

СТОЙКОСТЬ К ТЕРМИЧЕСКОМУ УДАРУ КЕРАМИКИ ИЗ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ

Кожемякина О.А., Четверикова А.Г.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В мире современных материалов керамике принадлежит заметная роль, обусловленная широким диапазоном разнообразных физических и химических свойств. Ее перспективность обусловлена рядом факторов: высокая доступность сырья, невысокая энергоемкость производства, которое не загрязняет окружающую среду, как металлургия и т.д. В частности, у распространенных керамических материалов термическая устойчивость намного превышает стойкость большинства сталей и сплавов [1].

В качестве объектов исследования выбраны керамические материалы из монтмориллонит содержащей глины из предместья г.Оренбурга, с известным фазовым и химическим составами [2].

Из нативной глины путем ручного отсева на трех ситах: 0,63; 0,16 и 0,04 мм получили различные фракции. Проход после первого сита и остаток на 2-ом образовали фракцию А, проход после второго сита и остаток на третьем – фракцию В. Исследования по определению стойкости образцов из данного керамического материала к умеренным теплосменам показали [3], что фракция А более чувствительна к термонагрузкам, поэтому в шихте использовали только порошки фракции В. Керамическую массу получали затворяя указанную фракцию дистиллированной водой и водным раствором желатина. Предварительно из массы удалили промыванием водорастворимые легкоплавкие соли К и Na. Наличие легкоплавких водорастворимых солей К и Na значительно понижает термостойкость, из-за них образцы растрескиваются и темнеют, появляется большое количество остатка (следов разрушения) [3].

В данной монтмориллонит содержащей глине невысока доля каолинита и монтмориллонита, поэтому она мало пластична. Чтобы упростить формование изделий, было принято решение добавить в количестве технологической связки желатин. К временным технологическим связкам любого назначения предъявляется ряд требований. Они должны выгорать, не оставляя в изделии следов или оставляя его в безвредных количествах. Связка также должна смачивать минеральные частицы керамического порошка, образуя при этом на поверхности частиц сорбционные пластично-вязкие оболочки [4]. Таково подавляющее большинство технологических связок органического состава, к которым относится и желатин. Большинство применяемых в производстве керамики технологических связок органического состава является твердыми водорастворимыми веществами. Связующие свойства они приобретают, будучи растворены в воде и соответственно в органических жидкостях. Таким образом, воду также можно рассматривать как компонент технологической связки [4].

Цилиндрические образцы для термомеханических исследований готовили прессованием, согласно ГОСТ [5], диаметром и высотой 2,5 мм.

Затем их сушили на открытом воздухе в течение суток, после чего сушили в течение 4 часов при 120 °С в сушильном шкафу. Перед обжигом образцы проверяли на отсутствие видимых царапин, трещин и других дефектов. Керамический обжиг состоял из 6 этапов (рис.1). На I, III и V этапах температура в камере печи повышалась со скоростью 4÷6 °С/мин. На II и IV этапах проводили промежуточные выдержки: в районе 500 °С удаляется кристаллизационная вода из минералов, а согласно правилу Таммана при $T \geq 2/3 T_{пл}$, начинает значительно развиваться твердофазная реакция. Выдержки позволили снизить градиент температуры по сечению образца, обеспечив более однородную структуру.

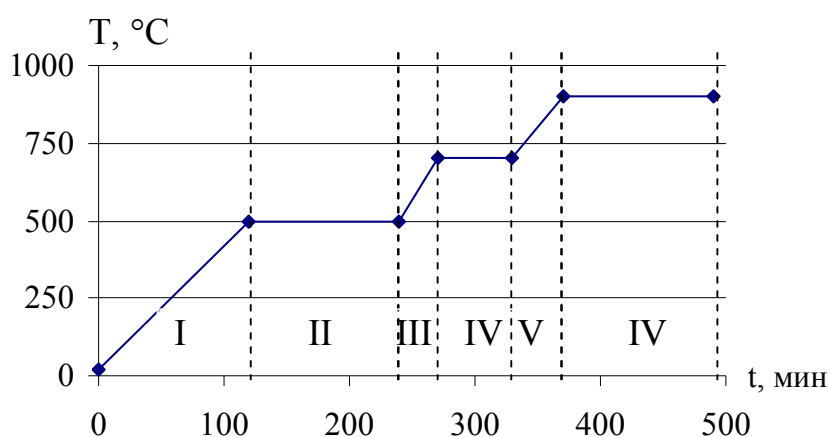


Рисунок 1 – Режим обжига в шесть этапов

Кроме того, авторами [6] получено, что в процессе теплового воздействия изменяется дисперсный состав частиц в пределах фракции, причем, характер этих изменений различается. Уменьшение размеров частиц при 500 °С связано с дезагломерацией частиц,

выгоранием органики и удалением слабо связанной воды, что должно сказываться на кинетике фазовых превращений.

Данные, полученные по РФА - спектрам, показали изменение относительного содержания Fe, исходное содержание которого составляло 10%. При 700 °С наблюдается минимум, связанный, вероятно, с частичным вхождением железа в вязкие твердые растворы, которые при 900 °С ($0,8T_{пл}$) образуют стеклофазу.

Испытания на стойкость к термическому удару проводили II методом согласно ГОСТ 24409-80. Он заключается в определении перепада температуры нагрева и охлаждения образцов, при котором на образцах появляется первые визуально заметные трещины. Серия термоударов заключалась в пошаговом прибавлении температуры начиная с 300 °С, шагом 50 °С. Эти значения определены на основании проведенных ранее экспериментов [3,7]. Образцы из глины с фракцией А показали самый низкий коэффициент термостойкости при умеренных теплосменах, в то время как партия образцов из промытой от водорастворимых солей глины с фракцией В, оказались перспективными, показав меньшую потерю в массе.

Партию из 10 образцов комнатной температуры быстро помещали в муфельную печь резистивного нагрева типа СНОЛ с воздушной атмосферой нагретую до 300 °С. После 30 минутной выдержки образцы резко охлаждали в проточной воде при температуре 20 °С в течение 10 минут. Затем их сушили

при температуре 120 °С в течение 4 часов и проверяли на наличие и количество трещин. Для усиления визуального эффекта, образцы прокрашивали в водном растворе органических красителей.

В начале проведения эксперимента, когда пошаговое прибавление температуры составляло 50 °С в обеих партиях образцов никак проявлений изменений в макроструктуре не заметили. После термоудара в 600 °С несколько образцов, затворенных желатиновым раствором, покрылись микротрещинами, а во время сушки растрескались по объему (рис.2).



Рисунок 2 – В + водный раствор желатина, $\Delta T = 600$ °С: макротрещины, x5 (а) и структура образца, x20 (б)

Как и предлагает методика, начиная с $\Delta T = 600$ °С, снизили шаг прибавления температуры до 50 °С. Через 2 цикла, т.е. при $\Delta T = 750$ °С, остальные образцы этой партии (на желатиновой связке) развалились при погружении в холодную воду.

На изображении, полученном с помощью цифрового оптического микроскопа Биомед ММР-1 видно (рис. 2, б), что структура образцов однородно-рыхлая с множеством пор.

Партия образцов, полученная на дистиллированной воде затворения, оказалась более стойкой к термическому удару, хотя после термоудара в 600 °С, при погружении в воду один из образцов раскололся на 2 части (рис. 3). Макротрещины разошлись к боковой поверхности образца от концентратора напряжений, находящегося в центральной части.

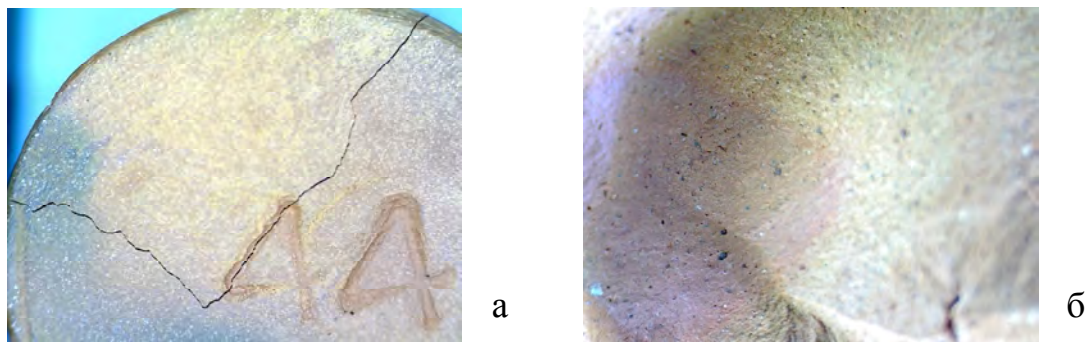


Рисунок 3 – В + дистиллированная вода затворения, $\Delta T = 600$ °С: макротрещины, x5 (а) и структура образца, x20 (б)

Эта партия образцов, как показано на рисунке 3, б выглядит более пропеченной, с однородной пористой структурой. Оставшаяся часть образцов

покрылась заметными микротрещинами только после термоудара в 800 °С. На этом эксперимент был остановлен.

Вывод, связующая добавка в виде желатина для образцов, стойких к термическому удару не подходит, для них $\Delta T \leq 600$ °С. Образцы, затворенные дистиллированной водой выдерживают термический удар до 800 °С.

Список литературы

1. **Третьяков, Ю.Д.** Введение в химию твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М.: Изд-во Моск. Ун-та : Наука, 2006. – 400с. ISBN 5-211-06045-8.
2. **Каныгина, О.Н.** Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Д.А. Лазарев, Е.В. Сальникова // Вестник Оренбургского государственного университета. - 2010. - №6(112), июнь. - С.113-118.
3. **Казмала, О.А.** Повышение термостойкости керамических исследований из монтмориллонит содержащей глины за счет оптимизации физико-химических свойств шихты/ IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 23-26 октября 2012г. / Сборник материалов. – М.:ИМЕТ РАН, 2012, 378-380 с.
4. Введение технологических связей при производстве технической керамики. Режим доступа: <http://phasad.ru/51.php>
5. Материалы керамические электротехнические. ГОСТ 24409-80. Межгосударственный стандарт. – Введ. 1980 – 15 – 10 (УИС 8-83, 7-84, 1-87, 10-89) Режим доступа: <http://files.stroyinf.ru/Data1/26/26829/>
6. **Анисина, И.Н.** Процесс формирования иерархически соподчиненных структур в керамической массе на основе монтмориллонит содержащей глины / И.Н. Анисина, О.Н. Каныгина // Иерархически организованные системы живой и неживой природы : материалы Международ. конф., 9-13 сентября 2013 г. – Томск, 2013. Электронное издание. – С.139-142.
7. **Кожмякина, О.А.** Метод определения термостойкости керамики из монтмориллонит содержащей глины Оренбуржья / О.А. Кожмякина, А.Г. Четверикова // «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры». Материалы Всероссийской научно-методической конференции (с международным участием); Оренбургский гос. ун-т. — Оренбург: ООО ИПК «Университет», 30 января – 1 февраля 2013г. 1080 – 1087 с.