estimation of such materials strength has revealed the necessity of methodology improvement of micromechanic testing technology. It been stated that depending on the form of the indenter it is possible to registrate both traditional and non-traditional diagrams of surface layer deformation. In case of traditional microhardness calculation formula use the adjustment of the received data is needed. Results of the experiment testifies to the possibility of the described method use, when optimising composition and technological processes of new porous catalysts production.