

NEW APPROACHES TO CERAMIC COMPOSITES CREATION

Natalya N. Kluchnikova

Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov,
Belgorod, Russia (308012, Belgorod, Kostyukov street, 46)

Abstract

The obtained ceramo-metallic composite material has high physico-mechanical and performance characteristics that are achieved through efficiency of combining the modified argillaceous matrix with the aluminum filler. Raising the concentration of aluminum filler within the composite leads to strength increase. Moreover, the best figures were achieved with the composites containing 20% of aluminum filler. The presented characteristics of ceramo-metallic composite make it possible to state that this engineered material can be used for producing structures that operate under loads up to 170 MPa as well as under aggressive medium and temperature influence at the same time. More than that, this engineered ceramo-metallic composite can be used as a binder when producing corundum material with lowered caking temperature.

Key words: *composite, material, aluminum, characteristics*

Развитие научно-технического прогресса требует применения новых высокопрочных химически- и абразивостойких строительных материалов, способных работать при высоких температурах, растягивающих и изгибающих напряжениях, ударных нагрузках. Создание эффективных и высокоэкономичных материалов - одна из основных задач современного строительного материаловедения. С самого начала цель создания композитов состояла в том, чтобы достичь комбинации свойств, не присущих каждому из исходных компонентов в отдельности. Наилучшим способом эта задача решается на пути создания керамических композиционных материалов. Композиционный материал можно изготовить из соединений, которые сами по себе не удовлетворяют всем предъявляемым к материалу требованиям.

Конструкционная металлокерамика с пониженной температурой спекания - один из наиболее перспективных материалов современной техники. Она экономически выгодна, обладает рядом ценных свойств, присущих как керамике (твердость, высокая прочность, малая ползучесть), так и металлу (высокая теплопроводность, электропроводность, стойкость к ударным нагрузкам).

Нами предложена идея получения керамометаллических композиционных материалов с высоким содержанием металлического наполнителя методом полусухого прессования с последующей сушкой и обжигом. Особенностью получаемого материала является то, что вводимый в него металл не только исполняет роль наполнителя, но и участвует в стадиях структурообразования композита. Придание материалу специфических свойств возможно через управление процессами структурообразования при обжиге глин в присутствии металлического наполнителя. Исследование влияния металлической составляющей на физико-химические процессы при обжиге глин, определяющих физико-механические и эксплуатационные характеристики керамометаллического композита, является актуальной задачей современного материаловедения, способствующей расширению номенклатуры материалов и улучшению качества выпускаемой продукции.

В качестве матрицы использовали каолиновые глины. Керамика характеризуется низкой прочностью при растяжении в сочетании с высоким модулем Юнга, низкой ударной вязкостью. Применение глинистой составляющей позволяет значительно повысить прочностные свойства композиционных материалов в условиях эксплуатации при высоких температурах. Кроме того, глинистая составляющая способна в процессе обжига изделия привести к протеканию физико-химических реакций между компонентами, что позволяет получить материал с заданными эксплуатационными характеристиками. Необходимо отметить широкое распространение в природе, доступность и дешевизну применяемых глин по сравнению с другими оксидными системами, которые используют для получения керамометаллических материалов. Однако, при высоких температурах одной из причин выхода из строя изделий из керамики является растрескивание. Введение металлического наполнителя позволяет получить интересное сочетание важнейших эксплуатационных характеристик - высокой прочности (включая диапазон высоких температур), усталостной прочности и др. Основные преимущества таких композиционных материалов связаны с высокими температурами эксплуатации (что характерно для керамики) при одновременном значительном повышении прочностных свойств. При выборе металлического наполнителя предпочтение было отдано алюминию, так как он относительно дешёв, кроме того, обладает хорошей пластичностью и податливостью, низкой температурой плавления (660°C). Использование алюминия позволяет непосредственно придать композиционному материалу уникальные свойства этого металла, так как он в высшей степени технологичен, хорошо воспринимает пластическую деформацию, позволяет изделию работать в условиях растягивающих и изгибающих напряжений, ударных нагрузок. Хотя алюминий малопрочен, он способен образовывать намного более прочные композиты, которые обладают не только более высокими физико-химическими и механическими характеристиками, но и имеют небольшой вес. Кроме того, наряду с хорошими эксплуатационными и техническими характеристиками данные материалы являются частью существующих экосистем, поэтому композиты на их основе в наибольшей степени будут соответствовать современным экологическим требованиям. Именно такие материалы позволяют осуществить их массовое использование в вопросах разработки и получения новых керамометаллических композитов.

Одной из главных проблем, возникших при получении композиционного материала предложенным методом, явилось достижение совместимости гидрофильных глин с гидрофобным металлическим наполнителем. При этом необходимо было решать две задачи: обеспечение прочной связи между компонентами и предотвращение выплавов алюминия на стадии обжига, так как последний при спекании практически в любой среде окисляется и дальнейшее уплотнение образца зависит, в среде прочих факторов, и от фазовых трансформаций вновь образовавшегося оксида.

Физико-механические свойства получаемых материалов в большой степени зависят от вида адгезионного взаимодействия матрицы и наполнителя. В зависимости от физико-химических свойств отдельных компонентов и механизма образования связей на границе раздела фаз адгезионное взаимодействие можно разделить на три группы. Это механическая адгезия, обусловленная отсутствием химического взаимодействия и образующаяся при механическом сцеплении матрицы с поверхностью наполнителя; физическая адгезия, обусловленная взаимодействием электронов на атомном уровне; физико-химическая адгезия, определяемая необратимым смачиванием матрицы наполнителем, их взаимным растворениями и возможным последующим образованием химических соединений или твёрдых растворов[1, стр. 315].

Физико-химическое взаимодействие между металлической матрицей и неметаллическими наполнителями в металлокерамических композициях в процессе их изготовления и службы является одним из главных аспектов проблемы совместимости. При этом необходимо решать

две задачи: обеспечение прочной связи между компонентами и предупреждение недопустимого развития на их границе процессов деградации. Задача осложняется тем, что механизмы образования адгезионных соединений на границе металл-неметалл в настоящее время недостаточно изучены. Однако их исследование необходимо для разработки новых композиционных строительных материалов с заранее заданными механическими эксплуатационными свойствами.

Введение в небольших количествах добавок, которые химически взаимодействуют, как с металлом, так и с керамикой, в значительной мере способствует образованию прочной связи между разными по химической природе частицами. В работе [2, стр. 43] был проведен эксперимент на смачивание алюминием неметаллических подложек, который показал, что алюминий можно использовать в качестве наполнителя для получения композитов. Для лучшей смачиваемости расплава металла с наполнителем его поверхность обрабатывали специальными добавками, среди которых: растворы солей щелочных металлов, растворы гидроксида кальция, селена, хрома, растворы солей минеральных и органических кислот [6, стр. 352].

Для успешного применения высокодисперсного глинистого компонента при получении керамометаллического композита, необходимо модифицирование его поверхности для придания новых свойств – способности совмещаться с алюминиевым расплавом. В связи с тем, что поверхность частиц глинистой составляющей имеет большую дефектность, появляется возможность достройки их кристаллической структуры с образованием активных центров, на которые впоследствии может быть привит материал другой природы.

Целью модифицирования глинистой составляющей было привитие на поверхности их частиц микрослоя алюминия, для обеспечения однородности совмещения глинистого компонента с расплавом алюминия при разработке керамометаллического композита. В наших исследованиях для обеспечения совместимости матрицы с металлическим наполнителем и создания однофазной структуры получаемого композита проводилась активация поверхности глин механической обработкой, термической и химической модификацией. Так как расплав алюминия плохо совмещается с частицами глины, то для улучшения смачиваемости в глину вводили поверхностно активные вещества (ПАВ) в количестве 0,1-1%. Химическая модификация глин ионами Al^{3+} из водных растворов и термомеханическая модификация алюминиевой матрицы с одновременным диспергированием позволила увеличить содержание алюминия в композите до 20 %, при этом избежать выплавов металлов и разрыхления структуры прослойками нестабильного оксида алюминия, снизить температуру образования жидкой фазы на 80 - 120°C, а также сместить максимумы на кривых вязкости в область более низких температур.

Материалы на основе керамической матрицы и алюминиевого наполнителя готовили путём смешивания модифицированных компонентов с последующим прессованием, сушкой и обжигом. Качество формования зависело от влажности наполнителя и давления прессования. При уменьшении влажности наблюдалось расслоение образцов за счёт упругих деформаций, возникающих после снятия давления и извлечения его из формы. При повышении давления прессования более 10 МПа происходит частичное удаление воды из глинистых масс, что приводит к ухудшению их пластичности. Оптимальные результаты были получены при влажности 6 – 7 % и давлении 4 – 6 МПа.

Исследование кинетики спекания проводили методом последовательных обжигов в интервале температур 900 – 1200°C с шагом 50°C. Изучение стадий спекания необходимо для выявления основных процессов, происходящих при обжиге, а также факторов, влияющих на эти процессы.

Важность изучения процессов, протекающих при спекании керамометаллического композита, определяется, с одной стороны, необходимостью получения прочных химических связей между глинистой составляющей и металлическим алюминием, и с другой стороны, необходимостью оценки технологической прочности композита.

В основу исследований положено экспоненциальное уравнение 1, связывающее усадку образцов $\Delta l/l$ с продолжительностью процесса τ и температурой T [3, стр. 124]:

$$\Delta l/l = k \exp(-(E/RT)) \tau^n, \quad (1)$$

где k – предэкспоненциальный множитель;

E – кажущаяся энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная;

n – показатель степени спекания.

Кинетику спекания керамометаллических композитов изучали путем определения усадки образца в изотермических условиях (табл. 1).

Основным механизмом спекания исследуемых керамометаллических композитов является процесс растворения – осаждения, контролируемый диффузией. Об этом свидетельствует сравнение показателей степени спекания со значениями, приводимыми для этого процесса в литературе [5, стр. 16]. Наличие взаимного растворения твердой фазы в жидкой подтверждается тем, что плотный материал можно получить на основе композиций, содержащих до 20% алюминия.

Переход к более активному сырью приводит к существенному снижению показателя степени спекания при прочих равных условиях (температуре и продолжительности выдержки). Таким образом, применение более активных и дисперсных порошков глин существенно снижает влияние временного фактора, поэтому на первый план выходят размер частиц тугоплавкой фазы, вязкость системы, толщина пограничного слоя, градиент концентраций растворимого компонента на выпуклой и вогнутой поверхностях. Именно от этой группы показателей зависит качество процесса спекания и, в конечном счете, качество керамометаллических композиционных материалов. Эти показатели определяют возможность спекания при пониженных температурах.

Следовательно, наиболее эффективные способы активирования процесса спекания – уменьшение размера частиц твердой фазы, применение эвтектик, образующих расплавы с минимальной вязкостью и достаточно высоким поверхностным натяжением. Замедление процесса при повышенных температурах связано, очевидно, с уменьшением движущей силы (градиента концентраций компонентов растворимой твердой фазы на выпуклой и вогнутой поверхностях). Кроме того, система достигает практически теоретической плотности, что приводит к прекращению усадки.

Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на процесс спекания, является количество эвтектического расплава, присутствующего в материале во время обжига. У материалов, содержащих от 5 до 20% алюминия, наблюдается уменьшение показателя спекания с ростом температуры, что, очевидно, связано со снижением движущей силы. Все показатели степени спекания находятся в пределах, характерных для процесса растворения – осаждения,

контролируемого диффузией, а, следовательно, это основной процесс, лимитирующий скорость спекания композита.

Таблица 1. Зависимость показателя спекания от температуры обжига керамометаллического композита

Температура обжига, °C	Показатель степени спекания керамометаллического композита							
	на основе глуховецкого каолина при содержании алюминия				на основе красноярской глины при содержании алюминия			
	0%	10%	20%	30%	0%	10%	20%	30%
без добавки хлорида алюминия								
900	0,26	0,20	0,19	0,31	0,28	0,22	0,20	0,29
1000	0,24	0,18	0,17	0,28	0,23	0,21	0,19	0,26
1200	0,17	0,14	0,13	0,19	0,18	0,17	—	—
1300	0,15	0,12	0,11	0,16	0,16	—	—	—
с добавкой хлорида алюминия								
900	0,22	0,18	0,16	0,29	0,26	0,20	0,18	0,27
1000	0,20	0,16	0,14	0,27	0,22	0,18	0,16	0,23
1200	0,15	0,13	0,12	0,17	0,17	0,14	—	—
1300	0,13	0,11	0,10	0,14	0,14	—	—	—

Увеличение количества алюминия приводит к некоторому снижению показателя степени спекания в рядах с $T = \text{const}$. Это свидетельствует о том, что большее количество добавки и, соответственно, большее количество жидкой фазы в системе позволяют интенсифицировать процесс при более низких температурах. При этом уплотнение и усадка практически завершаются в области температуры 1200 °C для композитов на основе глуховецкого каолина и около 950 °C для композитов, получаемых из красноярской глины. Показатели степени спекания для исследованного температурного интервала говорят об общности механизма спекания материалов, содержащих 5-20% алюминия.

Важнейший показатель процесса спекания – кажущаяся энергия активации. Поскольку скорость спекания в изотермических условиях уменьшается со временем, величину кажущейся энергии активации необходимо рассчитывать в момент, соответствующий времени достижения одинаковой усадки при различных температурах обжига. [4, стр. 198].

Для анализа спекания керамометаллических композитов применяли уравнение скорости реакции (2), связывающее относительную усадку z с температурой:

$$dz/d\tau = z k \exp(-(E/RT))(E/RT^2), \quad (2)$$

где $z = l - (\Delta l/l)/(\Delta l/l_{max})$, $(\Delta l/l_{max})$ – линейная усадка при максимальной температуре обжига).

В линейных координатах это уравнение имеет вид:

$$\ln(-\ln z) = \ln(-(k/v)) - E/RT, \quad (3)$$

где v – скорость нагрева печи.

Величину кажущейся энергии активации спекания рассчитывали по температурным зависимостям усадки композитов при одинаковом времени спекания (табл. 2).

Спекание в каждом случае протекает двухстадийно: энергия активации первой стадии E_1 изменяется в широких пределах (от 150 до 296 кДж/моль) в зависимости от давления прессования. При постоянном давлении прессования, но с изменением количества алюминия величина E_1 остается постоянной.

Отсюда следует, что кинетика процесса на первой стадии зависит исключительно от давления прессования, то есть от геометрии контактных областей частиц в образце. Повышение давления прессования приводит к более плотной упаковке частиц, что осложняет их перемещение в микрообъемах на начальной стадии спекания и обуславливает увеличение кажущейся энергии активации.

Энергия активации второй стадии процесса зависит от вида исходного сырья и не зависит от давления прессования и количества вводимого алюминия. Так, у всех материалов на основе глуховецкого каолина энергия активации составляет 228 ± 20 кДж/моль; при переходе на другие виды исходного сырья величина E_2 существенно изменяется. Следовательно, энергия активации E_2 относится непосредственно к процессу растворения – осаждения.

При спекании металлокерамического композита происходит изменение количества, размеров и форм пор, которые существенно влияют на прочность изделий. При исследовании металлокерамического композита на порометрию выявлено, что материал на основе глуховецкого каолина в среднем содержит округлые закрытые поры размером около 5,2 мкм. Для материала на основе красноружской глины характерно содержание округлых закрытых пор размером около 15,1 мкм и 0,55 мкм. Причем введение алюминиевого наполнителя позволяет снизить размер пор на 1-2 порядка. Кроме того, с увеличением содержания алюминиевого наполнителя в композите до 20% наблюдается уменьшение пористости композита, что в свою очередь приводит к увеличению прочности материала.

Таблица 2 Влияние давления полусухого прессования керамометаллического композита на энергию активации.

Используемая глинистая составляющая	Количество алюминия, %	Давление полусухого прессования, МПа	Энергия активации, кДж/моль	
			E_1	E_2
1	2	3	4	5
без добавки хлорида алюминия				
Глуховецкий каолин	0	6	151	228
	0	9	282	238
	10	6	150	211
	10	9	279	236
	20	6	150	216
	20	9	286	231
Красноярж- ская глина	0	6	198	321
	0	9	327	328
	10	6	196	317
	10	9	330	329
	20	6	193	325
	20	9	325	331

Таблица 3 Основные физико-механические и эксплуатационные свойства керамометаллических композитов

№ п/п	Показатель	Керамометаллический композит, содержащий 20% алюминия, полученный на основе	
		глуховецкого каолина	краснояржской глины
1	Воздушная усадка, %	0,5	0,6
2	Огневая усадка, %	2,8	4,6
3	Коэффициент чувствительности	0,5	0,5
4	Интервал спекания, °С	1150–1300	950–1050
5	Плотность, кг/м ³		
	истинная	1730	1970
	кажущаяся	1650	1740

7	Водопоглощение, %	1,9	2,6
8	Прочность на сжатии, МПа	170	130
9	Прочность на изгиб, МПа	47	34
10	Модуль упругости, МПа	$8,8 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^4$
11	Ударная вязкость, кДж/м ²	4,3	3,9
12	Твердость по Бринеллю, НВ (10, 300, 10)	78	65
13	Морозостойкость, циклов	80	80
14	Термостойкость, циклов при 20 – 1000°C	22	22
15	Химическая стойкость:		
	Кислотостойкость, %	97,8	97,0
	Щелочестойкость, %	97,7	97,0

Механическая прочность металлокерамических материалов при комнатной температуре характеризуется пределом прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, который составляет 130-170 МПа. Увеличение содержания алюминиевого наполнителя в композите приводит к возрастанию прочности. Причем лучшие показатели получены для композитов, содержащих 20 % алюминиевого наполнителя.

Полученный металлокерамический композиционный материал обладает высокими физико-механическими и эксплуатационными показателями (табл. 3), которые достигаются благодаря эффективности процесса совмещения модифицированной глинистой матрицы и алюминиевого наполнителя. Представленные характеристики металлокерамического композита позволяют утверждать, что разработанный материал может быть использован в качестве материала для изготовления конструкций, работающих при внешних нагрузках до 170 МПа с одновременным воздействием агрессивных сред и температуры. Это могут быть несущие конструкции подземных сооружений, при возведении плотин, аэродромные покрытия, плиты полов в "горячих" цехах, в качестве защитного слоя под полами подвальных помещений, и т.д. Кроме того, разработанный металлокерамический композит может быть использован в качестве связующего при получении корундового материала с пониженной температурой спекания

Таким образом, в результате исследований получен материал, сочетающий в себе повышенную механическую прочность (за счёт свойств металлического наполнителя), малую открытую пористость (за счёт плотной упаковки частиц при прессовании с оптимальной влажностью и в результате последующих физико-химических процессов, протекающих во время обжига), гидрофобность и пониженную хрупкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдарев А. М., Орлов А. С., Рубцова Е. Г. Структурообразование и свойства бетонов // Сб. докл. междун. конф. молодых ученых и аспирантов. "Передовые технологии в промышленности и строительстве на пороге XX века": Изд-во БелГТАСМ. 1998.-ч.1.-с.314 – 318.
2. Болдарев А. М., Орлов А. С., Рубцова Е. Г. Исследование смачиваемости металлическими расплавами минеральных заполнителей в металлобетонах. // Междун. конф. "Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений": Изд-во БелГТАСМ. 1997. – ч. 1. – С. 42 – 44.
3. Гузман, И. Я. Практикум по технологии керамики / И. Я. Гузман. – М. : Стройматериалы, 2005. – 334 с.
4. Ивенсен, В. А. Феноменология спекания / В. А. Ивенсен. – М.: Металлургия, 1985. – 246 с.
5. Макаров, Н. А. Особенности спекания корундовой керамики с добавками эвтектических составов / Н. А. Макаров, Е. А. Бадина, Е. С. Лукин // Стекло и керамика. – 1998. – № 8. – С. 15 – 17.
6. Потапов Ю. Б., Соломатов В. И. Метоны – эффективные металлобетонные композиты. // Пятые академические чтения РААСН "Современные проблемы строительного материаловедения". Воронеж . – 1999. – С. 350 – 354.