



УДК 666.3/7:666.046.4:539.376

Д.В. Андреев, А.И. Захаров, О.М. Колесникова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ФАРФОРА В ПРОЦЕССЕ ОБЖИГА МЕТОДОМ КОНСОЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

Deformation properties of porcelain are investigated at firing. Applicability of the modified method of console samples for a quantitative estimation of deformation and revealing of absence of a yield strength of a vitrocrySTALLINE material is shown. The most intensive decrease in apparent viscosity of porcelain during firing occurs at temperatures 1130–1210 °C. This range corresponds to temperature area of an intensive shrinkage of a material and is the most important for development of measures of prevention of products deformation.

Исследованы деформационные свойства фарфора при обжиге. Показана применимость модифицированного метода консольных образцов для количественной оценки деформации и выявления отсутствия предела текучести стеклокристаллического материала. Наиболее интенсивное снижение эффективной вязкости обжигаемого фарфора происходит при температурах 1130–1210 °C. Этот диапазон соответствует температурной области интенсивной усадки материала и является наиболее важным при разработке мер предотвращения деформации изделий.

В работах по исследованию высокотемпературной деформации часто используют методы измерения деформации при изгибе [1]. Несмотря на большие недостатки этих методов, благодаря их простоте реализации относительно методов, учитывающих объемное напряженное состояние, они остаются незаменимыми. Исследованию деформации стеклокристаллических материалов посвящено относительно мало работ. В [2] исследовали различные составы фарфора на склонность к высокотемпературной деформации. Для чего использовали не требующий специальной аппаратуры метод измерения деформации материала по закрепленному в виде консоли стержню. Этот метод, в отличие от метода деформации при двухточечном изгибе, позволяет исследовать несколько большие величины деформации, т.к. образец при этом деформируется в более свободном состоянии от нежелательного влияния опор. С целью получения более полной информации о пиропластическом поведении фарфора нами были проведены эксперименты по данному методу с использованием стержней разной длины для задания ряда напряжений (рис. 1). В упомянутой работе использовали стержни круглого сечения, поэтому для их надежной фиксации была разработана специальная оснастка. Мы использовали образцы в виде балочек прямоугольного сечения, изготовленные по методу полусухого прессования из сырьевой смеси фарфора "Боно-чайна". Такая форма позволила избежать проблемы с фиксацией образцов в процессе усадки. Измеряли стрелу прогиба образцов посредством катетометра по ходу высокотемпературного нагрева со скоростью ~2 °C/с. Первые опыты показали, что деформация образцов очень чувствительна к их неравномерному прогреву со сторон верхнего и нижнего слоев, особенно в областях температур 920 и 1200 °C. Поместив образец в корундовую трубку (наблюдение за образцом велось со стороны торца), удалось выровнять температурное поле.

Н.В. Соломиным [3] приводится формула $f = Pl^3\tau/2bh^3\eta$ для вычисления максимальной стрелы изгиба (величины неупругой деформации) f под собственным весом P консольной балки прямоугольного сечения (рис. 2). Преобразовав вышеприведенное выражение, имеем формулу, по которой рассчитывали среднюю эффективную вязкость $\eta_{cp.}$ на отрезках

времени $\Delta\tau$:

$$\eta_{cp.} = \frac{Pl^3\Delta\tau}{2bh^3\Delta f}.$$



Для расчета средней эффективной вязкости η_{cr} использовали полиномиальные регрессии времени τ и стрелы прогиба f по температуре с достоверностью аппроксимации не ниже 0,99.

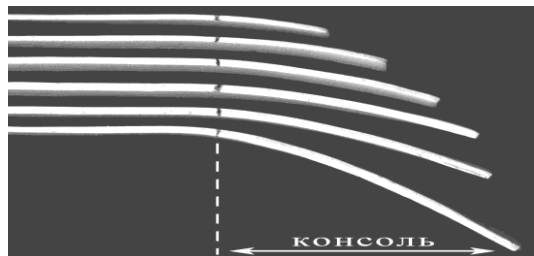


Рис. 1. Фарфоровые образцы после обжига (масштаб не сохранен).

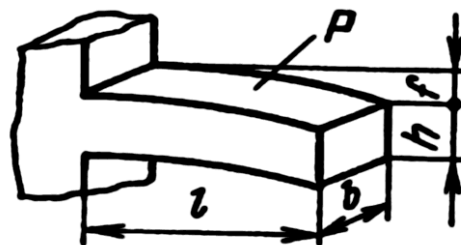


Рис. 2. Параметры консоли [3].

В наблюдаемом температурном диапазоне кривую логарифма эффективной вязкости (рис. 3) можно разделить на три участка, сменяющих друг друга в областях высоких температур 1130 и 1210 °С. Первый участок характеризуется относительно медленным спадом вязкости, логарифм которой изменяется с ~ 9 до ~ 8 ($4 \cdot 10^8$ Па·с). Исследования вязкости величин выше порядка 10^9 Па·с, помимо погрешности измерительной системы, были затруднены высокой нестабильностью деформационного поведения образцов. Во втором температурном интервале (1130–1210 °С) наблюдается интенсивный спад вязкости до минимальной величины в исследуемом диапазоне температур (логарифм вязкости ~ 7 ($1,7 \cdot 10^7$ Па·с)). На этом участке вязкость материала изменяется примерно в 20 раз. Высокое падение вязкости обусловлено образованием большого количества жидкой фазы (с началом плавления калиевого и, в меньшей степени, натриевого полевых шпатов при 1150 и 1118 °С, соответственно [4]), это согласуется с кривой усадки данного материала, обнаруживающей высокие скорости спекания при тех же температурах (рис. 4). При температуре 1200 °С только наиболее крупные зерна полевого шпата остаются нерасплавленными, а образование первичного муллита и насыщение жидкой фазы оксидом кремния проявляют себя в увеличении вязкости.

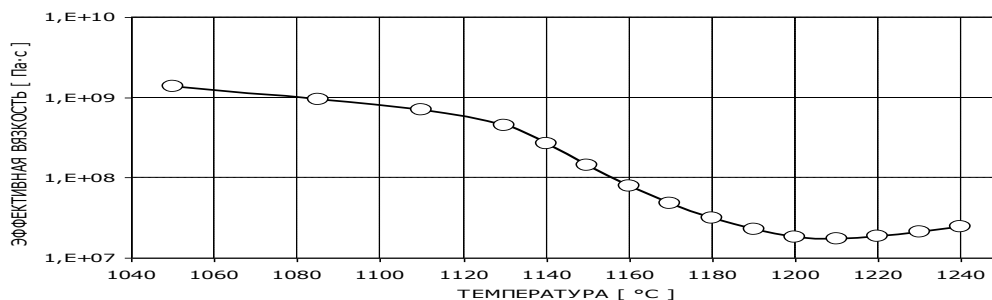


Рис. 3. Температурная зависимость логарифма эффективной вязкости образца.

Петрографические исследования показали, что в образце, обожженном до 950 °С, содержатся выкристаллизовавшиеся из зольной части шихты волокнистые кристаллы силиката кальция в виде витлокита в количестве 15–17 %. Стеклофаза в виде прослоек толщиной менее 1–2 мкм содержится в количестве 10–12 % и до 1000 °С ее увеличения не наблюдается. При 1100 °С количество витлокита составляет 25 %. В образце, обожженном до этой температуры, имеются точечные кристаллы первичного муллита. При 1150 °С кристаллы муллита, образованные из глинистого компонента,



содержатся в виде игольчатых зерен с размером 1–2 мкм. При 1200 °С рост зерен витлокита продолжается, однако при 1250 °С большая их часть растворена в основной массе стекла (рис. 5).

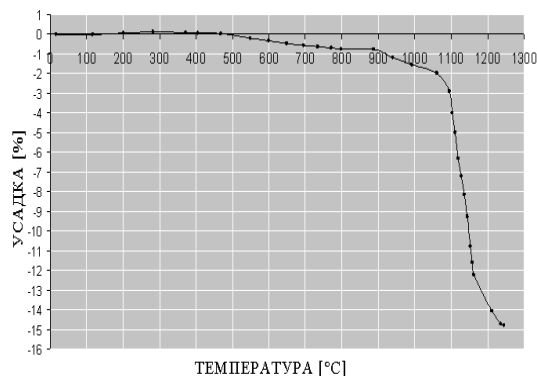


Рис. 4. Температурная зависимость линейной усадки образца.



Рис. 5. Электронно-микроскопическая фотография травленого аншлифа образца, обожженного до 1250 °С, видны волокнистые кристаллы витлокита.

Из рис. 1 видно, что геометрический характер деформации образцов соответствует приведенной формуле для расчета эффективной вязкости. Примечательно, что деформации подверглись также образцы с достаточно малой длиной консоли и что консоль имеет преимущественно полукруглый вид по всей длине с увеличением радиуса кривизны в сторону отвеса. Это свидетельствует об отсутствии (или о весьма малом) пределе текучести материала в некотором температурно-временном диапазоне, т.е. фарфор ведет себя как высоковязкая жидкообразная система, структура которой еще не имеет прочностного каркаса.

Список литературы

1. Бакунов, В.С. Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В.С. Бакунов, А.В. Беляков, Е.С. Лукин, У.Ш. Шаяхметов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 584 с.
2. Романова, Т.А. Метод оценки склонности фарфоровых масс к деформации в процессе обжига / Т.А. Романова, Е.А. Шилова, О.А. Носова // Исследование керамического сырья и совершенствование технологических процессов в производстве фарфоровых изделий: сб. науч. тр. – М.: ЦНИИТЭИЛЕТПРОМ, 1990.
3. Соломин, Н.В. Высокотемпературная устойчивость материалов и элементов конструкций / Н.В. Соломин. – М.: Машиностроение, 1980. – 128 с.
4. Будников, П.П. Обжиг фарфора / П.П. Будников, Х.О. Геворкян. – М.: Стройиздат, 1972. – 112 с.

УДК 666.94

А.В. Ружицкая

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

О ВОЗДЕЙСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ДОБАВОК – ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА БЕЛОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Целью данной работы является изучение действия различных типов добавок-пластификаторов на свойства белого портландцемента. Установлено, что добавки поликарбоксилатного типа не имеют