

На правах рукописи



Лукьянов Михаил Николаевич

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕФОРМАЦИИ И
РАЗРУШЕНИЯ ПЕНОДИАТОМИТОВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ
СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

Специальность 1.1.8. «Механика деформируемого твердого тела»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, доцент

Скворцов А.А.

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	9
1.1. Применение пористых керамик, том числе на основе диатомита	9
1.2. Особенности строения пористых материалов на основе диатомита	27
1.3. Физико-механические свойства диатомовых керамик	32
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	35
2.1. Исследуемые образцы	35
2.2. Особенности технологического процесса получения образцов	36
2.3. Микроскопия образцов.....	39
2.4. Механические испытания образцов	51
2.5. Измерение теплопроводности материалов на основе диатомита	59
ГЛАВА 3. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА	61
3.1. Динамический модуль упругости керамики на основе диатомита.....	62
3.2. Статические испытания диатомитовой керамики	68
3.3. Взаимосвязь динамического и статического модулей упругости керамики на основе диатомита	80
Выводы к главе 3	87
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ПОРИСТОЙ ДИАТОМИТОВОЙ КЕРАМИКИ.....	88
4.1. Разрушение плавленого кварца	88
4.2. Особенности разрушения и деформации тонких пленок оксида кремния.....	90
4.3. Особенности разрушения диатомитовой керамики	106
4.4. Влияние изотермических отжигов на модуль упругости диатомитовой керамики.....	115

Выводы к главе 4.....	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	123
БЛАГОДАРНОСТИ.....	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	125
ПРИЛОЖЕНИЯ	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертационного исследования обусловлена тем, что в настоящее время применение пористой керамики находит все большее применение в различных областях техники и технологии. Основными направлениями ее применения является теплоизоляция, при этом решающим являются теплоизоляционные свойства и области, где решающее свойство керамики — её пористая структура и связанные с ней механические свойства.

Одним из таких объектов является керамика на основе диатомита. Диатомит - лёгкая тонкопористая кремниевая осадочная порода, состоящая преимущественно из опаловых створок диатомовых водорослей, обычно рыхлая или слабо сцементированная. Структура керамики формируется за счет небольших размеров отдельных створок диатомей и микро и нанопор. Химически диатомит на 96% состоит из аморфного кремнезёма (опала). Диатомит используется как адсорбент и фильтр; как сырьё для жидкого стекла и глазури; в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов; строительного материала и т.д. Несмотря на то, что пенодиатомитовая керамика является перспективным объектом, её механические свойства изучены недостаточно.

Степень разработанности проблемы. Исследования в области механики деформируемого твердого тела, посвященные деформации и разрушению высокопористых материалов, были опубликованы в научных трудах ряда отечественных и зарубежных авторов Ю.Н. Работнова, Ю.П. Желтова, Э.И. Машинского, И.Ю. Смолина, М.О. Еремина, Р. Труэлла, Ч. Эльбаума, Дж. Лоу, Р. Стевенса и др.

Цель исследования: развитие научно-методических основ и получение новых данных о закономерностях механического поведения

пендиатомитовой керамики при статических и динамических воздействиях для создания изделий с заданными свойствами.

Для достижения цели потребовалось решение следующих задач:

1. Адаптировать экспериментальные методики регистрации динамического и статического модулей упругости для образцов пендиатомита. На основании полученных опытных данных выявить взаимосвязь динамического и статического модулей упругости материала. Экспериментально зафиксировать зависимость модулей упругости от пористости.

2. Из анализа диаграмм сжатия выявить особенности разрушения материала. Экспериментально зафиксировать зависимость предела прочности от пористости. Разработать методику регистрации сигналов акустической эмиссии при разрушении пористого материала при деформации сжатием и с её помощью изучить динамику процессов разрушения и трещинообразования в материале.

3. Из анализа моделей деформирования пористой среды предложить модель деформирования рассматриваемого материала.

4. Рассмотреть динамику изменения модуля упругости пендиатомитовой керамики от времени и температуры отжига для определения режимов стабилизации механических свойств.

5. Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии провести анализ характера пористой структуры керамики, определить характер пористой структуры и численное значение пористости образцов.

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

1. Впервые получена аналитическая зависимость для описания механизма формоизменения пендиатомитовой керамики, которая

определяется величиной пластической деформации при квазистатическом сжатии.

2. Получены зависимости статического и динамического модулей упругости для пенодиатомитовой керамики, которые позволяют прогнозировать упругие свойства изделий.

3. Получена зависимость предела прочности пенодиатомитовой керамики от пористости, позволяющая прогнозировать механические характеристики пенодиатомитовой керамики при заданной пористости.

Теоретическая и практическая значимость работы:

НИРы в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития НТК России 2014-2020 гг.» госрегистрация №ААА-А16-116123010052-2, №ААА-А18-118121790108-9, в рамках государственного задания вузам проект №АААА-А17-117032750099-2 и №FZRR-2023-0009. Полученные экспериментальные результаты использованы на предприятии ООО «СВЕР» при оценке механических свойств и теплоизоляции различных конструкций, с использованием пористых керамических материалов;

Методология и методы исследования. При проведении диссертационного исследования был использован следующий комплекс экспериментального оборудования: механические свойства образцов регистрировались на испытательных машинах Zwick/Roell Z100 TEW(100 кН) и МИ-40У, установка для измерения резонансной частоты, исследование структуры образцов проводились методами РЭМ микроскопии и рентгеновской дифрактометрии (HeliosNanoLab 660 и рентгеновский дифрактометр D8 DISCOVER Bruker AXS).

Положения, выносимые на защиту:

1. Установлены механизмы формоизменения рассматриваемой среды при квазистатической деформации, которые определяются пластической деформацией и процессами прессования. Зона упругой деформации материала $\varepsilon < 1.3\%$.

2. Доказано, что зависимость статического модуля упругости от пористости является экспоненциальной, а динамического – степенной. Увеличение пористости среды в 2,5 раза способствует пятикратному уменьшению значения статического модуля упругости, и в 6 раз – динамического.

3. Установлена линейная зависимость предела прочности материала от пористости в рассматриваемом диапазоне $P \leq 70\%$. С ростом пористости предел прочности уменьшается на величину $\left| \frac{\Delta \sigma_s}{\Delta P} \right| = 9.8 \text{ МПа}$.

Степень достоверности результатов подтверждена согласованием экспериментальных данных, полученных на сертифицированном оборудовании с расчетными зависимостями изменения статического и динамического модулей упругости от пористости.

Апробация работы. Ключевые положения диссертационного исследования докладывались, обсуждались и были одобрены на: VIII Международном научном симпозиуме, посвященном 85-летию со дня рождения заслуженного деятеля науки и техники РФ профессора В.Г. Зубчанинова (г. Тверь, 2015); XXXI Международной инновационной конференции молодых ученых и студентов по проблемам машиноведения МИКМУС-2019 (г. Москва, 2019); LXXI открытой международной студенческой научной конференции Московского Политеха (г. Москва, 2021); XXXIV Международной инновационной конференции молодых ученых и студентов по современным проблемам машиноведения (г. Москва,

2022); XI Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2023" (г. Москва, 2023); XXXV Международной инновационной конференции молодых ученых и студентов по современным проблемам машиноведения (г. Москва, 2023)

Публикации по теме диссертации. Основные результаты, содержащиеся в работе, были опубликованы в 13 научных работах, среди которых 1 статья была опубликована в журнале, входящем в перечень ВАК, и 7 – в журналах, входящих в перечень Scopus/Web of Science.

Личный вклад автора состоит в постановке задачи данного исследования, разработке методов по подготовке образцов для проведения испытаний, обработка экспериментальных данных и выявление зависимостей статического, динамического модулей упругости и предела прочности материала от пористости.

Структура и объем диссертации. Структура работы представлена введением, четырьмя главами, заключением, списком литературы и приложениями. Общий объем работы – 143 страницы, в т. ч. 11 таблиц, 54 рисунка. Список литературы состоит из 184 источников. В работе содержится 1 приложение.

Соответствие диссертационного исследования паспорту научной специальности. Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 1.1.8. «Механика деформируемого твердого тела»: п.1. Законы деформирования, повреждения и разрушения материалов, в том числе природных, искусственных и вновь создаваемых; п.13. Экспериментальные методы исследования процессов деформирования, повреждения и разрушения материалов, в том числе объектов, испытывающих фазовые структурные превращения при внешних воздействиях.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные и теоретические исследования механических свойств пористых керамик являются на сегодняшний день одним из приоритетных направлений механики деформируемого твердого тела [1].

В настоящее время применение пористой керамики становится все более актуальным в различных областях техники и технологии. Материалы, обладающие высокой пористостью, способны к адсорбции и обладают слабой звукопроводностью [2].

В некоторых случаях пористые керамики должны обладать огнеупорными свойствами, химической стойкостью, био- и коррозионной стойкостью. С учетом широкого спектра требований предъявляемых к пористой керамике, актуальность исследования свойств этих материалов становится особенно очевидной.

1.1. Применение пористых керамик, том числе на основе диатомита

Диатомовые водоросли (или как их иногда называют «кремниевое чудо природы» [3]), являются основной группой фитопланктонов, участвующих в биогеохимическом круговороте кремнезема. Использование диатомита оказалось экономичным, и для их обработки не требуются ни дорогостоящие материалы, ни сложные инструменты. Диатомовые водоросли легко добываются из окружающей среды и являются отличным экономически эффективным промышленным сырьем. Кремнеземные клеточные стенки диатомовых водорослей размером 0,01–100 мкм, обладают высокоупорядоченной иерархической пористостью и доступны в окаменелой форме, известной как диатомит [4]. Этим и объясняется рост интереса исследователей к подобного рода объектам (рис.1). Нетрудно видеть увеличивающийся рост интереса к рассматриваемым объектам в зарубежной

литературе (1, рис.1). Так, число публикаций с поисковым запросом «diatomite» в 2023 году увеличилось в два раза по сравнению с 2018 годом (по данным БД ScienceDirect). Публикационная активность в отечественной печати по данной тематике характеризуется стабильностью (2, рис.1).

Число публикаций

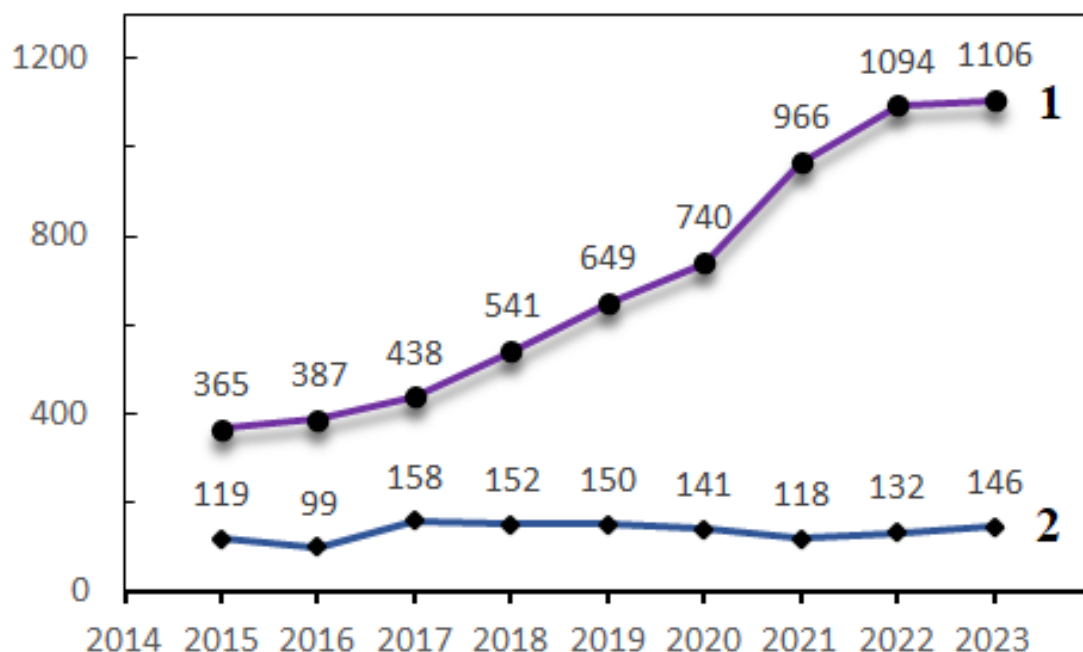


Рис. 1.1. Динамика количества найденных публикаций с поисковым термином «диатомит» («diatomite») в базах данных с 2015 по 2023 годы:

1 – ScienceDirect (<https://www.sciencedirect.com>);

2 – E-Library (<https://elibrary.ru>).

Далее рассмотрим применение диатомита в таких областях как нанотехнологии, биотехнологии, науки об окружающей среде, биофизика, биохимия и т. д. Особое внимание будет уделено использованию диатомита в качестве наноматериалов, сенсоров, фильтров и биотоплива.

1.1.1. Фильтрация и сепарация

Фильтрующие элементы, изготовленные из диатомитовой пористой керамики, характеризуются большой площадью фильтрации и высокой эффективностью. Они широко используются для очистки воды, а также для

разделения и фильтрации масел и других органических растворов, кислых или щелочных растворов, сжатого воздуха, коксового газа, метана и ацетилена [5,6].

Более того, пористые керамики (в том числе и на основе диатомита) могут использоваться при фильтрации расплавленных металлов для удаления неметаллических частиц из расплавов [8]. При использовании в качестве фильтра для подобных применений пористая керамика должна обладать достаточной прочностью, хорошей стойкостью к термическому удару и эрозионной стойкостью. Кроме того, рассматриваемые керамики не вступают в реакцию с металлами, что является еще одним их преимуществом [7,8].

Выбор фильтрующих материалов и многокомпонентные оксиды металлов, содержащие силикаты, муллит, кордиерит, карбид кремния и диоксид циркония, приведены в таблице 1.1 [2,9].

Таблица 1.1.

Применение различных керамик в качестве фильтров для металлических расплавов

№	Состав керамики	Расплав на основе	Примечание
1	55% – Al_2O_3 , 38% – SiO_2 , 7% – MgO	Fe	Возможна высокая скорость удаления шлаков
2	77% – Al_2O_3 , 23% – SiO_2	Низкоуглеродистые и нержавеющие стали	Применяется при температурах выше 1675 °C
3	Al_2O_3 , SiC, кордиерит, ZrO_2	Al, Cu, бронза, стали, Zn	
4	Глинозем, муллит	Жаропрочные сплавы с низким содержанием углерода	
5	92% – глинозем, муллит	Цветные металлы и сплавы	Хорошая устойчивость к тепловому удару
6	Глинозем	Al, Fe, стали	Возможна высокая скорость фильтрации

Для фильтрации расплавленных металлов, выхлопных газов дизельных двигателей и промышленных газов, как правило, применяется пористая керамика с открытыми порами. Макропористая керамическая пена наиболее эффективна для фильтрации твердых частиц, таких как шлак, накипь и частицы неметаллов из расплавленных металлов.

Впервые для повышения качества отливки керамическая пена была использована для фильтрации при литье из алюминиевого сплава в 1978 году [2]. В настоящее время процесс фильтрации широко применяется в литейной промышленности. Например, использование керамических фильтров при производстве отливок из серого чугуна (при условии правильного подбора параметров и выбора места их установки в литейную форму) позволяет в 2,5–3,5 раза снизить уровень литейного брака [10,11].

В настоящее время высокопористая керамика весьма востребована не только для фильтрации металлических расплавов, но и горячих газов [11]. Такого рода задачи возникают не только при переработке ископаемого топлива, но и при фильтрации сажи, образующейся при высокотемпературной обработке, сжигании мусора, работе дизельных двигателей и т. д. [12,13]. Более того, в [14] сообщается о разработке трибоэлектрического фильтра из керамической пористой керамики (заполненный гранулами фторированного этилен-пропилена для высокоэффективного улавливания), приводимого в действие вибрацией выхлопной трубы автомобиля. Частицы в выхлопе улавливаются трибостатическим электрическим полем, генерируемым между гранулами этилен-пропилена и керамикой [14].

Очевидно, что применяемая для таких задач керамика должна отвечать двум основным требованиям: термической, химической и механической стабильности керамических материалов и высокой надежности всего фильтра в течение длительного периода времени ($> 10\,000$ часов) [2,15].

Кроме фильтрации газов, пористые керамики применяют и для очистки жидкостей от микрочастиц. Очевидно, что частицы, размер которых превышает размеры пор, будут задерживаться на поверхности пористого тела, а частицы меньшего размера будут инерционно осаждаться внутри тела при наличии извилистых каналов. С увеличением нанесенного слоя проникновение пористого тела будет уменьшаться и в последующем может быть заблокирован из-за эффекта перекрытия. Чем больше захваченных частиц находится в пористом теле, тем больше увеличивается сопротивление осмосу [16,17].

1.1.2. Биосовместимые материалы

Под биосовместимыми материалами понимают материалы, которые гармонично и согласованно функционируют в контакте с живыми тканями, не вызывая серьезных заболеваний или осложнений [18,19]. Именно поэтому такие материалы очень ограничены. Это связано как с поиском и разработкой самого материала, так и со сложностью проводимых операций, риском инфекционных заболеваний во время этих процедур и т. д. Поэтому существует высокий спрос на синтетические материалы-заменители, которые разрабатываются и производятся на основе функциональной и биологической совместимости. Например, когда биоактивный материал на основе диоксида кремния ($\text{SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{O--MgO}$) соединяют с мягкими и твердыми тканями, этот композит не обладает токсичностью, а также не вызывает воспаления или аллергической реакции [20]. В ряде случаев для поддержки роста тканей, нужна матрица, содержащая открытые поры (характерным размером более 100 мкм) для внутреннего роста ткани и транспортировки питательных веществ, а также микропоры (размером 2–100 нм) для адгезии клеток и восстановления тканей [21]. В [22] было найдено применение спеченным 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 росли преимущественно на диатомовом биоматериале в большей плотности, чем на коммерческих планшетах для культивирования клеток [22]. О том, что раковины диатомовых водорослей перспективны для инженерии костной ткани, поскольку кремний усиливает регенерацию кости, сообщалось в [23]. Исследование нового защитного покрытия (и его различных физико-химических свойств) для ортопедических магниевых имплантатов было выполнено в работе [24]. 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 [24].

1.1.3. Материалы для экологии

Пористая керамика используется для очистки жидкостей и газов от бактерий начиная с 1970-х годов [25]. Сегодня эти материалы широко используются для очистки промышленных сточных вод, промышленных и автомобильных выхлопных газов в целях защиты окружающей среды.

Пористые керамические катализаторы осуществляют каталитическое окисление органического растворителя, а также дезодорацию и очистку загрязненных газов [26]. Используемая в качестве носителей катализатора

пористая керамика в катализаторах для дезодорации, выполняет следующие функции: обеспечивает площадь поверхности и требуемую структуру пор; повышает прочность и термическую стабильность катализатора. Катализатор работает путем контактного горения. Смесь газов и воздуха сгорает без пламени на поверхности катализатора с образованием нетоксичного диоксида углерода и воды. Принцип заключается в том, что адсорбция молекулы кислорода (Pt и Pd в катализаторе) уменьшает силу атомной связи в горючих газах, что снижает температуру горения органического растворителя и газа для беспламенного горения [27].

Пористая керамика также может быть использована для очистки сточных вод: улавливание и фильтрация загрязняющих веществ, таких как органические материалы и бактерии, посредством адсорбции и ионного обмена [28]. По сравнению с органическими материалами пористая керамика обладает лучшей впитываемостью и сродством к организмам.

1.1.4. Теплоизоляционные материалы

Одним из основных применений пористой керамики является теплоизоляция. Это связано с её хорошей термической стабильностью, низкой теплопроводностью и плотностью, а также простотой изготовления деталей различной геометрии [29].

Известно, что легкие огнеупорные керамики широко используются для изготовления теплоизоляционного слоя [30]. Материалы с плотностью 300–650 кг/м³, применяемые в тепловом оборудовании, могут обеспечить снижение расхода топлива на 20–70%. Теплопроводность изделий зависит не только от общей пористости материала, но и от размера и формы пор, характера структуры и химического состава [31,32].

Например, на основании проведенных исследований теплопроводящих свойств пористой кварцевой керамики предложены технологические режимы

изготовления элементов конструкции теплового узла для выращивания монокристаллов германия [33]. Кроме того, пенодиатомитовая керамика применяется в футеровке свода доменных печей, стен и купола воздухонагревателей, в футеровке паросиловых котлов, а также в теплоизоляции электролизеров для выплавки первичного алюминия [34,35]. При такой конструкции верх катодной части состоит из катодных углеграфитовых блоков, непосредственно под катодными блоками располагается барьерный слой из шамотных изделий. Во многом срок службы электролизера зависит от способности огнеупоров противостоять агрессивному воздействию фторидов и компонентов электролита, которые проникают через углеродный слой [34]. В работе [36] проведен анализ диатомитов различных месторождений (Актюбинской области РК и Среднего Поволжья РФ). Микроскопическими методами подтверждено их биогенное происхождение. В структуре микрокремнеземов прослеживается неоднородность поверхности частиц, пронизанной порами и трещинами. На основе анализа спектров рентгенофлуоресценции различных компонентов материала получен элементный состав диатомитов и синтезированного микрокремнезема. Показано, что на основе диатомитов можно получать микрокремнезем высокой «чистоты» с содержанием диоксида кремния выше 99 %, размером частиц 20–200 нм, насыпной плотностью ниже 200 кг/м³. Он отличается ультранизкой теплопроводностью 0,002–0,02 Вт/(м·°К), высокой температуростойкостью (до 1200 °С), технологичностью изготовления, доступностью материалов для производства [37]. Кроме теплоизоляции, авторы показали возможность применения синтезированного микрокремнезема при изготовлении составов теплоизоляционных воднодисперсных красок и сухих строительных смесей [36].

1.1.5. Звукопоглощающие материалы

Как уже отмечалось, пористым керамикам присуща сложная пористая структура [38]. В таких материалах присутствуют открытые, закрытые, глухие и сквозные поры и внутренние каналы (рис.2). Открытые поры способствуют проникновению и распространению звуковой волны внутрь материала, т. е. воздух внутри пор приводится в колебательное движение. Очевидно, что мелкие поры оказывают большое сопротивление потоку воздуха, в результате чего движение воздуха в порах тормозится, и часть звуковой энергии превращается в теплоту за счет вязкого трения. Потери звуковой энергии происходят также из-за деформации скелета керамики и его сопротивления вынужденным колебаниям. Гашение звука, связанное с переходом энергии колеблющихся объемов воздуха в тепловую энергию за счет трения о стенки пор, наиболее эффективно происходит в материалах с открытой пористостью [39].

Высокочастотные звуковые волны проникают в поры малых размеров без значительного отражения. Низкочастотные волны практически в материал не проникают. С увеличением открытой пористости звукопоглощение материала возрастает. Чем большую пористость имеет материал, чем больше развита поверхность пор и больше пор сообщается между собой, тем больше его звукопоглощение. Поэтому звукопоглощающие материалы должны обладать большой открытой пористостью преимущественно сообщающегося и разветвленного характера [38,39].



Рис.1.2. Схематическое изображение пористой структуры [37,38].

Пористая керамика, используемая для звукопоглощения, должна иметь размеры пор в диапазоне 20–150 мкм, пористость не менее 60% и соответствующую механическую прочность [40]. Благодаря своей хорошей термостабильности пористая керамика может использоваться не только для звукоизоляции, но и для противопожарной защиты в зданиях, метро, туннелях и т. д. [2,40].

1.1.6. Огнеупорные свойства

Огнеупорные керамики отличаются стабильностью структуры при воздействии на них высоких температур, открытого пламени и высокоэнергетических материалов. Они применяются как на промышленных предприятиях, так и в быту, где применяются нагревательные приборы и предполагается применение теплового воздействия. За счет высоких эксплуатационных параметров такие материалы особенно актуальны на любых объектах, к которым предъявляются требования долговечности, надежности и безопасности [41,42]. Фактически, огнеупорность определяет температуру, при которой изделие начинает деформироваться. Относительно его значения рассматривается эффективность эксплуатации материала в тех или иных видах работ. Кроме того, рассматриваются и особенности

поведения материала при действии высоких температур, изменение формы и нарушение целостности при температурном воздействии, устойчивость структуры, которая определяется параметром механического усилия на сжатие при нагреве, реакция на воздействие агрессивных химических растворов.

По огнеупорности все керамические материалы подразделяют на легкоплавкие ($<1350^{\circ}\text{C}$), тугоплавкие ($1350\text{--}1580^{\circ}\text{C}$), огнеупорные ($1580\text{--}2000^{\circ}\text{C}$), высокоогнеупорные ($>2000^{\circ}\text{C}$) [43]. К легкоплавким относят глины, содержащие много ($>5\%$) железа, и керамические изделия на их основе: кирпич, дренажные и канализационные трубы, черепицу, гончарные изделия, вермикулитовые и диатомитовые земли. К тугоплавким относят светложгущиеся глины и изделия на их основе: фарфор, фаянс, некоторые виды технической керамики, кислотоупорные изделия. Огнеупорными являются динас, шамотные, высокоглиноземистые и форстеритовые огнеупоры, большая часть технической керамики. К высокоогнеупорным относят керамику из чистых оксидов и бескислородных соединений [43].

Кроме того, огнеупорная пористая керамика применяется в качестве материала для камер сгорания жидких опасных отходов [44]. Такие отходы, выделяют большое количество тепла, и их можно эффективно сжигать в пористой керамической камере сгорания. Кроме того, дым, который выделяется при сжигании в традиционной камере сгорания, требует соответствующей утилизации. Эта проблема может быть решена с помощью пористой керамической камеры сгорания, которая может служить и адсорбентом при соответствующей конструкции. Сжигание предварительно смешанного топлива может осуществляться внутри или вблизи поверхности пористой керамики. Применение пористых керамик в этом случае позволяет экономить энергию и снижать выброс CO_x и NO_x [2,44].

С учетом огнеупорных свойств пористые керамики могут использоваться и в качестве пламегасителя [44]. Для этого в канале для потока газа устанавливают пористые барьеры с открытыми порами. Размеры пор определяются заданным газом в рабочей камере и могут гасить распространяющееся пламя. Для изготовления пламегасителя используется пористая керамика, и соответствующая конструкция пламегасителя. Однако проблема механической прочности и поиск оптимальных пористых материалов в процессе эксплуатации до сих пор остается актуальной [45].

1.1.7. Демпфирующие материалы

Известно, что в ряде задач, связанных с проектированием конструкций, подверженных различным динамическим нагрузкам, необходимо минимизировать уровень вибраций. Для решения такого рода проблем кроме оптимального проектирования конструкции необходимы материалы с высокой степенью демпфирования [46]. Материалы с высоким демпфированием позволяют пассивно подавлять нежелательную механическую вибрацию и распространение волн. Поэтому материаловеды постоянно работают над разработкой материалов с высокими демпфирующими свойствами. При выборе компонентов для таких материалов необходимо иметь данные о демпфирующей способности различных соединений. Так в [46], приводится краткая информация о демпфирующей способности материалов различных материалов: металлы и сплавы, керамические материалы и композиты. Представленные данные указывают на перспективные направления исследований для получения материалов с высокими демпфирующими свойствами. К примеру, авторы акцентируют внимание на металлокомпозиты и керамики, как наиболее перспективные материалы в получении улучшенных характеристик демпфирования [46].

В качестве примера применения керамических демпфирующих материалов можно привести результаты исследования прототипа слоистой балки с сердцевинной, изготовленной из песчаной смеси [47]. Песок был покрыт эластичной оболочкой, которая ограничивала его движение. При приложении контролируемого разрежения сжатые песчинки заклинивались, что приводило к повышению жесткости и увеличению затухания колебаний. Авторами была предложена аналитическая модель и на основе экспериментальных результатов была выполнена идентификация параметров модели. Определение параметров модели необходимо для разработки методов эффективного снижения вибрации динамических систем с использованием таких типов интеллектуальных материалов [47]. Демпфирующие материалы с использованием минеральных связующих хорошо зарекомендовали себя и в строительстве [48].

Таким образом, постоянное увеличение эксплуатационных параметров современных машин и оборудования (скоростей, температур, давлений) сопровождается повышением опасности их разрушения (при прохождении колебаний через резонанс вследствие обычной и акустической усталости). Поэтому разработка новых демпфирующих материалов является весьма актуальной задачей.

1.1.8. Датчики (Чувствительные элементы)

Сегодня мы живем в мире датчиков и чувствительных элементов. Датчики используются в быту, на производстве, в различных машинах и механизмах, обнаруживая наше присутствие, обеспечивая регулировку температуры, освещенности, влажности и решая многие другие задачи [49,50].

Под датчиком будем понимать устройство, которое преобразует физический параметр в выходной в виде аналогового или цифрового сигнала.

Другими словами, он преобразует физические величины, например влажность, силу, деформацию, освещенность, и преобразует их в эквивалентный электрический сигнал. Взаимодействия, используемые датчиками, могут быть акустическими, емкостными, доплеровскими, электромагнитными, электромеханическими, тепловыми, индуктивными, оптическими, микроволновыми, лазерными, ультразвуковыми и т. д. Однако, датчики, изготовленные из керамики, имеют ряд преимуществ.

Как отмечалось в обзоре [51], керамика применима в агрессивных средах и может использоваться в течение длительного времени при высоких температурах без какого-либо изменения свойств. Авторы обзора [52] провели сравнение преимуществ оксидной керамики (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 и др.) с полимерами и металлами. Они отметили, что упомянутые оксиды востребованы в качестве чувствительных элементов в авиации, автомобилестроении, медицине и химической промышленности. Однако другими авторами (см, например, [53]) отмечается, что хрупкость керамических датчиков ограничивает их применение. Что еще раз подчеркивает необходимость детального изучения механических свойств и особенностей разрушения при разработке новых керамических материалов.

Традиционно, керамика на основе оксидов применяется в датчиках, где необходимыми условиями являются долговечность и ударная вязкость [50]. Керамики с различными добавками и более сложной технологией изготовления могут быть использованы в качестве чувствительных элементов в электрических, тепловых, магнитных и оптических датчиках. Например, в работе [54] детально рассмотрены керамические материалы для датчиков влажности, такие как Al_2O_3 , SiO_2 , перовскиты, шпинель, ZnO , SnO_2 , TiO_2 , CuO , WO_3 и т. д. На основе обзора литературы по различным материалам представляется, что многослойные структуры с участием керамики являются перспективным материалом для датчиков влажности.

Преимущества таких структур связаны с высокой чувствительностью к влажности в широком диапазоне температур, химической инертностью, низкой стоимостью и портативностью [54]. Наноразмерные керамические структуры обладают уникальными физическими, химическими и механическими свойствами по сравнению с объемными из-за их большого отношения поверхности к объему [54]. Например, в химических датчиках состава воздуха, чтобы быстро достичь необходимого баланса, чувствительные элементы должны иметь пористую структуру с большой удельной поверхностью и множеством газовых каналов. Структура пор определяет скорость транспортировки газов в пористых материалах и, соответственно, чувствительные свойства датчиков [50]. Принцип работы, лежащий в основе чувствительности керамических датчиков к влажности и газу, заключается в следующем: когда микропористая керамика находится в газовой или жидкой среде, некоторые композиции в среде поглощаются пористым телом или вступают в реакцию с ним, что приводит к изменению электрического потенциала и состава микропористой керамики [50]. В работе [55] рассмотрена возможность изготовления сенсоров для рН-метров из пористой керамики.

Кварц может использоваться в устройствах на поверхностных акустических волнах (ПАВ). В работе [55] описано устройство ПАВ, изготовленное на мембране SiO_2 и пьезоэлектрической тонкой пленке ZnO , демонстрирует симметричные и антисимметричные акустические режимы на рабочих частотах 92,1 МГц и 193,5 МГц соответственно. Эти чувствительные элементы могут быть использованы для реализации высокочувствительных датчиков [55].

1.1.9. Носители катализатора

Многофазный катализатор представляет собой крошечные металлические частицы, а в качестве носителей этих частиц обычно используется пористая керамика [2]. Поэтому, размеры пор в керамике должны иметь размер в диапазоне от 6 нм до 500 мкм. Предпочтительным материалом для носителей являются оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид циркония и карбид кремния. Керамические порошки могут быть экструдированы в различные формы, а для достижения желаемой плотности они спекаются. Носители играют важную роль в стимулировании реакции. Например, степень выделения продуктов окисления для этилена увеличивается с 65% до 80% при использовании носителя из оксида алюминия в системе Ag/a-Al₂O₃ [57]. В работе [58] были разработаны композитные катализаторы на основе пористого нитрида бора (BN) с наночастицами Pd. Пористая керамика BN была использована в качестве функциональной основы для крепления Pd с равномерным размером частиц ~2,32 нм. Разработанный композитный катализатор Pd/BN продемонстрировал отличную каталитическую активность [58].

Конструкция фотокатализатора на основе диатомита для легкого разделения и рециркуляции предложена в работе [59]. Предложенный катализатор показал хорошую циклическую стабильность и разлагал 86,74% молекул родамина RhB за 200 мин. При этом регистрируемая константа скорости реакции катализатора была в 1,45 раза выше известных аналогов [59].

Новый способ каталитического окисления As(III) в воздухе с использованием в качестве окислителя диатомита, обогащенного Mn, в качестве катализатора предложен в работе [60]. Изменение степени окисления мышьяка As(III) до As(V) необходимо как для его детоксикации, так и для его удаления путем перевода в твердую фазу. Результаты

исследований показали, что диатомит, обогащенный Mn, достиг хорошего каталитического эффекта при воздушном окислении As (III) и сохранял высокую производительность в течение нескольких циклов повторного использования. Это было напрямую связано со структурой диатомита и поведением марганца. Кроме того, эффективность окисления As(III) существенно не изменилась после десяти циклов повторного использования. Рентгеновский анализ продуктов реакции подтвердил, что поверхность катализатора была богата Mn(III), Mn(IV) и адсорбированным кислородом (O–H), что было основной причиной превосходных характеристик диатомита, обогащенного Mn, при каталитическом окислении As(III) [60].

Интересный результат был представлен в работе [61]. Авторами были получены новые гибридные мембраны из двух мезопористых неорганических волокон путем смешивания материала из нанотрубок галлуазита (HNM) и кремнеземного аэрогеля (SA). Результаты показывают, что HNM является перспективным неорганическим носителем для SA, обеспечивающим двухмезопористую мембрану с супергидрофобностью (угол контакта с водой: $152,7^\circ$, удельная поверхность: $244 \text{ м}^2/\text{г}$, высокая прочность на сжатие, превышающая $3,0 \text{ МПа}$). Гибридная мембрана, отличающаяся новым составом, низкой стоимостью и простотой приготовления, может применяться в качестве носителя катализатора для обеспечения эффективного синтеза химического сырья и в качестве фильтрующей матрицы для блокирования летучих органических соединений и других вредных веществ. Кроме того, авторы отмечают, что эта технология может быть полезна для изготовления чувствительных или теплоизолирующих элементов для информационных технологий следующего поколения [61].

1.1.10. Пористые электроды и мембраны

Как уже отмечалось, пористая керамика может быть использована в электролизных мембранах. В том числе для экономии электродных материалов (в основном благородных металлов) [62]. Используемая для таких задач пористая керамика представляет собой оксиды кремния и алюминия, алюмосиликат, как в плоской, так и в трубчатой форме. Области применения керамических мембранных материалов: твердоокисные топливные элементы [65], химические элементы и фотохимические ячейки и т. д. [62].

В качестве примера использования мембран на основе диатомита можно привести работу [63]. В этом исследовании диатомит включался в состав новых композитных мембран на основе хитозана, которые были исследованы и изготовлены для применения в инженерии костной ткани в качестве возможной мембраны для регенерации кости. Результаты исследований показали, что включение диатомита в матрицу из хитозана увеличивает шероховатость поверхности, способность к набуханию и модуль растяжения мембран. Было зафиксировано увеличение модуля Юнга примерно на 52% (для 10% массовой доли диатомита в композитных мембранах) по сравнению с мембранами из чистого хитозана [63]. Рассматриваемые механические свойства позволили использовать диатомит в качестве чувствительного элемента в биореакторах с динамической мембраной для очистки сточных вод [64].

Исходя из проведенного анализа следует подчеркнуть, что спектр применений материалов на основе диатомита в последние годы существенно расширился: от биотехнологии, до механики материалов, включая микросенсорику, связанную с созданием микроприборов со специфическими характеристиками. Следует также отметить, что задача рассмотрения всех применений пористой керамики на основе оксида кремния и диатомита не

входит в задачу обзора. Цель анализа показать те области применения, в которых одним из ключевых моментов являются механические свойства образца, и поэтому изучение механических свойств диатомитовой керамики, включая особенности её разрушения, представляется актуальной задачей.

Следует также отметить, что при использовании материала в качестве фильтров, огнеупоров, демпферов, носителей катализаторов, пористых мембран и иных датчиков на основе диатомита необходимо знать механические свойства материала и их динамику при различной пористости и внешних воздействиях. Однако в литературе, как правило, не приводится таких данных. Авторы ограничиваются лишь определением свойств при фиксированной пористости. Поэтому получение новых данных о механических свойствах пенодиатомитовой керамики, а также изучение влияния на них изотермических отжигов представляется актуальной задачей.

1.2. Особенности строения пористых материалов на основе диатомита

Диатомит – осадочная горная порода, состоящая преимущественно из раковин диатомовых водорослей. Структура рыхлая или слабо сцементированная. Цвет диатомита обычно колеблется от светло-серого до желтовато-серого. В различных количествах в диатомите встречаются шарики (глобулы) опала, а также обломочные и глинистые минералы. Химически диатомит на 96% состоит из аморфного кремнезема (опала). Диатомит обладает большой пористостью, способностью к адсорбции, слабой тепло- и звукопроводностью, тугоплавкостью и кислотостойкостью.

Диатомит образован в основном из кремнистых створок разного вида диатомовых водорослей в смеси с глинистым и кремнистым материалом. Строение: пустые створки образуют диатомовую породу – трепел. Если трепел уплотнен и имеет параллельную (слоистую) структуру, то его называют шлифовальным сланцем. Распадается на тонкие пластинки.

Диатомиты возникли при осаждении кремнистых створок диатомовых водорослей имеют морское, реже пресноводное происхождение. Они образовывались, начиная с третичного периода и до наших дней.

Общая пористость теплоизоляционных материалов обычно составляет не менее 45%, на практике большей частью – от 60 до 90% и в экстремальных случаях до 99%. Высокая пористость, наряду с низкой теплопроводностью, обуславливает также и низкую механическую прочность, высокую газопроницаемость и незначительную коррозионную стойкость.

1.2.1. Особенности строения пористых материалов на основе диатомита

Синтез пористых веществ с наноархитектурой (в том числе на основе кремнезема) имеет большое значение для развития многофункциональных материалов, поскольку структурные особенности позволяют применять их в самых различных областях науки и техники [66]. Ввиду растущего интереса к экологичности возрастает интерес к мезопористым материалам, полученным на основе более чистых и недорогих процессов. К таким материалам следует отнести кремнезем [67]. Известно, что синтез пористых материалов на его основе все чаще осуществляется за счет использования недорогих и экологически чистых источников, что позволяет свести к минимуму возможное негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду.

Структура пористых материалов на основе диатомита исследовалась рядом авторов. Так, например, в [68] были разработаны три подхода к модификации микроструктуры диатомита, включая кислотную обработку (рис.3), высокоскоростную деформацию и ультразвук, с целью изменения размера пор и плотности диатомита.

На основании проведенных исследований было обнаружено, что обработка соляной кислотой способствует удалению примеси (преимущественно оксидов металлов Al_2O_3 , Fe_2O_3) из диатомита за счет эффекта кислотной промывки. СЭМ-фотографии материала приведены на рис.3. Результаты показали, что эффективность удаления примесей может достигать 20% при использовании 5% растворов HCl [68].

Похожие результаты были получены авторами [69] на примере модификации Атемарского диатомита посредством его обработки 2% раствором хлористоводородной кислотой. На рис. 4 представлена структура образца модифицированного диатомита. Авторами [69] установлен также химический состав диатомита до и после обработки кислотой, определены физико-химические свойства модифицированного диатомита.

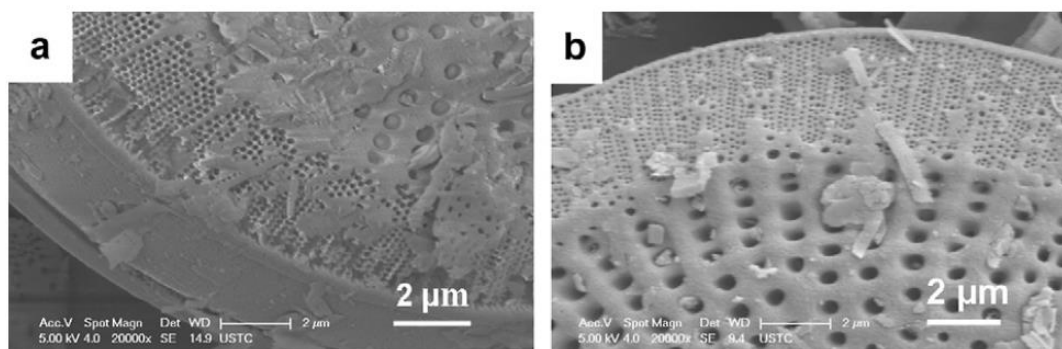


Рис.1.3 СЭМ изображения образцов диатомита: **a** – без обработки, **b** – с предварительной обработкой в растворе соляной кислоты с концентрацией 1% [68].

Модификация диатомита высокоскоростным деформированием осуществлялась на дробильной машине (скорость вращения до 24000 об/мин, внутренний диаметр 100 мм). Результаты исследований показали, что высокоскоростная деформация может эффективно улучшать свойства материала. Авторами определено оптимальное время деформирования (5 с) для получения наилучшего распределения пор по размерам и наименьшей

плотности, что имеет решающее значение для использования рассматриваемого материала в качестве носителя катализатора [68].

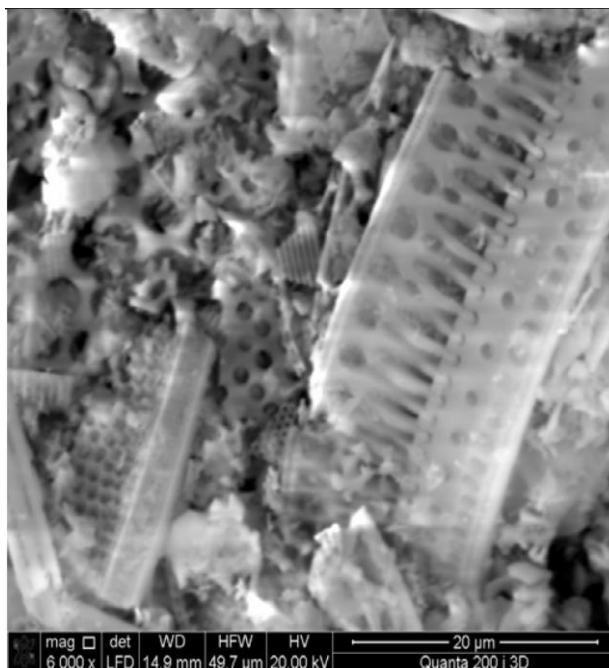


Рис. 1.4. СЭМ-фотография модифицированного диатомита [69].

При воздействии ультразвуком с увеличением времени распределение пор по размерам улучшается, а плотность уменьшается. Авторами выявлено оптимальное время экспозиции (8 минут) для получения наилучшего распределения пор по размерам и наименьшей плотности [68].

Таким образом, было показано сильное влияние химической обработки, высокоскоростной деформации и ультразвукового воздействия на улучшение распределения пор по размерам и снижению насыпной плотности [68].

Кроме описанных внешних воздействий, одним из ключевых внешних факторов, влияющих на структуру и свойства диатомита является отжиг материала [70]. Используемые образцы также представляют собой створки диатомей и имеют форму диска и высокоразвитую микропористую и мезопористую структуру (рис.5).

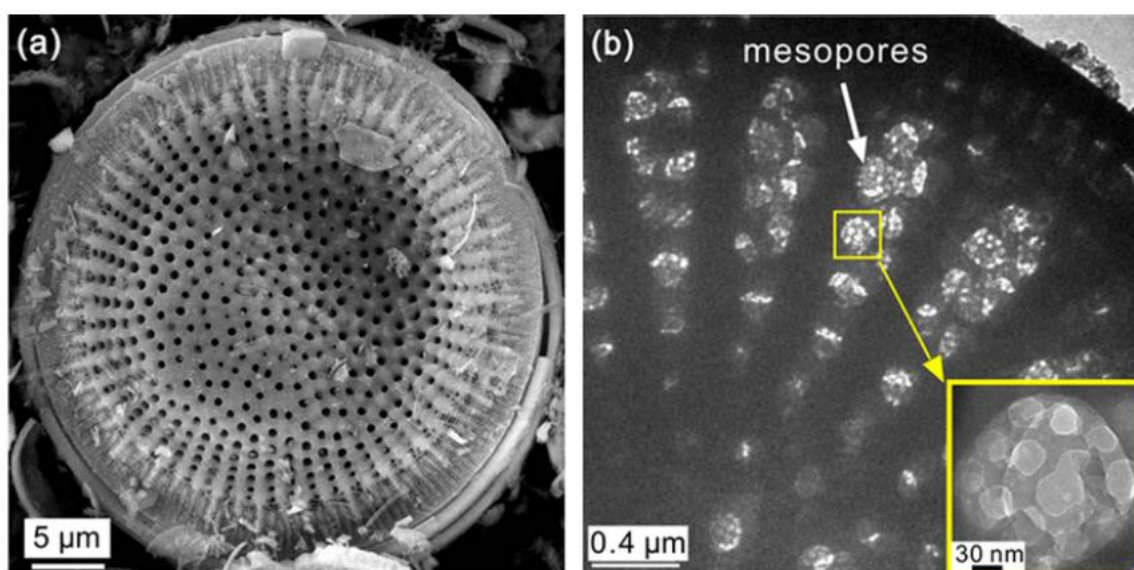


Рис.1.5. СЭМ (a) и ПЭМ (b) микрофотографии используемого диатомита [69].

Настоящее исследование показывает, что предварительная обработка нагреванием существенно влияет на межфазные взаимодействия: адсорбированная вода в значительной степени сохранялась в диатомите при низкой температуре нагрева, что приводило к сильному гидролизу. Полученные результаты показали, что предварительная обработка нагреванием играет ключевую роль в силилировании поверхности диатомита и что процессы адсорбция металлов (например, Cu) сильно зависят от структуры поверхности силилированного диатомита. Показано также, что пористость диатомита остается неизменной вплоть до прокаливания при температурах до 800 °C [70].

Микроструктуру гранул на основе диатомита, термообработанных при 800 и 1300 °C, исследовали методами ртутной порометрии, сорбции и сканирующей электронной микроскопии в работе [71]. Результаты этого исследования показали, что в процессе изготовления образцов при перемешивании, в процессе экструзии и при введении ртути не происходит разрушения структуры диатомита. При 800° C структура образцов

характеризуется неоднородным распределением пор по размерам в мезо- и макродиапазоне. После отжига при 1300°C происходило слияние усеченных частиц диатомовых водорослей, что приводило к уменьшению общего объема пор и закрытию более мелких пор, наблюдалось также увеличение распределения пор по размерам, вызванное различными характеристиками усадки структурно неоднородного материала [71].

1.3. Физико-механические свойства диатомовых керамик

Обсуждение особенностей применения материалов на основе пористых диатомитов невозможно без изучения его химического состава и механических свойств.

1.3.1. Химический состав и физико-механические свойства диатомита

Исходя из проведенного анализа литературы данные по химическому составу и основным механическим свойствам приведены в таблицах 1.2 и 1.3.

Таблица 1.2.

Химический состав диатомитовых керамик

№	Литература	Химический состав, вес. %							
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O+Na ₂ O	Органические соединения	Прочее
1	4	90,0	2,0	—	—	0,2	0,3	0,5	7,0
2	22	94,9	1,0	2,3	0,2	0,9	0,3	0,2	0,2
3	33	90,0	—	6,0	—	—	0,5	—	3,5
4	36	86,3	2,7	7,1	1,2	0,5	1,7	—	0,5
5	73	98,7	0,1	—	0,1	—	—	0,5	0,6
6	74	86,2	1,5	3,1	0,3	0,4	0,5	4,2	3,8
7	75	73,7	3,3	12,3	0,4	0,7	1,0	4,0	4,6
8	76	90,8	1,3	4,0	0,5	0,5	0,9	0,6	1,4
9	77	92,9	1,4	2,0	0,3	0,2	2,6	0,4	0,2
10	78	92,6	0,3	1,4	0,2	0,4	0,4	4,1	0,6

Нетрудно видеть, что основные примеси в диатомитовых метариалах представлены в основном окислами металлов (Fe, Al, Mg, Ca, Na, K). Наличие остатков органических соединений связано с использованием различных связующих и порообразующих материалов, используемых при получение высокопористых структур.

Таблица 1.3

Физико-механические свойства пористого диатомита

№	Источ-ник	Модуль Юнга, МПа	Предел прочности, МПа	Пористость, %	Плотность, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Примечание
1	4	20	1,4	~30	330-410	—	Рассматривался диатомит с добавками NaCO ₃ с концентрацией до 9%.
2	22	25...37	0,8...1,4	30...60	300...500	—	
3	31	—	—	—	500...2200	1...1,4	Модель стеклянных сфер
4	33	40	5,4...14	35...44	500...740	0,5...2,3	Отжиг до температуры 1250 °С
5	34	—	1,8	—	460...570	0,12...0,16	
6	72	Нет данных	0,8	10...60	200-700	—	Исследовалось в том числе влияние отжига при температурах до 1600 °С
7	73	Нет данных	0,66...7.9	40	600	—	При различных температурах спекания 600...900 °С
8	74	Нет данных	0,7...1.0	~60	250...600		Рассматривается добавление NaCl (до 1.5%)
9	75	150	8,0...30	44...68	600...1090	—	Отжиг при температурах до

							1300 °С под нагрузкой до 80 МПа
10	76	Нет данных	4,7...6,7	40...46	800	—	Отжиг в диапазоне температур 750...850°С
11	77	Нет данных	1,1...2,4	80...85	350...390	0,097	
12	78	Нет данных	14,7...19,4	58	790...910	—	Отжиг до 800 °С
13	78	Нет данных	3,5...4,5	73...75	550...600	—	Исходный материал

Что касается механических свойств, то в литературе наблюдается широкий разброс значений (более чем на порядок), что наглядно видно на примере предела прочности. Столь сильные различия связаны как с химическим составом образцов, так и с особенностями технологии их получения. Стоит отметить также немногочисленные данные о взаимосвязи механических, тепловых свойств и химического состава материала.

Таким образом, анализ литературы позволяет сформулировать следующие выводы. Рассматриваемый материал представляет собой сложный объект с развитой пористой структурой, что позволяет использовать его в самых неожиданных применениях. Начиная с фильтрующих и адсорбционных свойств, заканчивая применением его биотехнологических процессах. Следует подчеркнуть, что, несмотря на широкие возможности применения материала, изучение его физико-механических свойств проведено явно недостаточно. Практически отсутствуют исследования по модификации пористой структуры и механических свойств при различных отжигах. Практически отсутствует информация об особенностях разрушения материала и влияние на этот процесс характера пористой структуры.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Данный раздел посвящен описанию исследуемых объектов, методическому обеспечению экспериментов, связанных с приготовлением образцов, методиками определения механических характеристик, химического состава, пористости, особенностей измерения сигналов акустической эмиссии.

2.1. Исследуемые образцы

Сырье для изготовления пенодиатомитовых изделий – диатомит представляет собой легкую тонкопористую породу, более чем на 70–80% состоящую из аморфного кремнезема и имеющую в своем составе 20–30% глинистого материала. Аморфный кремнезем представлен микроскопическими створками отмерших древних водорослей – диатомей. Плотность сырья составляет обычно от 250 до 550 кг/м³. За счет своих уникальных свойств – высокой структурированной пористости, легкости, малой теплопроводности, оптимальной, для теплоизоляции прочности – диатомит традиционно используется в различных отраслях в качестве сырья для производства теплоизоляционных, фильтрующих материалов, сорбентов. На рис. 2.1 представлена микрофотография створок диатомей в составе диатомита.

Видно, что, створка обладает упорядоченной микропористой структурой. Высокая дисперсность системы и наличие пор обеспечивает невысокую плотность и теплопроводность диатомита (таб. 1.1, 1.2).

В качестве материала для исследований в работе использовались образцы диатомитовой керамики (в виде параллелепипедов размером 15×15×100 мм и порошкового материала) с пористостью 20–60% и диапазоном рабочих температур применения до 900 °С.

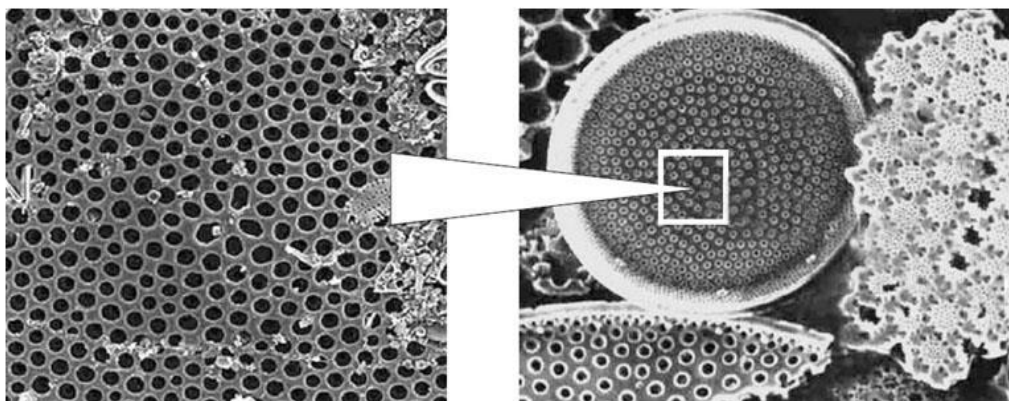


Рисунок 2.1. Микроструктура створки диатомеи: справа – створка диатомеи (диаметр 0,2 мм); слева – пористая структура створки [34].

Её изготовление осуществлялось по стандартной технологии, включающей в себя сушку породы, размельчение, формирование опоки с добавлением вспенивателя и обжиг [1,2,34].

2.2. Особенности технологического процесса получения образцов

Производство пенодиатомитовых образцов, как правило, включает следующие технологические операции: приготовление опоки, содержащей диатомит; формовка изделий; сушка и обжиг материала [1,2,79].

Для приготовления опоки, поступающие на производство диатомитовые земли (влажность сырья в зависимости от времени года колеблется в диапазоне 50...54%) измельчают (средний размер фракции не более 15 мкм, а рис.2.2), удаляют посторонние включения и предварительно высушивают (до достижения остаточной влажности 7...10%). Для производства пенодиатомитовой керамики готовят также опилки (размером 5...10 мм) и пенообразователи (природные и синтетические). Опилки за время обжига выгорают, образуя систему закрытых пор. Опилки также способствуют снижению усадочных деформаций. Иногда вместе с опилками в смесь добавляется пенообразующее вещество (например, сапонин).

Для приготовления кашеобразной пенидиатомитовой массы (шликера) смешивают диатомитовый порошок с водой с последующим добавлением опилок и пенообразователей. Количество пенообразователя (или пены) определяется заданной средней плотностью готовых изделий. Иногда в массу добавляют незначительное количество глины, присутствие которой улучшает огнеупорные качества, увеличивает твердость, придает форму и стабилизирует массу изделия [79].

Для получения однородной и стабильной во времени пенидиатомитовой массы плотность её доводят до значений 1300...1500 кг/м³ при температуре температурой 20...25°C. При использовании пены её плотность обычно соответствует значениям 500...650 кг/м³.

Полученную сырьевую массу перемешивают до однородной консистенции, а затем разливают в стальные формы заданных размеров. Процесс сушки пенидиатомитовых изделий в формах затруднен по причине ограниченной поверхности испарения влаги. В связи с этим процесс сушки является достаточно продолжительным (до 48 часов). Сушка заполненных форм производится в печах при следующих режимах: нагрев (температура от 20 до 100°C, время - 12 часов), выдержка (температура – 100°C, время – 24 часа), охлаждение (до температуры 20°C, время 2 часа).

После сушки полуфабрикат (высушенные изделия) вынимают из форм и отправляют в печь обжига, который осуществляют в изотермических печах в диапазоне температур 700...900 °C. Приведем пример варианта отжига [80]: нагрев (температура от 20 до 800°C, время – 8 ч), выдержка (температура 850-900°C, время – 4 ч), выдержка при максимальной температуре (температура 950°C, время – 1 ч), охлаждение (до температуры 20°C, время – 5 ч).

Очевидно, что получаемые таким образом пористые диатомитовые образцы (b, с рис.2.2) независимо от способа изготовления имеют

относительно невысокую прочность. Для исследования морфологии материала использовались электронная и оптическая микроскопии.

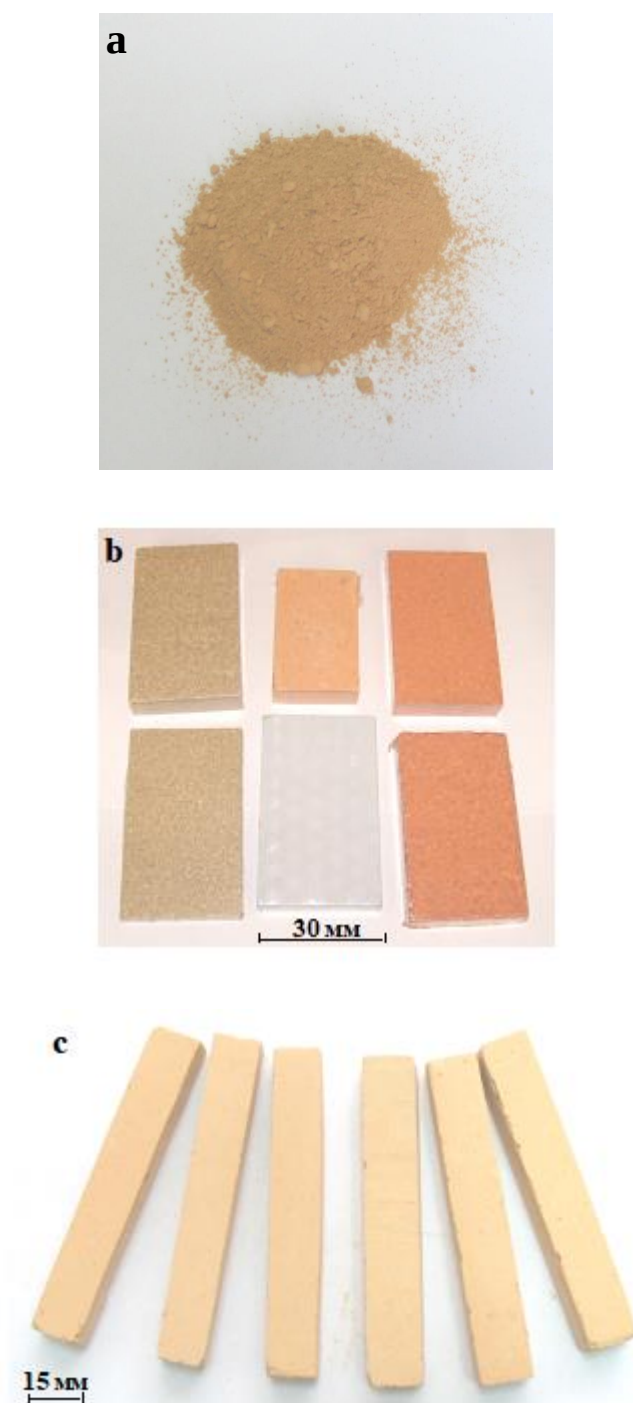


Рисунок 2.2. Фотография используемых образцов в виде: а- порошкового материала; б- пластин; с- стержней.

2.3. Микроскопия образцов

Первоначально для анализа пористой структуры образцов осуществлялась на микроскопе Метам Р1 (рис. 2.3).

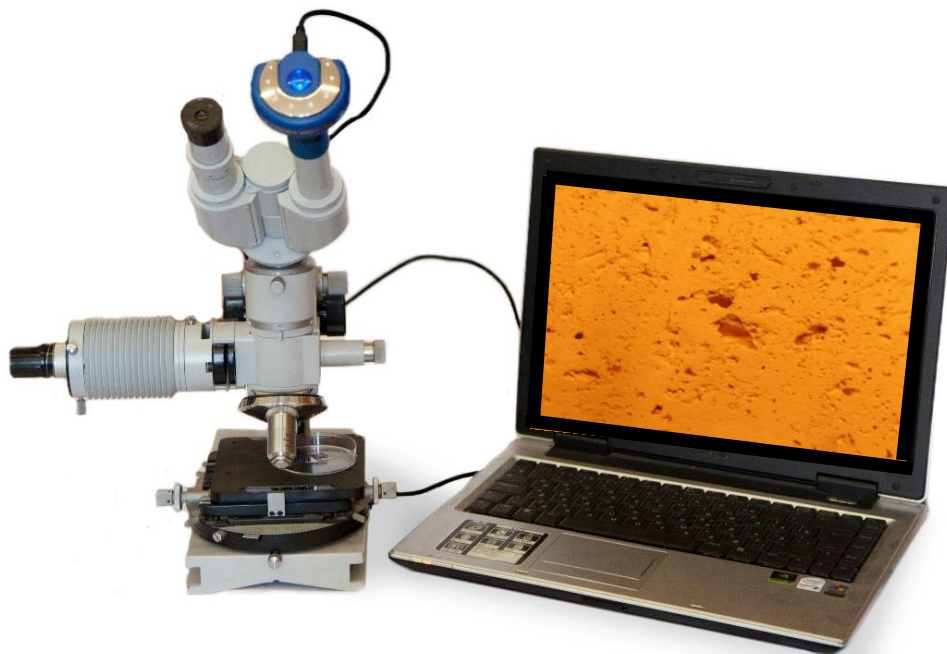


Рисунок 2.3. Внешний вид микроскопа для исследования поверхности пористой керамики на основе диатомита.

Для примера на рис.2.4 приведены типичные фотографии поверхностей образца, содержащие поры различного размера и включение другой фазы (глина).

Для более детального анализа состава образцов нами использовалась высокоразрешающая автоэмиссионная сканирующая электронная микроскопия*. Исследования проводились на микроскопе JSM 7500F (JEOL, Япония), оснащенного ЭДС-детектором OxfordX-Max80 с SATW-окном (при ускоряющем напряжении 1 и 20 кВ и токе пучка 1 нА). Чувствительность прибора (рис.2.3) составляла 0,2–1 атомного процента в зависимости от

* Автор признателен И. В. Нагорной за помощь при проведении электронно-микроскопических исследований исследуемых образцов пористой керамики на основе диатомита.

элемента. Пространственное разрешение составляло не менее 1 нм. Давление в камере образцов во время съёмки – не выше $9,6 \times 10^{-5}$ Па.

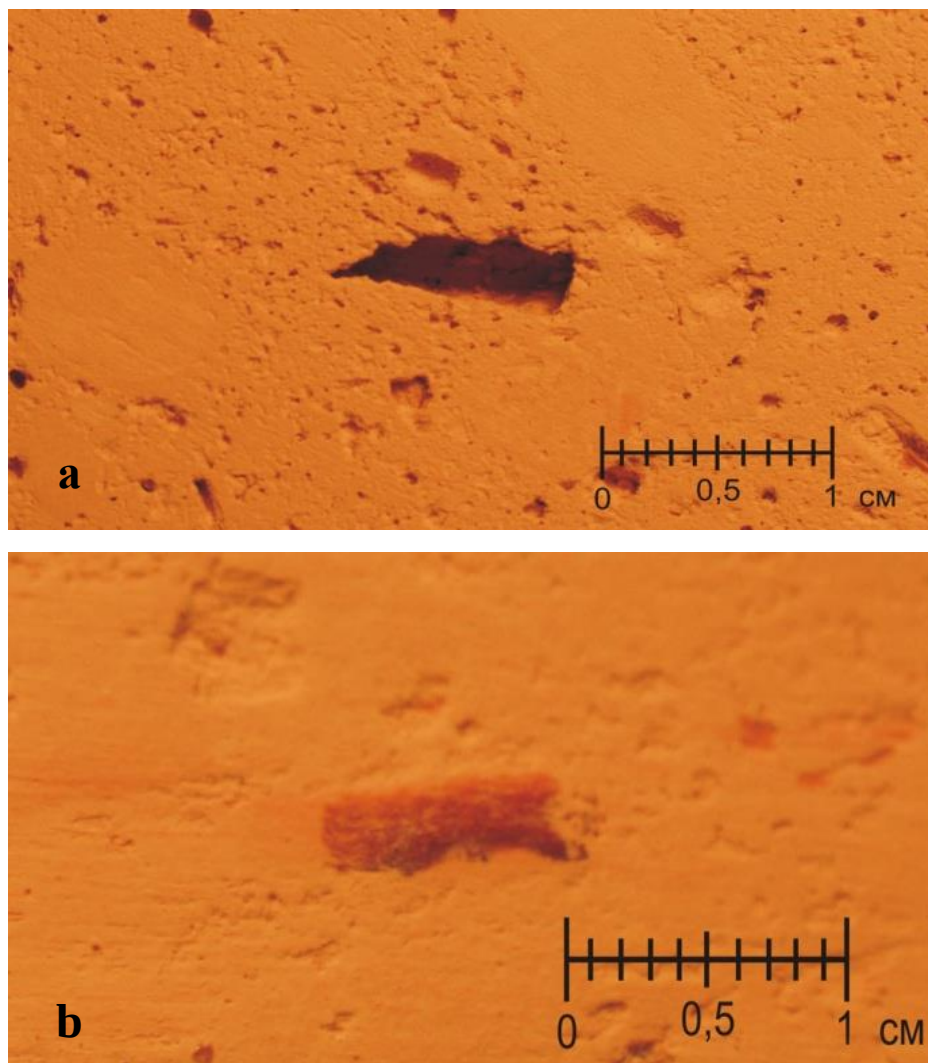


Рисунок 2.4. Фотография поверхностей образца, содержащих пору (а) и включение другой фазы (b).

Для снижения зарядки и предотвращения разрушения под электронным пучком непроводящих образцов осуществляли предварительное напыление на поверхность образцов слоя платины (около 10–13 нм толщиной) при давлении не менее 10^{-1} Па в установке напыления магнетронного типа AutoFineCoater JFC-1600.

Количественный анализ выполнен с погрешностью не более 2%, при этом в анализе учтены следовые количества при исключении pileup-пиков (вторичного излучения).



Рисунок 2.5. Фотография сканирующего электронного микроскопа JSM 7500F в лаборатории Московского Политеха.

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.

Структурные морфологические показатели рассчитывались в программе Stiman3D v.1.12 по сериям СЭМ-изображений с увеличением от $40\times$ до $50000\times$ с дополнительной коррекцией программно-выделяемого порового пространства.

Рассчитывались следующие параметры. Эквивалентный диаметр d_e – диаметр эквивалентного круга S_e , площадь которого равна площади

исследуемой поры: $d_e = (4S_e/\pi)^{0.5}$. Общая пористость n_k – отношение общей площади пор S_k к размеру кадра S_{1k} при первом увеличении: $n_k = S_k/S_{1k}$. Коэффициент сферичности – квадратный корень отношения диаметра вписанной окружности (d_s) к диаметру описанной окружности (D_s) для изображений структурного элемента, полученного в плоскости максимальной проекции: $R_s = (d_s/D_s)^{0.5}$. Значения R_s лежат в интервале от 0,01 для несферичных до 1,0 для идеально сферичных элементов. Коэффициент округлости (коэффициент Коха) – отношение площади изображения к квадрату периметра (P_k) в плоскости максимальной проекции, умноженное на 4π : $K = 4\pi S/P_k^2$. Чем ближе контур поры к окружности, тем ближе значение коэффициента K к 1. Коэффициент окатанности (коэффициент Уоделла) – сумма отношения радиусов закруглений углов, имеющих кривизну, меньшую, чем максимальный радиус окружности, вписанной в контур поры, к этому максимальному радиусу, деленная на число измерений: $Q = 1/N \cdot \sum r_i/R$. Диапазон 0...0,15 – угловатые поры, 0,15...0,25 – полуугловатые, 0,25...0,4 – полуокатанные, 0,4...0,6 – окатанные, 0,6...1 – хорошо окатанные.

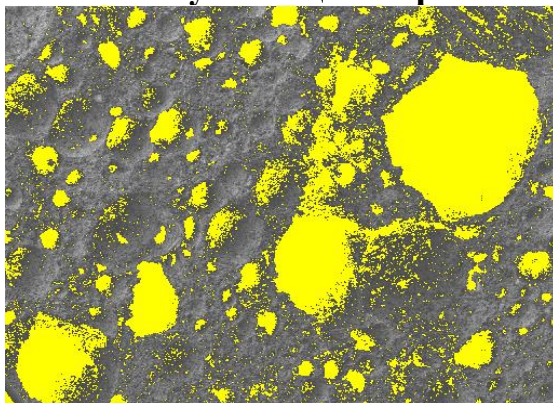
Дисперсность – интегральная оценка крупности элемента (поры) – отношение интеграла спектра Фурье по кольцевому сегменту для гармоник с 1й до 10й к аналогичному интервалу для гармоник с 20й до 30й. Диапазоны дисперсности: 0,3...0,4 – тонко-дисперсные структуры; 2,9...3,5 – крупно-дисперсные. Анизотропия $K_a = 1-a/b$ (здесь a и b – длины полуосей эллипса, описанного вокруг контура розы ориентации) изменяется от 1 для слабоориентированных структур до 4 у высокоориентированных.

Коэффициент извилистости – связь пористости с проницаемостью – отношение длины пористого образца в направлении фильтрации к минимальной длине извилистой линии тока жидкости или газа в этом образце. Коэффициент формы – отношение большой и малой осей эллипса, аппроксимирующего изображение структурного элемента, полученное в

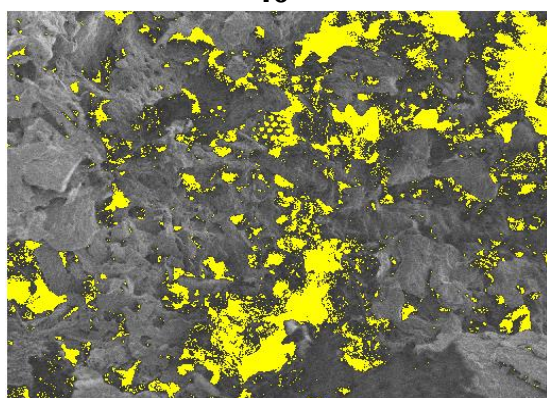
плоскости максимальной проекции. Коэффициент формы изменяется от 1,0 у структурных элементов изометрической формы до 0,01 у элементов сильно вытянутой формы. Коэффициент фильтрации – характеристика водопрopusкной способности материала, равная скорости фильтрации воды при градиенте напора равном 1.

На рисунках 2.6. и 2.7 приведены примеры обработки СЭМ-фотографий двух различных образцов. Пример экспериментального анализа размера пористой структуры при различных увеличениях приведен на рисунках 2.8, 2.9.

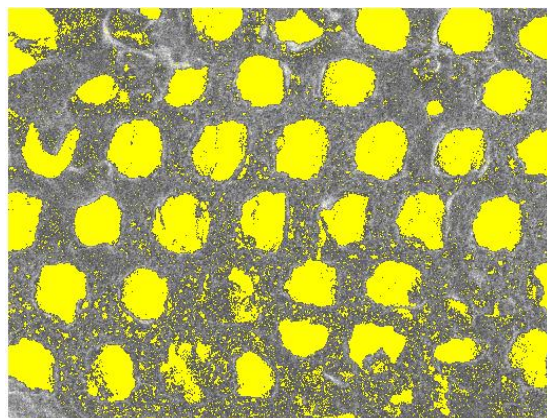
Визуализация пор



40^x

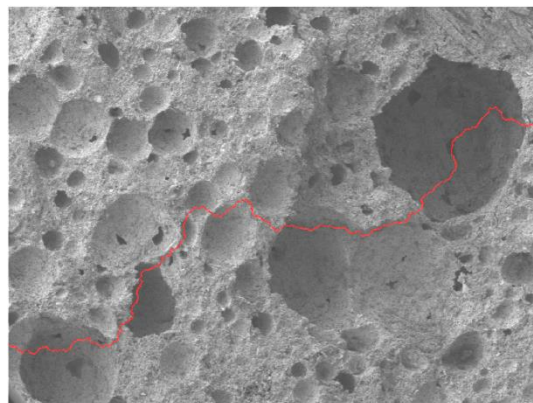
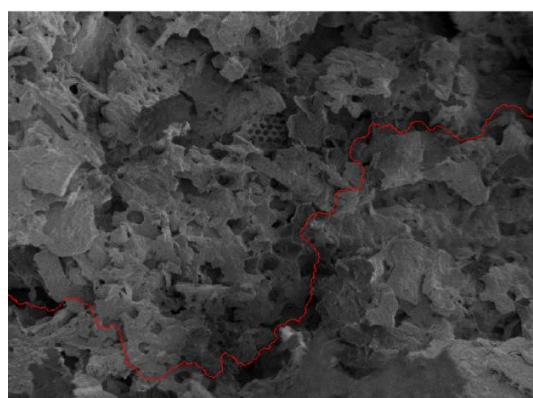
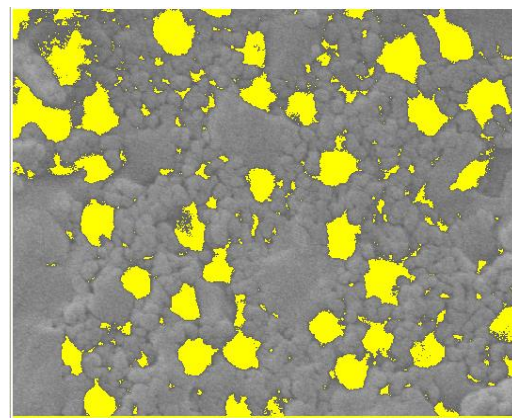


3000^x



15000^x

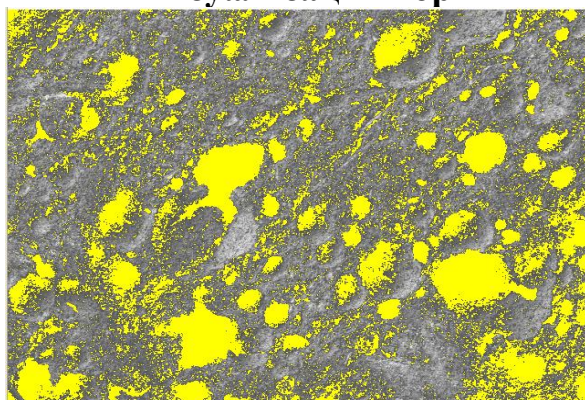
Извилистость



50000^x

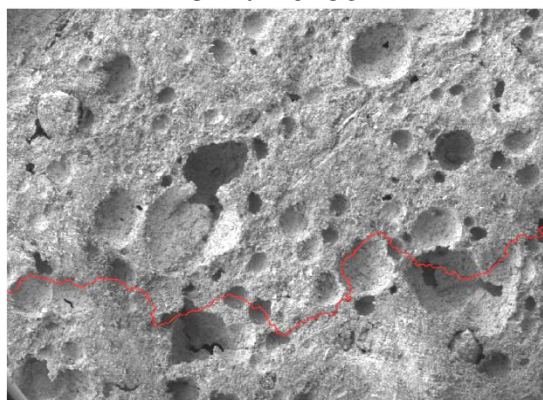
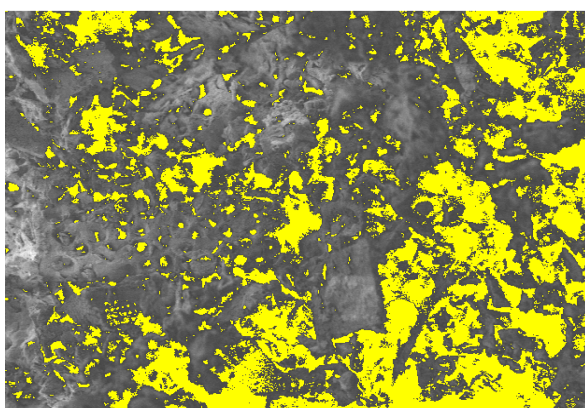
Рисунок 2.6. Пример визуализации пор образца №1 пористой керамики на основе диатомита

Визуализация пор

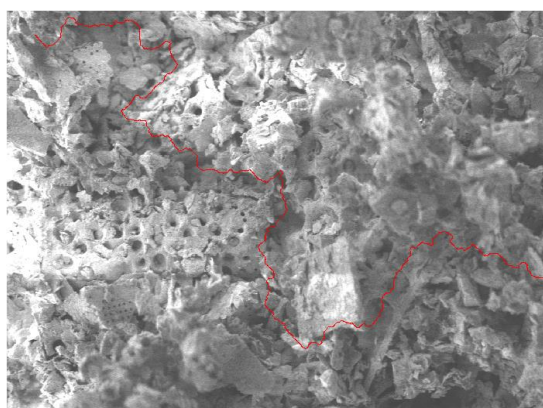
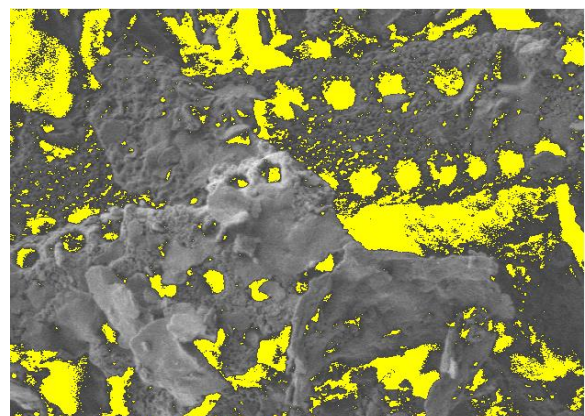


40^x

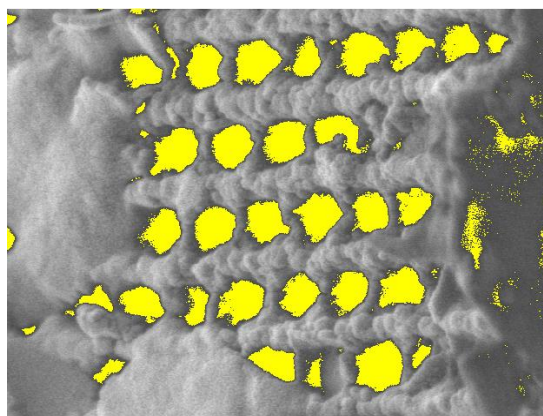
Извилистость



3000^x



15000^x



50000^x

Рисунок 2.7. Пример визуализации пор образца №2 пористой керамики на основе диатомита

Результаты обработки экспериментальных распределений по размерам пор и по коэффициенту формы образцов (№1 и №2) диатомитовой керамики представлены на рисунках 2.10 и 2.11. Размеры пор менее 100 нм не учитывались в силу не существенного их влияния на механические свойства образцов. Полученные результаты для указанных образцов сведены в таблицы 2.1 и 2.2.

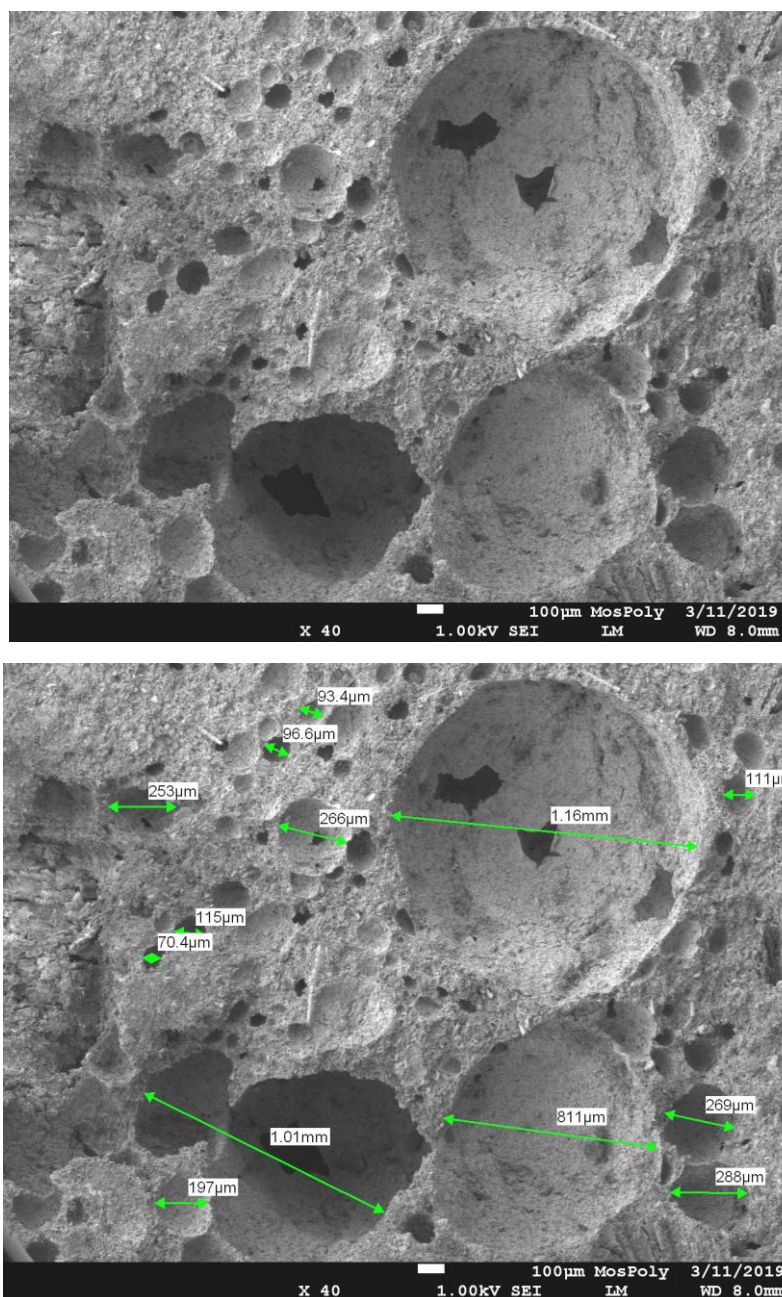


Рисунок 2.8 СЭМ-фотография поверхности образца диатомитовой керамики (сверху), в том числе с нанесенными размерам пор (снизу)

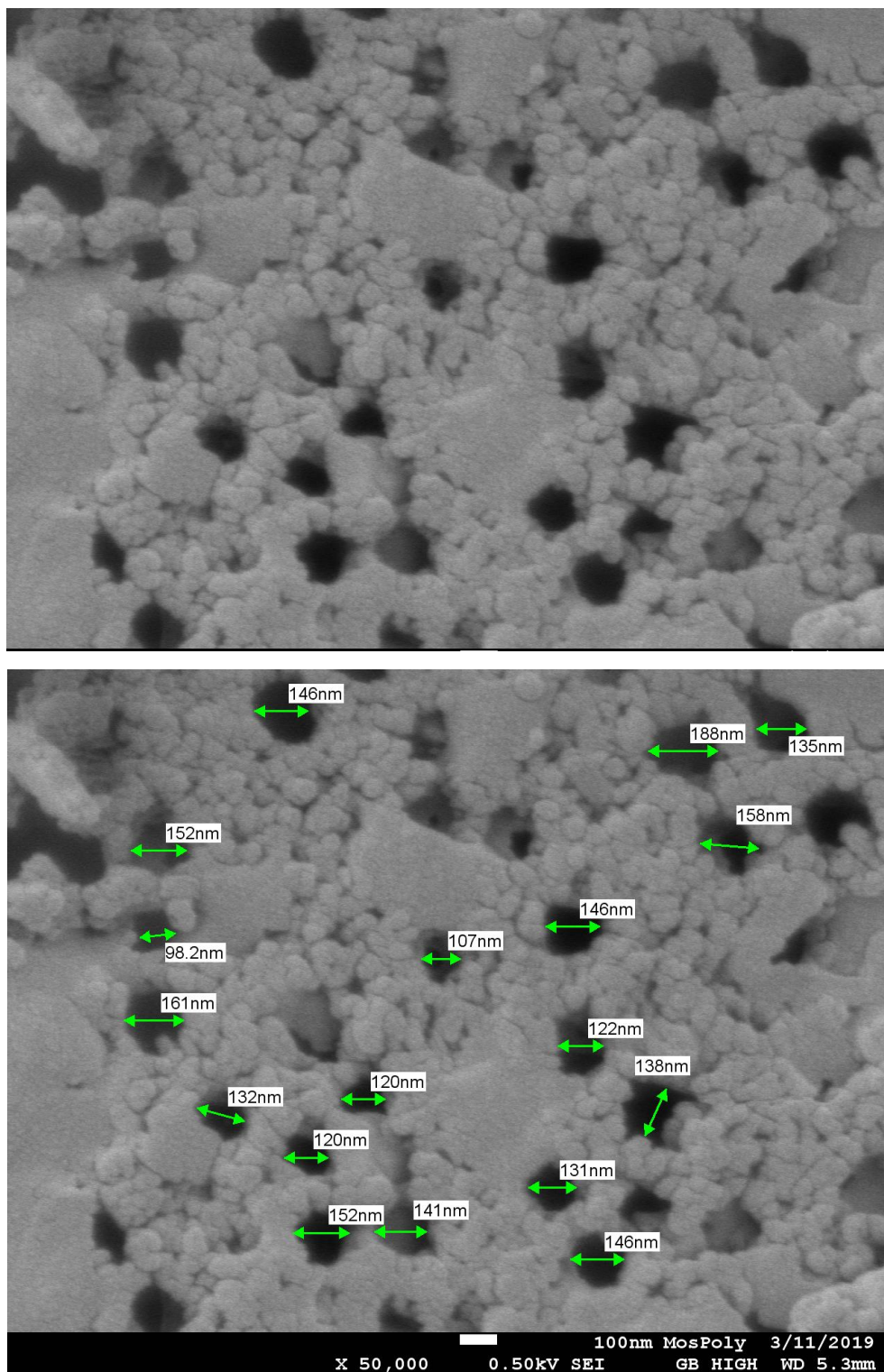


Рисунок 2.9 СЭМ-фотография поверхности образца диатомитовой керамики (сверху), в том числе с нанесенными размерам пор (снизу)

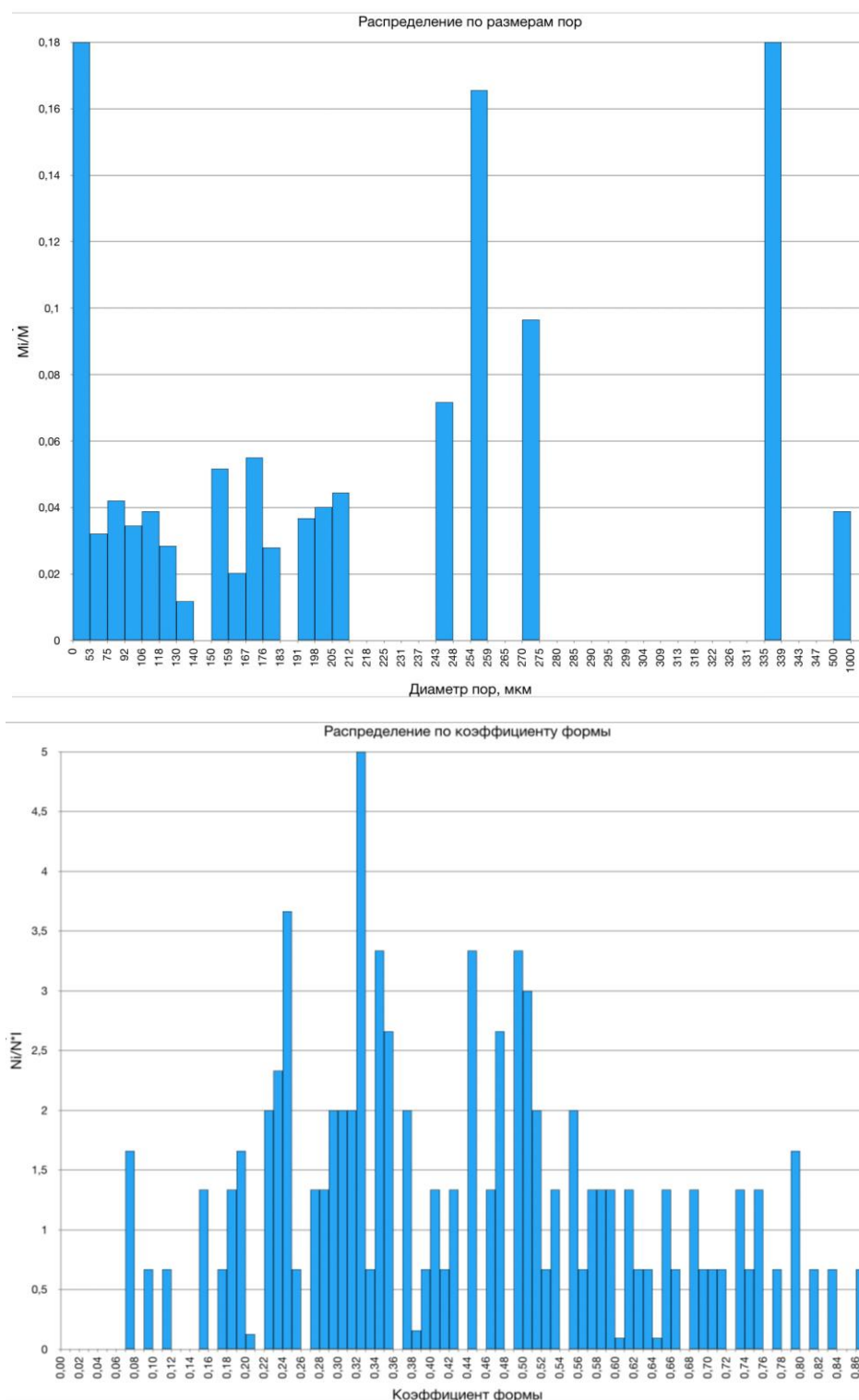


Рисунок 2.10 Результаты обработки экспериментальных распределений по размерам пор (сверху) и по коэффициенту формы образца диатомитовой керамики №1.

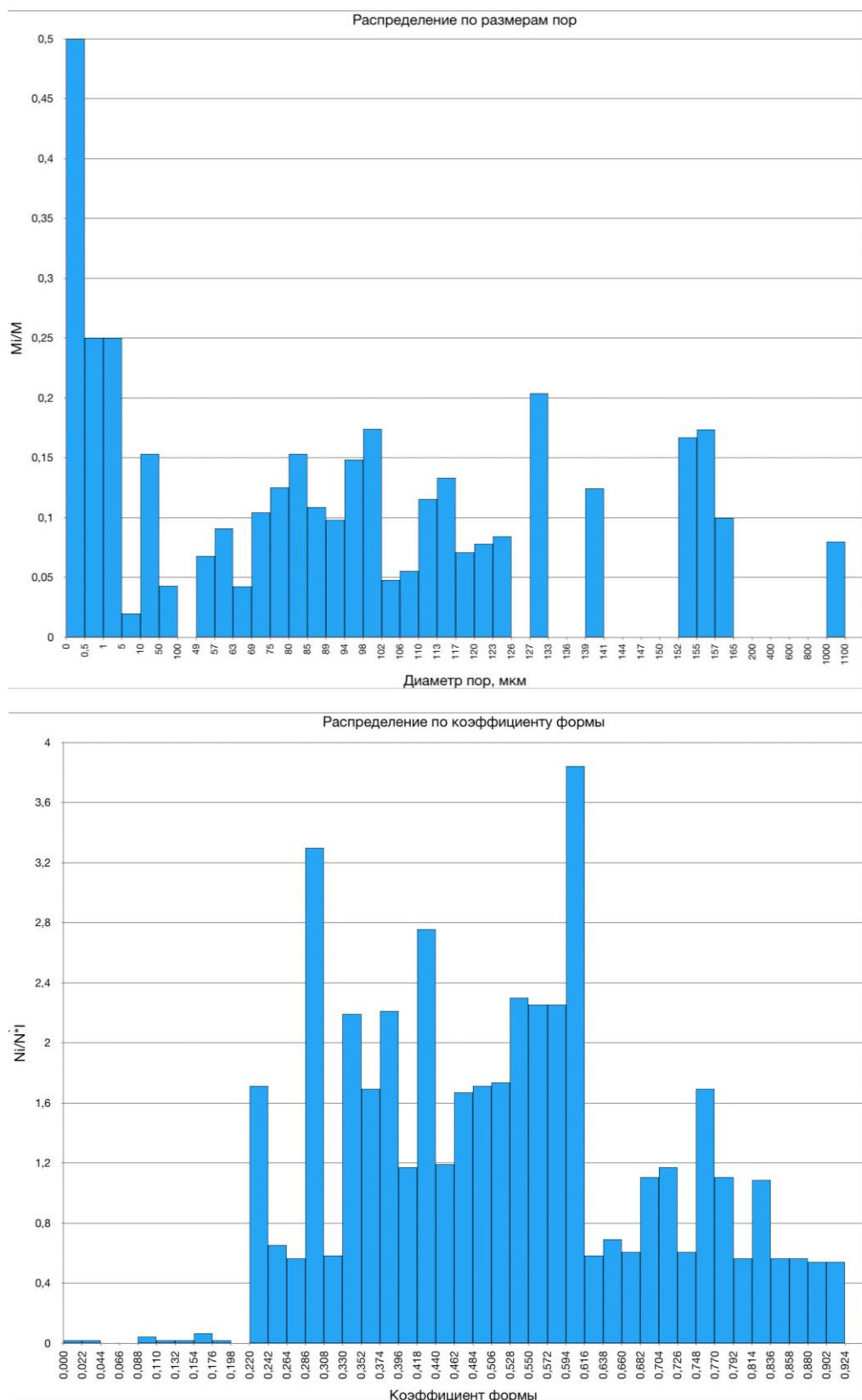


Рисунок 2.11 Результаты обработки экспериментальных распределений по размерам пор (сверху) и по коэффициенту формы образца диатомитовой керамики №2.

Таблица 2.1.

Общие показатели порового пространства керамики

	Образец №1	Образец №2
Общее число пор	8 414 237	11 554 534
Анализируемое число пор (после коррекции)	6502	7823
Пористость, %	36±5	28±4
Общая площадь пор, мкм ²	972 323	1120520
Общий периметр пор, мкм	7 592 290	3959696
Средний диаметр пор, нм	84	55
Средняя площадь, мкм ²	0,12	0,10
Средний периметр, мкм	0,90	0,34
Минимальная площадь пор, мкм ²	0,003	0,001
Максимальная площадь пор, мкм ²	88 988	22 784
Коэффициент фильтрации, мм/мин	6,3±0,5	7,6±0,5

Таблица 2.2.

Структурные морфологические показатели керамики

Образец	Увеличение	Горизонтальная извилистость	Вертикальная извилистость	Дисперсность	Анизотропия	Сферичность	Округлость	Окатанность
№1	40	0,6	0,5	2,0	1,6	0,6	0,1	0,1
	3000	0,6	0,6	1,6	1,6	0,5	0,3	0,4
	15000	-	-	1,3	1,3	0,6	0,3	0,2
	50000	-	-	2,3	1,4	0,6	0,2	0,2
№2	40	0,6	0,6	1,7	1,8	0,6	0,1	0,2
	3000	0,6	0,6	2,3	1,7	0,5	0,3	0,5
	15000	-	-	1,8	1,6	0,5	0,2	0,3
	50000	-	-	2,1	1,4	0,7	0,2	0,1

*Среднее значение по 5 измерениям, погрешность не более 0,1

Таким образом, описанные методики позволяли контролировать морфологические особенности исследуемых структур с высокой точностью.

2.4. Механические испытания образцов

Для механических испытаний использовалась разрывная машина с электромеханическим приводом и электронным силомером (ИР 5143–200) на 200 кН. Технические характеристики машины сведены в таблицу 2.3.

Таблица 2.3.

Технические характеристики испытательной машины

Наибольшая предельная нагрузка, кН	200
Пределы допускаемой погрешности измерения нагрузки, % (в диапазоне нагрузок, от 8 до 200 кН)	± 1
Скорость перемещения активного захвата, мм/мин	от 0,05 до 50
(два диапазона, 24 фиксированные скорости)	и от 0,1 до 100
Номинальная цена единицы наименьшего разряда:	
при индикации нагрузки, Н	10
при измерении перемещения активного захвата, мм	0,01
Ход подвижной траверсы без захватов, мм	800
Ширина рабочего пространства, мм	650
Максимальная мощность, кВт (питание)	2,1 (3N, 380В; 50 Гц)

Данная машина использовалась нами для испытания экспериментальных образцов на сжатие.

Измерение динамического модуля упругости исследуемых объектов (для проведения исследований зависимости модулей упругости от пористости использовалось не менее 60 образцов) осуществлялось акустическим методом. Основные преимущества акустических испытаний

хорошо известны и связаны с отсутствием разрушающих воздействий на материал и возможностью многократных испытаний.

Сущность резонансного акустического метода состоит в использовании статистической связи резонансных частот изгибных или продольных колебаний образца с его механическими характеристиками. С помощью резонансного метода могут быть определены механические свойства твердого тела (динамический модуль упругости, модуль сдвига, коэффициент Пуассона и т. д.) [81].

В образце, лежащем на опорах (рис. 2.12), с помощью генератора и электроакустического преобразователя возбуждаются механические колебания переменной частоты. Эти колебания воспринимаются другим преобразователем (приемником) и подводятся к индикатору. При совпадении частоты собственных колебаний образца с частотой внешних возбуждающих колебаний происходит резкое увеличение амплитуды колебаний (резонанс).

Измеряя собственную резонансную частоту установившихся колебаний образца твердого тела с ненарушенной структурой, можно количественно определить значение модуля упругости материала данного образца.

Собственная частота колебаний образца определяется формулой:

$$f_{рез} = \frac{m^2}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{E_d I}{F\rho}} \quad (2.1)$$

где $f_{рез}$ – резонансная частота колебаний, Гц; m – коэффициент, характеризующий форму колебаний и равный 4,73 для основного тона и для принятого способа крепления; l – длина образца, м; E_d – динамический модуль упругости первого рода, Па; I – осевой момент инерции сечения

образца*, m^4 ; F – площадь поперечного сечения образца, m^2 ; ρ – плотность материала, $кг/м^3$ [81,82].

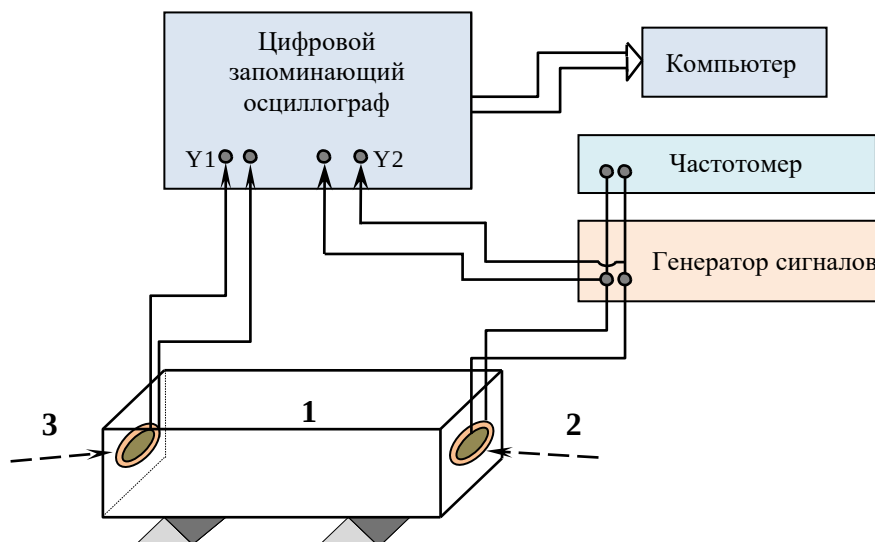


Рис. 2.12. Принципиальная схема установки для измерения резонансной частоты: 1 – опытный образец, 2 – пьезоэлектрический преобразователь (возбудитель звукового сигнала), 3 – пьезоэлектрический преобразователь (приемник).

Измерения проводились в диапазоне частот 0,5–2 кГц. В данном методе использовались два преобразователя, по одному на каждом из двух параллельных торцов образца [81,82]. При этом в большинстве случаев образцы имели форму стержней (рис.2.13), а преобразователи полностью покрывали их торцы, так что волна распространялась в образце, как в волноводе. В некоторых случаях электроду, возбуждающему преобразователь, придавалась такая форма, что сформированный звуковой пучок занимал лишь часть поперечного сечения образца (достигалось

* Под осевым моментом инерции сечения образца будем понимать геометрические характеристики, определяемые интегралами вида: $I_x = \iint_F y^2 dF$; $I_y = \iint_F x^2 dF$ [83]. Для нашей задачи (рис. 2.10)

$I = \frac{4}{3} ab^3$ [84], здесь a и b половины линейных размеров сечения образца.

простым уменьшением диаметра преобразователя). При работе с двумя преобразователями контролировалась параллельность торцов образца. Ряд экспериментов проводились с образцами различной длины.

Динамический модуль упругости образцов подсчитывался по формуле:

$$E_d = \frac{4\pi^2 l^4 F}{m^4 I} \cdot \rho \cdot f_{\text{рез}}^2. \quad (2.2)$$

По найденному модулю упругости E_d , используя зависимость

$$V_t = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.3)$$

находили скорость звуковых колебаний V_t в образце [85]. Для экспериментальной проверки скорости звука использовался импульсный метод.

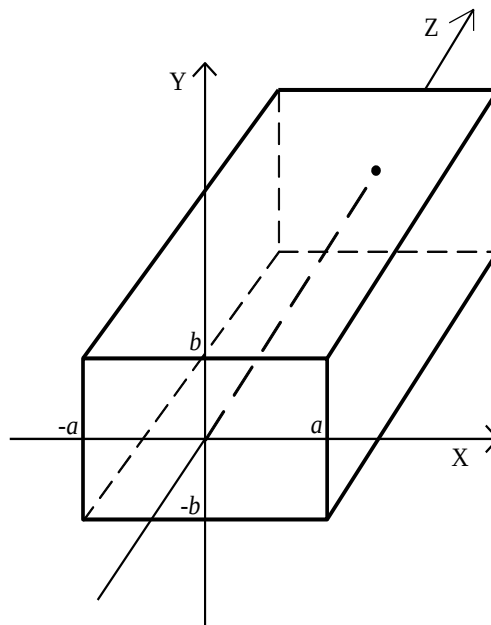


Рис. 2.13. Ориентация образца в системе координат.

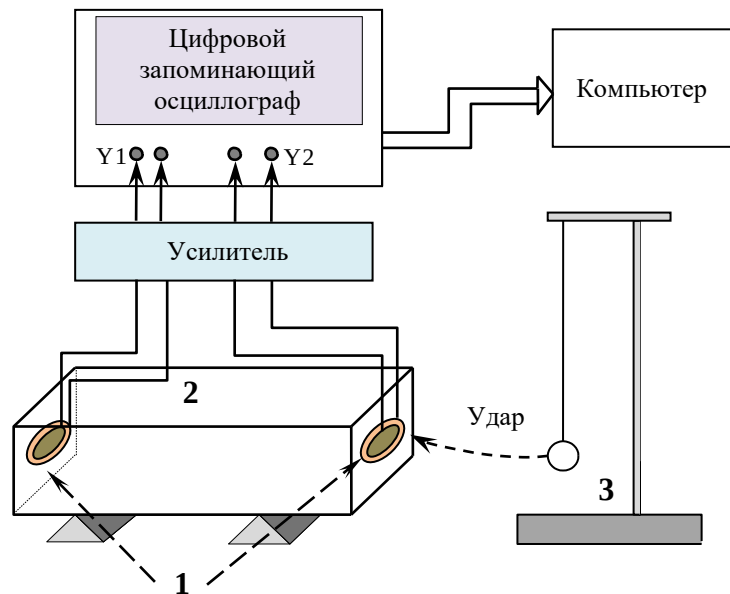


Рис.2.14 Принципиальная схема установки для измерения скорости звука: 1 - пьезоэлектрические датчики, 2 - образец, 3 - система для формирования механического удара.

Установим на образце два пьезокерамических приемника, таким образом, как показано на рис. 2.14. Однократным механическим воздействием (ударом) возбуждаем в образце колебания. Фиксируем на осциллографе данные с приемников. Изменяя расстояние между датчиками l , фиксируем время задержки приема сигнала Δt для образцов разной длины. Скорость распространения звуковых колебаний в среде определяем по тангенсу угла наклона прямой. Для проведения исследований применялся осциллограф цифровой запоминающий (обеспечивает визуальное наблюдение, запоминание в цифровой форме и измерение амплитудно-временных параметров периодических и непериодических электрических сигналов в том числе однократных импульсов, в динамическом диапазоне от 4 мВ до 5 В, в полосе частот, определяемой частотой дискретизации, максимальное значение которой 100 МГц при работе в режиме 4-х (8-ми) каналов; предел допускаемой основной погрешности измерения напряжения входного сигнала без пробника не более: 3 % на коэффициентах усиления 1,

2 и 5; 4 % на коэффициенте усиления 10; с пробником 1:10 в процентах не более: 4 % на коэффициентах усиления 1, 2 и 5; 5 % на коэффициенте усиления 10; предел допускаемой основной погрешности измерения временных интервалов в процентах не более: 0,5 %).

Пьезоэлектрические преобразователи и их калибровка. Для регистрации механических колебаний, возникающих в образцах, были выбраны пьезоэлектрические преобразователи, достоинство которых заключается в простоте и достаточно высокой чувствительности [86]. Ультразвуковые колебания преобразовывались в электрический сигнал датчиками с пьезокерамическими чувствительными элементами. В табл. 2.4. приведены данные по распространенным пьезоэлектрическим материалам [85,86].

Таблица 2.4.

Сравнительные характеристики пьезоэлектрических материалов

Материал	Плотность ρ , 10^3 кг/м ³	Скорость звука с, 10^3 м/с	Пьезомодуль d_{ik} , 10^{-12} м ² /Н	Коэффициент электромехани- ческой связи K_{ik}	Т Кюри θ , С°
Кварц	2,6	5,47	2,31	0,095-0,11	-
Дигидрофосфат аммония	1,8	2,35	24-48	0,28-0,32	150
Согнетова соль	1,77	3,1	275	0,19-0,76	18-24
Сульфид сурьмы	5,2	1,5	1300	0,8	19
Титанат бария (ТБ-1)	5,3	4,2	100	0,2	120
ЦТС-19	7,0-7,4	3,2	100-200	0,6–0,65	285
ЦТС-21	7,0	3,2	27-66	0,20	410
ЦТС-22	7,0	3,2	50-100	0,21	330
ЦТС-23	7,4	3,2	150	0,41	285
ЦТБС-1	7,0-7,2	3,3	220-470	0,55	165
ЦТБС-3	7,2	3,4	160-400	0,45	180
ЦТБС-4	7,5	3,3	130-300	0,45	227

Эффективность работы пьезопреобразователя, в режиме приема, определялась коэффициентом электромеханической связи. Как видно из таблицы, эффективные датчики, работающие в достаточно широком диапазоне температур ($20-100\text{ }^{\circ}\text{C}$), можно построить на основе пьезокерамик. В опытах использовались круглые пластины из ЦТС-19 диаметром 10 мм и толщиной 0,5–1 мм (рис.2.13).



Рис.2.15. Фотография различных пьезоэлементов

Были опробованы различные конструкции датчиков. На рис.2.15. приведены схематические изображения некоторых из них.

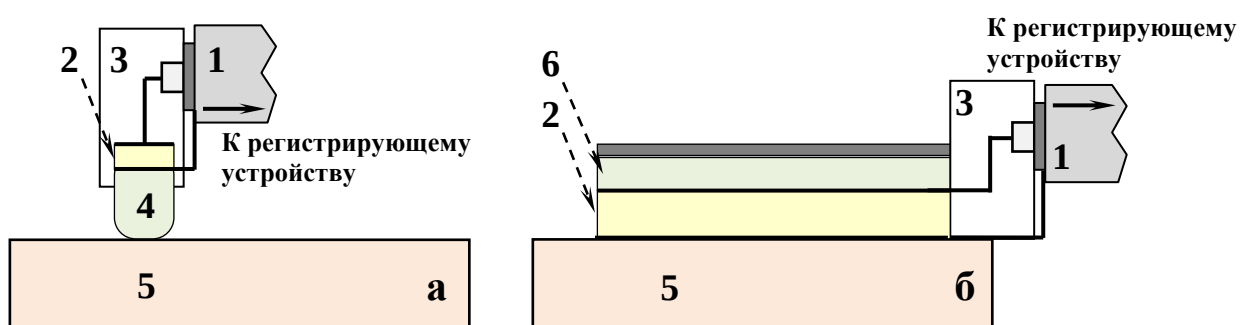


Рис.2.16. Схема вариантов размещения датчиков ультразвуковых колебаний: а - со звукопроводом, б с непосредственным акустическим контактом. 1 - сигнальный провод; 2 - пьезочувствительный слой; 3 - электрический экран; 4 - звукопровод; 5- образец; 6 - диэлектрическая прокладка

Экспериментальные исследования показали, что конструкция датчика со звукопроводом (рис. 2.16а) обладала меньшей чувствительностью, но

была способна воспринимать более высокие частоты по сравнению с датчиком (рис. 2.16б).

Все опыты по наблюдению акустических сигналов, возбужденных ударом, проводились на конструкции датчиков второго типа (рис. 2.16б). В этой серии экспериментов датчик непосредственно прижимался к образцу. Такой способ крепления, проигрывает по коэффициенту электромеханической связи закреплениям, описанным в литературе (приклейка эпоксидными смолами, цианакриловым клеем и т. д.) [85-89], однако предложенный способ обладает большой простотой и обеспечивает многократное использование датчика без опасности его разрушения.

Кроме того, в ряде экспериментов пьезоэлектрические датчики оказывались весьма чувствительными к электрическим наводкам (из-за высокого внутреннего сопротивления). Для снижения паразитной емкости в конструкцию сигнальная обкладка-экран была введена диэлектрическая прокладка (6, рис.2.16) толщиной 1-2 мм, изготовленная из стеклотекстолита.

В зависимости от ряда условий (закрепления, поляризации, электрической схемы подключения), снимаемый с датчика сигнал может нести информацию о смещении поверхности, колебательной скорости, ускорении либо комбинации этих воздействий на датчик [87-89]. В используемых нами схемах закрепления датчиков электрический сигнал отражает информацию о колебательной скорости поверхности пластины [90]. Было обнаружено также, что спектральная функция получаемого с датчика сигнала имеет ряд узких экстремумов. Эти экстремумы обусловлены собственными частотами колебания пластины¹. Измеренная скорость звука в диатомите составляла $V = 770-800$ м/с.

¹ Измерения проводились в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р 57862-2017 и ГОСТ Р 59368.1-2021

2.5. Измерение теплопроводности материалов на основе диатомита

Измерения теплопроводности и определения теплового сопротивления пористых материалов, а также материалов, предназначенных для тепловой изоляции, осуществлялись на установке ИТП-МГ4 методом цилиндрического зонда. Основные технические характеристики установки приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5.

Технические характеристики установки

№	Наименование характеристики	Значение характеристики
1	Диапазон измерений теплопроводности, Вт/(м·К)	0,03... 1,0
2	Пределы допускаемой основной относительной погрешности измерения теплопроводности, %	± 7,0
3	Пределы допускаемой дополнительной погрешности при измерении цилиндрическим зондом, вызванные изменением температуры окружающего воздуха от нормального значения (20±5) °С до предельных рабочих значений, на каждые 10 С°	0,2 предела допускаемой основной погрешности
4	Предел основной относительной погрешности определения коэффициента теплопроводности, %	±7
5	Диапазон регулирования температур, °С – холодильника – нагревателя	5...25 25...60
6	Объем памяти результатов измерений	100
7	Время одного измерения, мин, не более:	10
8	Средняя наработка на отказ, ч, не менее:	10000

Общий принцип работы прибора основан на создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец определенной толщины и направленного перпендикулярно к лицевым граням образца, измерении толщины образца, плотности теплового потока и температуры противоположных лицевых граней.

Принцип работы прибора с цилиндрическим зондом основан на создании нестационарного теплового режима и измерении скорости изменения температуры зонда, помещенного в образец.



Рис.2.17. Фотография прибора

Цилиндрический зонд (ЦЗ) представляет собой рукоятку и размещенных в корпусе (металлической трубки диаметром 5 мм), электронагревателя и платиновых датчиков температуры. ЦЗ подключается к электронному блоку, содержащему микропроцессорное устройство, которое обеспечивает измерение сигналов датчиков, управление установкой и тепловым зондом, а также индикацию и сохранение результатов измерений.

Вычисление теплопроводности λ производится вычислительным устройством по следующей формуле:

$$\lambda = \frac{hq}{T_n - T_x}, \quad (2.4)$$

здесь λ -коэффициент теплопроводности материала; h - толщина образца; q - плотность стационарного теплового потока, проходящего через измеряемый образец; T_n и T_x - температура горячей и холодной граней измеряемого образца соответственно.

ГЛАВА 3. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА

Как уже отмечалось ранее (глава 1) применение пористых керамик осуществляется в направлениях [91], связанных с теплоизоляционными свойствами [76,92], а также использованием их в качестве различных фильтров [93,94]. Кроме того, с помощью высокопористых материалов возможно снижение волнового сопротивления тел в сверхзвуковом потоке [95]. Кроме того, пластины пористого SiO_2 рассматриваются как альтернатива классическим подложкам в микроэлектронике. Их использование позволит уменьшить диссипацию мощности (обусловленную токами утечки, динамическим рассеянием и т. п.) в условиях постоянно возрастающей плотности упаковки активных структур в интегральных схемах [96].

Диатомитовая керамика представляет собой материал на основе SiO_2 . Основа этого материала, как уже отмечалось, составляет диатомит – аморфный материал, состоящий в основном из раковин диатомовых водорослей [97,98]. Он обладает высокой пористостью, способностью к адсорбции, слабой тепло- и звукопроводностью, тугоплавкостью и кислотостойкостью. Диатомит используется как материал с низкой тепло- и звукопроводностью (см. подробнее гл.1), в том числе при производстве аккумуляторов [99] и суперконденсаторов [100].

Однако, несмотря на то, что диатомитовая керамика является перспективным материалом, свойства этого материала изучены явно недостаточно: до конца не исследованы его физико-химические свойства (модули упругости, пористость и их взаимосвязь), а также деформационное поведение сред на основе пористого диатомита, включая характер деформирования, эволюцию повреждений в хрупких материалах и их

последующее разрушение. Рассмотрению этих вопросов и посвящен данный раздел.

3.1. Динамический модуль упругости керамики на основе диатомита

В качестве материала для исследований в данном разделе использовались отформованные образцы диатомитовой керамики в виде параллелепипедов с пористостью свыше 30% и диапазоном рабочих температур применения до 900 °С. Её изготовление осуществлялось по стандартной технологии, включающей в себя сушку породы, размельчение, формирование опоки с добавлением вспенивателя и обжиг (см. подробнее гл.2).

Анализ состава образцов был проведен с использованием высокоразрешающего автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа JSM 7500F (JEOL, Япония), оснащенного ЭДС-детектором OxfordX-Max80 с SATW-окном. Размер пор в керамике и расстояние между ними 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. Механические испытания образцов на сжатие проводились на испытательной машине со скоростью $8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ с записью кривых нагружения по которым были определены предел прочности и относительная деформация материала [101]. Измерение динамических модулей упругости E_d проводилось резонансным акустическим методом по известной методике [102], описанной в разделе 2.4 (глава 2). В упомянутом разделе отмечалось, что акустические методы считаются наиболее удобными для решения задач подобного рода. Дополнительно необходимо подчеркнуть, что образец помещался на опоры на расстоянии 3,3 мм от краев. Пьезоэлектрические датчики закреплялись на

торцах образца. На основании экспериментальных данных, полученных по описанной ранее методике, были получены величины E_d (таблица 3.1).

Таблица 3.1

Исходные экспериментальные данные для расчета динамического модуля упругости и полученные результаты

f_{exp} , кГц	Пористость	Размеры образца a, b, l мм	Плотность ρ , кг/м ³	E_d , ГПа
1,51	0.36	16×16×100	1690	1,43
1,12	0.4	14×14×100	1590	0.96
1,09	0.45	15×15×100	1460	0.73
0.96	0.5	15×15×100	1325	0.51
0.93	0.6	15×15×100	1060	0.39
0.77	0.7	15×15×100	800	0.20
0.64	0.8	15×15×100	530	0.09

Известно, что зависимость усредненного модуля упругости E_d от пористости P для разных морфологий, как правило, подчиняется степенной зависимости вида [103]:

$$E_d = E_{d0}(1 - P)^m, \quad (3.2)$$

здесь E_{d0} – динамический модуль упругости при нулевой пористости, показатель $m=0.5...4$ – индекс морфологии пористости среды [104-108]. Результаты исследований зависимости динамического модуля E_d керамики от пористости (30...85 %) приведены на рис.3.1. Резонансные частоты колебаний $f_{\text{рез}}$ лежали в диапазоне 600...1600 Гц, длина образцов составляла 95...105 мм, ширина и высота находились в диапазоне 13...16 мм.

Что касается величины E_{d0} (при значении пористости $P=0$). С учетом известных литературных данных [104,105,107] значение E_{d0} принималось равным 70 ГПа.

Анализ полученных данных (рис.3.1 и 3.2) позволяет рассчитать индекс морфологии среды m для анализируемых образцов. По представленным

экспериментальным данным была определена величина $m=2.34$, значение которой является типичным для подобного рода материалов [4,22,103].

При обсуждении особенности морфологии среды и взаимосвязи её с индексом m , как правило, рассматривают две модели пористых структур: модель перекрывающихся сферических пор (ПСП) и модель перекрывающихся сферических тел (ПСТ) [105,106]. В первой модели пористая среда состоит из сплошного тела, включающего в себя сферические пустоты разного радиуса в случайно выбранных точках заданного объема. При этом, согласно [106,109], поры становятся проницаемыми при пористости $P < 0.3$, а каркас остается связанным до пористости $P < 0.97$. Такой морфологии соответствуют материалы с системой изолированных пор при низкой пористости. Подобная пористая структура в керамике может быть обусловлена процессами коалесценции и формирования пор на последней стадии спекания.

Во втором случае геометрическая модель строится заполнением объема сферическими частицами сплошного материала, которые располагаются в случайно выбранных точках объема с разными радиусами и могут перекрываться. Эта модель является отражением процесса получения керамического материала спеканием идеальных сферических частиц (порошка). Поровое пространство, как указано в [106,109], является проницаемым, если пористость превышает $P > 0.03$, а каркас остается связанным до $P < 0.7$. Однако, как отмечают авторы [106], создание связанных модельных структур оказывается затруднительным при пористости $P > 60 \%$.

Так, в работе [106] показано, что индекс морфологии пористости для ПСП- и ПСТ- структур $m=2.9$ и $m=4.0$. Значение $m=2.0$ для ПСП структур соответствует случаю сферических пор. Полученную в работе разницу авторы [106] связывают с неравномерным распределением пор в пористом

материале. Значение индекса морфологии пористости $m = 2$ для сферических пор для пористого стекла и керамики отмечено и в работе [105].

Эмпирическое соотношение коэффициента морфологии пор с модулем упругости и пористостью авторы [105] получают из анализа микро- и макродеформаций, используя классический макроскопический подход. Т. е. принимая за модуль Юнга измеренное макроскопическое значение величины E_d и литературное значение E_{d0} для плотного материала ($P=0$). Предлагаемое в [105] уравнение имеет вид:

$$m = \frac{\ln\left(\frac{E_d}{E_{d0}}\right)}{\ln(1-P)} . \quad (3.3)$$

Полученные в [105] значения m для пористых керамик на основе SiC и Al_2O_3 хорошо согласуются с известными литературными данными. Все значения m являются промежуточными между ПСП- и ПСТ-структурами.

Следует также подчеркнуть, что для керамики на основе Al_2O_3 средний показатель m для макроскопической структуры получился равным 2,71. Это указывает на то, что, керамика на основе оксида алюминия не обладает ни сферическими ($m=2$), ни звездообразными порами ($m=4$), т. е. пористость в материале создается перекрывающимися сферическими частицами. Однако, такое согласование имеется не у всех материалов. К примеру, показатель m глинозема с пористостью 43%, рассчитанный по формуле (3.3) заметно отличается от экспериментально измеренного. Авторы [105] объясняют это сильным влиянием параметров спекания (температура и время) на индекс морфологии пор m . Кроме того, авторы [105] отмечают, что на исследуемых ими пористых материалах значение m при низкой пористости близко к 2, в то время как при более высоких значениях P оно увеличивается. Это должно приводить к возникновению зависимости m от величины пористости P . Однако материалы с очень разной пористостью могут иметь сходные

факторы морфологии пор или наоборот. Следовательно, связь между P и m существенно зависит от технологии обработки материала. Это объясняет большое число различных моделей в литературе (экспоненциальная, рациональная, линейная, степенная и т. д.), которые описывают многочисленные экспериментальные данные (см. главу 1).

Что касается пористого диатомита. Как уже отмечалось выше, полученный по экспериментальным результатам измерения динамических модулей упругости (рис.3.1) образцов коэффициент m имеет значение выше 2 (рис.3.2). Это свидетельствует об отличии пористой структуры от сферической и уж тем более от звездообразной ($m=4$). В отличие от рассматриваемой в работе [105] спекаемой керамики SiC и Al₂O₃ структура пор нашего материала существенно отличается (рис.3.3): для пор размером более 100 мкм наблюдаются сферические поры (см. вставку, рис.3.1), сформировавшиеся в процессе получения керамики. Однако, пористая структура диатомита представлена также фрагментами окаменевших остатков диатомовых водорослей в виде периодических (а, рис.3.4) и хаотически распределенных (б, рис.3.4) областей. Поэтому индекс морфологии пор m в нашем материале носит усредненный характер. Более того, исходя из зависимости (3.3), изображенной на рис.3.5, следует отметить, что изолиния $m=2.34$ (пунктир ОА, рис.3.5) располагается в области высокой пористости (55-90%). А высокая пористость материала обеспечивается порами с размерами от 50 нм до 300 мкм (рис.2.7).

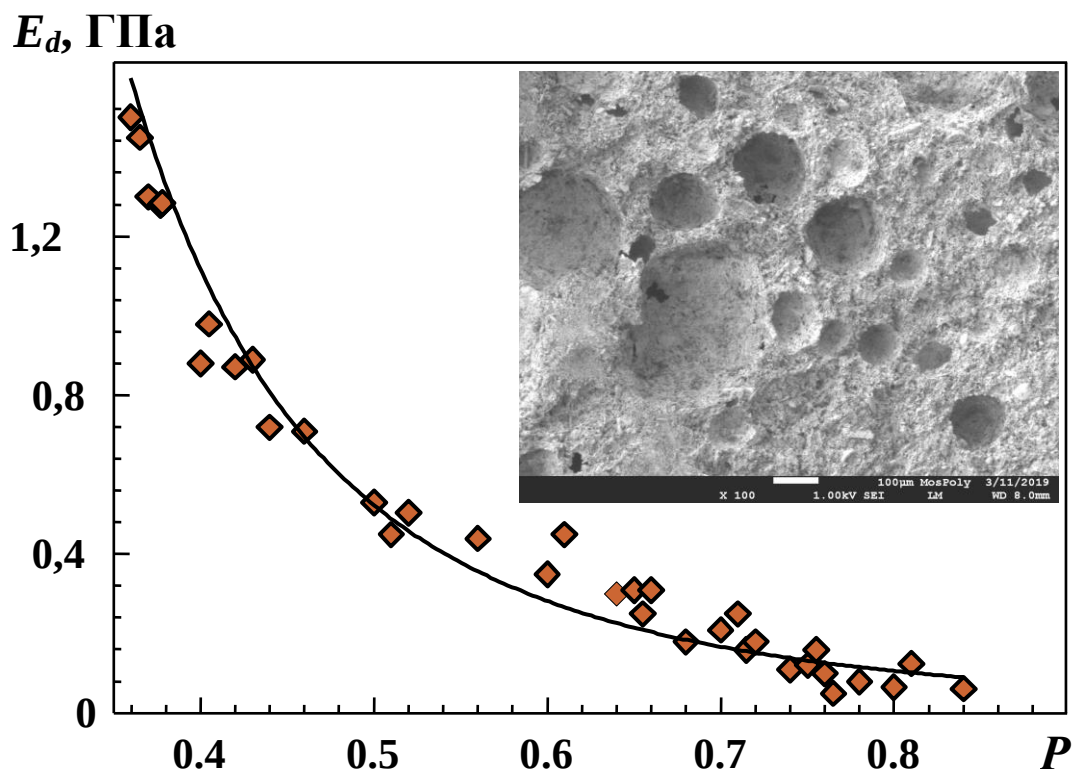


Рис.3.1. Зависимость модуля упругости от пористости кварцевой керамики. Сплошная линия – аппроксимация зависимостью $\ln(Y)=K_1 \cdot \ln(X)+K_2$, $K_1=-3.4$, $K_2=3.9$, $r^2=0.92$.

На вставке: РЭМ фотография поверхности образца диатомита с пористостью 45%.

Таким образом, по результатам исследования динамического модуля упругости следует сделать вывод о существенном влиянии пористой структуры на величину динамического модуля упругости и индекс морфологии пор. Для дальнейшего изучения влияния пористости на механические свойства рассмотрим поведение статического модуля упругости.

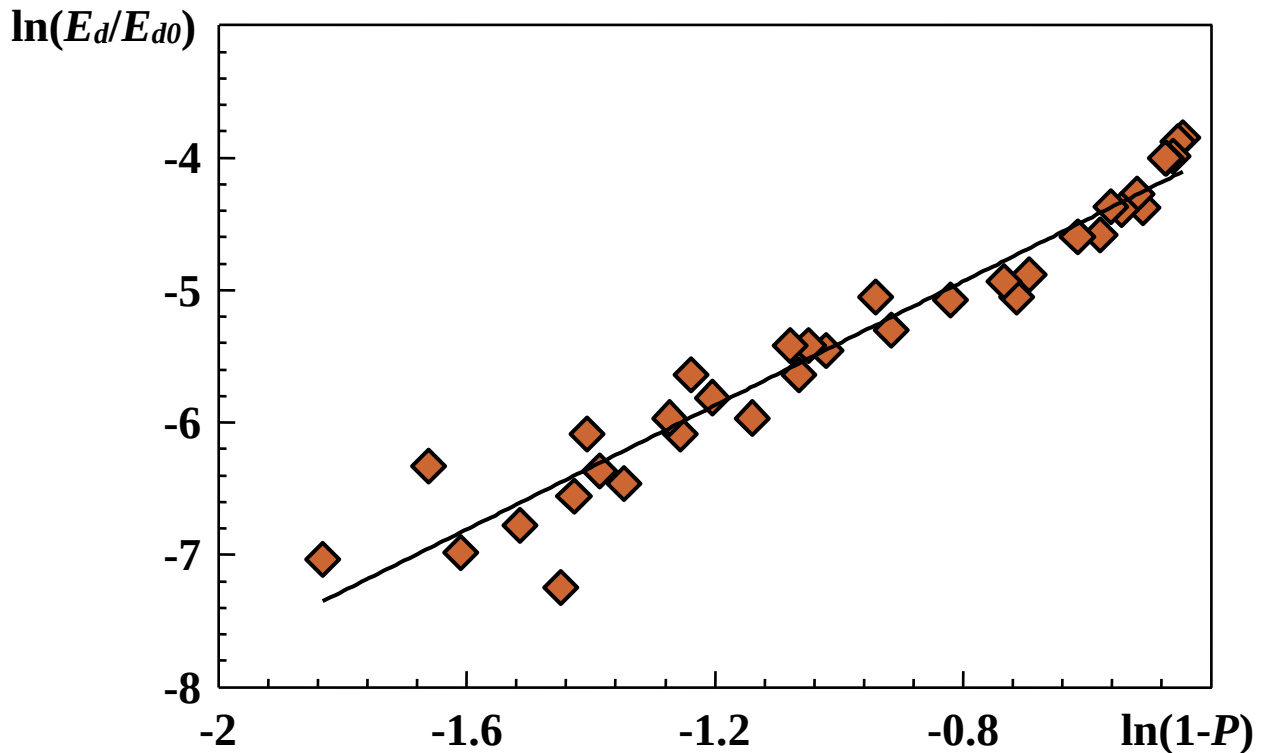


Рис.3.2. Зависимость динамического модуля упругости диатомитовой керамики от пористости (30...85%); $m=2,34$, $r^2=0.94$, $E_{d0}= 70$ ГПа [107].

3.2. Статические испытания диатомитовой керамики

Результаты механических испытаний керамик на основе SiO_2 описаны в литературе (см. главу 1). Известно [4, 22, 33, 75-78, 107], что кварцевая керамика, как и большинство её видов, является при комнатной температуре хрупким материалом, для которого полностью справедлив Закон Гука (исследуемый нами материал не является исключением).

Механические испытания образцов на сжатие проводилось на испытательной машине со скоростью $8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ с записью кривых нагружения по которым определяли предел прочности и относительную деформацию материала [111,112].

Традиционно для описания деформационных диаграмм используют степенную зависимость вида:

$$\sigma = b\varepsilon^k. \quad (3.4)$$

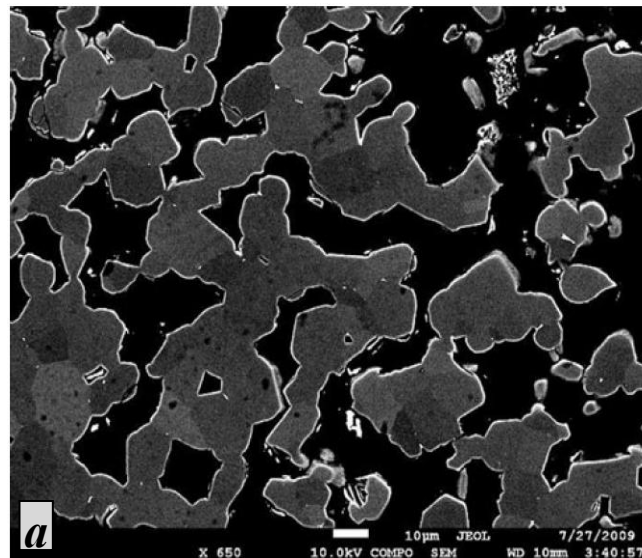
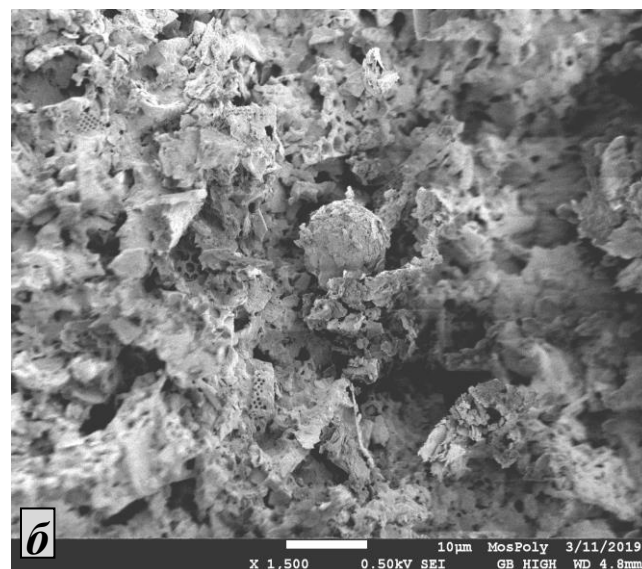


Рис.3.3. РЭМ фотография структуры пористой керамики на основе:
a - SiC [105]; *б* – диатомита (наши данные)

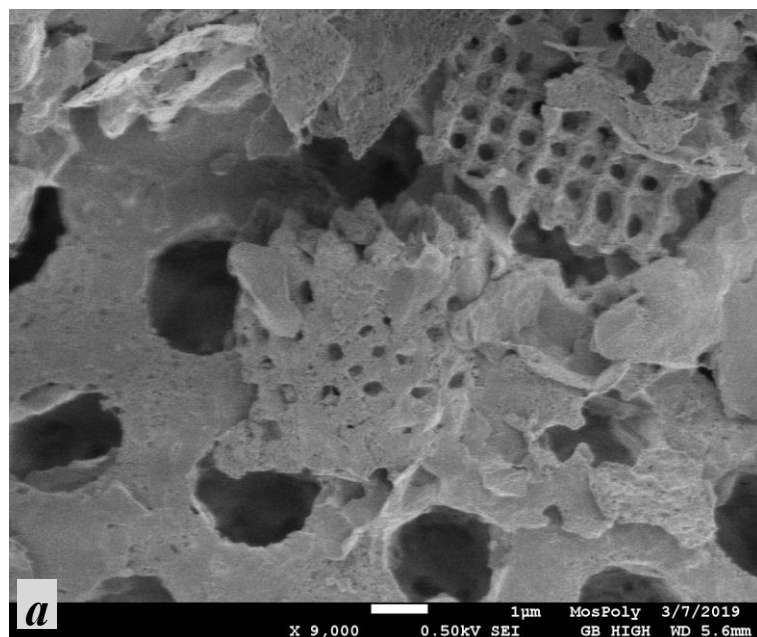
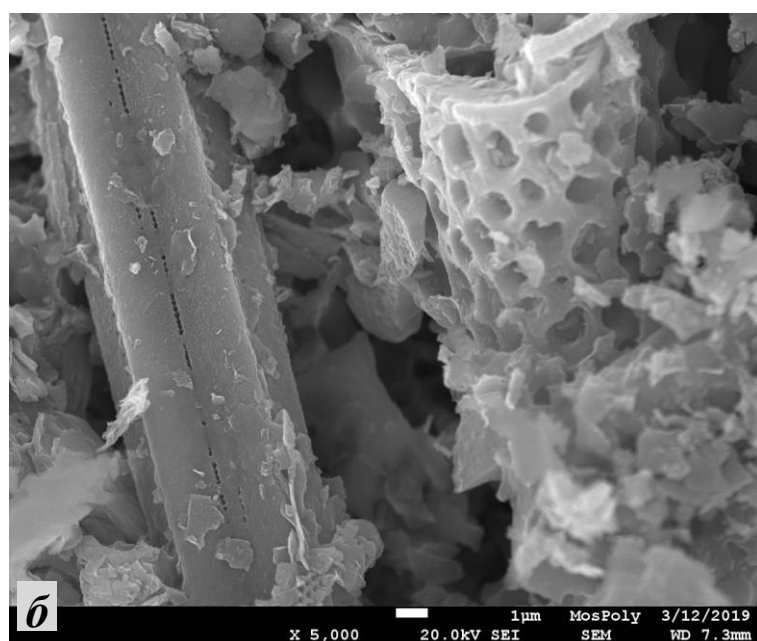


Рис.3.4. РЭМ фотографии участков поверхности пористого диатомита: а – с фрагментами периодических структур; б – с хаотически распределенными фрагментами.

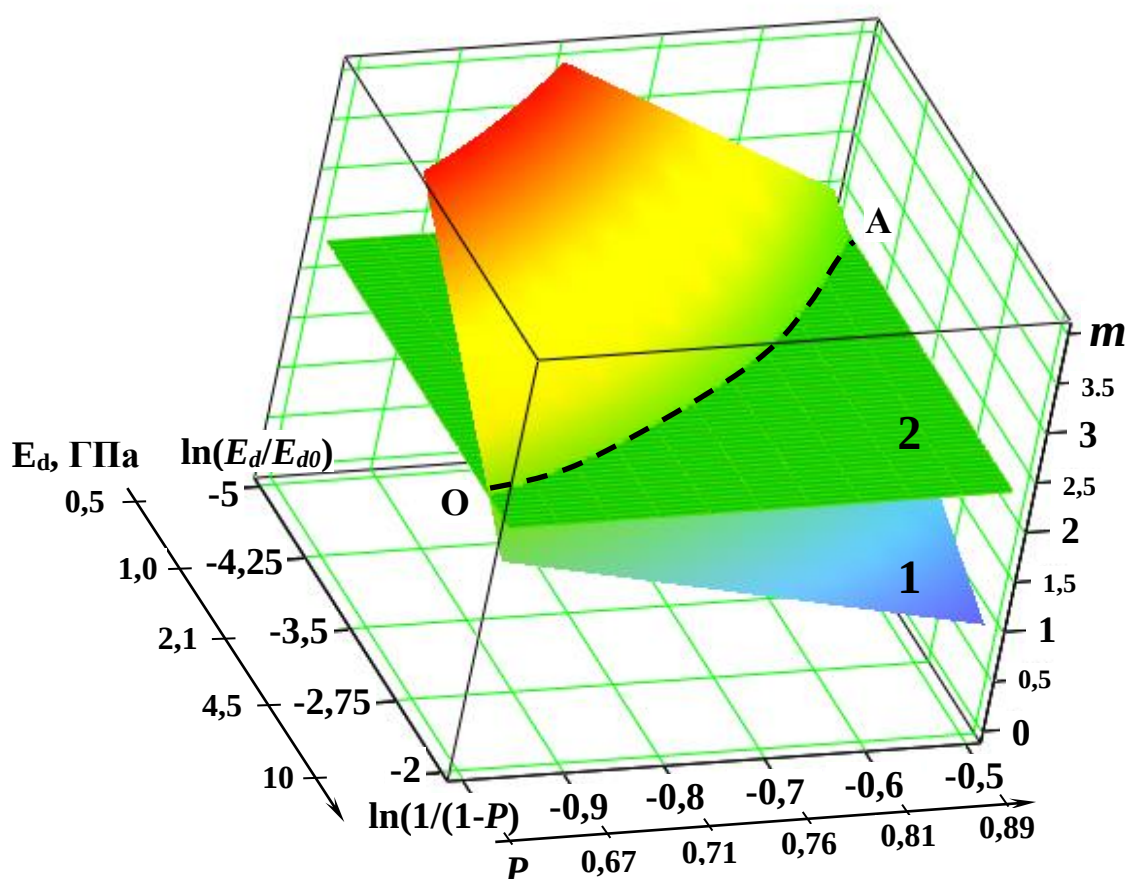


Рис.3.5. График зависимости индекса морфологии пористости m от величины пористости P и модуля упругости среды E_d : 1- поверхность, построенная по уравнению 3.2; 2 – поверхность $m=1.4$.

Величина показателя степени k определяется тем, какой из процессов формоизменения среды является определяющим. Очевидно, что для случая $k=1$ речь идёт о чисто упругой деформации, а вид функции становится обычным законом Гука. В случае $k < 1$ деформация среды реализуется посредством пластической деформации. И, наконец, при деформации, связанной с преобладанием в рассматриваемой пористой системе эффектов прессования, показатель $k > 1$.

Для определения показателя степени k экспериментальные данные (рис.3.6) были перестроены в логарифмических координатах $\ln\sigma$ – $\ln\varepsilon$. На рис. 3.6 приведены измеренные по углам наклона прямолинейных участков

показатели степени k в уравнении (3.4) при сжатии керамики со средним размером пор ~ 50 нм.

Величина b имеет размерность напряжения и для наших образцов не превышает статического модуля упругости кварца с нулевой пористостью 70 ГПа.

Видно, что во всем диапазоне рассматриваемых значений пористости P характер деформирования образцов принципиально не изменяется. Причем нетрудно видеть, что первые участки экспериментальных зависимостей (1–3, рис.3.6) имеют значение $k > 1$, а вторые – $k < 1$, что связано с преобладанием процессов пластической деформации в элементах структуры на вторых участках кривых 1–3, рис.3.6. Кроме того, обнаружено также, что для рассматриваемого материала проявляется тенденция увеличения значения коэффициента k с ростом пористости материала (рис. 3.7)

Как правило, диаграммы сжатия образцов керамики с развитой пористой структурой имеют две ветви – восходящую и нисходящую. На первой ветви наряду с участками упругой деформации присутствуют участки резкого падения напряжений, что связано с появлением микрповреждений. Несмотря на появляющиеся в материале отдельные повреждения, которые имеют локальный характер, макрообъем нагружаемого образца, в целом, сохраняет способность сопротивляться возрастающей нагрузке до значения предельного значения напряжения. При этом процесс развития трещин в таких материалах в большинстве случаев имеет контролируемый характер, так как при контакте с порами трещина либо останавливает движение, либо замедляет.

Металлографические исследования поверхностей, деформированных образцов после снятия нагрузки до начала микрповреждений, показали, что на поверхности образцов нет никаких следов перемещения локальных объемов материала, связанного с процессом прессования. Таким образом,

поскольку экспериментально перемещения объемов материала в поровое пространство обнаружено не было, то следует считать, что имеет место преимущественно упругое взаимодействие в рассматриваемой пористой структуре, что согласуется с данными независимых авторов [107,110]. Процессы пластической деформации развиваются в таких материалах при температурах выше 950 °С [107].

Изучение микроструктуры (рис.3.8) образцов после испытаний на сжатие показало, что сформированные при производстве материала фрагменты отделены друг от друга микротрещинами и порами, образовавшимися на границах смежных блоков, вследствие локализации деформации в процессе нагружения. Сформированная при спекании блочная структура разрушается по границам блоков за счет разрушения хрупких перемычек, соединяющих блоки между собой. Сопоставление морфологии пористостей структуры образцов до и после деформации показало уменьшение размера среднего диаметра пор на ~30%. Рассматриваемая структура пористой керамики определяет характер разрушения материала при сжатии: на кривых $\ln\sigma-\ln\varepsilon$ наблюдается переход от хрупкого разрушения к квазипластичному (т. е. проявление пластичных свойств поверхностного слоя хрупкого материала при определенных режимах и условиях обработки [110]).

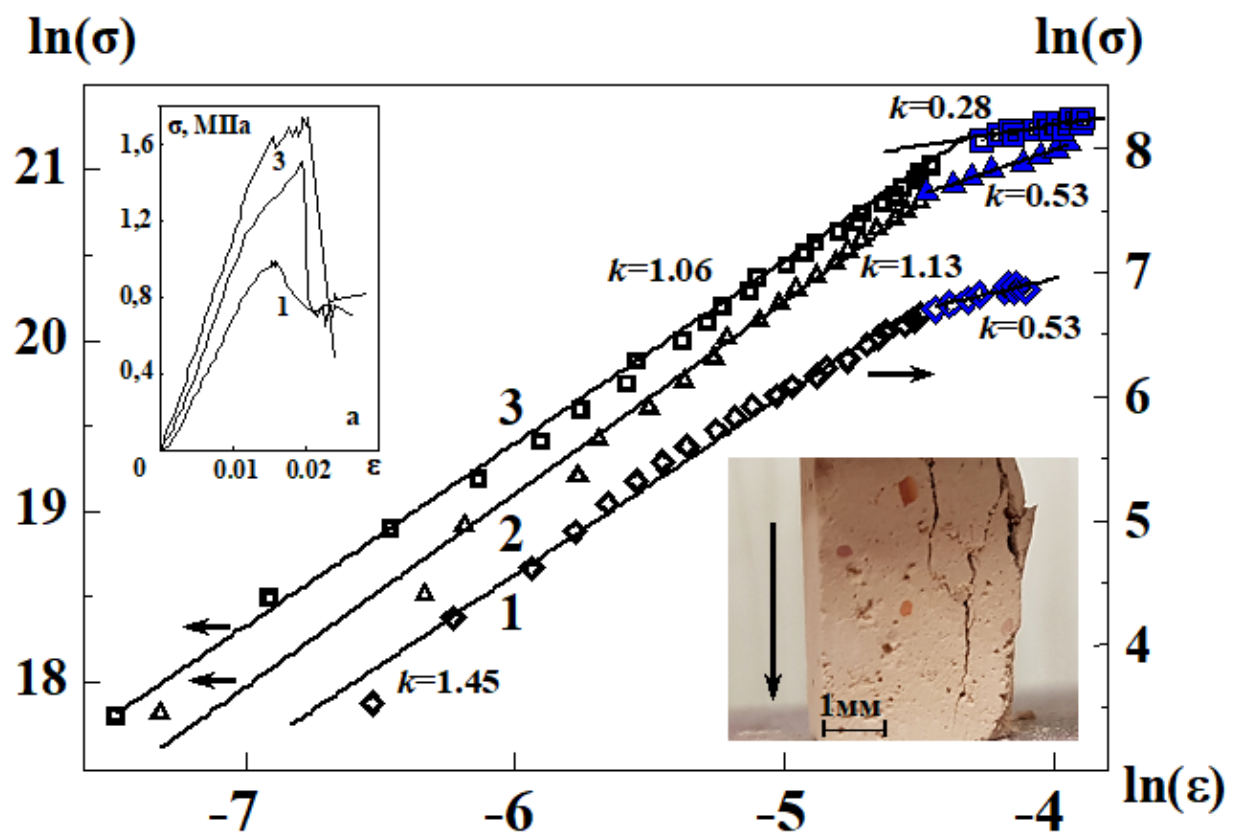


Рис.3.6. Диаграммы $\ln(\sigma)$ – $\ln(\epsilon)$, полученные в процессе механических испытаний образцов диатомитовой керамики на сжатие с различной пористостью: 1- $P_1=50\%$, 2- $P_2=46\%$, 3- $P_3=38\%$. Числа–показатели степени k в уравнении (2). Опыты проводились при комнатной температуре, скорость деформации не превышала значения $8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

На вставке (а): диаграммы напряжение–деформация образцов. Статические значения модулей упругости: $E_{s3}=112 \text{ МПа}$, $E_{s2}=98 \text{ МПа}$, $E_{s1}=74 \text{ МПа}$.

На вставке (b): фотография поверхности образца после деформации сжатием. Стрелка–направление действия силы при сжатии.

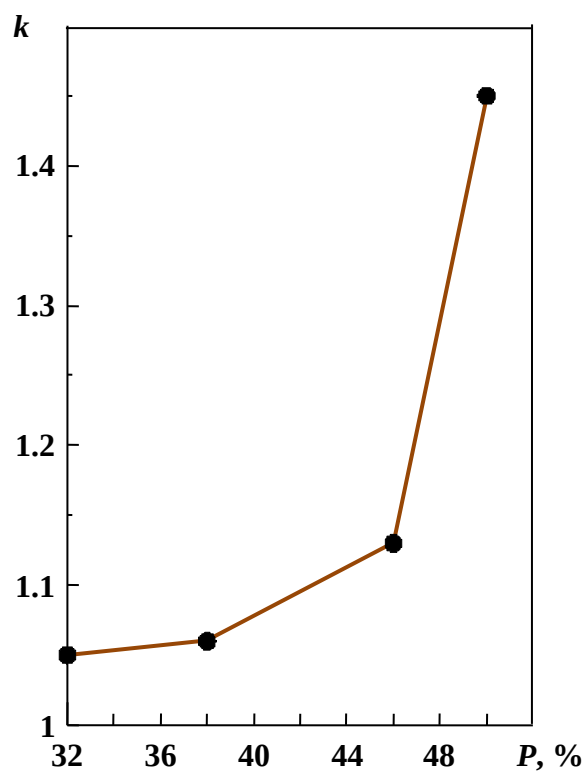


Рис. 3.7. Зависимость показателя степени деформации от пористости

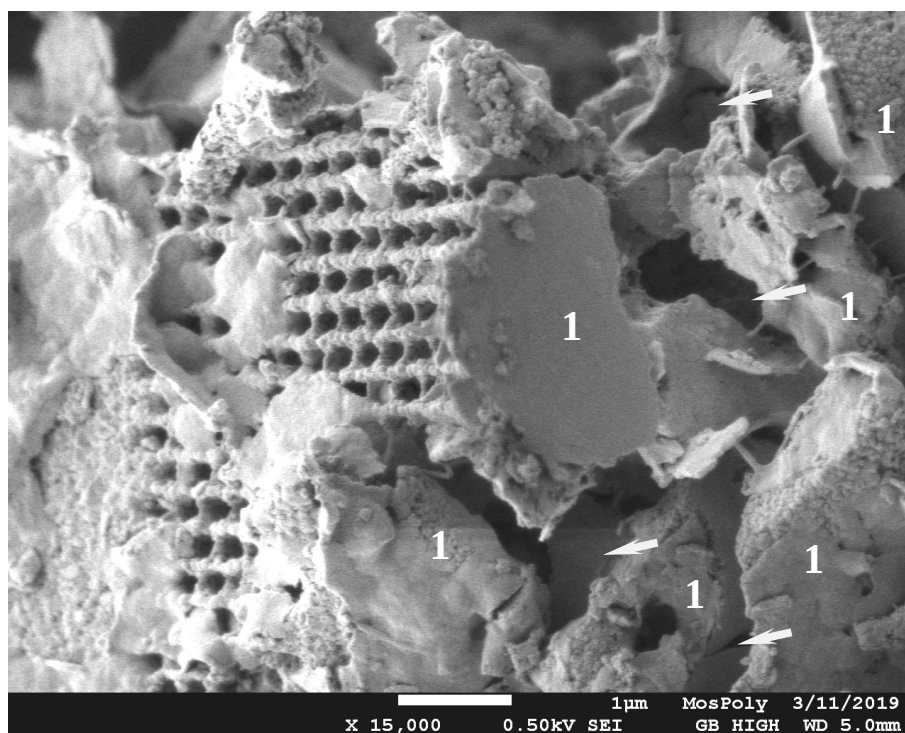


Рис.3.8. РЭМ фотография структуры пористого диатомита: фрагменты материала (1) отделены друг от друга поровым пространством (стрелки)

Результаты исследований показали, что при увеличении пористости модуль упругости рассматриваемых образцов уменьшаются. Зависимости модуля упругости от пористости (0-20%) известны [104,113]. Нами проведены исследования зависимости статического модуля высокопористой диатомитовой керамики от пористости. Определение этой зависимости проводилось по диаграммам сжатия, регистрируемым для образцов с различной пористостью (рис.3.9).

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 [1,115,107]. Примеры однопараметрических зависимостей с одной феноменологической константой приведены в таблице 3.2.

Из таблицы 3.2 видно, что приведенные зависимости лишь приближенно 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.

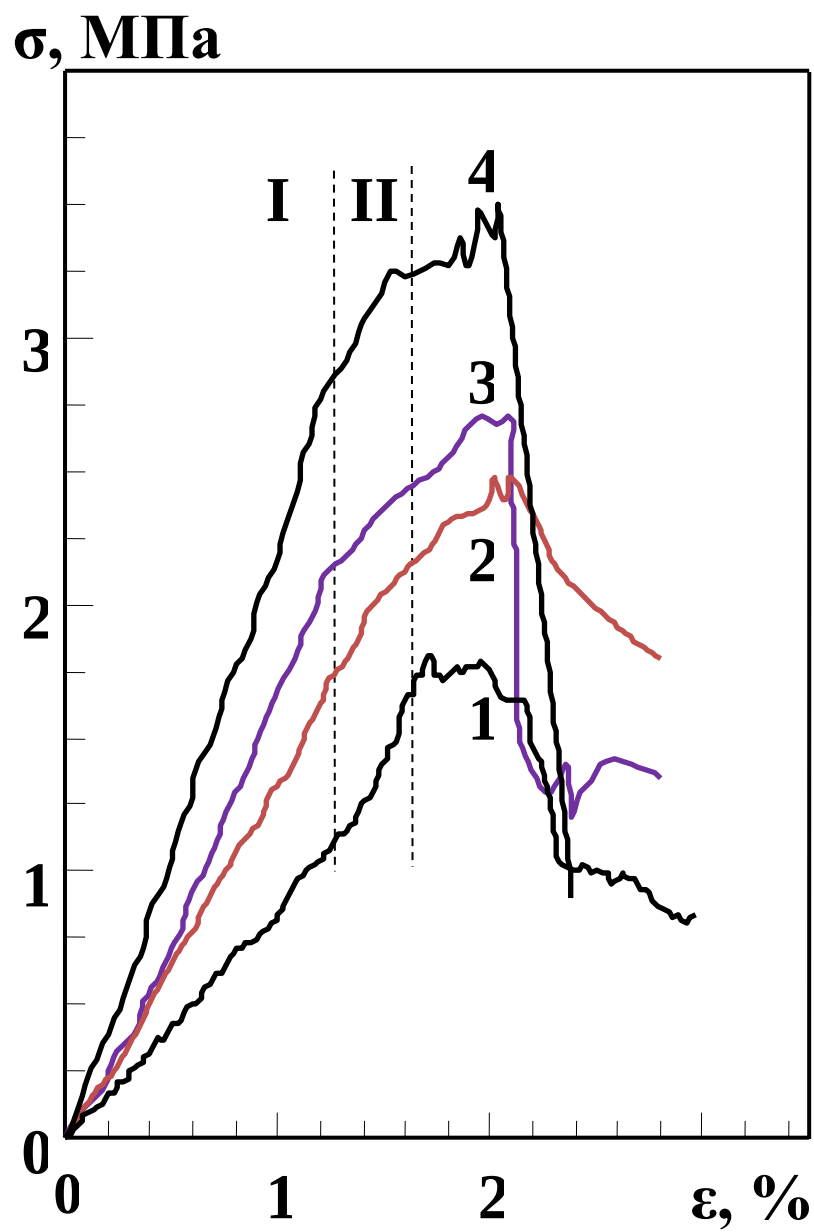


Рис.3.9. Диаграммы сжатия образцов пористого диатомита с различной пористостью P : 1- 37%; 2-30%; 3-26%; 4- 22%.

Таблица 3.2

Зависимости модулей упругости от пористости

№	Зависимости $E_s(P)$	Литература	b	E_{s0} , МПа	r^2
1	$E_s(P) = E_{s0}(1-P)^b$	[2,114]	3.9	489	0.839
2	$E_s(P) = E_{s0} \exp(-bP)$	[115]	5.8	680	0.876
3	$E_s(P) = E_{s0} \exp\left(-\frac{bP}{1-P}\right)$	[118]	2.6	384	0.798
4	$E_s(P) = E_{s0} \left(\frac{1-P}{1-bP}\right)$	[119]	- 12.7	828	0.843
5	$E_s(P) = E_{s0}(1-(1+b)P + bP^2)$	[117]	1.5	331	0.790

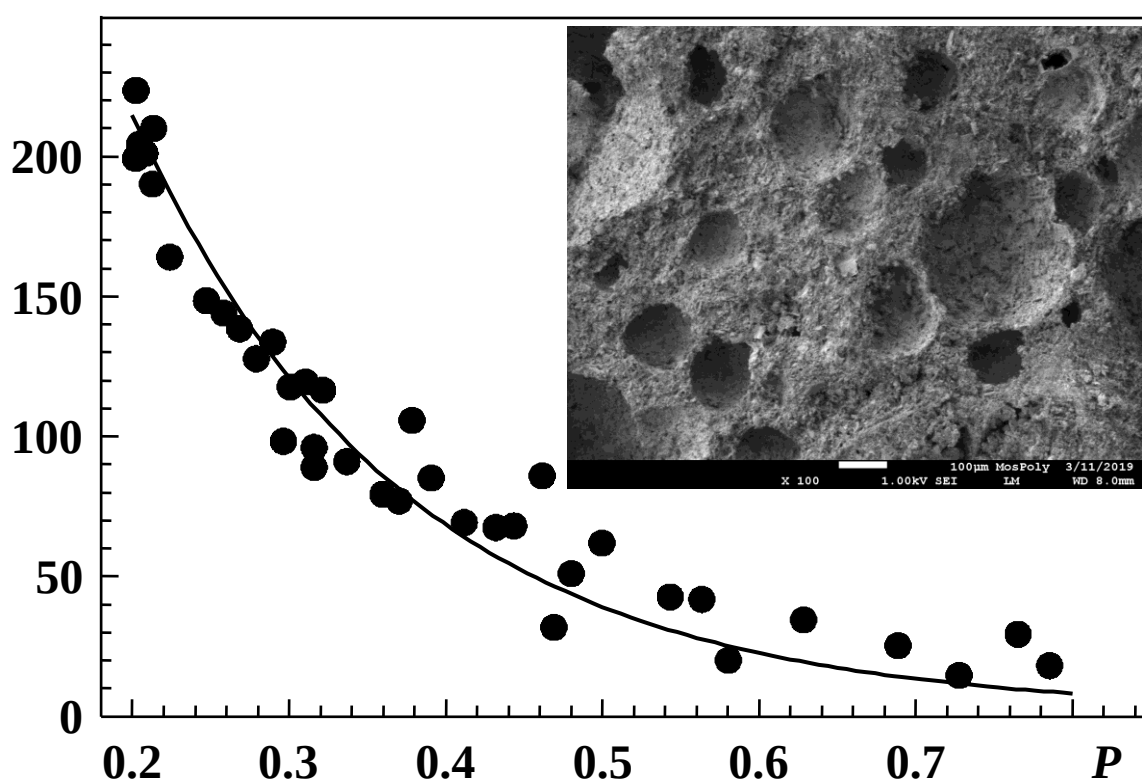
 E_s , МПа

Рис.3.10. Зависимость модуля упругости E_s от пористости P по данным испытания на сжатие. Линия – расчет по уравнению (2) таблицы 3.1. На вставке: РЭМ-фотография поверхности образца диатомита.

Для наших экспериментальных данных наилучшее согласование было получено для экспоненциальной зависимости (формула 2, таблица 3.2.), что изображено на рис.3.10. Численные значения E согласуются с известными литературными данными по кварцевой керамике высокой пористости [104, 107, 113, 116].

По экспериментальным данным диаграмм сжатия была получена зависимость предела прочности σ_s от пористости (рис.3.11.). Как и ожидалось, с ростом пористости предел прочности уменьшается $\frac{\Delta\sigma_s}{\Delta P} = -9.8 \text{ МПа}$. Полученные результаты по прочности хорошо совпадают с известными данными для пористой кварцевой керамики (том числе на основе диатомита) [4, 22, 33, 75-78, 107]. Величина $\frac{\Delta\sigma_s}{\Delta P}$ для диатомитовой керамики получена впервые.

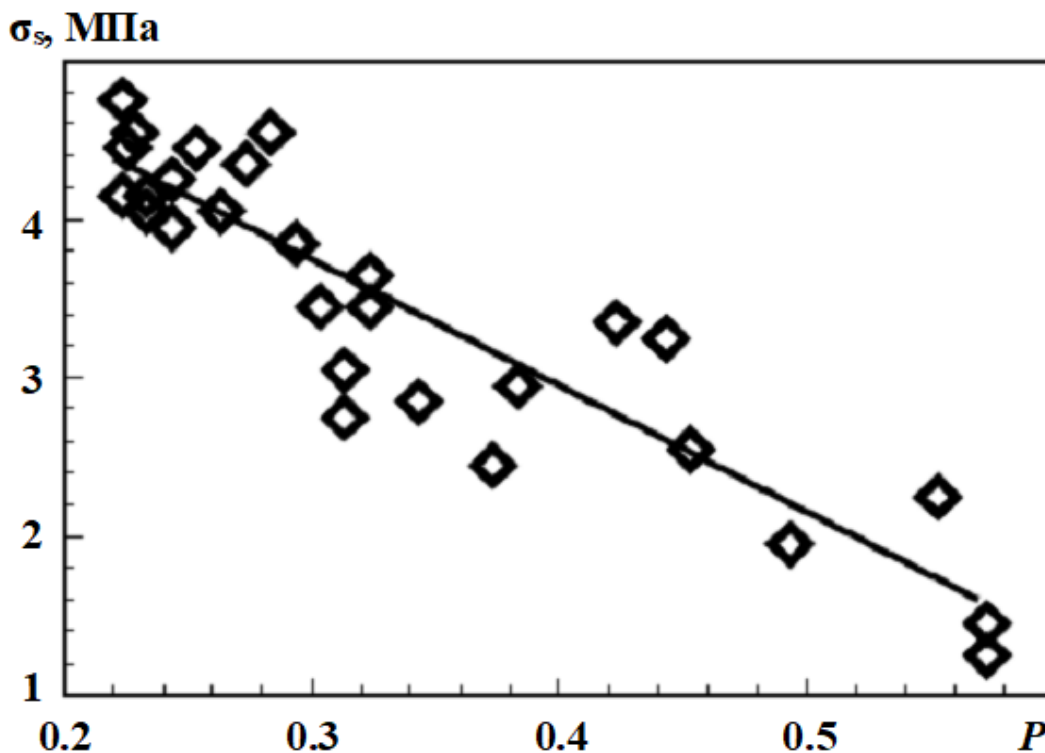


Рис.3.11. Зависимость предела прочности σ_s от пористости P

Результаты наших исследований показали, что значение статического модуля упругости E_s (образцов кварцевой керамики), как и других видов керамики [122,123], ощутимо зависят от геометрии исследуемых образцов, что требовало жесткого контроля размеров наших образцов.

3.3. Взаимосвязь динамического и статического модулей упругости керамики на основе диатомита

Взаимосвязь между статическим и динамическим модулем упругости в пористых керамиках часто рассматривается в научной литературе [120,122-126]. При изучении подобных материалов с широким диапазоном модулей упругости функциональные зависимости E_s являются зачастую нелинейными [120,124,126]. В этом разделе мы рассмотрим взаимосвязь между статическим и динамическим модулем упругости образцов пористого диатомита.

Как уже отмечалось, модуль упругости является ключевым механическим свойством материала, определяющий деформируемость образца при приложенных нагрузках [2, 120, 122-126]. Очевидно, что механические испытания на растяжение-сжатие требуют подготовки образцов и приложения к ним нагрузок. Разрушение образцов при испытаниях не позволяет использовать такие методики в ситуациях с уникальными материалами. В качестве альтернативы модуль упругости может быть получен методом неразрушающего контроля, например, по скорости распространения ультразвуковых упругих волн (т.е. при измерении динамического модуля упругости E_d) [120, 124-128].

Различие модулей упругости, получаемых в статическом (E_s) и динамическом (E_d) режимах, наблюдается в широком диапазоне частот и величин энергии механических воздействий. Согласно многочисленным измерениям, динамический модуль E_d намного выше статического E_s .

Особенно сильно их значения различаются в материалах с низким модулем упругости [120,126,127] и могут достигать до 4–10 раз [124,132-134]. Для области высоких напряжений (более 60 МПа) величина этого отношения может приближаться к единице [124].

Тем не менее, несмотря на большое число экспериментальных результатов, причины этих различий до конца не изучены. Хотя с практической точки зрения это очень важно в случае замены экспериментов по определению статических модулей на динамические [124].

Ряд исследователей [120,122,129] объясняют наблюдаемые различия влиянием нелинейного упругого отклика при различных диапазонах деформаций, используемых в различных методах измерений E_d и E_s . Разница между статическим и динамическим модулем упругости объясняется также влиянием пористости, размера и пространственной ориентации трещин на методы измерения E_d и E_s [128, 130, 131]. К примеру, исследование высокопрочного известняка [122] показало, что отношение модулей:

$$k = \frac{E_{dyn}}{E_{stat}} \quad (3.1)$$

близко к единице, когда статический модуль E_s измеряется при низких уровнях нагрузки (~10% от прочности при одноосном сжатии). Динамический модуль E_d обычно вычисляется по уравнению (2.2) или (3.2):

$$E_{dyn} = \rho V_s^2 \frac{3V_p^2 - 4V_s^2}{V_p^2 - V_s^2}, \quad (3.2)$$

где V_p - скорость волн сжатия, V_s - скорость волн сдвига, ρ – как и ранее плотность материала.

Частотный (и, соответственно, временной) фактор характеризует скорость деформирования материала ($\dot{\varepsilon}$). Кроме того, при динамических измерениях реализуются, как правило, малые деформации, не превышающие предела пропорциональности, что предопределяет действие механизмов в

диапазоне низких энергий. Это механизмы связаны с вязкоупругой природой деформирования. Статические (точнее квазистатические) измерения выполняются на низких скоростях деформирования материала ($\dot{\varepsilon}$), но деформации при этом могут превышать критические (ε_k), когда начинают проявляться необратимые неупругие процессы деформирования [124,132].

Модуль упругости характеризует сопротивляемость деформированию или жесткость материала и может быть определен по диаграмме напряжение-деформация, $a(\varepsilon)$ как отношение приложенного напряжения к величине, созданной им деформации (в интервале напряжений $\Delta\sigma$) [124]:

$$E_i = \frac{\Delta\sigma_i}{\Delta\varepsilon_i} \quad (3.3)$$

Сравнения статического и динамического модулей необходимо проводить по результатам измерений в одном и том же интервале напряжений: $\Delta\sigma_d = \Delta\sigma_s$. Однако, как показывают исследования [124,132], даже при соблюдении этого условия различие в модулях может наблюдаться.

Рассмотрим далее, из чего складывается измеряемая деформация. Полная деформация ε_i состоит из обратимой ε_1 и необратимой ε_2 частей [124]:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_1 + \varepsilon_2. \quad (3.4)$$

Обратимая деформация ε_1 складывается из упругой ε_{1e} и вязкоупругой ε_{1v} :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1e} + \varepsilon_{1v}. \quad (3.5)$$

Необратимая деформация ε_2 состоит из включает вязкопластическую ε_{2vp} , микропластическую $\varepsilon_{2\mu}$ составляющие и деформацию ε_{2s} , связанную со скольжением одних частиц породы по другим за счет закрытия пустот и макротрещин [124,132]:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{2vp} + \varepsilon_{2s} + \varepsilon_{2\mu}. \quad (3.6)$$

Следует подчеркнуть, что в нашем случае реализуются малые и умеренные деформации (речь идет о распространении волн малых амплитуд,

что и происходит в наших экспериментах с пористой керамикой), когда величины напряжений и деформаций не выходят за пределы текучести. Тогда составляющие, ответственные за пластические и вязкопластические (ε_{2vp}) процессы, можно не учитывать [124]. Деформацией ε_{2s} также можно пренебречь, так как мы рассматриваем ситуацию, когда в среде отсутствуют или закрыты большие трещины, а имеется только микротрещиноватость [124,133]. Тогда общая деформация ε_i будет складываться из трех составляющих:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{1e} + \varepsilon_{1v} + \varepsilon_{2\mu}. \quad (3.6)$$

Компонента ε_{1e} определяет собственно «классический» модуль Юнга $E_{1e} = \frac{\Delta\sigma_i}{\Delta\varepsilon_{1e}}$, характеризующий сопротивление деформированию скелета. Два последних слагаемых в (3.6) являются неупругой составляющей деформации ε_i , которая ответственна за нелинейные отклонения от закона Гука и соответственно от модуля E_{1e} . Вязкоупругая деформация ε_{1v} представляет замедленную упругость, зависимую от величины и времени действия напряжения [135]. Наличие в общей деформации вязкоупругой компоненты приводит к гистерезису $\sigma(\varepsilon)$ и появлению остаточных деформаций (как в квазистатическом, так и динамическом режимах) [124,135].

Например, для модели среды в виде тела Максвелла, величина вязкоупругой деформации при $\sigma = const$ определяется временем действия напряжения (t_σ) и эффективной вязкостью материала (η_e), связанной с модулем Юнга и временем релаксации [124,135]:

$$\varepsilon_{1v} = \frac{\sigma_i t_\sigma}{\eta_e} = \frac{\varepsilon_i E_i t_\sigma}{\eta_e} = \frac{\varepsilon_i t_\sigma}{\tau_r}, \quad (3.7)$$

где $\tau_r = \frac{\eta_e}{E_i}$ время релаксации. Нетрудно видеть (3.7), что для материалов с фиксированными вязкостью, модулем Юнга и действующим напряжением величина деформации ε_{1v} определяется временем действия сил, которые,

очевидно, при квазистатических и динамических испытаниях существенно различаются. Поэтому при данных условиях вязкоупругая деформация в квазистатике будет больше, чем в динамике за счет большего времени t_0 . Таким образом, влияние частотного фактора на различие статического и динамического модулей проявляется в изменении величины вязкоупругой деформации, которая приводит к изменению модуля Юнга. Обычно время квазистатических измерений составляет 1-10 с, а полупериоды сжатия-растяжения динамических деформаций на много порядков меньше. А напряжения в квазистатике наоборот, намного выше, чем в динамике. Отсюда понятно, что если даже сделать квазистатическое и динамическое напряжения одинаковыми, то соответствующие модули будут отличаться между собой за счет различного вклада вязкоупругой составляющей.

Экспериментально это было подтверждено в работе [132], где было показано, что модуль Юнга на ультразвуковых частотах E_{f1} (100 кГц-1 МГц) больше модуля E_{f2} , снятого при $\Delta f=10-20$ кГц. А последний больше низкочастотных E_{f3} ($\Delta f=10-15000$ Гц) и E_{f4} ($\Delta f=01-10$ Гц), которые, в свою очередь, больше статического: $E_{f1} > E_{f2} > E_{f3} > E_{f4} > E_s$. Соотношение $E_{f3} > E_s$ было подтверждено и на исследуемых нами образцах.

Соотношения между статическими и динамическими модулями для различных типов пористых материалов (в том числе горных пород) рассматривались различными авторами [121,126,136-141] обобщены в таблице 3.3.

Например, авторы [121] провели статистический анализ, используя 76 наблюдений из трех различных групп образцов, для которых была известна плотность, E_s и E_d . Было показано, что зависимость статического модуля упругости E_s не может быть описано одной зависимостью для всех исследуемых в работе типов горных пород. Различия определяются структурой матрицы, химическим составом и пористостью, включая тип

пористости и характер распределения пор по размерам [121]. Поэтому ряд предложенных корреляций между E_s и E_d в работе [121] справедливы только для определенного типа горных пород или диапазона модулей упругости.

Тем не менее, авторами [126] были предложены общие корреляции, охватывающие ряд пористых материалов горных пород. В этой работе рассмотрены материалы с динамическим модулем в диапазоне от 5 до 80 ГПа.

Корреляции, приведенные в таблице 3.3, сгруппированы в три группы зависимостей (1–2–3), где динамический модуль выступает в качестве единственной переменной. Тип 1 основан на линейной регрессии, тип 2 - на квадратичной, а тип 3 – на степенной.

Таблица 3.3

Расчетные зависимости модулей упругости $E_s=f(E_d)$

№	Зависимости $E_s(E_d)$	Источник	a	b	r^2
1	$E_s = a \cdot E_d + b$	[121,126,139]	0,04	28,9	0,89
2	$E_s = a \cdot (E_d)^b$	[122,136,140]	2,6	0,48	0,95
3	$E_s = a \cdot (E_d)^2 + b \cdot E_d$	[121,141,136]	-5,2	0,13	0,96

На рисунке 1 показан график типов уравнений 1–2–3, включенных в таблицу 3.2. На рис. 3.11 проиллюстрированы зависимости $E_s=f(E_d)$, приведенные в таблице 3.3.

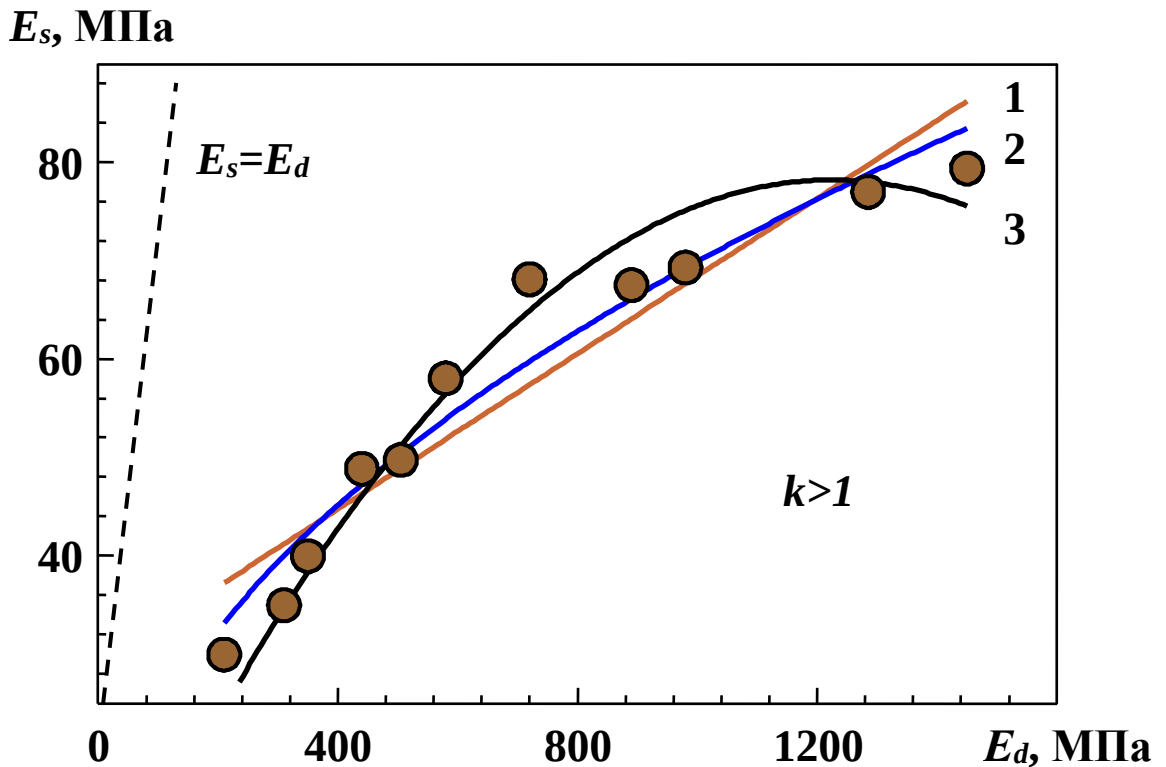


Рис. 3.12. Аппроксимации экспериментальных данных в соответствии с таблицей 3.2. Пунктир – $k=1$

Безразмерный коэффициент k (отношение между динамическим и статическим модулем, уравнение 3.1) был использован в своих работах многими авторами [121,126,136-141]. Пунктир на рис.3.12 – прямая, соответствующая значению коэффициента $k = 1$. Значения $k > 1$ расположены справа от этой линии. Нетрудно видеть, что для рассматриваемого нами материала пористого диатомита во всем диапазоне пористостей $k \gg 1$.

Общая тенденция, выявленная в работах [121,126,136-141] показывает, что k для пористых материалов (в т. ч. горных пород) с высоким модулем упругости значение k ближе к единице. Полученные результаты на пористом диатомите не противоречат этой закономерности.

Выводы к главе 3

На основании морфологического анализа исследуемых образцов методом сканирующей электронной микроскопии был проанализирован характер пористой структуры керамики и определено численное значение пористости, которое для изучаемых образцов составило 30...85%.

Экспериментально изучены статические и динамические модули упругости материала. По результатам измерений были получены значения статического (40...250 МПа) и динамического модулей упругости образцов (0,6...1,5 ГПа). При описании деформационных диаграмм использовалась степенная зависимость $\sigma \sim \varepsilon^k$. Из анализа показателя степени k и электронномикроскопических исследований показано, что преобладающие механизмы формоизменения среды при квазистатической деформации связаны с пластической деформацией и процессами прессования. Было обнаружено, что на начальных этапах процессов сжатия ($\varepsilon \sim 1-1.3\%$) реализуются преимущественно процессы упругой деформации ($k=1-1.45$). Последующее деформирование связано с переходом в область пластической деформации ($k=0.2-0.6$). Выявлено также, что для образцов со значением пористости $P \sim 40-70\%$ в области упругой деформации возможно проявление процессов прессования ($k=1.3-1.6$).

На основании изучения зависимости динамического модуля диатомитовой керамики от пористости было обнаружено уменьшение упругих модулей при увеличении пористости материала. Зафиксировано также уменьшение пористости материала после деформации со скоростью не более $8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Впервые для образцов пористого диатомита определена корреляция между статическим и динамическим модулями упругости. Наилучшее согласование получено для степенной регрессии.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ПОРИСТОЙ ДИАТОМИТОВОЙ КЕРАМИКИ

Благодаря сочетанию свойств пористая керамика (с пористостью от 5 до 99% и распределением пор по размерам в пределах от 3 нм до 3 мм) обладает низкой плотностью, большой удельной поверхностью, высокой ударной вязкостью, высокой устойчивостью к тепловому удару, хорошей теплоизоляционной способностью, отличной высокой температурой применения [142]. Эти уникальные свойства определяют роль пористой керамики как в настоящее время, так и в будущем. Поэтому важной задачей является установление механизмов разрушения пористой керамики, чему и будет посвящен данный раздел.

4.1. Разрушение плавленого кварца

Когда тело подвергается действию возрастающих нагрузок, возникающие напряжения на определенной стадии нагружения достигнут величины, достаточной для его разрушения [143]. Если величина остаточной деформации, предшествующей разрушению, мала, то разрушение называют хрупким [143]. Эксперимент показывает, что хрупкое разрушение происходит без каких-либо заметных предшествующих явлений и распространяется поперек плоскости максимальных растягивающих напряжений со скоростями порядка скорости звука в среде, претерпевающей разрушение. Неорганические стекла подвержены хрупкому разрушению при температурах, которые достаточно низки (по отношению к температуре плавления или стеклования), чтобы протекание пластических или вязких деформации было затруднено.

Полученная в работе кривая деформации для образцов кварцевого стекла является типичной для этого класса аморфных материалов (рис.4.1).

Аппроксимация линейной области диаграммы позволило получить модуль упругости образца, вырезанного из длинного стержня кварцевого стекла.

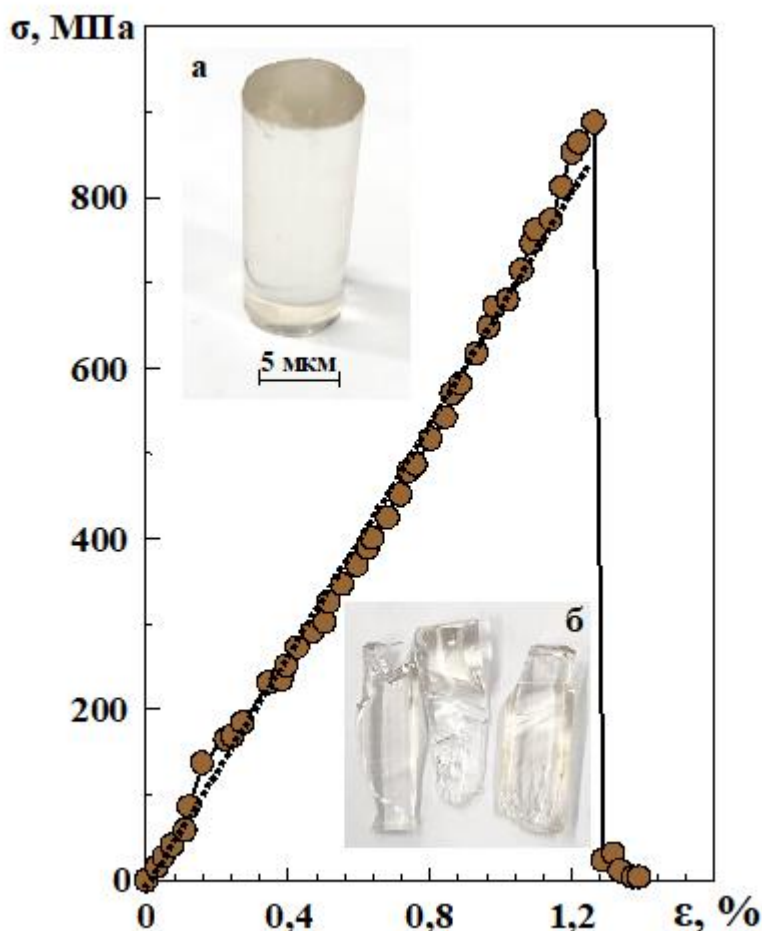


Рис.4.1. Диаграмма сжатия кварцевого стекла. Пунктир – аппроксимация линейной части диаграммы ($r^2=0.994$). Модуль упругости $E_s=68$ ГПа, предел прочности $\sigma_s=900$ МПа. На вставках: **а**- исходный образец; **б**- образец после деформации.

Полученное значение $E_s=68$ ГПа и $\sigma_s=900$ МПа полностью согласуется с результатами других авторов [144,145]. Например, в [144] экспериментально показано, что наличие в кварцевом стекле гидроксильных групп не вызывает существенных изменений температурной зависимости модуля Юнга. Установлено также отличие температурных зависимостей для

паросинтетических кварцевых стекол и стекол, наплавленных из кварцевой крупки, что указывает на различную степень упорядоченности их структуры. Диапазон изменений модулей упругости рассматриваемых кварцевых стекол лежит в диапазоне $E_s=67\ldots76$ ГПа. Данные, полученные для наших образцов, подтверждают это. Перед тем как перейти к разрушению пористой керамики на основе диатомита, обратим внимание на особенности деформации и разрушения оксида кремния в виде тонких пленок.

4.2. Особенности разрушения и деформации тонких пленок оксида кремния

В настоящее время в микро- и нанoeлектронике активно используются тонкопленочные структуры в качестве подзатворного диэлектрика, пассивирующих слоев, мембран и т. д. [146,147]. Например, пленки оксида кремния используются для статической балансировки элементов микроэлектромеханических систем (МЭМС). Это достигается при помощи остаточных напряжений, возникающих на границе термического, окисла кремния-кремния ($\text{SiO}_2\text{-Si}$) [148]. При помощи сбалансированных таким образом элементов МЭМС можно создавать новые конструкции в микро-робототехнике. Кроме того, они широко применяются в качестве мембран в оптических фильтрах. При этом температурные нагрузки при проведении технологических операций могут приводить к появлению напряжений растяжения до 300 МПа. Следует помнить, что коэффициент теплового расширения и напряжения в тонких пленках изменяются в зависимости от толщины пленки [149].

Тонкие пленки можно использовать и в качестве изолирующего диэлектрика. Высокие значения плотности тока могут вызвать быструю аморфизацию и помочь сохранить целостность пленки. Однако, превышение электрических мощностей выше критических значений приводит к

разрушению пленок. При этом установлено, что появление трещин в пленке является одной из основных причин уменьшения её электрической емкости [150]. Более того, высокие тепловые нагрузки на пленку могут приводить к формированию трещин различной формы, такие как спирали, аллеи полумесяцев и разно ориентированные полосы [151]. Многие уникальные морфологии трещин могут наблюдаться не только после термоударов, но и после высокотемпературной сушки [152,153].

Таким образом, процесс трещинообразования в тонких пленках оксида кремния играет очень важную роль в технологических процессах микро- и нанoeлектроники. Однако, далеко не все аспекты трещинообразования в пленках SO_2 детально изучены. Например, недостаточно информации по влиянию поверхностных источников термоудара на появление трещин в пленках, не определены значения параметров тепловых импульсов, способствующих появлению и росту трещин в пленках.

Рассмотрим поля $T(\mathbf{r},t)$ в пластине (например, полупроводникового кремния или оксида кремния), нагреваемой поверхностным слоем металлизации, они определяются условиями теплоотвода и описываются уравнением теплопроводности [155-157]

$$\frac{\partial T(\mathbf{r},t)}{\partial t} = a\Delta T(\mathbf{r},t), \quad (4.1)$$

где $\mathbf{r}$ – радиус-вектор точки наблюдения, t – время.

В качестве начала отсчета времени $t = 0$ удобнее выбрать момент включения токового импульса, когда температура рассматриваемой структуры все еще равна температуре окружающей среды T_0

$$T(\mathbf{r},0) = T_0 = const. \quad (4.2)$$

При вычислениях принимаем следующие приближения: теплоотвод в воздушную среду отсутствует, потери энергии на генерацию звука и тепловое световое излучение пренебрежимо малы, пленка металла прогревается

по толщине мгновенно, вследствие чего температура слоя металлизации полагается равной температуре, лежащей под ней поверхности. Кроме того, в нашей задаче реализуется условие полубесконечности подложки, когда за время пропускания токового импульса длительностью τ температурный фронт не достигает противоположной поверхности кристалла ($\tau \leq \frac{c \rho h^2}{\lambda}$, где h – толщина, ρ – плотность, c – теплоемкость, λ – теплопроводность подложки). Следовательно, условие теплоотвода задается как

$$T(\infty, \tau) = T_0. \quad (4.3)$$

Начнем с простейшего случая точечного теплового источника*. Пусть в центре сферической системы координат в момент времени $t = 0$ начинает работать точечный источник нагрева мощностью w , действие которого прекращается по прошествии интервала времени, равного длительности импульса τ . Тогда уравнение (4.1) переписывается для сферически симметричной задачи следующим образом [154,156]:

$$\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right), \quad (4.4)$$

где r – радиальная координата. Граничное условие в точке нахождения источника нагрева может быть представлено в виде

$$w \Big|_{0 < \tau \leq \tau_0} = \lim_{r \rightarrow 0} \left(-2\pi r^2 \cdot \lambda \frac{\partial T(r, \tau)}{\partial r} \right), \quad (4.5)$$

$$w \Big|_{\tau > \tau_0} = 0. \quad (4.6)$$

Здесь $2\pi r^2$ – площадь полусферического фронта распространения тепла.

Сначала найдем решение для временного интервала $0 < t \leq \tau$, когда через источник тепла проходит токовый импульс (4.5). Такого рода задачи проще всего решаются операционным методом [156], который подразумевает

* Источник тепла будем считать точечным, если размеры импульсно нагреваемого участка металлической пленки значительно меньше области распространения теплового фронта.

использования преобразования Лапласа по времени к уравнению теплопроводности (4.4) и граничным условиям (4.5,4.6) с учетом начального распределения температуры (4.2). Решение имеет вид

$$T(r,t)-T_0 = \frac{w}{2\lambda\pi r} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{r}{\sqrt{4at}} \right) \right), \quad (4.7)$$

где $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\xi^2) d\xi$ – интеграл вероятности. Зависимость (4.7)

описывает температурное поле, создаваемое включенным в нулевой момент времени точечным тепловым источником.

Полученное решение задачи о точечном нагревателе (4.7) можно использовать в качестве функций Грина $G(r, \tau)$

$$T(r,t)-T_0 = wG(r,t) \quad (4.8)$$

при построении решений для дорожек произвольной формы. С этой целью w представляется в виде произведения плотности теплового потока на элемент площади металлической пленки $q \cdot d\Sigma'$, и затем производится интегрирование (8) по отсчитываемой вдоль металлизации координате r' :

$$T(r,t)-T_0 = q \iint_{\Sigma'} G(r-r',t) d\Sigma'. \quad (4.9)$$

Далее рассмотрим случай длинной прямоугольной дорожки металлизации, как наиболее часто реализуемый в полупроводниковой технологии.

Для нахождения температурного поля, создаваемого прямоугольным фрагментом металлизации длиной l и шириной b , введем декартову систему координат с началом отсчета в центре дорожки (рис.4.2). Координаты x, y, z описывают точку измерения температуры внутри полупроводника, а x', y' – положение элемента поверхности металлической пленки $d\Sigma' = dx' \cdot dy'$.

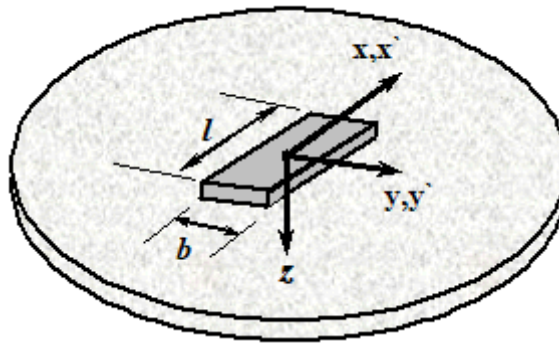


Рис.4.2. Геометрия расположения исследуемого фрагмента металлизации на пластине

В рассматриваемом нами случае дорожка металлизации (рис.4.3) нагревается пропусканием одиночного токового импульса.

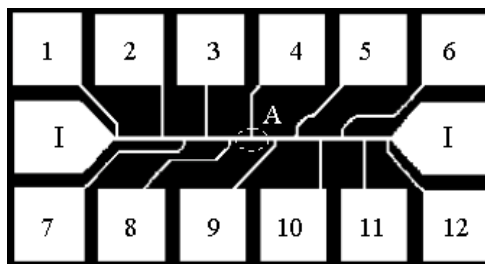


Рис.4.3. Вид исследуемой структуры. 1-12 контактные площадки измерительных зондов для регистрации $U(t)$ в процессе прохождения импульса тока. I – контактные площадки для токовых электродов. Длина тестовой дорожки 3 мм, ширина – 75 мкм.

Для решения задачи потребуется подставить соответствующую функцию (4.8) в (4.9), переходя от сферических координат к декартовым. Результат после преобразования дает температурное распределение в основании с прямоугольным источником тепла в виде квадратур

$$T(x, y, z, t) - T_0 = \frac{q}{4\lambda\sqrt{\pi^3 a}} \times \left\{ \int_0^t \frac{d\eta}{\sqrt{\eta^3}} \int_{-l/2}^{l/2} dx' \int_{-b/2}^{b/2} dy' \exp\left(-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + z^2}{4a\eta}\right) \right\} \quad (4.10)$$

Для того, чтобы получить характер температурного распределения по поверхности кристалла либо металлизированного слоя следует задать в (4.10) $z = 0$:

$$T(x, y, 0, t) - T_0 = \frac{q}{4\lambda\sqrt{\pi^3 a}} \left\{ \int_0^t \frac{d\eta}{\sqrt{\eta^3}} \int_{-l/2}^{l/2} dx' \int_{-b/2}^{b/2} dy' \exp\left(-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{4a\eta}\right) \right\}. \quad (4.11)$$

Это распределение представляет особый интерес, так как определяет условия релаксации термоупругих напряжений посредством образования трещин или зарождения поверхностных дислокаций в материале.

При длине дорожки l превышающей ширину b интегрирование выражения (4.11) упрощается. В связи с чем можно не учитывать утечку тепла с концов проводника ($x = \pm l/2$) и положить пределы интегрирования по x' бесконечными. С учетом вышесказанного и того, что плотность теплового потока при протекании постоянного тока силой I вдоль оси x дорожки с сопротивлением R равна

$$q = \frac{I^2 R}{lb}, \quad (4.12)$$

распределение температуры на поверхности полупроводника с металлизацией $T(y, \tau)$ представляется в виде

$$\begin{aligned} T(y, t) - T_0 = & \frac{I^2 R}{2\pi\lambda lb} \left\{ \left(\frac{b}{2} - y\right) E_1\left(\frac{(b/2 - y)^2}{4at}\right) + \left(\frac{b}{2} + y\right) E_1\left(\frac{(b/2 + y)^2}{4at}\right) + \right. \\ & \left. + \frac{I^2 R \sqrt{at}}{\sqrt{\pi}\lambda lb} \left\{ \operatorname{erf}\left(\frac{b/2 - y}{\sqrt{4at}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{b/2 + y}{\sqrt{4at}}\right) \right\} \right\}, \end{aligned} \quad (4.13)$$

где $E_1(z) = \int_z^\infty \frac{\exp(-\xi)}{\xi} d\xi$ – интегральная экспонента.

Заметим, что если взять среднее значение (13) по y и устремить ширину дорожки b к бесконечности, то получаем

$$T(t) - T_0 = \frac{q\sqrt{at}}{\lambda}. \quad (4.14)$$

Выражение (4.14) в точности совпадает с полученным ранее в [155] при помощи энергетического подхода. Это решение целесообразно использовать в случае малых времен нагрева, когда тепловой фронт от центра

металлизации еще не распространился до ее краев, либо для широких дорожек.

Для оценки возникающих температурных полей и термоупругих напряжений на межфазных границах в работе были проведены расчеты температурных режимов одиночной дорожки (рис.4.3) алюминиевой металлизации (Al), нанесенной на подложки кремния (система Al-Si) и подложку оксида кремния (система Al-SiO₂).

Результаты расчета по уравнению (4.13) для систем Al-Si и Al-SiO₂ приведены на рис.2. Нетрудно видеть, что температурный профиль $T(y,t)$ в направлении поперек дорожки металлизации неоднороден. Причем с увеличением плотности тока (диапазон изменения $j=(3...9) \cdot 10^{10}$ А/м²) в импульсе перепады $\Delta T(t) = T(0,t) - T(\frac{b}{2},t)$ может достигать на структуре Al-SiO₂ ~100 К (см. например, кривые 2,4,6, рис.4.4).

Очевидно, что столь высокие плотности тока способствуют развитию сильных температурных градиентов и соответственно возникновению механических напряжений:

$$\sigma_{ik} = -K\beta\{T(r,t) - T_0\}\delta_{ik}. \quad (4.15)$$

что может приводить к релаксации напряжений путем пластической деформации и образованию трещин в приповерхностном слое материала на который нанесена металлическая пленка. Здесь и далее σ_{ik} – тензор напряжений; K – модуль всестороннего сжатия; β – коэффициент теплового расширения; δ_{ik} – тензор Кронекера.

Результаты расчета механических напряжений приведены на рис.4.5. Нетрудно видеть, что при амплитуде токового импульса $j=6.8 \cdot 10^{10}$ А/м² на межфазной границе структуры Al-SiO₂ возникающие напряжения превышают предел прочности материала подложки (пунктир, рис. 4.5). Поэтому при таких условиях в рассматриваемой системе могут развиваться

процессы образования трещин [158]. При этом наибольший рост величины механических напряжений происходит в первые 150-200 мкс с момента включения импульса (рис.4.6).

Таким образом, результаты исследований показали, что в результате теплового удара на поверхности кристалла SiO_2 возможно достижение механических напряжений сравнимых с пределом прочности. При этом величины плотности токов не превышают допустимых значений для такого рода структур.

Экспериментальная проверка сделанных оценок осуществлялась на многослойных структурах кремниевая подложка-подслой оксида кремния-алюминиевая пленка ($\text{Si-SiO}_2\text{-Al}$).

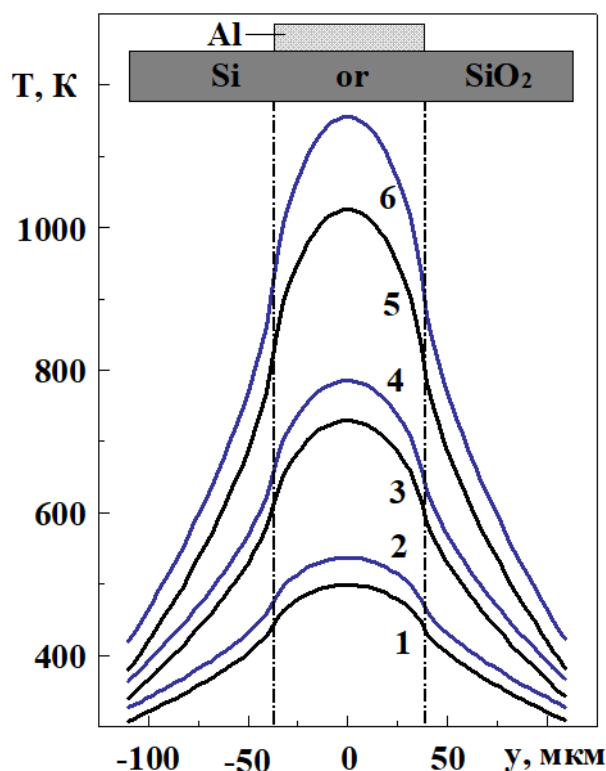


Рис.4.4. Расчетная зависимость температуры на поверхности пластины Si (кривые 1,3,5) и SiO_2 (кривые 2,4,6) в процессе прохождения импульса тока при $t=150 \mu\text{s}$ с момента включения и амплитудой j :

1,2– $3.7 \cdot 10^{10}$ А/м² (I=14 А); 3,4– $5.3 \cdot 10^{10}$ А/м² (I=20 А); 5,6– $6.8 \cdot 10^{10}$ А/м² (I=25,5 А). Толщина Al составляет 5 мкм. Пунктирные линии ($y = \pm \frac{b}{2}$) – границы дорожки металлизации.

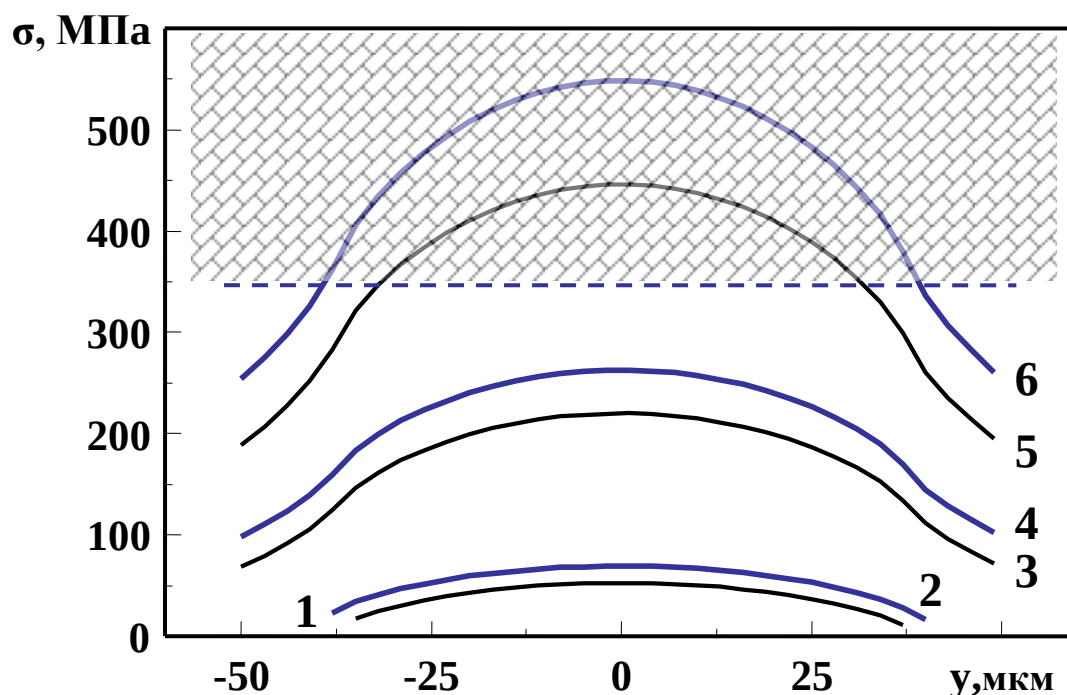


Рис.4.5. Распределение механических напряжений на межфазной границе алюминиевая пленка-подложка Si (кривые 1,3,5) и SiO₂ (кривые 2,4,6) в процессе прохождения импульса тока при $t=150 \mu\text{с}$ с момента включения и амплитудой: 1,2– $3.7 \cdot 10^{10}$ А/м²; 3,4– $5.3 \cdot 10^{10}$ А/м²; 5,6– $6.8 \cdot 10^{10}$ А/м². Пунктирная линия – предел прочности для SiO₂ $\sigma_B=300$ МПа.

В качестве подложек применялись кремниевые монокристаллические пластины, легированные фосфором, ориентированные в направлении (111), с удельным сопротивлением в диапазоне $\rho=0.1$ Ом·см. На которые нанесен высокоомный (30 Ом·см) 50-мкм n-эпитаксиальный слой, что необходимо для предотвращения протекания тока через полупроводник при исследовании бинарных структур Al-Si [159]. На большинстве пластин предварительно наносились тонкие пленки оксида (SiO₂) кремния. В качестве проводящей

металлической пленки был использован алюминий, как наиболее распространенный материал металлизации в полупроводниковых структурах [160].

Нанесение пленок термического окисла производилось в диффузионных печах путем отжига кремниевых подложек в диапазоне температур 1150-1250 °С в сухом кислороде в течении 1-5 часов. Ряд образцов для стабилизации свойств контактов и улучшения адгезии подвергались изотермическому отжигу при температуре 550 °С в инертной атмосфере [159].

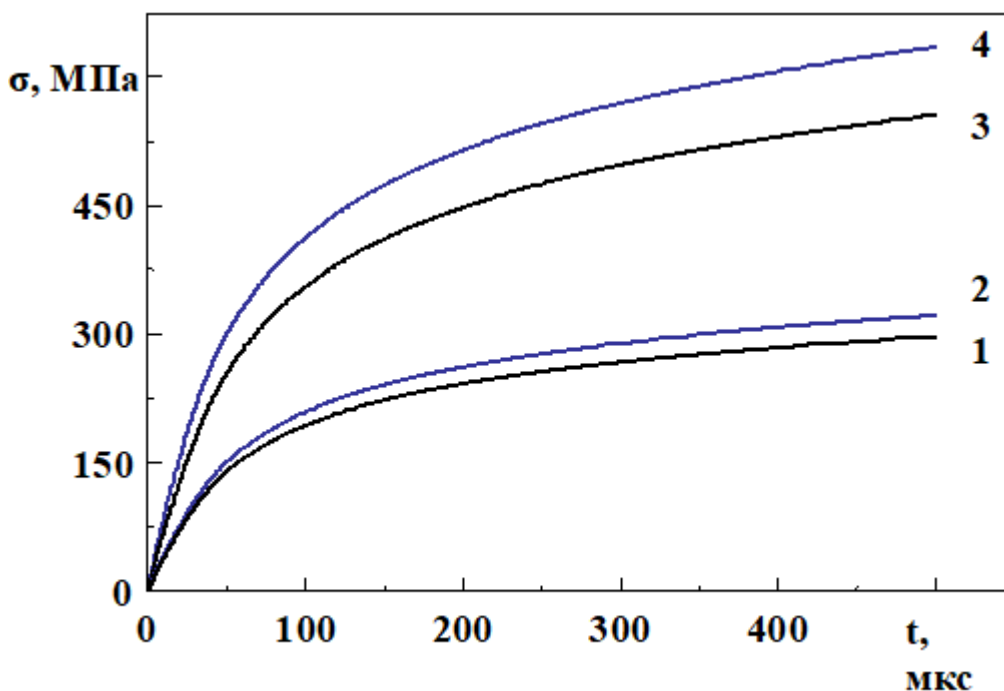


Рис.4.6. Динамика механического напряжения в структурах Al-Si (кривые 1,3) и Al-SiO₂ (кривая 2,4) в процессе прохождения токового импульса: 1,2— $5.3 \cdot 10^{10}$ А/м²; 3,4— $j = 6.8 \cdot 10^{10}$ А/м². Длительность импульса тока 500 мкс.

Формирование тестовых структур и исследование их температурных режимов работы в импульсном режиме осуществлялись по методике [155, 161]. Тепловой удар на поверхности пленки окисла обеспечивался

прохождением одиночных токовых импульсов различной формы.

Анализ температурных режимов работы структуры проводился на тестовых структурах по осциллограммам включения $U(t)$, которые в процессе прохождения импульса тока снимались соответствующими зондами и фиксировалось цифровым осциллографом [155,159,161].

Как и ранее [159,161], динамика температуры дорожки металлизации $T_1(t)$ рассчитывалась по изменению падения напряжения $U(t)$:

$$U(t) = I(t)R_0(1 + \alpha(T_1(t) - T_0)), \quad (4.16)$$

здесь $R_0 = 0,88 \, \Omega$ – сопротивление дорожки металлизации при $T_0 = 290 \, \text{K}$, измеренное методом вольтметра–амперметра; $\alpha = 0,0043 \, \text{K}^{-1}$ – температурный коэффициент сопротивления алюминия.

Полученные осциллограммы включений приведены на рис.4.7 и позволяют контролировать температуру алюминиевой пленки, нанесенной на пленку SiO_2 . При достижении критических плотностей тока (для рассматриваемой структуры $j \sim 5,8 \cdot 10^{10} \, \text{A/m}^2$) наблюдается отклонение $U(t)$ от монотонной зависимости (кривая 3, рис.4.8) и резкое возрастание $U(t)$, связанное с началом деградационных процессов в металлической пленке (вставка, рис.4.8) и на межфазной границе Al-SiO_2 .

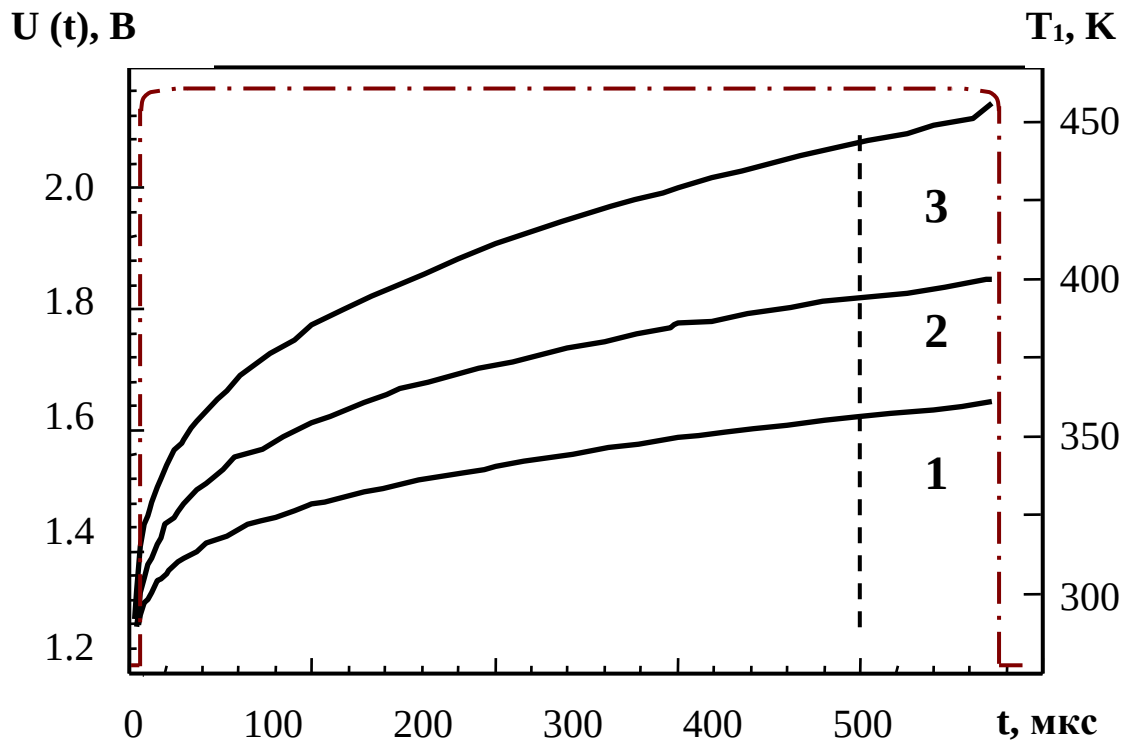


Рис.4.7. Осциллограммы включения, снятые с участка тестовой структуры системы Si-SiO₂-Al, при прохождении одиночного токового импульса амплитудой $5.5 \cdot 10^{10}$ А/м² при различной толщине подслоя диэлектрика: 1- $h_2=0$; 2- $h_2=0.1$; 3- $h_2=0.16$ мкм; $h_1=2.5$ мкм. Длительность импульсов 450 мкс. Штрих пунктирная линия – форма токового импульса.

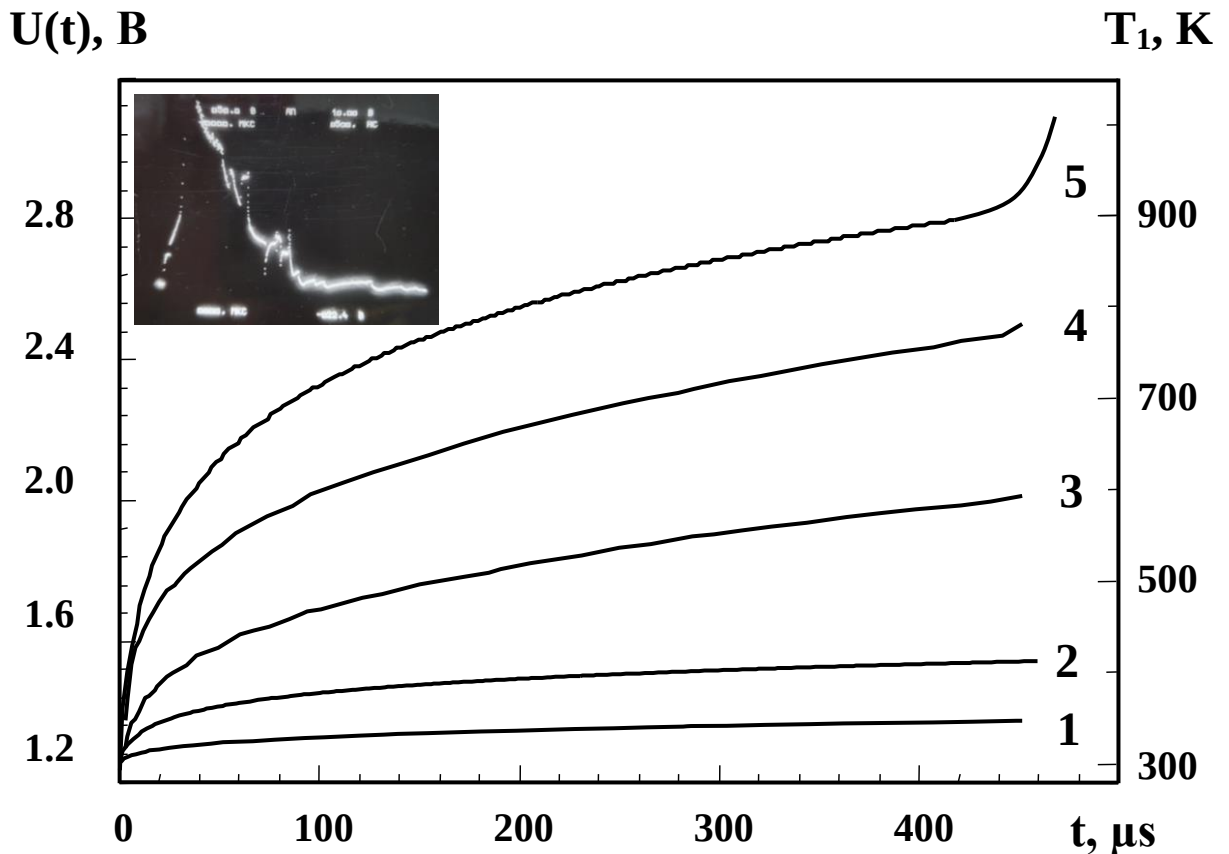


Рис.4.8. Осциллограммы включения, снятые с участка тестовой структуры системы Si-SiO₂-Al, при прохождении одиночного токового импульса амплитудой j равной: 1– $4.0 \cdot 10^{10}$; 2– $4,6 \cdot 10^{10}$; 3– $5,3 \cdot 10^{10}$; 4– $5,6 \cdot 10^{10}$; 5– $5,8 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$ при толщине подслоя диэлектрика: $h_2=0.16 \text{ мкм}$. Толщина алюминиевой пленки $h_1=2.5 \text{ мкм}$.

На вставке: фотография осциллограммы напряжения при электротепловом разрушении тестовой структуры одиночным импульсом тока длительностью 500 мкс и амплитудой $j=7,6 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$.

Детально развитие деградационных механизмов изложено в [155,159-161]. Как и в упомянутых работах, для оценки температурных полей, возникающих в структуре при рассматриваемых параметрах электрических импульсов будем использовать уравнение [155,159]:

$$T_1 = T_0 + \frac{I^2 \bar{R}_1}{S} \left[\frac{h_2}{\lambda_2} + \frac{1}{c_3 d_3} \sqrt{\frac{t}{a_3}} \right]. \quad (4.17)$$

Здесь и далее индекс «1» относится к алюминиевой металлизации, «2» - к диэлектрическому подслою, а «3» - к полупроводниковой подложке, h - толщина, λ - теплопроводность, c , d , a - теплоемкость, плотность и температуропроводность соответственно. Поскольку все параметры зависят от температуры, то, как и ранее [155,159-161] для расчетов T_1 использовались их значения, усредненные по температуре. Для этого исследуемый временной промежуток разбивался на малые интервалы Δt . И усредненное значение каждого параметра вычислялось как среднеинтегральное значение*, принимаемое им на всех элементарных интервалах. Из (4.17) нетрудно видеть, что динамика нагрева структуры зависит от силы тока, параметров полупроводниковой матрицы, а также теплопроводности и толщины промежуточной диэлектрической пленки.

Результаты полученные в ходе экспериментов носят обычный характер и приведены на рис. 4.7,4.8. Как следует из (4.17) толщина диэлектрического подслоя сильно меняет тепловые режимы многослойных систем. Действительно, результаты эксперимента (рис.4.7) показали, что изменение толщины промежуточной пленки оксида кремния h_2 с 0.1 до 0.16 $\mu\text{м}$ повышает температуру Al-пленки T_1 с 390 до 440 К при $t=400$ мкс с момента включения импульса (пунктир, рис.4.7.). Это приводит к более раннему перегреву структур: при одинаковой плотности тока $j=5.5 \cdot 10^{10}$ А/м² прогрев дорожек металлизации происходит тем быстрее, чем больше толщина промежуточного полупроводникового слоя (рис.4.7), следовательно, происходит увеличение механических напряжений.

В работах [159,161,162], нами было установлено, что при прохождении импульсов больших мощностей через дорожку металла электрических в

* Под среднеинтегральным значением величины b будем понимать $\bar{b} = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_0}^{T_1} b(T) dT$.

бинарных системах металлизации типа Al-Si развиваются деградиационные процессы. Для контактной пары металл-полупроводник они связаны с расплавлением металла (при достижении температуры его плавления) и процессами контактного плавления в системе Al-Si. Плотности тока, при которых начинают развиваться деградиационные процессы, будем называть критическими.

В отличие от систем Al-Si, наличие тонких диэлектрических пленок на поверхности полупроводника препятствует процессам контактного плавления в системе металл-полупроводник. Поэтому начало деградиационных процессов связано исключительно с плавлением Al и сопровождается на осциллограммах $U(t)$ резким ростом потенциала с последующей его осцилляцией (вставка, рис.4.8). Увеличение плотности тока до значений $j \sim 7 \cdot 10^{10} \text{ А/м}^2$ заметно ускоряет полное оплавление тестовой структуры (рис.4.9). Как уже отмечалось ранее, подобные тепловые удары на структурах Al-SiO₂-Si способствуют формированию напряжений достаточных для образования трещин в пленке оксида кремния [164,165].

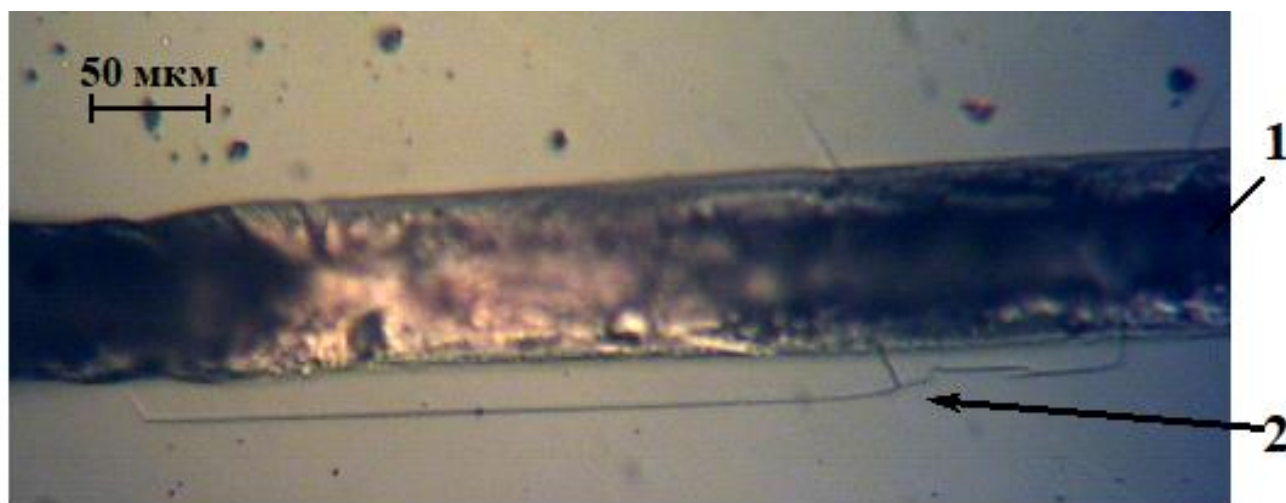


Рис.4.9. Фотография поверхности оксидной пленки с напыленной дорожкой алюминиевой металлизации после прохождения одиночного токового импульса $j=6 \cdot 10^{10} \text{ А/м}^2$ и длительностью $\tau=500 \text{ мкс}$. 1– дорожка металлизации после оплавления, 2– микротрещина в пленке оксида кремния.

Металлографические исследования подтвердили наличие процессов трещинообразования в пленках оксида кремния при достижении критических плотностей тока (рис.4.9). Как отмечалось ранее, максимальные механические напряжения возникают в центре дорожки ($y=0$), однако процессы плавления–кристаллизации алюминия на поверхности окисной пленки не позволяют провести точную идентификацию трещин под слоем металлизации [166]. Однако, на границе дорожки ($y=\pm b/2$) образование трещин фиксируется четко (рис.4.9). Обращает на себя внимание также не симметричное образование трещин у границ дорожки ($y=b/2$ и $y=-b/2$). Мы полагаем, что это связано с технологическими сложностями (различие толщины и адгезии пленки металла вдоль y и т. д.).

Что касается пары Al-Si, то релаксация механических напряжений в ней при рассматриваемых электротепловых нагрузках не сопровождается образованием трещин. Это связано с меньшими значениями σ (рис.4.5) и большей чем у оксида величиной предела прочности ($\sigma_B \sim 700$ МПа). Релаксация напряжений в кремнии реализуется в таких условиях путем пластической деформации областей вблизи источника термоудара [14].

Таким образом, мы провели анализ распределения напряжений и деформаций в тонких пленках оксида кремния при наличии концентраторов напряжений в виде единичных тепловых источников. Результату показали что процессы разрушения и возникающие при этом механические напряжения различаются для пленочных и объемных материалов. Поэтому следует ожидать, что пористые материалы с развитой поверхностью пор также будут иметь свою специфику. Рассмотрим далее особенности процессов разрушения пористой диатомитовой керамики.

4.3. Особенности разрушения диатомитовой керамики

Как уже отмечалось в главе 1, пористые керамики сегодня являются одними из наиболее перспективных объектов с точки зрения инженерии новых материалов [2]. 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 [2,114].

При нагружении система пор претерпевает значительные изменения, тем самым влияя на прочность и пластичность всего материала [114]. 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 [167]. Наличие пористой структуры в керамиках приводит, как правило, к изменению характера деформации. Для таких материалов свойственны нелинейные законы связи между напряжением и деформацией [1,2,12], т. к. помимо упругого деформирования происходит накопление микрповреждений в виде локальных разрушений керамического каркаса. При этом, после снятия внешних нагрузок развитие трещин останавливается.

Из-за развитой пористой структуры применение керамик осуществляется в направлениях, связанных с теплоизоляцией (как правило, такие среды обладают низкими значениями коэффициента теплопроводности $\lambda < 0.2$ Вт/(м·К)). Материалы, имеющие невысокую теплопроводность из-за высокой пористости ($P=10-90\%$) применяют для теплоизоляции строительных конструкций и промышленного оборудования. Изделия с

плотностью $\rho > 400 \text{ кг/м}^3$ 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 [1,2]. Как уже отмечалось (глава 1), к таким материалам относится пенодиатомитовая керамика. В главе 1 было детально проанализировано применение таких материалов и было отмечено, что наряду с традиционным использованием диатомитовой керамики (фильтрация и теплозащита), появляются сведения о новых, достаточно неожиданных её применениях: возможность разработки эффективных материалов, защищающих от электромагнитных помех, применение высоко пористых диатомитовых керамик в качестве нового биоматериала, обладающего значительной способностью к росту клеток и минерализации костей, применение диатомитов в качестве защитного покрытия для ортопедических магниевых имплантатов и т.д. (подробнее см. главу 1).

Таким образом, спектр применений материалов на основе диатомита в последние годы существенно расширился: от биотехнологии, до механики материалов, включая микросенсорику, связанную с созданием микроприборов со специфическими характеристиками [168,169]. Вот почему изучение механических свойств диатомитовой керамики от пористости, включая особенности её разрушения представляется актуальной задачей.

4.3.1. Особенности акусто-эмиссионных исследований

В качестве материала для исследований в работе использовались отформованные образцы диатомитовой керамики в виде параллелепипедов размером $15 \times 15 \times 100 \text{ мм}$ с пористостью 20–60% и диапазоном рабочих температур применения до 900°C . Описание образцов и технологии их

получения описаны в главе 2. Как и ранее 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.4.10).

Механические испытания образцов на сжатие проводилось на испытательной машине со скоростью 1 мм/мин с записью кривых нагружения по которым определяли предел прочности и относительную деформацию материала [171]. Известно, что значение статического модуля упругости E_s образцов кварцевой керамики (как и других видов керамики), зависят от геометрии и пористости P исследуемых образцов [172]. Поэтому, при проведении экспериментов, размеры наших образцов и пористость строго контролировались (E_{s0} упругий модуль при нулевой пористости).

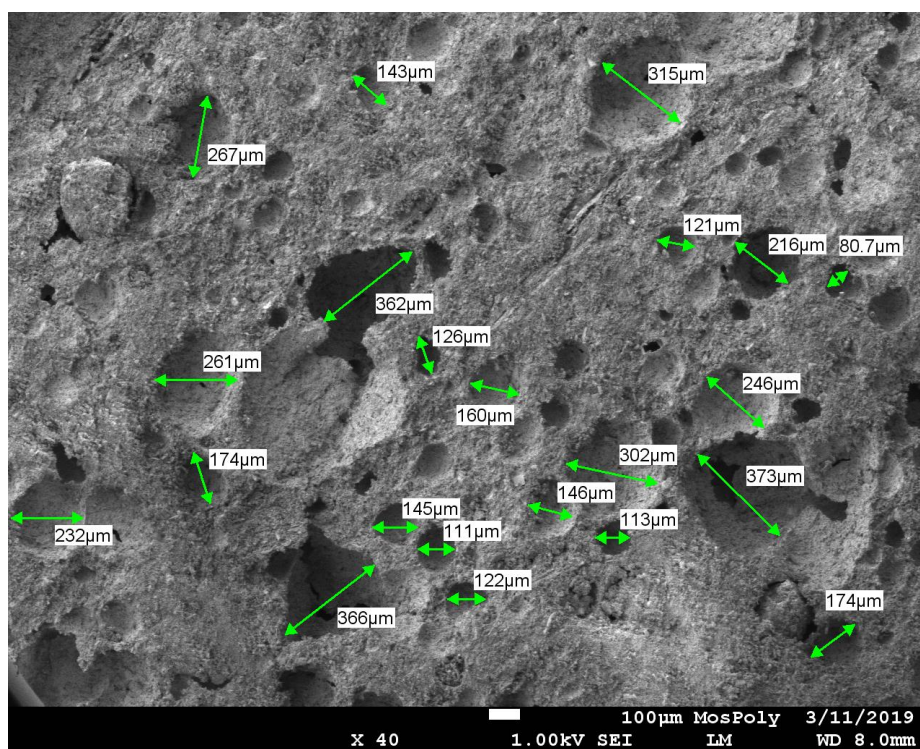


Рис.4.10. РЭМ фотография поверхности образца с размерами пор.

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 45^0 к образующим боковой поверхности образца, т. е. по линиям действия максимальных касательных напряжений. Предел прочности при сжатии также определялись по диаграммам сжатия (рис.4.11).

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 [172]. Типичные сигналы АЭ приведены на рис.4.11, 4.12.

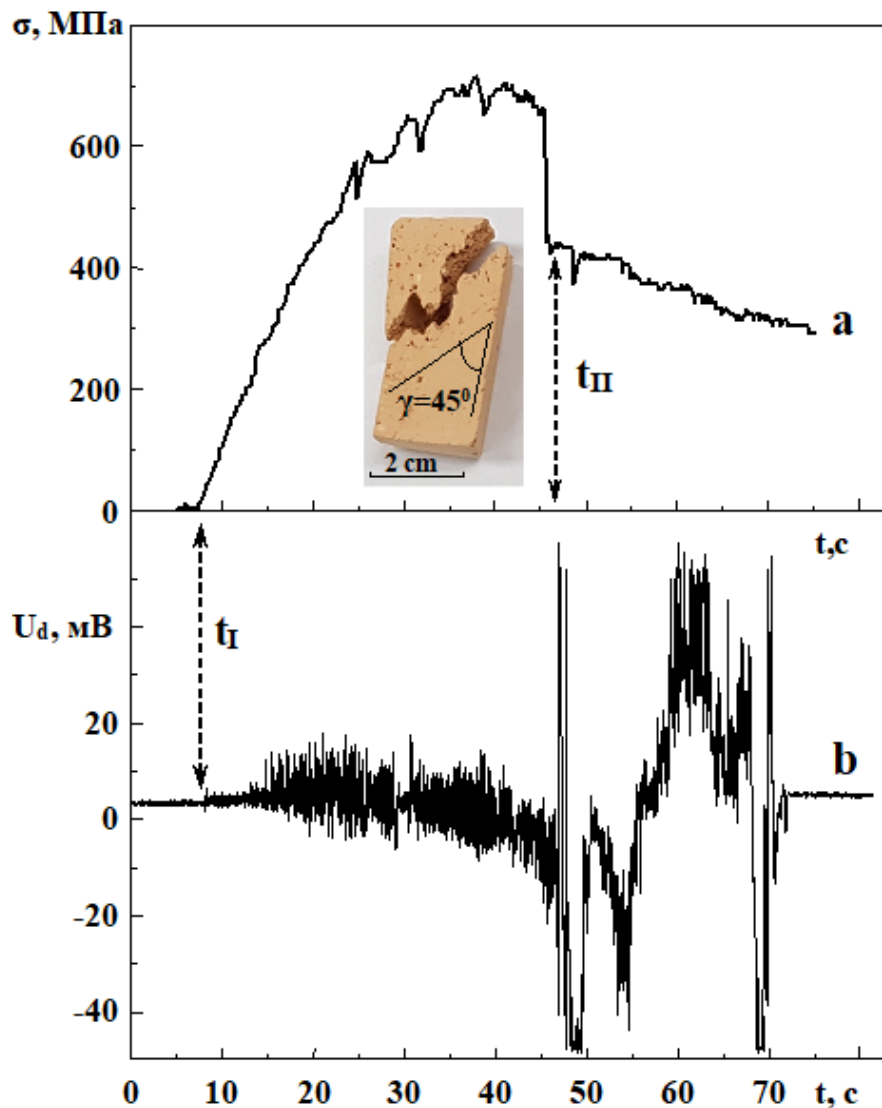


Рис.4.11. Диаграмма сжатия образца пенодиатомитовой керамики пористостью 40% со скоростью 1 мм/мин (а) и сигнал акустической эмиссии (б) в процессе сжатия образца зарегистрированный пьезоэлектрическим датчиком, закрепленным непосредственно на деформируемом образце.

На вставке рисунка а: фотография образца после деформации сжатием.

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 [174].

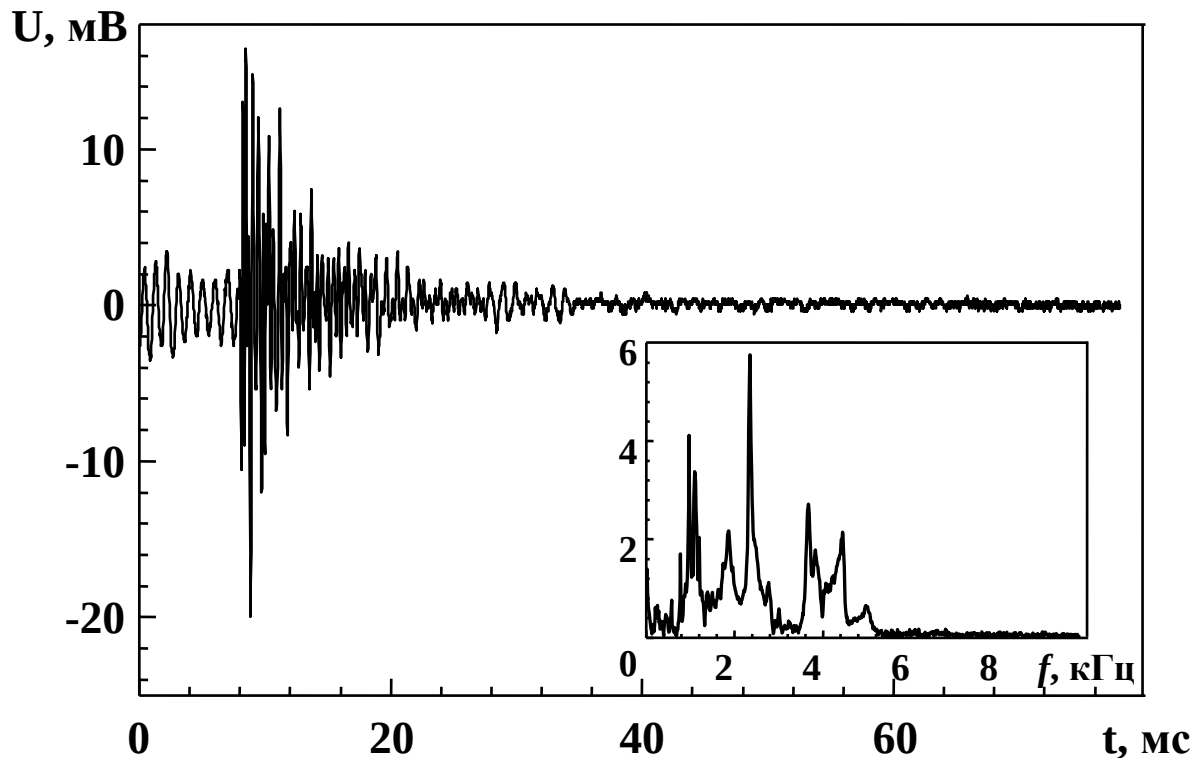


Рис.4.12. Одиночный сигнал акустической эмиссии, возникающий в момент начала разрушений. На вставке: фурье-образ сигнала.

Сигналы АЭ фиксировались пьезоэлектрическим датчиком, закрепленным на поверхности исследуемой пластины. В роли датчика выступала пьезокерамическая пластина цирконата-титаната свинца (PZT) толщиной 0,3 мм и диаметром 10 мм, собственные частоты которой ($f_i \geq 4$ 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.4.13). По полученным спектрам оценивали энергию сигналов АЭ $W \sim \sum_n U_n^2$, где U_n - амплитуды гармоник экспериментального спектра.

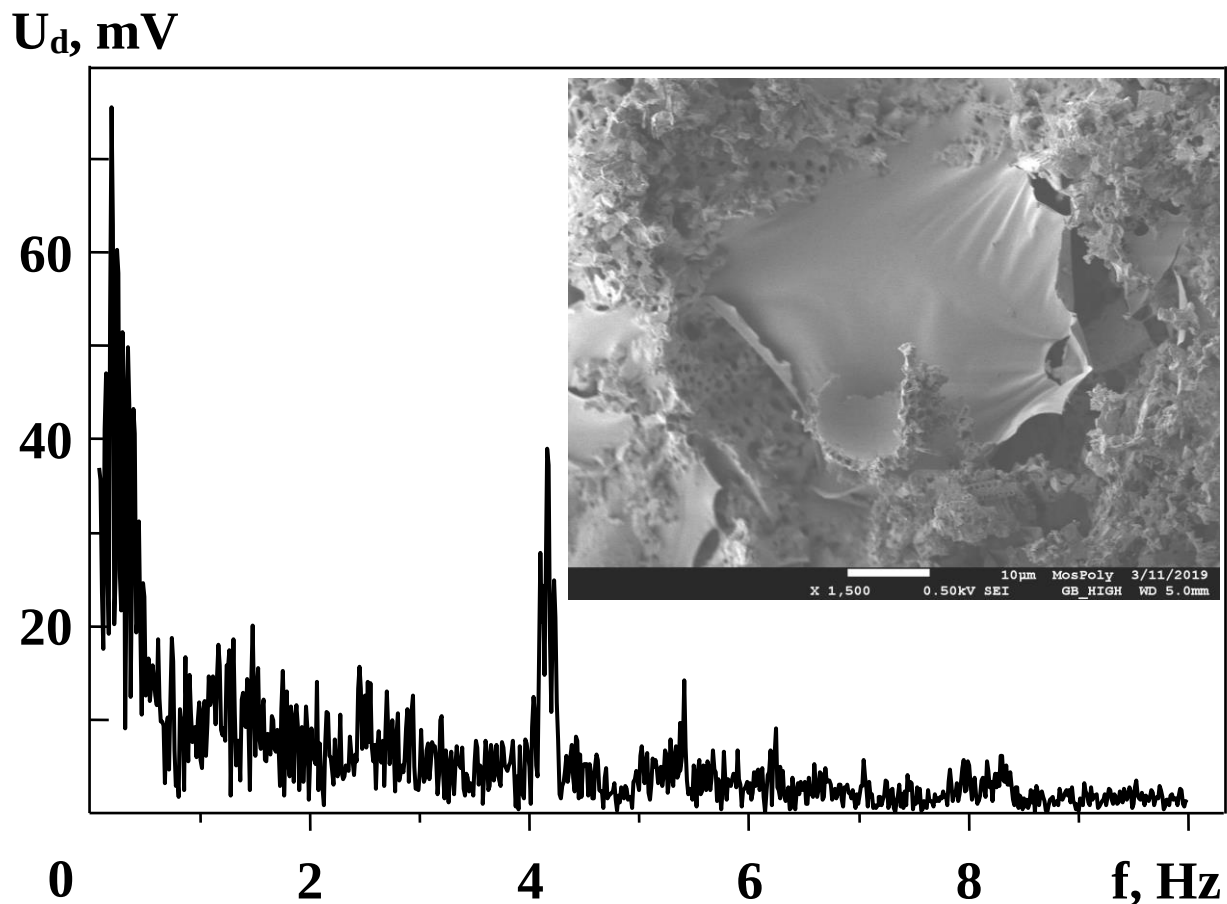


Рис.4.13. Фурье спектр сигнала акустической эмиссии образца в процессе деформации сжатием. **На вставке:** РЭМ фотография образца с фрагментами зоны интенсивной пластической деформации образца пористой диатомитовой керамики с пористостью $P=40\%$ после его разрушения.

4.3.2. Анализ результатов

Результаты исследования разрушения кварцевых керамик известны в литературе [107,171]. Кварцевая керамика, как и большинство её видов, является при комнатной температуре хрупким материалом, для которого полностью справедлив Закон Гука (исследуемый нами материал не является исключением). Определение этой зависимости проводилось по диаграммам сжатия, регистрируемым для образцов с различной пористостью (рис.4.10).

Как уже отмечалось в разделе 3.2, на изучаемых образцах четко прослеживается тенденция уменьшения модуля E_s с увеличением пористости

P . В таблице 3.1. на основе анализа литературных данных приведены различные зависимости модулей упругости материалов E_s от пористости P . Для наших экспериментальных данных наилучшее согласование было получено для экспоненциальной зависимости (см. формулу 2, таблицы 3.1). По экспериментальным данным диаграмм сжатия была получена зависимость предела прочности σ_s от пористости. Как и ожидалось, с ростом пористости предел прочности уменьшается $\frac{\Delta\sigma_s}{\Delta P} = -9.8 \text{ МПа.}$,

Что касается сигналов акустической эмиссии. Известно [174-176], что в качестве источников АЭ в подобных материалах могут выступать рост или закрытие микро- и макротрещин, схлопывание пор, процессы двойникования, перемещение и выход на границы зерен дислокаций и их скоплений. Неоднократно отмечалось [177,178], 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 [179].

Акустическая эмиссия при деформировании и разрушении пористых природных материалов может быть условно разбита на дискретную и непрерывную [172]. К дискретной относится АЭ, сигналы которой состоят из отдельных акустических импульсов. Непрерывное волновое поле, которое регистрируется как единый непрерывный сигнал, представляет собой непрерывный акусто-эмиссионный сигнал.

Считается [172,179], 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 акустической эмиссии происходила одновременно с процессом

деформации сжатием образца. Для этого сигнал акустоэмиссии, снятый непосредственно с пьезодатчика, был синхронизирован с диаграммой сжатия (рис.4.11). Нетрудно видеть, что наиболее интенсивный сигнал АЭ $U_d(t)$ возникает при формировании и развитии трещин в деформируемом образце. В наших исследованиях было обнаружено, что интенсивность сигналов акустической эмиссии растет при увеличении пористости образцов (рис.4.14). На вставке рис.4.11 приведен вид образца после деформации.

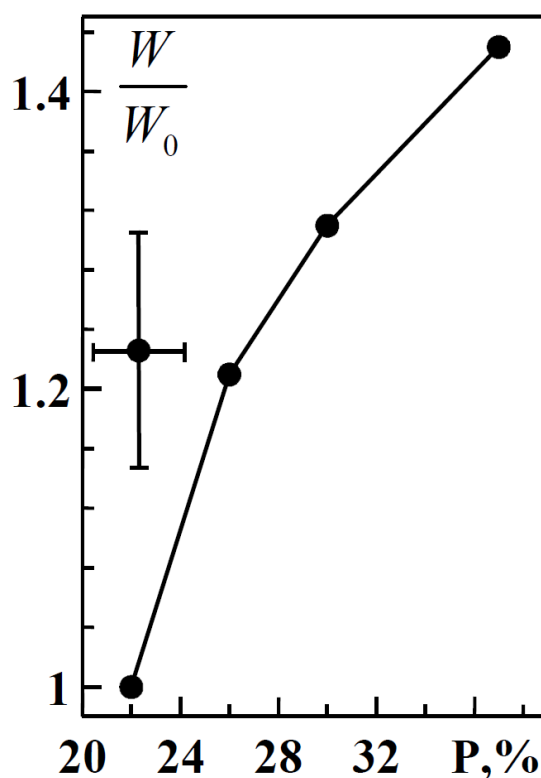


Рис.4.14. Зависимость относительной энергии сигналов АЭ от пористости образцов. W_0 – энергия сигнала АЭ для образцов с пористостью $P=22\%$.

На рис. 4.13 приведен спектральный состав акустической эмиссии (лежит в диапазоне $f=0,2 - 8$ Гц), возникающей в процессе деформации образца. Как и в [177], акустическая эмиссия соответствовала характеристикам «потрескивающего шума». Имеется ряд независимых

экспериментальных исследований [172,178,179], свидетельствующих о том, что распределение интервалов времени между последовательными событиями АЭ в пористых керамических неоднородных материалах имеет вид:

$$N(t) \sim t^{-\gamma} \quad (4.18)$$

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 $P=25-50\%$ показали, что распределение интервалов времени между последовательными событиями АЭ $N(t)$ подчиняется закономерности (4.18) с коэффициентом $1,4 < \gamma < 1,8$. Это согласуется с данными [178,179], где было зафиксировано значение показателя степенного закона $\gamma \approx 1,4$ при исследовании синтетического микропористого оксида кремния и пористого стекла на основе SiO_2 .

4.4. Влияние изотермических отжигов на модуль упругости диатомитовой керамики

Полученные в предыдущих разделах результаты свидетельствуют о существенном влиянии пористости на механические характеристики керамики. Так в разделах 3.1. и 3.2 рассматривалось влияние пористости (30...85 %) на поведение модулей упругости нашего материала. Очевидно, что как само значение пористости образцов, так и распределение пор по размерам (от 30 нм до 1 мм) будут чувствительными к процессам спекания.

Действительно, изотермический отжиг рассматриваемой керамики в диапазоне температур 800–1000 °С приводит к изменению пористости и, соответственно, плотности образцов.

Для отжига образцов использовалась стандартная резистивная печь (СНОЛ 1,6) с вертикальной загрузкой и максимальной температурой отжига

до 1250 °С. После установления рабочей температуры образец в специальном контейнере помещался в нагретую печь в изотермическую область, включался секундомер, и отсчитывалось заданное время. Время нагрева-охлаждения образцов составляло 5-7 минут, и было значительно меньше времени изотермического отжига (1 - 3 часа). Отжиг производился при температуре 800 °С, 900°С, 950°С и 1000°С, в течение 1, 2 и 3 часов. После отжига проводилось измерение механических свойств образцов.

Полученные результаты приведены на рис. 4.15. Нетрудно видеть, что с увеличением времени отжига модуль упругости возрастает во всем диапазоне температур. Это связано с развивающимися в керамике процессами спекания, что приводит к уменьшению доли пор и увеличению плотности материала [180].

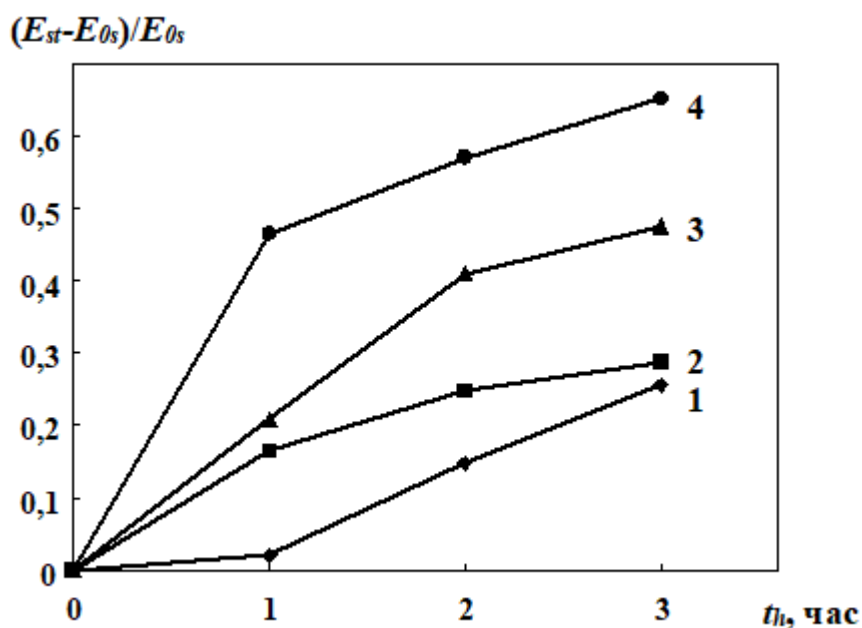


Рис. 4.15. График зависимости изменения модуля упругости от времени отжига образцов: 1 – 800 °С; 2 - 900 °С; 3 – 950 °С; 4 – 1000 °С. $E_{0s}=120$ МПа – модуль упругости до отжига при пористости $P= 30\%$, E_{st} – модуль упругости после отжига.

Для оценки энергий активации нами перестраивалась данные рис.4.16 в полулогарифмических координатах в соответствии с законом Аррениуса:

$$\delta E_s = \delta E_{0s} \exp\left(-\frac{W_{as}}{kT}\right), \quad (4.19)$$

где $\delta E_s, W_{as}$ - относительное изменение модуля E_s и энергия активации процесса соответственно, k – константа Больцмана [180]. Результаты этих расчетов приведены на рис. 4.17.

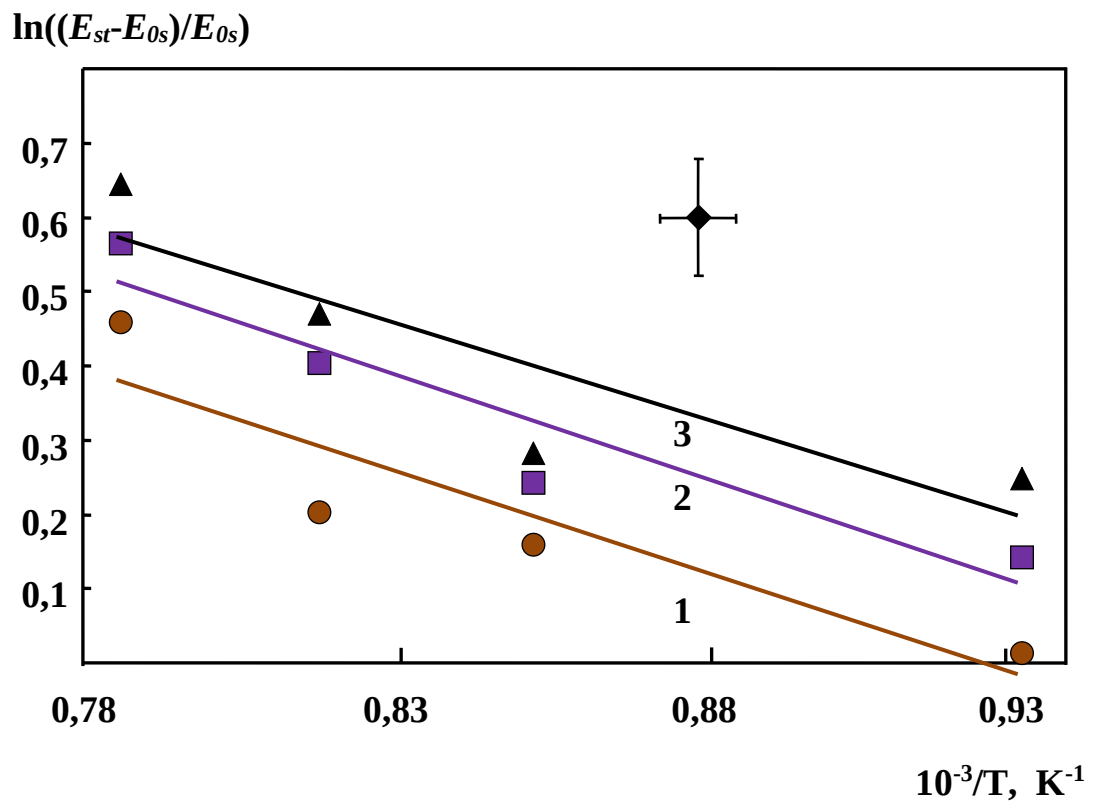


Рис. 4.16. Температурная зависимость изменения модуля E_{st} диатомитовой керамики. Отжиг производился на воздухе в диапазоне температур 800-1000 $^{\circ}C$: **1** – отжиг в течение 1 часа; **2** – 2 и **3** – 3 часов соответственно.

По тангенсу угла наклона кривых $tg \alpha = \frac{W_{as}}{k}$ найдем пороговую энергию процесса $W_{as1}=0,22\pm0,04$ эВ; $W_{as2}=0,24\pm0,04$ эВ; $W_{as3}=0,23\pm0,04$ эВ. Полученные значения не противоречат литературным данным и близки к значениям энергии активации вязкого течения [181,182].

Следует подчеркнуть, что увеличение модуля упругости образцов вследствие отжига объясняется не только спеканием и уменьшением пористости. Под воздействием температуры в образце происходят фазовые изменения. Для анализа фазовых превращений использовался дифрактометр (ускоряющее напряжение 30 кВ, анодный ток 20 мА, Си-излучение). Исследовались образцы до и после отжига при температуре 1000 °С, в течение трех часов (рис.4.17).

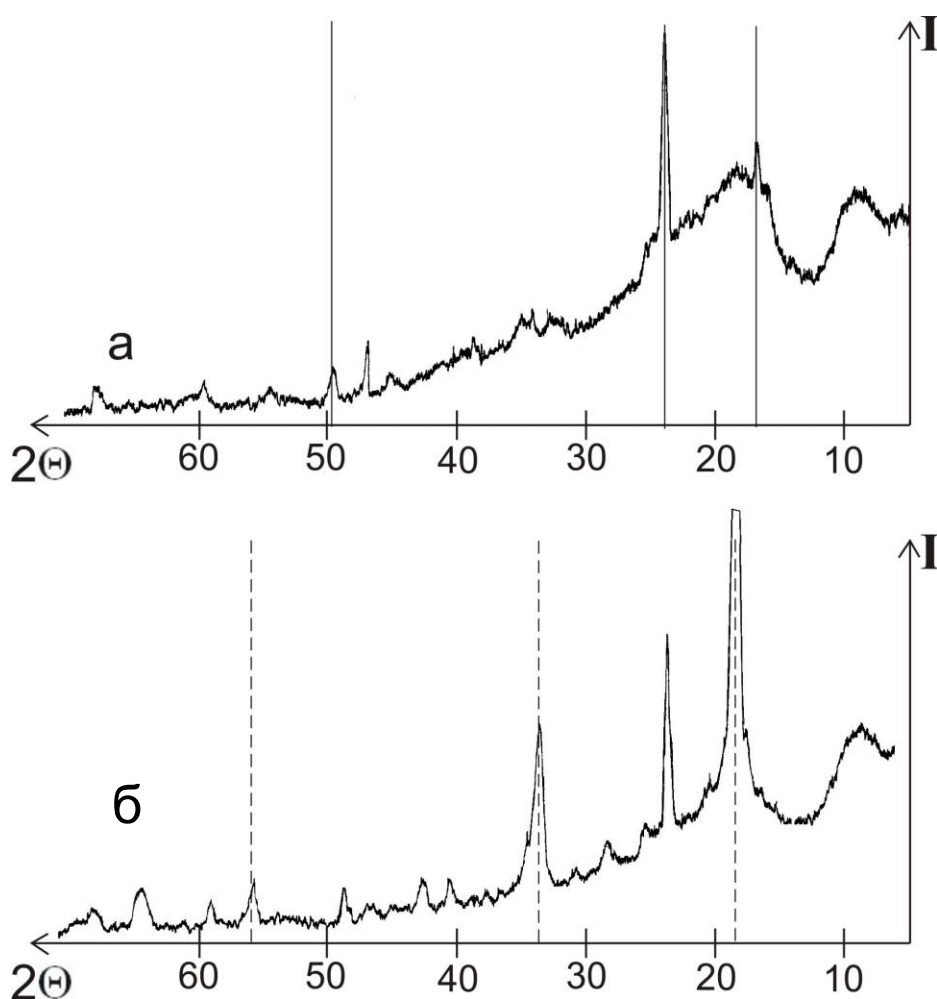


Рис.4.17. Рентгенограммы образцов: **а** – до отжига, **б** – после отжига. Линиями показаны пики, соответствующие — альфа-кварцу, и - - - - бета-кристобалиту.

Результаты исследований показали, что до отжига основу материала составлял SiO_2 в виде альфа-кварца с сильно искаженной кристаллической решеткой. После отжига при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение трех часов проявился SiO_2 в виде бета-кристобаллита. Альфа-кварц представляет собой модификацию SiO_2 с тригональной сингонией (рис.4.18, 4.19) бета-кристобаллит это модификация SiO_2 с кубической сингонией.

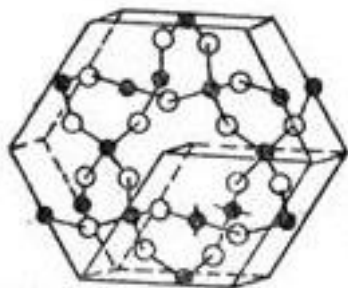


Рис.4.18. Вид тригональной сингонии альфа - кварца.

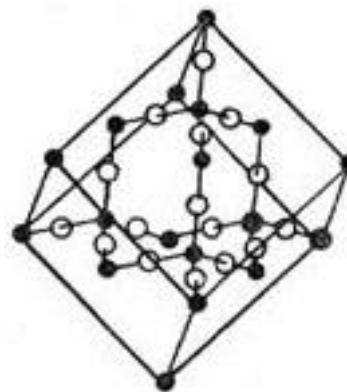


Рис.4.19. Вид кубической сингонии бета-кристобалита.

По литературным данным температура перехода из альфа-кварца в бета-кварц $T_{\alpha\beta}=575\text{ }^{\circ}\text{C}$ (энтальпия перехода $0,41\text{ kJ/mol}$), бета-кварц в бета-кристобалит $T_{\beta\beta}=927\text{ }^{\circ}\text{C}$ (энтальпия перехода $2,26\text{ kJ/mol}$) [183,184]. Таким образом, изменение механических характеристик материала происходит не только вследствие спекания и увеличения плотности, но и за счет химических процессов, протекающих во время отжига.

Кроме того, изучение микроструктуры отожженных образцов после испытаний на сжатие показало, что сформированные при производстве материала фрагменты отделены друг от друга микротрещинами и несплошностями, образовавшимися на границах смежных блоков, вследствие локализации деформации в процессе нагружения. Сформированная при спекании блочная структура разрушается по границам блоков за счет

разрушения хрупких перемычек, соединяющих блоки между собой. Сопоставление морфологии пористостей структуры образцов до и после деформации показало уменьшение размера среднего диаметра пор на ~30%. Рассматриваемая структура пористой керамики определяет характер разрушения материала при сжатии: на кривых $\ln\sigma$ - $\ln\varepsilon$ наблюдается переход от хрупкого разрушения к квазипластичному. Это происходит на границах сформировавшихся при спекании блоков, что может приводить к образованию между блоками диатомовых нитей. На рис.4.20 приведена микрофотография структуры с тремя такими нитями.

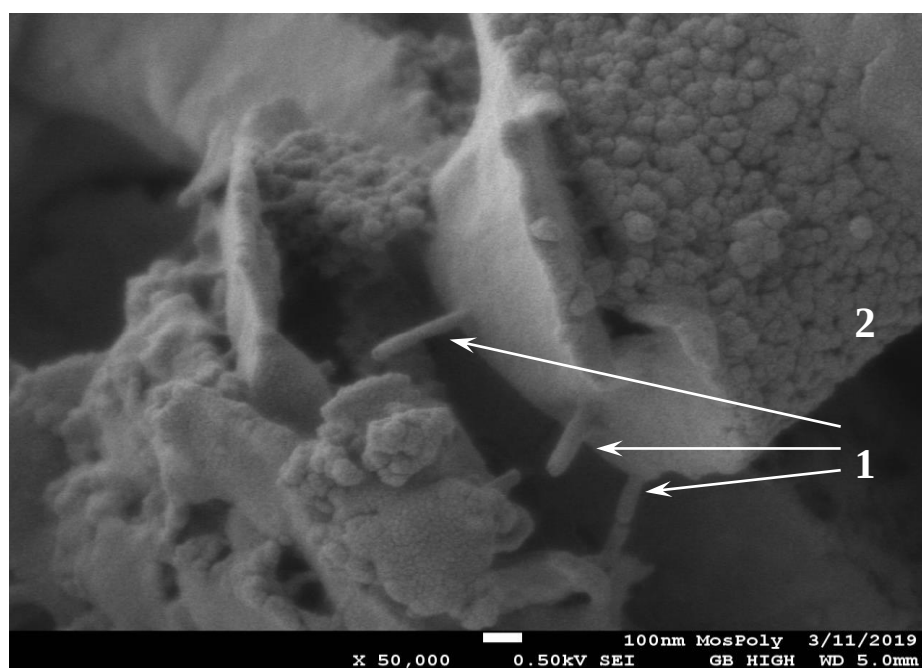


Рис.4.20. РЭМ фотографии поверхности образца керамики после сжатия образца: 1 – диатомитовые нити, 2 – матрица.

Обнаруженный артефакт с учетом условий формирования и механических свойств таких объектов требует отдельного рассмотрения.

Выводы к главе 4

В данном разделе по результатам механических испытаний был определен модуль упругости и предел прочности плавленого кварца. На основании изучения тонких пленок оксида кремния было показано, что наличие локального концентратора напряжений тепловой природы приводит к появлению высоких механических напряжений (до 600 МПа). Экспериментально зафиксировано образование трещин в пленках SiO_2 при наличии рассматриваемых механических напряжений термоупругой природы.

Проведено изучение деформационного поведения и процессов разрушения пористой керамики на основе диатомита пористой керамики на основе диатомита с пористостью 20–85%. 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 $\left| \frac{\Delta \sigma_s}{\Delta P} \right| = 9.8$ МПа в рассматриваемом диапазоне P .

Рассмотрена динамика изменения статического модуля упругости первого рода E_s образцов от времени отжига в диапазоне температур 800–1000 °С. Найдены значения пороговой энергии этого процесса $W_{as1} = 0,22 \pm 0,04$ эВ; $W_{as2} = 0,24 \pm 0,04$ эВ; $W_{as3} = 0,23 \pm 0,04$ эВ при различной продолжительности отжига.

Было выявлено изменение фазового состава образцов под воздействием высокотемпературного отжига. До отжига основу материала составлял SiO_2 в виде альфа-кварца. После отжига при 1000 °С в течение трех часов проявился

SiO₂ в виде бета-кристобаллита. Сделан вывод, что увеличение модуля упругости под воздействием температуры связано не только со спеканием материала и увеличением плотности, но и с фазовыми преобразованиями.

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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выявлена взаимосвязь динамического и статического модулей упругости материала.
2. Из анализа моделей деформирования пористой сред предложена модель деформирования и разрушения рассматриваемого материала.
3. Разработана методика регистрации сигналов акустической эмиссии при разрушении пористого материала при деформации сжатием.
4. Проведен анализ характера пористой структуры керамики, определен характер пористой структуры и численное значение пористости образцов.
5. Численные значения статических и динамических модулей упругости образцов пенодиатомитовой керамики изменяются в диапазоне $E_s=40\ldots250$ МПа и $E_d=0,6\ldots1,5$ ГПа соответственно при пористости 70%...20%.
6. Предел прочности материала линейно зависит от пористости в рассматриваемом диапазоне P до 70%. С ростом пористости предел прочности уменьшается на величину $\left| \frac{\Delta\sigma_s}{\Delta P} \right| = 9.8$ МПа;
7. На основании изучения зависимости динамического модуля пенодиатомитовой керамики от пористости было обнаружено, что увеличение пористости среды в 2,5 раза способствует пятикратному уменьшению значения E_s ;
8. Преобладающие механизмы формоизменения материала при деформации сжатием связаны с пластической деформацией и процессами прессования. Величина деформации ε , при которой реализуются преимущественно, процессы упругой деформации не превышает $\varepsilon < 1.3\%$.
9. Модуль упругости E_s образцов при отжиге их в течение 3 часов в диапазоне температур 800–1000 °С увеличивается на 20–60% от исходного состояния.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает признательность коллективу кафедры «Динамика, прочность машин и сопротивление материалов» Московского политехнического университета, М.Р. Рыбаковой, проф. А.Н. Полилову, за всестороннее содействие при выполнении работы, проф. В.И. Альшицу, проф. А.М. Глезеру, проф. С.Г. Каленкову за творческие контакты и плодотворные обсуждения результатов, Скворцову П.А., Чебеновой И.Е., Скворцовой А.А за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jang D., Meza L.R., Greer F., Greer J.R. Fabrication and deformation of three-dimensional hollow ceramic nanostructures. //Nature Materials. 2013. Vol.12. Iss. 10. P. 893-898.
2. Liu P.S., Chen G.F. General Introduction to Porous Materials. //Porous Materials: Processing and Applications . 2014. P. 1-20.
3. Mishra M., Arukha A.P., Bashir T., Yadav D., Prasad, G.B.K.S. All new faces of diatoms: Potential source of nanomaterials and beyond. // Frontiers in Microbiology. 2017. 8(JUL). P.1239.
4. Sean N. Garner, Zhixiong Li, Doheon Lee, Olivia A. Graeve, Dimitri D. Deheyn, and Joanna M. McKittrick. Mechanical Optimization of Diatomite Monoliths from Freeze Casting for High-Throughput Applications. // ACS Applied Bio Materials. 2020. 3(7), c. 4444-4453.
5. Shin, J.-K., Chon, K., Lee, H., Kim, J.H., Park, Y. Influence of abnormal water intake linked to underwater aeration on ceramic membrane fouling in a drinking water treatment plant in yeoncho, Korea. // Desalination and Water Treatment. 2021. 219, c. 423-43.
6. Han, L., Li, X., Li, F., Zhang, H. Preparation of Superhydrophilic-Superoleophobic Diatomite Porous Ceramics and Its Oil-Water Emulsion Continuous Separation Performance. //Journal of the Chinese Ceramic Society. 2022. 50(9), c. 2388-2396.
7. Miao, C., Liang, L., Zhang, F., (...), Zhang, Y., Ouyang, J. Review of the fabrication and application of porous materials from silicon-rich industrial solid waste. // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2022. 29(3), c. 424-438.
8. Christos G. Aneziris. Multi-Functional Filters for Metal Melt Filtration. //Advanced Engineering Materials. 2022. 24(2), 2101711.
9. Miao, C., Liang, L., Zhang, F., Zhang, Y., Ouyang, J. Review of the fabrication and application of porous materials from silicon-rich industrial solid waste. //International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2022. 29(3), c. 424-438.

10. Леонов А.Н., Сморгыго О.Л., Марукович А.Н., Дечко М.М., Санакоев В.В., Королев С.П. Очистка чугунных расплавов с помощью пенокерамических фильтров. // Литейное производство. 2002. №11. С.29-35.
11. Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Карасева Т.А. Пористая керамика для фильтрации расплавов металлов и горячих газов (обзор). // Труды ВИАМ. 2020. № 8 (90). С. 54-63.
12. Zhang J., Liu B., Zhang S. A review of glass ceramic foams prepared from solid wastes: Processing, heavy-metal solidification and volatilization, applications. //Science of the Total Environment. 2021. Vol. 781. Article № 146727.
13. Fino D., Fino P., Saracco G., Specchia V. Innovative means for the catalytic regeneration of particulate traps for diesel exhaust cleaning. //Chemical Engineering Science. 2003. Vol.58(3-6). P. 951-958.
14. Chen D., Hao S., Xu C., Liu L., Zhao L., Hong H., Xu W., Tang Q., Du X., Yang X. In-situ high-efficiency PM capture from motor vehicle exhaust based on self-powered ceramic porous triboelectric filter. //Nano Energy. 2022. Vol. 96. Article № 107107.
15. Krasnyi B.L., Ikonnikov K.I., Rodimov O.I., Senina M.O. Ceramic gas filters for purification of hot exhaust gases from heating units of ferrous metallurgy. // Chernye Metally. 2020. №10. P. 45-49.
16. Zhang H. Preparation of Porous Ceramic Building Decoration Materials by Foaming Method and Research on Nanomechanical Properties. //International Journal of Analytical Chemistry. 2022. Article № 8339503.
17. Abdulhamid Alftessi S., Hafiz Dzarfan Othman M., Ridhwan Bin Adam M., Mohamed Farag T., Sheng Tai Z., Olabode Raji Y., Rahman M.A., Jaafar J., Fauzi Ismail A., Abu Bakar S. Hydrophobic silica sand ceramic hollow fiber membrane for desalination via direct contact membrane distillation. //Alexandria Engineering Journal. 2022. Vol. 61. Iss.12. P. 9609-9621.
18. Shadpour Mallakpoura, Mina Naghdi. Polymer/SiO₂ nanocomposites: Production and applications. // Progress in Materials Science. 2018. Vol. 97. P. 409-447.
19. Mayank Kumar Yadav, Vaibhav Pandey, Jyoti, Ajay Kumar, Kalyani Mohanta, Vinay Kumar Singh. Mechanical and biological behaviour of porous Ti–SiO₂

scaffold for tissue engineering application. // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. Iss. 15. P. 22191-22200.

20. Bo Yu Yang, Mei Shan Zhao, Jing Cheng Lv, Xiao Chuan Wang, You Quan Zhao, Jun Li, Fang Zhou Zhao. Porous Se@SiO₂ nanospheres inhibit calcium oxalate kidney stone formation by oxidation resistance. // *Ceramics International*. 2023. In Press.

21. Francisco B. Fantecelle, Diogo M.M.dos Santos, Breno R. Barrioni, Marivalda M. Pereira, Himad A. Alcamand, Miguel L.Lapér, Manuel Houmard, Eduardo H.M. Nunes. Structural, mechanical, and in vitro characterization of freeze-cast scaffolds prepared using a sol-gel-derived bioactive glass from the SiO₂–CaO–Na₂O–P₂O₅–K₂O–MgO system. // *Ceramics International*. 2023. Vol. 49. Iss. 2. P. 2183-2193.

22. Adeleke Amoda, Lidia Borkiewicz, Adolfo Rivero-Müller, Parvez Alamda. Sintered nanoporous biosilica diatom frustules as high efficiency cell-growth and bone-mineralisation platforms. // *Materials Today Communications*. 2020. Vol. 24. P.100923-100932.

23. Ali Deniz Dalgic, Deniz Atila, Ayten Karatas, Aysen Tezcaner, Dilek Keskin. Diatom shell incorporated PHBV/PCL-pullulan co-electrospun scaffold for bone tissue engineering. // *Materials Science and Engineering: C*. 2019. Vol. 100, 735-746.

24. Kashin A.D., Sedelnikova M.B., Chebodaeva V.V., Uvarkin P.V., Luginin N.A., Dvilis E.S., Kazmina O.V., Sharkeev Yu.P., Khlusov I.A., Miller A.A., Bakina O.V. Diatomite-based ceramic biocoating for magnesium implants. // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48. Iss. 19. Part A. P. 28059-28071.

25. Mohamed A.M.A. Porous Ceramics. *Advanced Ceramic Processing*. IntechOpen. 2015. 160 p.

26. Mokammel Mohammad A., Islam Mohammad J., Hasanuzzaman M., Hashmi M. Saleem J. Nanoscale Materials for Self-Cleaning and Antibacterial Applications. // *Encyclopedia of Smart Materials*. 2022. Vol.3. P. 315-324.

27. Yermekov Zh., Roslyakov S., Trusov G., Leybo D., Bindug D., Mukasyan A. Optimization of the fabrication parameters of the Co₃O₄/SiO₂ supported ceramic catalyst for CO gas conversion: Design of experiment for solution combustion synthesis. // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. Iss. 9. P. 12935-12940.

28. Lim Zi-Yian, Tu Junling, Xu Yongjun, Chen Baiman. Enhanced porosity of Ni@Hollow meso-SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane. //International Journal of Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46. Iss. 11. P. 7866-7877.
29. Wang H., Lin J., Qi J., Cao J. Joining SiO₂ based ceramics: recent progress and perspectives. //Journal of Materials Science & Technology. 2022. Vol. 108. P. 110-124.
30. Liu Yang, Zhao Zhiyang, Kong Yong, Chu Chen, Tang Jinqiong, Ren Jian, Shen Xiaodong. Facile preparation of nano-SiO₂ composites with excellent high-temperature thermal insulation performance. //Ceramics International. 2022. Vol. 48. Iss. 19. Part A. P. 27486-27492.
31. Sonnick S., Erlbeck L., Meier M., Nirschl H., Rädle M. Methodical selection of thermal conductivity models for porous silica-based media with variation of gas type and pressure. //International Journal of Heat and Mass Transfer. 2022. Vol. 187. P. 122519-122540.
32. Shuo Chen Sh., Chen Yu., Zhao Yun, Zhang L., Zhu Ch., Zhang Yu., Liu Sh., Xia Sh., Yu J., Ding B., Yan J. Status and strategies for fabricating flexible oxide ceramic micro-nanofiber materials. //Materials Today. 2022. Vol. 61. P.139–168.
33. Подшибякина Е. Ю., Новиков А. И., Черкашин А. А., Медушевский Д. С., Суханова О. А. Исследование теплофизических свойств керамических материалов на основе оксида кремния. // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2017. Том 2. С.820-822.
34. Кащеев И.Д., Никифоров Е.А. Эффективная теплоизоляция печных агрегатов. //Строительные материалы. 2006. №9. С.2-4.
35. Кащеев И.Д., Финкельштейн А.Б., Злыгостев С.Н., Глызина А.Э., Сергеев С.А. Использование диатомита для утепления прибылей отливок из алюминиевых сплавов. //Литейное производство. 2020. №10. С.8-10.
36. Селяев В.П., Осипов А.К., Селяев П.В., Лияскин О.В., Кечуткина Е.Л. Свойства и опыт применения диоксида кремния, синтезированного из диатомита. //Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2020. № 2. С. 7-19.
37. Withers J. C., Kowbel W., Loutfy R. O. High Temperature Ceramic Matrix Composites. 2001. Wiley-VCH Verlag GmbH. 899 p.

38. Шашкеев К.А., Шульдешо Е.М., Попков О.В., Краев И.Д., Юрков Г.Ю. Пористые звукопоглощающие материалы (обзор). // Труды ВИАМ. 2016. Том. 42. №6. С.46-56.
39. Arenas Jorge P., Crocker Malcolm. Recent Trends in Porous Sound-Absorbing Materials. //Sound & Vibration. 2010. Vol. 44. Iss. 7. P.12-17.
40. Zhu X.L., Su X.J.: Porous ceramics materials (book chapter). P. 475–497. In: Uthaman A., Thomas S., Li T., Maria H. (eds) Advanced Functional Porous Materials. From Macro to Nano Scale Lengths. Springer, Cham. 2021. 497 p.
41. Мокчаро А., Ломбарди М.В., Шан А.Н. Пористая структура керамического материала, изготовленного с применением попообразующих добавок. //Новые огнеупоры. 2017. С.54-57.
42. Guzman I.Ya. Certain principles of formation of porous ceramic structures. properties and applications (a review). //Glass and Ceramics. 2003. Vol. 60, №. 9 – 10.
43. Химическая технология керамики. Под ред. И.Я.Гузмана. М.:ООО РИФ «Стройматериалы». 2003. 496 с.
44. Kaplan M., Hall Matthew J. The Combustion of Liquid Fuels within a Porous Media Radiant Burner. // Experimental Thermal and Fluid Science. 1995. №11. P.13 20.
45. Li Yuqiao, Li Qingxian, Wu Xiaofeng, Shao Yingfeng, Li Long, Song Fan. Cracking in the translucent alumina ceramic during flame thermal shock. // Ceramics International. 2021. Vol. 47. Iss. 21.P. 30974-30979.
46. Zhang J., Perez R. J., Lavernia E. J. Documentation of damping capacity of metallic, ceramic and metal-matrix composite materials. //Journal of materials science. 1993. Vol.28. P.2395-2404.
47. Bajkowski Jacek M., Dyniewicz Bartłomiej, Bajkowski Jerzy, Bajer Czesław I. Modelling and identifying a pressurised dilatant sand to be used as a smart damping material. // Mechanical Systems and Signal Processing. 2023. Vol. 184, №109680.
48. Kim Ha-Seog, Kim Byoungil, Park Sang-Ki, Lee Sea-Hyun. An experimental study on the effects of floor impact sounds from damping materials using mineral binders. // Building and Environment. 2015. Vol. 89. P. 244-252.

49. Handbook of Nanomaterials for Sensing Applications. A volume in Micro and Nano Technologies. Edited by: Chaudhery Mustansar Hussain, Suresh Kumar Kailasa. 2021. Elsevier Inc. 644 p.
50. Krishna Prasad N. V., Venkata Prasad K., Ramesh S., Phanidhar S. V., Venkata Ratnam K., Janardhan S., Manjunatha H., Sarma M. S. S. R. K. N., Srinivas K. Ceramic Sensors: A mini-review of their applications. // *Frontiers in Materials*. 2020. Sec. Ceramics and Glass. Vol.7. Article 593342.
51. Chemical Processing of Ceramics. Edited By Burtrand Lee, Sridhar Komarneni. Pub. Location: Boca Raton. 2015. 756 p.
52. David W. Richerson, William E. Lee. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. Fourth Edition. CRC Press. 2018. 836 p.
53. Okada A. Ceramic technologies for automotive industry: Current status and perspectives. // *Materials Science and Engineering B*. 2009. Vol. 161. P. 182–187.
54. Kumar A., Gupta G., Bapna K., Shivagan D.D. Semiconductor-metal-oxide-based nano-composites for humidity sensing applications. // *Materials Research Bulletin*. 2023. Vol. 158. Article 112053.
55. Максимов В.Г., Варрик Н.М. К вопросу получения химически стойкой кварцевой керамики с открытой пористостью. // *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2017. Том 25. №1. С.3-9.
56. Rana Lokesh, Gupta Reema, Sharma Anjali, Gupta Vinay, Tomar Monika. Novel designs of SAW devices for highly sensitive chemical sensors. // *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5. Iss. 7. Part 2. P. 15371-15375.
57. Nettleship I. Applications of porous ceramics. // *Key Engineering Materials*. 1996. Vol. 122-124. P. 305-324.
58. Zhang H., Li D., Li Q., Guo K., Yu C., Lin J., Tang C., Huang Y. Pd nanoparticles anchored on porous boron nitride nanofibers as highly active and stable electrocatalysts for formic acid oxidation. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Vol. 646. Article 128947.
59. Wang M., Cui Zh., Xu H., Li M., Song B., Wang H., Shao G, Wang H., Lu H., Zhang R. Construction of a facile separation and recycle photocatalyst: g-C₃N₄/diatomite-based porous ceramic composite. // *Ceramics International*. 2022. №12. P.354-362.

60. Yanga Yu., Zhang Zh., Li Yu., Wang R., Xu Z., Jin C., Jin G. The catalytic aerial oxidation of As(III) in alkaline solution by Mn-loaded diatomite. //Journal of Environmental Management. 2022. Vol. 317. Article 115380.
61. Liang Ch., Shen Yu., Qin Y., Lu D., Li K., Wang Z. Preparation and characterization of dual-mesoporous hybrid membrane based on silica aerogel and electrospun halloysite nanotube fiber mat. //Ceramics International. 2022. Vol. 48. Iss. 13. P. 19336-19343.
62. Nishihora R.K, Rachadel P.L., Novy M.G., Hotza Q.D. Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—A review. // Journal of the European Ceramic Society. 2018. Vol. 38. Iss. 4. P. 988-1001.
63. Tamburaci S, Tihminlioglu F. Diatomite reinforced chitosan composite membrane as potential scaffold for guided bone regeneration. //Materials Science and Engineering: C. 2017. Vol. 80. P. 222-231.
64. Chu Y., Zhang Y., Zhou X., Zhao Y., Dong B., Zhang H. Dynamic membrane bioreactor for wastewater treatment: Operation, critical flux, and dynamic membrane structure. //Journal of Membrane Science. 2014. Vol. 450. P. 265-271.
65. Трапезников А.Н., Шайхатдинов Ф.А., Хохонов А.А., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Абаева Е. Обзор характеристик топливных элементов, изготавливаемых и применяемых на автомобильном транспорте в России. //Успехи в химии и химической технологии. Том XXXIV. 2020. № 12. С.43-46.
66. Dariush Azizi, Fatima Ibsaine, Justine Dionne, Louis-César Pasquier, Lucie Coudert, Jean-François Blais. Microporous and macroporous materials state-of-the-art of the technologies in zeolitization of aluminosilicate bearing residues from mining and metallurgical industries: A comprehensive review. //Microporous and Mesoporous Materials. 2021. Vol. 318. Article №111029.
67. José Arnaldo S. Costa, Caio M. Paranhos. Mitigation of silica-rich wastes: An alternative to the synthesis eco-friendly silica-based mesoporous materials. //Microporous and Mesoporous Materials. Volume 309, 15 December 2020, 110570.
68. Guilong Zhang, Dongqing Cai, Min Wang, Caili Zhang, Jing Zhang, Zhengyan Wu. Microstructural modification of diatomite by acid treatment, high-speed shear, and ultrasound. //Microporous and Mesoporous Materials. 2013. Vol. 165. P. 106-112.

69. Селяев В.П., Седова А.А., Куприяшкина Л.И., Осипов А.К. Влияние условий модификации диатомита на его физико-химические свойства. //Региональная архитектура и строительство. 2014. №1. С.4-11.
70. Frank J. Clemens, Josef Kaufman, Michal Urbanek, Marcin Binkowski, Thomas Graule, Christos G. Aneziris. Pore analyses of highly porous diatomite and clay based materials for fluidized bed reactors. //Microporous and Mesoporous Materials. 2012. Vol. 151. P. 255-263.
71. Noémie van Garderen, Frank J. Clemens, Josef Kaufman, Michal Urbanek, Marcin Binkowski, Thomas Graule, Christos G. Aneziris. Pore analyses of highly porous diatomite and clay based materials for fluidized bed reactors. //Microporous and Mesoporous Materials. 2012. Vol. 151. P. 255-263.
72. Sujin Lee, Jang-Hoon Ha, Jongman Lee, In-Hyuck Song, Se-Hun Kwon. Preparation and Characterization of a Low-Cost and Natural Material-Based Reticulated Porous Diatomite-Kaolin Composite. // Appleid Sciences. 2020. Vol.10. №2125.
73. Wenning Shen, Lajun Feng, Ali Lei, Meijuan Guo. Preparation and characterization of diatomite-based porous ceramics. //Applied Mechanics and Materials. 2012. Vol. 217-219. P.879-885.
74. Weiwei Yuan, Peng Yuan, Dong Liu, Wenbin Yu, Liangliang Deng, Fanrong Chen. Novel hierarchically porous nanocomposites of diatomite-based ceramic monoliths coated with silicalite-1 nanoparticles for benzene adsorption. //Microporous and Mesoporous Materials. 2015. Vol. 206. P. 184-193.
75. Šaponjić A., Stanković M., Majstorović J., Matović B., Ilić S., Egelja A., Kokunešoski M. Porous ceramic monoliths based on diatomite. //Ceramics International. 2015. Vol. 41. Iss. 8. P. 9745-9752.
76. Farid Akhtar, Petr O. Vasiliev, Lennart Bergstro. Hierarchically Porous Ceramics from Diatomite Powders by Pulsed Current Processing. //Journal American Ceramic Society. 2009. Vol. 92. Iss.2. P. 338–343.
77. Lei Hana, Faliang Li, Xiangong Denga, Junkai Wanga, Haijun Zhanga, Shaowei Zhang. Foam-gelcasting preparation, microstructure and thermal insulation performance of porous diatomite ceramics with hierarchical pore structures. // Journal of the European Ceramic Society. 2017. P.1-9.

78. Arianit A. Reka, Blagoj Pavlovski, Petre Makreski. New optimized method for low-temperature hydrothermal production of porous ceramics using diatomaceous earth. // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. P. 12572–12578.
79. Никандров Ю.К., Егоров А.Н., Родин А.Ф., Петров Ю.Н. Участок по производству теплоизоляционных диатомитовых блоков для малого бизнеса. // *Строительные материалы*. 2004. №5. С.16-17.
80. Никифоров Е.А. Способ изготовления пенодиатомитовых кирпичей. Патент РФ №RU 2420493 С2. Дата начала действия патента 27.07.2009.
81. Ridengaoqier E. Shigemitsu Hatanaka. Prediction of porosity of pervious concrete based on its dynamic elastic modulus. // *Results in Materials*. 2021. Vol. 10. Article number 100192.
82. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир. 1972. 328 с.
83. Феодосьев В.И. Сопротивление материалов. М.:Изд-во МГБУ им. Н.Э.Баумана. – 1999. – 592 с.
84. Валишвили Н. В., Гаврюшин С.С. Сопротивление материалов и конструкций. М.: Издательство Юрайт. – 2023. – 429 с.
85. Ультразвук. Маленькая энциклопедия. Глав. ред. Голямина И.П. М.: Советская энциклопедия. – 1979. – 400 с.
86. Шарапов В.М., Мусиенко М.П., Шарапова Е.В. Пьезоэлектрические датчики. М.:Техносфера. –2006. –632 с.
87. Физическая акустика. Том 1. Методы и приборы ультразвуковых исследований. Под ред. У.Мэзона. М.: Мир. –1966.– 588 стр.
88. Ультразвуковые преобразователи для неразрушающего контроля. Под ред. Ермолова И.Н. М.: Машиностроение. –1986. –280 с.
89. Морозов А.И. и др. Пьезополупроводниковые преобразователи и их применение. М.: Энергия. –1973. –210 с.
90. Орлов А.М., Скворцов А.А., Пирогов А.В., Фролов В.А. Изгибные колебания полупроводниковых пластин при наличии импульсного источника возбуждения тепловой природы. // *Письма в Журнал технической физики*. 1999. Т. 25. № 5. С. 57-63.
91. Dong L., Zhang, C., Chen Y., Cao L., Li J., Luo L. Acicular porous mullite

from diatom frustules, //Materials Letters. 2016. Vol. 171, P. 108-111.

92. Jang Dongchan, Meza Lucas R., Greer Frank, Greer Julia R. Fabrication and deformation of three-dimensional hollow ceramic nanostructures. //Nature materials. 2013. Vol. 12. №10. P. 893-898.

93. Dong Guori, Su Zhigui, Wang Jibin. Diatomite modification and its application wastewater treatment. //Advanced Materials Research. 2014. Vol. 850-851. P. 1355-1359.

94. Van Garderen N., Clemens F.J., Mezzomo M., Bergmann C.P., Graule T. Investigation of clay content and sintering temperature on attrition resistance of highly porous diatomite based material. //Applied Clay Science. 2011. Vol. 52. №1-2. P. 115-121.

95. Fomin V.M., Mironov S.G., Serdyuk K.M. Reducing the wave drag of bodies in supersonic flows using porous materials. //Technical Physics Letters. 2009. Vol. 35. Iss. 2. P. 117-119.

96. Konashuk A.S., Sokolov A.A., Drozd V.E., Romanov A.A., Filatova E.O. The influence of porous silica substrate on the properties of alumina films studied by X-ray reflection spectroscopy. // Technical Physics Letters. 2012 Vol. 38. Iss. 6. P. 562-564.

97. Paunka S. Vassileva, Madlena S. Apostolova, Albena K. Detcheva, Elisaveta H. Ivanova. Bulgarian natural diatomites: Modification and characterization. //Chemical Papers. 2013. Vol. 67. №3, P. 342-349.

98. Il'ina V. P., Shelekhova T. S. Diatomites of Karelia for glass production. //Glass and ceramics. 2014. Vol. 66. №3-4. P. 109-112.

99. Cheng H., Cai N., Wang M. Facile and scalable synthesis of micro-mesoporous carbon/magnesium oxide/sulfur composite for lithium-sulfur batteries. //Solid State Ionics. 2019. Vol. 337. P. 12-18.

100. Li K., Liu X., Zheng T., Jiang D., Zhou Z., Liu C., Zhang X., Zhang Y., Losic D. Tuning MnO₂ to FeOOH replicas with bio-template 3D morphology as electrodes for high performance asymmetric supercapacitors. //Chemical Engineering Journal. 2019. P. 136-147.

101. Grigor'ev M.V., Savchenko N.L., Buyakova S.P., Kul'kov S.N. Inelastic behavior of ceramics with hierarchical pore structure under compression. //Technical Physics Letters. 2017. Vol. 43. Iss. 8, P. 723-726.

102. Skvortsov A.A., Luk'yanov M.N., Novitsan Y.V. Sintering and mechanical properties of high-porosity ceramics based on diatomite. //Solid State Phenomena. 2017. Vol. 269. P. 71-77.
103. Rice R.W. Use of normalized porosity in models for the porosity dependence of mechanical properties. //Journal of Materials Science. 2005. Vol.40. Iss.4, P. 983-989.
104. Hosokawa M., Nogi K., Naito M. Yokoyama T. Nanoparticle Technology Handbook. Elsevier. 2008. 622 p. DOI: 10.1016/B978-0-444-53122-3.X5001-6.
105. Bruno G., Efremov A. M., Levandovskyi A. N., Clausen B. Connecting the macro- and microstrain responses in technical porous ceramics: modeling and experimental validations. //Journal of Materials Science. 2010. Vol.46. Iss.1. P. 161–173.
106. Смолин И.Ю., Еремин М.О., Макаров П.В., Буякова С.П., Кульков С.Н., Евтушенко Е.П. Численное моделирование механического поведения модельных хрупких пористых материалов на мезоуровне. // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2013. №5(25). С.78-90.
107. Пивинский Е.Ю., Ромашин А.Г. Кварцевая керамика. М.:Металлургия. 1974. 264 с.
108. Phani K. K., Niyogi S. K. Young's modulus of porous brittle solids. //Journal of Materials Science. 1987. Vol. 22. P.257-263.
109. Roberts A., Garboczi E. Elastic properties of model porous ceramics // Journal American Ceramic Society. 2000. V. 83 №12. P. 3041-3048.
110. Григорьев М.В., Савченко Н.Л., Буякова С.П., Кульков Н.С., Неупругое поведение при сжатии керамики с иерархической поровой структурой. //ПЖТФ. 2017. Т.43. Вып.15. С.79-82.
111. Кульков С.Н., Масловский В.И., Буякова С.П., Никитин Д.С. Негуковское поведение пористого диоксида циркония при активной деформации сжатием. //ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 3. С.38-42.
112. Кульков С.Н., Буякова С.П., Масловский В.И. Микромеханическая неустойчивость при деформации пористых керамических материалов. //Физическая мезомеханика. 2004. Т.7. Вып. S1-1. С.131-134.
113. Lou J., Stevents R. Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of

3Y-TZP ceramics. //Ceramics international. 25. 1999. P.281-286.

114. Xianxi Li, Liwen Yan, Yibo Zhang, Xukun Yang, Anran Guo, Haiyan Du, Feng Hou, Jiachen Liu. Lightweight porous silica ceramics with ultra-low thermal conductivity and enhanced compressive strength //Ceramics International. 2022. Vol. 48. Iss.7. 9788-9796.

115. Pabst W., Gregorova E. Effective elastic properties of alumina-zirconia composite ceramics - part 2. Micromechanical modeling. // Ceramics – Silikáty. 2004. Vol.48. Iss.1. P. 14-23.

116. Romashin A.G., Rusin M.Yu., Borodai F.Y. Structural ceramic and fibrous materials based on quartz glass. //Refractories and Industrial Ceramics Volume 45, Issue 6, November 2004, Pages 387-391.

117. Федотов А.Ф. Континуальная модель упругих свойств изотропных пористых материалов с эмпирическими функциями пористости. //Вестник самарского государственного технического университета. Серия: технические науки. 2013. №4, С.83-91.

118. Hasselman D.P.H. On the porosity dependence of the elastic moduli of polycrystalline refractory materials // Journal of the American Ceramic Society. – 1962. V. 45. P. 452-453.

119. Coble R.L., Kingery W.D. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina // Journal of the American Ceramic Society. 1956. V. 39. P. 377-385.

120. Brotons V., Toma's R., Ivorra S., Grediaga A., Martí'nez-Martí'nez J., Benavente D., Go'mez-Heras M. Improved correlation between the static and dynamic elastic modulus of different types of rocks. // Materials and Structures. 2016. Vol. 49. P. 3021–3037.

121. Eissa E.A., Kazi A. Relation between static and dynamic Young's moduli of rocks. //International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts. 1988. Vol. 25. Iss. 6. P. 479-482.

122. Al-Shayea Naser A. Effects of testing methods and conditions on the elastic properties of limestone rock. //Engineering Geology. 2004. Vol. 74. Iss. 1–2. P. 139-156.

123. Heap M. J., Lavallée Y., Petrakova L., Baud P., Reuschlé T., Varley N. R., Dingwell D. B. //Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 2014. Vol.119. P.

2925–2963.

124. Машинский Э.И. Физические причины различия статических и динамических модулей упругости горных пород. //Геолгия и геофизика. 2003. Т. 44. № 9. С. 953-959.

125. Шибаев И. А., Белов О. Д., Сас И. Е. Определение динамических и статических модулей упругости образцов гранитов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2021. № 4–1. С. 5–15.

126. Brotons V., Tomás R., Ivorra S. et al. Relationship between static and dynamic elastic modulus of calcarenite heated at different temperatures: the San Julián's stone. //Bulletin of Engineering Geology and the Environment. 2014. Vol.73. P. 791–799.

127. John M. Ide. Comparison of statically and dynamically determined young's modjlus of rocks. //Proceedings of the National Academy of Sciences. 1936. Vol.22. №2. P.81–92.

128. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир. 1972. 328 с.

129. Heerden W. L. B. General relations between static and dynamic moduli of rocks. //International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics. 1987. Vol.24. P.381-385.

130. Lockner D. A., Walsh J. B., Byerlee J. D. Changes in seismic velocity and attenuation during deformation of granite. // Journal of Geophysical Research. 1977. Vol. 82. Iss. 33. P. 5374-5378.

131. Красильников В.А., Крылов В.В. Введение в физическую акустику. М.:Наука. 1984. 404 с.

132. Azra N. Tutuncu, Augusto L. Podiot, Alvin R. Gregory, Mukul M. Sharma. Nonlinear viscoelastic behavior of sedimentary rocks. Part I: Effect of frequency and strain amplitude. //Geophysics. 1998. Vol. 63. №1. P. 184-194.

133. Желтов Ю. П. Деформация горных пород. М.: Недра. 1966. 198 с.

134. Работнов Ю. Н. Механика деформируемого тела. М.:Наука. 1979. 744 с.

135. Глушак Б.Л., Куропатенко В.Ф., Новиков С.А. Исследование прочности материала при динамических нагрузках. Новосибирск: Наука. 1992. 295 с.

136. Christaras B., Auger F., Mosse E. Determination of the moduli of elasticity of

rocks. Comparison of the ultrasonic velocity and mechanical resonance frequency methods with direct static methods. //Materials and Structures. 1994. Vol. 27. P. 222–228.

137. Horsrud P. Estimating Mechanical Properties of Shale From Empirical Correlations. // SPE Drilling & Completion. 2001. Vol.16. Iss. 02. P.68-73.

138. King M.S. Static and dynamic elastic properties of rocks from the Canadian shield. //International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts. 1983. Vol. 20. Iss. 5. P. 237-241.

139. Martínez-Martínez J., Benavente D., García-del-Cura M. A. Comparison of the static and dynamic elastic modulus in carbonate rocks. // Bulletin of Engineering Geology and the Environment. 2012. Vol. 71. P. 263–268.

140. Vanheerden W.L. General relations between static and dynamic moduli of rocks. // International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences. 1987. Vol. 24. P.381–385.

141. Davarpanah S. M., Ván P., Vásárhelyi B. Investigation of the relationship between dynamic and static deformation moduli of rocks. //Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources. 2020. Vol.6. Iss.1. P. 2-14.

142. Chen Yu , Wang N., Ola O., Xia Y., Zhu Y. Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment technologies. // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2021. Vol. 143. Article number 100589.

143. Маклинток Ф., Аргон А. Деформация и разрушение материалов. М.:Мир. 1970. – 501 с.

144. Лунин Б. С., Торбин С. Н. О температурной зависимости модуля Юнга чистых кварцевых стекол. //Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2000. Т. 41. № 3. С.172-174.

145. Физические величины. Справочник. Под. ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. //М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.

146. Büchner C., Heyde M. Two-dimensional silica opens new perspectives. //Progress in Surface Science. 2017. Vol. 92. Iss.4. P. 341-374.

147. Nikitin T., Khriachtchev L. Optical and structural properties of Si nanocrystals in SiO₂ films. //Nanomaterials. 2015. Vol. 5. Iss. 2. P. 614-655.

148. Kuppens P.R., Herder J.L., Tolou N. Permanent Stiffness Reduction by Thermal Oxidation of Silicon. //Journal of Microelectromechanical Systems. 2019.

Vol. 28, Iss. 5. Article 8822608.P. 900-909.

149. Ghaderi M., De Graaf G., Wolffenbuttel R.F. Thermal annealing of thin PECVD silicon-oxide films for airgap-based optical filters. // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2016. Vol. 26. Iss. 8. Article №084009.

150. Galvez-Aranda D.E., Verma A., Hankins K., Seminario J.M., Mukherjee P.P., Balbuena P.B. Chemical and mechanical degradation and mitigation strategies for Si anodes. //Journal of Power Sources. 2019. Vol. 419. P. 208-218.

151. Goehring L., Nakahara A., Dutta T., Kitsunezaki S., Tarafdar S. Desiccation Cracks and their Patterns: Formation and Modelling in Science and Nature. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2015. 349 p.

152. Cheng F., Ma L., Ni Y. Formation of wavy crack morphology in silicon oxide films due to collaborative interface debonding. //Scientia Sinica: Physica, Mechanica et Astronomica. 2018.Vol. 48. Iss. 9. Article № 094614. 10 p.

153. Ho C., Alexis J., Dalverny O., Balcaen Y., Dehoux A., Châtel S., Faure B. Mechanical adhesion of SiO₂ thin films onto polymeric substrates. //Surface Engineering. 2019. Vol. 35. Iss. 6. P. 536-541.

154. Bergman Th. L., Lavine A. S., Dewitt D. P. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. 2007. Published John Wiley & Sons. 1076 p.

155. Orlov A.M., Pirogov A.V., Emel'yanova T. G. The destruction of the metallization system in the pulsed current mode. //Inorganic Materials. 1993. Vol. 29. Iss.11. P.1559-1562.

156. Skvortsov A.A., Koryachko M.V., Skvortsov P.A., Luk'yanov M.N. The problem of crack formation in thin sublayers of silicon oxide during pulsed heating of interconnects. //Journal of Applied Research and Technology. 2021. Vol. 19. Iss.2. P. 77–86.

157. Лыков. А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 1967. 600 с.

158. William C. O'Mara, Robert B., Herring Lee P. Hunt. Handbook of Semiconductor Silicon Technology. 1990. Imprint:William Andrew. 815 p.

159. Skvortsov A.A., Orlov A.M., Zuev S.M. Diagnostics of degradation processes in the metal-semiconductor system. //Russian Microelectronics. 2012.Vol. 41. Iss. 1. P. 31-40.

160. Hofmann M., Gemming T., Wetzig K. Microstructure and composition of annealed Al/Ti-metallization layers. //Analytical and Bioanalytical Chemistry,

2004. Vol. 379. Iss. 4. P. 547-553.

161. Skvortsov A., Zuev S., Koryachko M., Glinskiy V. Thermal shock and degradation of metallization systems on silicon. //Microelectronics International. 2016. Vol.33. Iss. 2. P. 102-106.

162. Orlov A.M., Skvortsov A.A., Litvinenko O.V. Bending vibrations of semiconductor wafers with local heat sources. //Technical Physics. 2003. Vol.48. Iss. 6. P. 736-741.

163. Marthelot J., Roman B., Bico J., Teisseire J., Dalmas D., Melo F. Self-replicating cracks: A collaborative fracture mode in thin films. //Physical Review Letters. 2014. Vol. 113. Iss. 8. Article № 085502.

164. Marthelot J., Roman B., Bico J., Teisseire J., Dalmas D., Melo F. Self-replicating cracks: A collaborative fracture mode in thin films. //Physical Review Letters. 2014. Vol. 113. Iss. 8. Article № 085502.

165. Marthelot J., Bico J., Melo F., Roman B. A new failure mechanism in thin film by collaborative fracture and delamination: Interacting duos of cracks. //Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2015. Vol. 84, pp. 214-229.

166. Yang Yang, Akihiro Kushima, Weizhong Han, Huolin Xin, Ju Li. Liquid-like, self-healing aluminum oxide during deformation at room temperature. //Nano Letters. 2018. Vol. 18. Iss.4, 2492-2497.

167. Panin S.V., Lyubutin P.S., Buyakova S.P., Kulkov S.N. Calculation of mesoscopic strain characteristics for the study of the behavior of porous ceramics under uniaxial compression. //Physical Mesomechanics. 2009. Vol. 12. Iss. 3-4. P. 141-149.

168. Pascal J. Lopez, Julien Desclés, Andrew E. Allen, Chris Bowler. Prospects in diatom research //Current Opinion in Biotechnology. 2005. Vol. 16. Iss. 2. P.180-186.

169. Pandit P., Rananaware P., D'Souza A., Kurkuri M.D., Brahmkhatri V. Publisher Correction: Functionalized diatom biosilica decorated with nanoparticles: synthesis, characterization, catalytic oxidation, and dye scavenging applications. //Journal of Porous Materials. (2022). Article in print.

170. Скворцов А.А., Лукьянов М.Н., Чебенева И.Е., Скворцова А.А. Структура и механические свойства пористой диатомитовой керамики после деформации сжатием. //Письма в журнал технической физики. 2021. Вып. 4.

Стр. 11-16.

171. Pivinskii Y.E., Dyakin P.V. Research in the Area of Preparing Materials Based on Fuzed Quartz HCBS. Part 5. Effect of Sintering on Material Porosity and Strength. // Refractories and Industrial Ceramics. 2015. Vol.56. P. 296–303.

172. Лавров А. В., Шкуратник В, Л. Акустическая эмиссия при деформировании и разрушении горных пород (обзор). //Акустический журнал. 2005. Том 51. Приложение. С. 6-18.

173. Kopec M., Jóźwiak S., Kowalewski Z.L. A Novel Microstructural Evolution Model for Growth of Ultra-Fine Al₂O₃ Oxides from SiO₂ Silica Ceramic Decomposition during Self-Propagated High-Temperature Synthesis. //Materials. 2020. Vol.13. Iss.12. Article number 2821.

174. Гиляров В.Л., Дамаскинская Е.Е. О локальных полях напряжений в гетерогенных средах, определяемых по параметрам акустической эмиссии. //Физика твердого тела. 2021. Т.63. вып. 6. С. 783-787.

175. Feng G., Zhao J., Wang H., Li Z., Fang Z., Fan W., Yang P., Yang X. Study of the internal re-breaking characteristics of broken limestone during compression. // Powder Technology (Elsevier). 2022. Vol. 396. P. 449-455.

176. Salje E.K.H., Jiang X. Crackling noise and avalanches in minerals. // Physics and Chemistry of Minerals. 2021. Vol. 48. Article number 22.

177. Ekhard K.H. Salje, Daniel Enrique Soto-Parra, Antoni Planes, Eduard Vives, Marius Reinecker, Wilfried Schranz. Failure mechanism in porous materials under compression: crackling noise in mesoporous SiO₂. //Philosophical Magazine Letters. 2011. Vol. 91. № 8. P. 554–560.

178. Salje E.K.H., Liu H., Jin L., Jiang D., Xiao Y., Jiang, X. Acoustic emission during the ferroelectric transition Pm3m to P4mm in BaTiO₃ and the ferroelastic transition R3m-C2/c in Pb₃(PO₄)₂. //Applied Physics Letters. 2018. Vol.106. Article number 152903.

179. Nataf G.F., Castillo-Villa P.O., Baró J.,Illa X., Vives E., Planes A., Salje E.K.H. Avalanches in compressed porous SiO₂-based materials. //Physical Review E - Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics. 2014. Vol. 90. Article number 022405.

180. Гегузин Я.Е.Физика спекания. М.:Наука. 1984. 312 с.

181. Romashin A.G., Rusin M.Yu., Borodai F.Y. Structural ceramic and fibrous

materials based on quartz glass. //Refractories and Industrial Ceramics. 2004. Vol. 45. Iss. 6. P. 387-391.

182. Jang Dongchan, Lucas R. Meza, Frank Greer, Julia R. Greer. Fabrication and deformation of three-dimensional hollow ceramic nanostructures. //Nature Materials. Vol. 12. Iss 10. P.289-296.

183. Han L., Miyasaka K., Terasaki O. Electron crystallography. Structure from Diffraction Methods: Inorganic Materials Series. 2013. P. 201-258.

184. Han Y., Zhu Y., Zhang D. Structural Diversity in Ordered Mesoporous Silica Materials (Book Chapter). Advanced Hierarchical Nanostructured Materials. 2014. P. 1-34.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1



ООО «СВЕР»

123557, город Москва, улица Климашкина, дом 26, подвал 0,
к.1/оф.6

svermcd@gmail.com

+7 925 771 53 12

ИНН 7707429284 КПП 770301001 БИК 044525999 ОГРН 1197746238800

«16» мая 2024 г.

ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ О ВНЕДРЕНИИ результатов диссертационного исследования

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертационного исследования Лукьянова М.Н. на тему: «Особенности деформации и разрушения пористой керамики на основе диатомита» в части полученных зависимостей модулей упругости и предела прочности материала от пористости, динамики изменения модуля упругости материала от времени отжига модуля упругости материала от времени отжига. Кроме того, важные результаты были получены автором в части изменения размеров и фазового состава образцов при их изотермическом отжиге при температурах до 1000 °С.

Упомянутые результаты М.Н. Лукьянова были использованы на предприятии ООО «СВЕР» при оценке механических свойств и теплоизоляции различных конструкций, с использованием пористых керамических материалов.

Генеральный директор ООО «СВЕР»



А.А. Дмитриевский