

STUDIUM VYSOCEHLINITÝCH PORCELÁNOVÝCH HMOT S PŘÍDAVKEM BaO

FRANTIŠEK SRBEK, INNA GALKINA

Katedra technologie silikátů VŠCHT, 166 28 Praha, Suchbátarova 5

Došlo 18. 11. 1974

Bylo sledováno slinování, mikrostruktura, fázové složení a vlastnosti porcelánových hmot s vysokým obsahem přidaného Al_2O_3 (50 %) s různým množstvím BaO (2—12 %). Při slinování byl zjištěn mineralizující účinek BaO v rozsahu 5—12 %. Postupné zvyšování obsahu BaO při současném snižování obsahu kysličníků alkalických kovů způsobuje pravidelné zvyšování optimálních vypalovacích teplot. Změna složení sledovaných hmot vyvolala změnu mikrostruktury a různou náchylnost skelné fáze ke krystalizaci. Vysokoteplotní plastická deformace hmot v závislosti na teplotě byla sledována při konstantním zatížení 0,5 MPa. Byly zjištěny značné rozdíly v průběhu plastické deformace, jejichž podstatou je strukturní faktor. Rozdíly ve složení hmot mají vliv jen tehdy, když způsobí hlubokou změnu mikrostruktury. Byl zjištěn příznivý vliv přídavku BaO na dielektrické vlastnosti, které se projeví významným zvýšením hodnoty měrného vnitřního odporu a snížením hodnot $tg\delta$ i hodnot iontové vodivosti.

ÚVOD

Úspěšná řešení nových energetických problémů jsou v mnoha směrech určena jakostí a spolehlivostí vysokonapěťových porcelánových izolátorů. V souvislosti s tím je zlepšování vlastností a zavádění nových typů izolátorů velmi aktuální jak z hlediska teoretického, tak i praktického, zvláště při výstavbě linek na přenos stejnosměrného proudu.

Elektromechanické vlastnosti porcelánu jsou určeny v prvé řadě vlastnostmi jeho hlavních strukturních složek, tj. krystalické a skelné fáze. Jedním z významných směrů zvyšování jakosti porcelánových izolátorů je obohacování porcelánových hmot kysličníkem hlinitým. Elektrotechnický porcelán obsahuje zpravidla asi 40—60 % skelné fáze, jejíž složení a vlastnosti v mnohém limitují veškeré vlastnosti izolátorů, zvláště vlastnosti dielektrické.

Elektrická vodivost porcelánu je podmíněna přítomností iontů alkalických kovů, zvláště ionty sodíku, které jsou do hmot vnášeny živcovými tavivými. Nezbytná přítomnost živcového skla ve vysocehlinitém porcelánu nedovoluje maximálně využít vysokých elektromechanických vlastností kysličníku hlinitého (korundu), který představuje hlavní krystalickou fázi izolátoru.

Značného zlepšení dielektrických vlastností porcelánu, za normálních a zejména za zvýšených teplot, zpomalení procesu „stárnutí“, vyvolaného elektrolytickou disociací vlivem stejnosměrného proudu, může být dosaženo snížením až vyloučením iontů alkalických kovů a jejich náhradou ionty alkalických zemin, zvláště ionty Ba^{2+} . Kladný vliv iontů Ba^{2+} záleží v tom, že zpevňují strukturu skla a svojí velikostí ($d = 1,43 \text{ \AA}$) zabraňují difúznímu toku jiných iontů. Ionty alkalických zemin se až do teploty 1000 °C neúčastní iontové vodivosti [1].

Vnášení iontů Ba^{2+} do porcelánových hmot není nijak nové. Existuje velký počet teoretických prací v této oblasti a výrobci mnohých zemí produkuje velmi kvalitní porcelánové izolátory s přídavkem BaO. V odborné literatuře však neexistují údaje o systematickém sledování vlivu množství přidávaného BaO na slinování, strukturu a souhrn elektromechanických vlastností vysocehlinitých porcelánů. Stejně velký význam u těchto hmot má sledování vysokoteplotních reologických vlastností, které určují jejich odolnost proti deformaci během výpalu.

U vysocehlinitých porcelánových hmot, které obsahují 50 % přidaného korundu, je v předložené práci sledován vliv různého množství BaO na slinování, mikrostrukturu, fázové složení, deformaci při vysokých teplotách a na vlastnosti mechanické i elektrické.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava hmot

Surovinové a chemické složení základní série sledovaných hmot je uvedeno v tab. I a II. Všechny hmoty obsahují konstantní množství mineralizovaného

Tabulka I

Surovinové složení hmot (hmot. %)

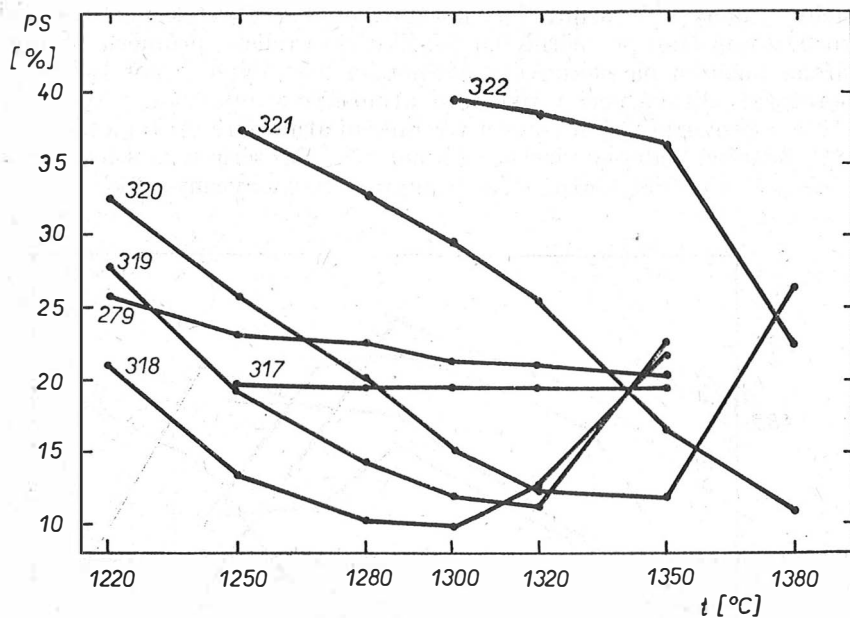
Surovina	Číslo hmoty						
	317	279	318	319	320	321	322
Kaolín a jíly	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	38,0
Al_2O_3 miner.	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Tavivo	15,0	13,0	10,0	8,0	6,0	3,0	0,0
$BaCO_3$	0,0	2,57	6,42	9,0	11,6	15,45	15,45

Tabulka II

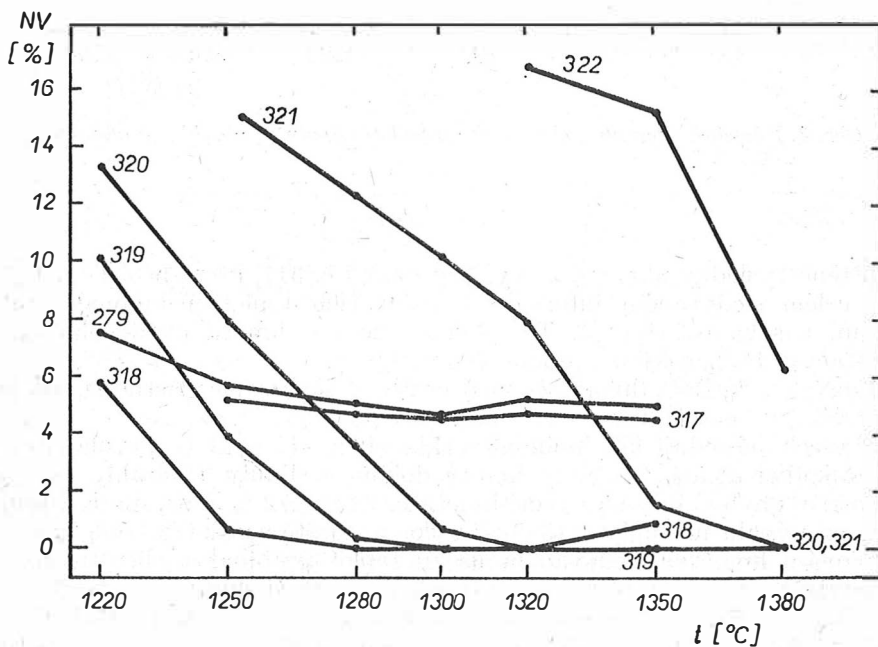
Chemické složení hmot (hmot. %)

Hmota č.	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	BaO
317	26,80	0,25	68,40	0,76	0,57	0,45	1,52	1,66	0,00
279	25,67	0,23	67,71	0,71	0,54	0,47	1,05	1,52	2,10
318	23,85	0,24	66,95	0,65	0,49	0,43	0,90	1,24	5,25
319	22,72	0,23	66,34	0,61	0,46	0,42	0,80	1,07	7,34
320	21,53	0,23	65,77	0,57	0,43	0,41	0,70	0,89	9,43
321	19,77	0,22	64,93	0,50	0,38	0,39	0,56	0,64	12,57
322	19,62	0,23	65,40	0,48	0,37	0,42	0,44	0,40	12,61

Al_2O_3 . Rovněž obsah plastických složek je ve hmotách konstantní s poměrem kaolínů: jílu 1,5. Uhlíčanem barnatým bylo vnášeno 2—12 % BaO jako náhrada taviva. Hmota obsahující 12 % BaO byla také ještě připravena bez taviva, které bylo nahrazeno plastickými složkami.

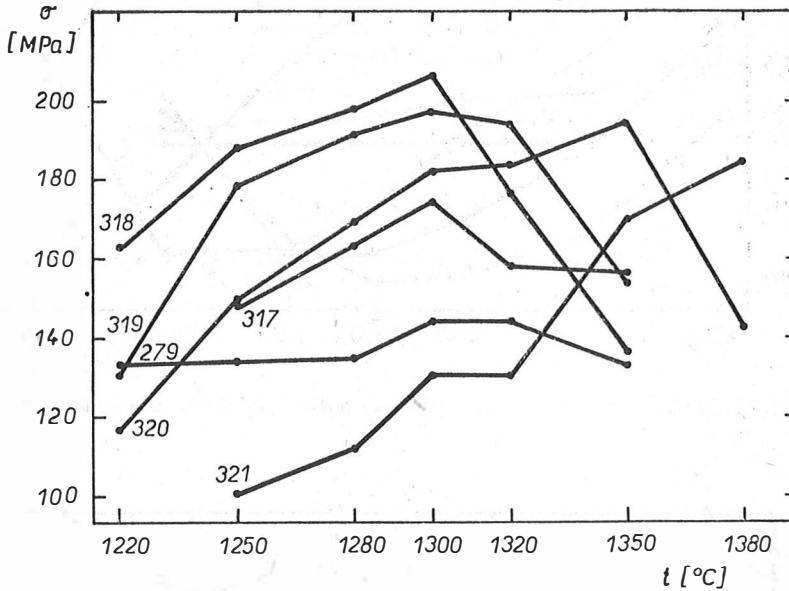


Obr. 1. Závislost pórovitosti skutečné (PS) na teplotě výpalu (t) v oxidační atmosféře.



Obr. 2. Závislost nasákovosti váhové (NV) na teplotě výpalu (t) v oxidační atmosféře.

Všechny hmoty byly připraveny mletím zamokra. Zbytek na síť o velikosti otvoru 0,04 mm činil průměrně 0,5 %. Zkušební tělíska průměru 10 mm byla vytvářena tažením na vakuovém pásmovém lise. Výpal hmot byl prováděn v laboratorní silitové peci v oxidační atmosféře v intervalu teplot 1220 až 1380 °C a v provozní tunelové peci v redukční atmosféře při teplotách 1360 až 1375 °C. Zjištěné hodnoty vlastností hmot základní série v závislosti na vypalovací teplotě v oxidační atmosféře jsou graficky zachyceny na obr. 1,2,3.



Obr. 3. Závislost pevnosti v ohybu (σ) na teplotě výpalu (t) v oxidační atmosféře.

Slinování

Zjištěné výsledky ukazují, že výchozí hmota č. 317, která neobsahuje BaO, je v celém sledovaném intervalu vypalovacích teplot nedokonale slinutá (minim. nasákavost 4,5 %). To ukazuje, že pro hmotu uvedeného složení nepostačuje 15 % taviva k dokonalému slinutí.

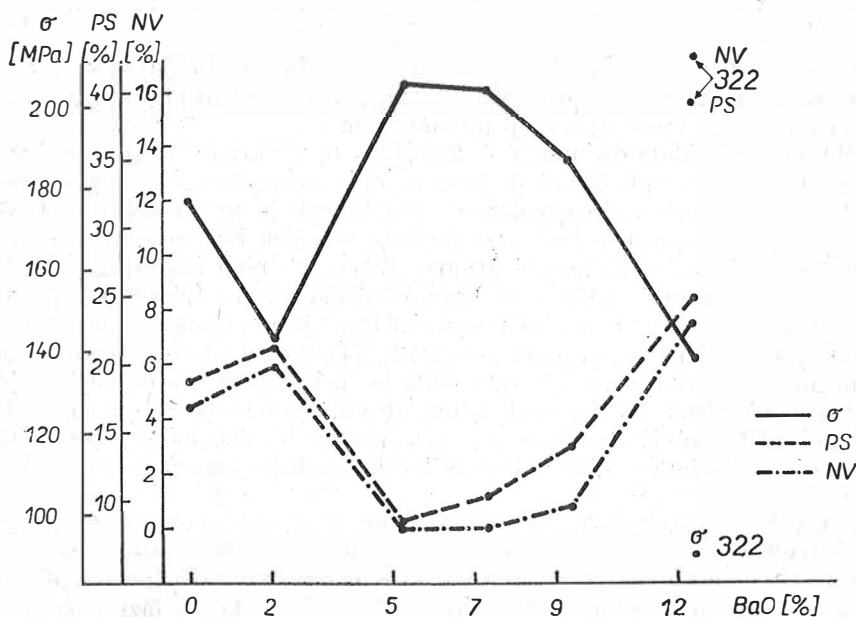
Přídavek 2 % BaO (hmota č. 279) nezlepšil sledované vlastnosti, ale ještě je zhoršil.

Ve všech následujících hmotách přídavek 5–12 % BaO vyvolal prudký mineralizující účinek. Všechny hmoty dokonale slinuly a dosáhly vysokých pevností v ohybu. Výjimku tvoří hmota č. 322 se 12 % BaO, ale bez taviva, která po výpalu na teplotu 1380 °C vykazuje ještě nasákavost 6,3 %.

Slinování hmot ve sledovaném úseku teplot probíhalo velice intenzívně, jak je vidět z křivek teplotních závislostí pórovitosti skutečné a nasákavosti. Pórovitost skutečná až do maximálního slinutí klesala prakticky stále stejnou rychlostí 0,18–0,20 % na °C. Přitom je nutno upozornit, že maximálního slinutí se dosahovalo postupně při zvyšujících se teplotách:

hmota č. 318 — 1280 °C
 319 — 1300 °C
 320 — 1320 °C
 321 — 1380 °C
 322 — nad 1380 °C

Lze předpokládat, že posunutí optimálních teplot maximálního slnutí je vyvoláno snižováním obsahu alkalických taviv. Potvrzením tohoto předpokladu může být rozdíl v průběhu slinování hmot č. 321 a 322, které obsahují stejné množství 12 % BaO, ale liší se obsahem alkálií. Hmota č. 322 nedosáhla maximálního slnutí, ale hrubou extrapolací posledního úseku křivky teplotní



Obr. 4. Závislost pórovitosti skutečné (PS), nasákavosti váhové (NV) a pevnosti v ohybu (σ) hmot na obsahu BaO po výpalu v redukční atmosféře.

závislosti nasákavosti (viz obr. 2) lze zjistit, že optimální teplota maximálního slnutí činila asi 1430 °C. Kdyby posouvání optimálních teplot bylo způsobeno stoupajícím množstvím BaO, pak by u hmot č. 321 a 322, které jej obsahovaly stejné množství, měl být průběh slinování podobný. U hmot č. 318, 319 a 320 klesá obsah alkálií postupně o 0,27 % a to způsobuje posunutí optimálních teplot o 20 °C. U hmot č. 320, 321 a 322 klesá obsah alkálií již o 0,37 % a to je příčinou posunutí optimálních teplot o 50–60 °C.

Všechny studované hmoty se vyznačují dostatečně širokým úsekem optimálních vlastností, který činí 50–70 °C. U maximálně slinutých hmot nebyl zjištěn podstatný rozdíl v hodnotách pevnosti v ohybu.

Výpal v redukční atmosféře provozní tunelové pece potvrdil nalezené zákonitosti změn vlastností (obr. 4).

Rovněž v redukční atmosféře nedosáhla výchozí hmota č. 317 maximálního slinutí a také přidavek 2 % BaO ve hmotě č. 279 opět zhoršil sledované vlastnosti.

Přídavek 5 a 7 % BaO vyvolal maximální slinutí a zpevnění hmot, kdy bylo dosaženo pevnosti v ohybu až 200 MPa. Postupné snižování hodnot sledovaných vlastností ostatních hmot svědčí o tom, že použitá vypalovací teplota nebyla optimální.

Mikrostruktura a fázové složení

Mikrostruktura hmot vypálených v redukční atmosféře byla studována elektronovou transmisní mikroskopií při různém zvětšení. Pro studium byly použity nábrusy leptané 2 % HF. Mikrostruktury hmot jsou uvedeny na obr. 5 až 11.

Mikrostruktura výchozí hmoty č. 317 bez BaO (obr. 5) obsahuje ostře ohraničené krystalky — destičky korundu, mezi kterými jsou ve skle uloženy jehličky mullitu, které vytvářejí plstnatou síť.

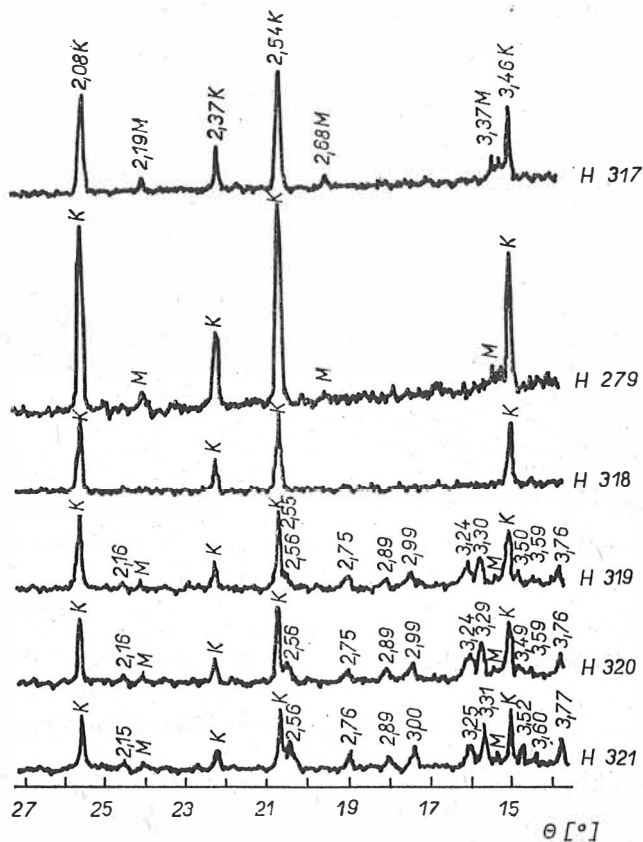
Přídavek 2 % BaO do hmoty č. 279 (obr. 6) prakticky nezměnil charakter mikrostruktury střepu, která je tvořena opět korundem a jehličkami mullitu ve skle. Zvláštností mikrostruktury této hmoty je přítomnost kapkovitých novotvarů rozložených zejména po obvodu destiček korundu. Rovněž ve skle je možno vidět tyto kapkovité útvary. Z teoretických základů výroby sklokrystalických hmot je známo, že kapkovité útvary patrné ve skle při studiu mikrostruktury na elektronovém mikroskopu, jsou příznakem nemísitelnosti v systému kapalina — kapalina [2], [3], [4]. Vogel ukázal, že mikrofázové odmísení je předkrystalický stav skla a přítomnost kapkovitých útvarů připsal uvedenému předkrystalickému stavu. Budeme-li z tohoto vycházet, můžeme udělat závěr o sklonu skla této hmoty k odsklennění a předpokládat přednostní rozložení možné nově vzniklé krystalické fáze po obvodu destiček korundu.

Přídavek 5 % BaO do hmoty č. 318 (obr. 7) vyvolal velmi značnou změnu mikrostruktury střepu. Hlavní krystalickou fází opět představuje korund; jehličkovitý mullit prakticky zmizel. Ve skelné fázi je dobře vidět velké množství kapkovitých útvarů různé velikosti. Ve skelné fázi a po obvodu destiček korundu je rovněž dobře vidět počínající krystalizaci nových fází. Podle Vogela [4] proces odmísení ve skle probíhá tak, že jedna fáze se obohacuje kationty modifikátoru a druhá kationty sklotvornými, přičemž chemické složení takových mikrofází a jejich strukturní uspořádání je stejné jako u budoucích krystalů. Vycházejí z toho co bylo řečeno, a s přihlédnutím k různým oblastem vyloučených krystalických fází můžeme předpokládat jejich rozdílné chemické složení. Je pravděpodobné, že nově vzniklé novotvary po obvodech destiček korundu jsou krystalky mullitu, který pro stavbu své krystalické mřížky potřebuje skupiny $[AlO_4]$, $[AlO_6]$, a $[SiO_4]$. V tavenině tvoří kationty Al^{3+} skupiny $[AlO_4]$, kdežto zdrojem skupin $[AlO_6]$ může být korund. Celkové množství vyloučených krystalických novotvarů je prakticky bezvýznamné, a proto můžeme konstatovat, že střep hmoty s 5 % BaO je tvořen 50 % korundu a přibližně 40 % skla, které vzniklo při pálení z plastických složek, taviva a BaO.

Ve hmotě č. 319 se 7 % BaO (obr. 8), v porovnání s předchozí hmotou, je možno pozorovat výraznější krystalizaci nových fází po obvodu korun-

dových destiček. Velmi dobře vyvinuté krystalky tvoří určitou „krystalickou korozi“ korundu. Kapkovité útvary ve skle většinou zmizely. Celkové množství nově vzniklé krystalické fáze zůstává nadále velmi malé, a proto množství skla v této hmotě činí opět asi 40 %.

Mikrostruktura hmoty č. 320 s 9 % BaO (obr. 9) vyznačuje se dalším pokračováním „krystalické koroze“ destiček korundu, přičemž vzniklé krystalky katalyticky vyvolávají krystalizaci v některých místech skla přimykajících



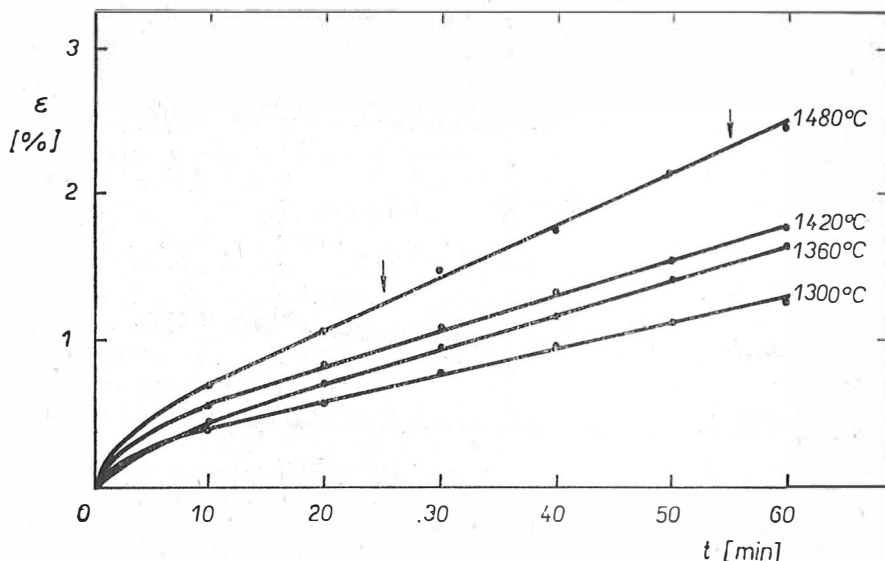
Obr. 12. Difraktogramy hmot č. 317 — 321, (M — mullit, K — korund).

se k těmto destičkám. Současně se v základní skelné fázi vylučují krystalky, které nemají kontakt s destičkami korundu. Tyto novotvary se liší od prvních jak velikostí, tak i tvarem a to umožňuje předpokladat i jejich rozdílné chemické složení. Celkový obsah skla v této hmotě se vzhledem k pokračující krystalizaci zmenšuje.

Mikrostruktura hmoty č. 321 s 12 % BaO (obr. 10) se vyznačuje vysokým stupněm odsklennění. Destičky korundu v důsledku silné „krystalické koroze“ ztratily původní tvar. Na obrázcích nejsou prakticky vidět oblasti skla, ve kterých by neproběhla krystalizace.

Hmota č. 322 s 12 % BaO, ale bez taviva—znělce (obr. 11), při stejných podmínkách výpalu neslinula (vykazuje nasákovost 17,6 %) a to ve značné míře ovlivnilo její mikrostrukturu. Destičky korundu jsou jen málo korodované a ve skelné fázi lze pozorovat vyloučení krystalků, které se podobají krystalkům ve hmotách č. 318 až 320. Současně je možno ve skle pozorovat oblasti, které obsahují krystalky mullitu.

K identifikaci druhu vzniklých krystalických novotvarů bylo provedeno rentgenografické vyhodnocení všech zkoušených hmot. Difraktogramy hmot jsou uvedeny na obr. 12.



Obr. 13. Závislost deformace (ϵ) na čase (t) pro hmotu č. 317 (bez BaO).

Výchozí hmota č. 317, jak již bylo patrné z mikrostruktury, vykazuje jen charakteristické linie korundu a mullitu.

Difraktogram hmoty č. 279 se 2 % BaO je prakticky stejný (větší intenzita linií je způsobena použitím jiné citlivosti při snímkování).

Zvláště hmoty č. 318 s 5 % BaO je vymizení linií mullitu, což souhlasí s výsledky studie mikrostruktury. Žádné nové linie se neobjevily.

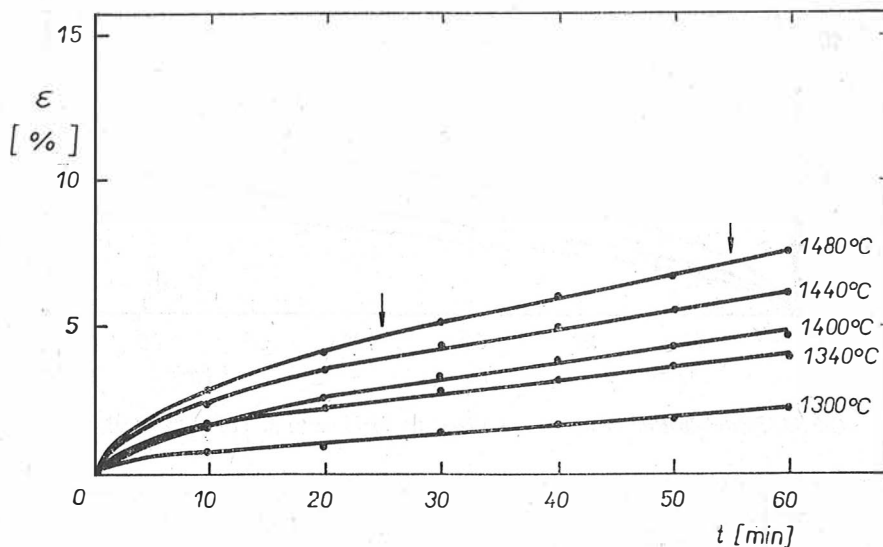
Počínaje hmotou č. 319 se 7 % BaO se, vedle linií korundu a znovu vznikajícího mullitu, objevují výrazné linie nové, jejichž intenzita roste se stoupajícím obsahem BaO.

Tyto linie nebylo možno jednoznačně identifikovat, protože v plné míře neodpovídají žádné teoreticky možné sloučenině v systému BaO—Al₂O₃—SiO₂. Vycházejí z fázového diagramu BaO—Al₂O₃—SiO₂, pak z tavenin vzniklých při teplotách 1360—1375 °C použitého redukčního výpalu, mohou se během chlazení vyloučit krystalky všech křemičitanů barnatých, celsiánu BaO . Al₂O₃ . 2 SiO₂ a mullitu 3 Al₂O₃ . 2 SiO₂.

V systému BaO—Al₂O₃—SiO₂ existuje oblast tuhých roztoků, která leží mezi oblastmi stability BaO . SiO₂ a BaO . 2 SiO₂. Tyto tuhé roztoky mohou

obsahovat 33—45 % SiO_2 a max. do 10 % Al_2O_3 [5]. Tak velké množství různých krystalických sloučenin, které v daném systému mohou vznikát, pochopitelně nedovoluje objektivní vyhodnocení difraktogramů.

Vezmeme-li v úvahu údaje odborné literatury, dále výsledky studia mikrostruktury, které ukázaly přítomnost krystalků různých typů, a konečně nemožnost přesvědčivé identifikace difraktogramů, docházíme k závěru, že ve vypálených hmotách existují četné barnaté krystalické fáze různého složení.



Obr. 14. Závislost deformace (ϵ) na čase (t) pro hmotu č. 279 (2 % BaO).

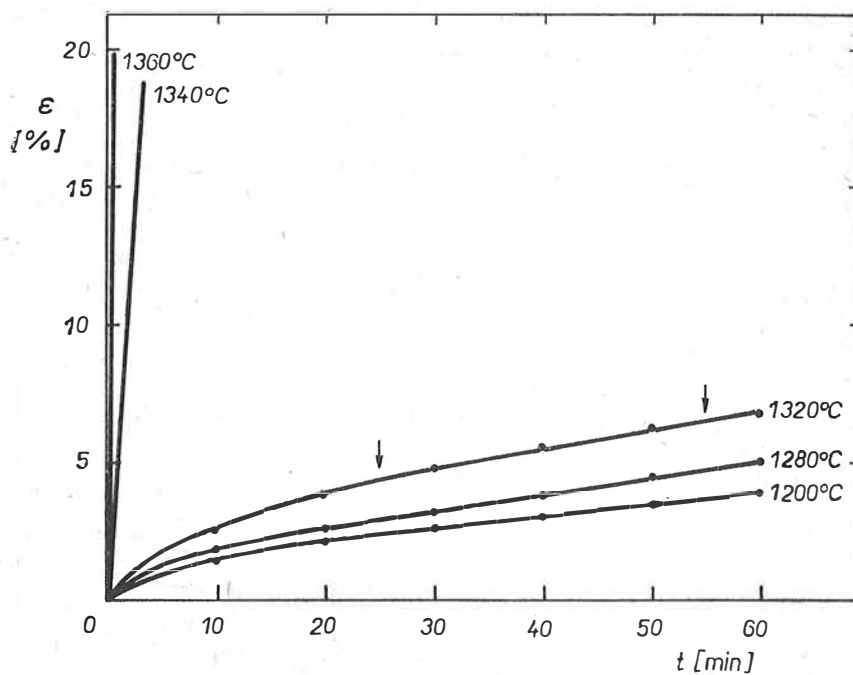
Vysokoteplotní plastická deformace

Vysokoteplotní plastická deformace hmot byla sledována v závislosti na teplotě při konstantním zatížení v tlaku 0,5 MPa. Sledování bylo provedeno zejména na vzorcích vypálených v redukční atmosféře. U hmoty č. 319 se 7 % BaO byl ještě ověřen vliv teploty výpalu v oxidační atmosféře na průběh vysokoteplotní plastické deformace.

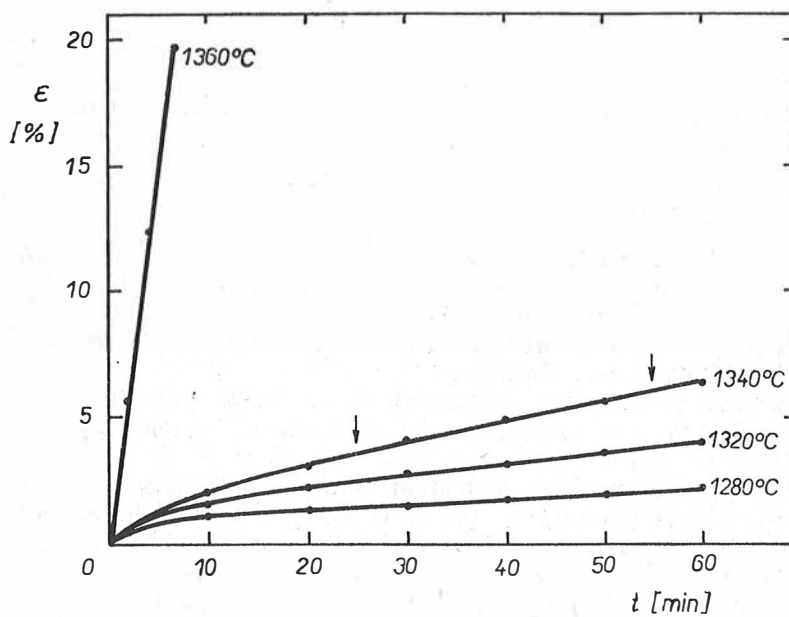
Deformace byla sledována v intervalu teplot 1200—1500 °C na přístroji, jehož schéma bylo již popsáno [6], a na tělískách válcovitého tvaru velikosti 10 × 10 mm.

Metodika pokusu spočívala v měření velikosti deformace vzorku během izotermické výdrže (60 minut), při 4—5 různých teplotách. Ze získaných hodnot měření byly sestrojeny křivky deformací v závislosti na čase (obr. 13 až 18).

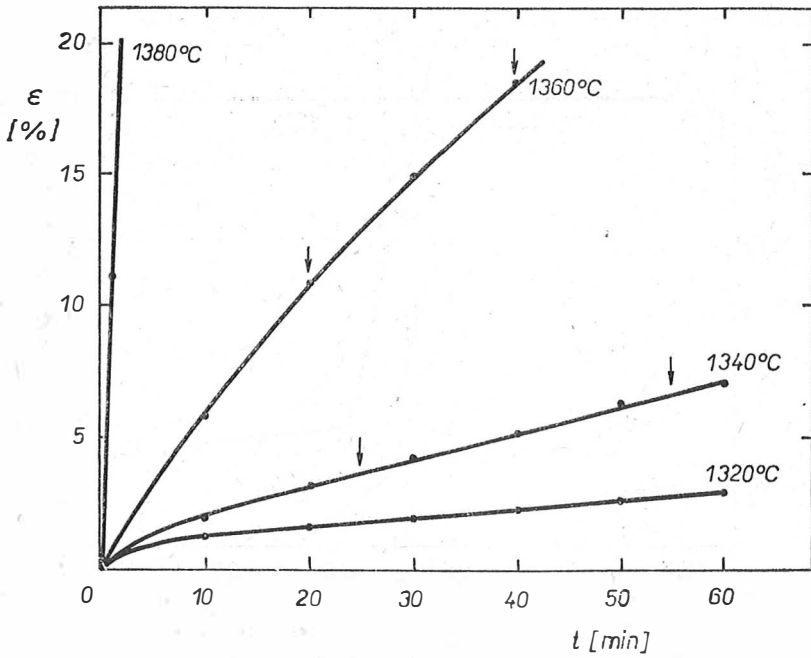
Z rychlosti deformace v úseku ustálení byla vypočtena zdánlivá viskozita heterogenního systému sledovaného při různých teplotách podle vzorce Troutona a Solomina [6], [7].



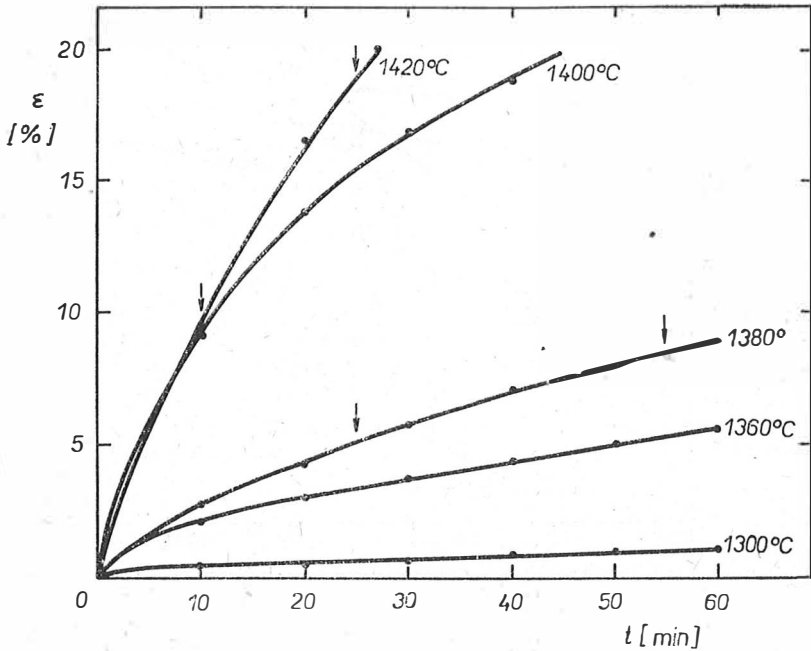
Obr. 15. Závislost deformace (ϵ) na čase (t) pro hmotu č. 318 (5 % BaO).



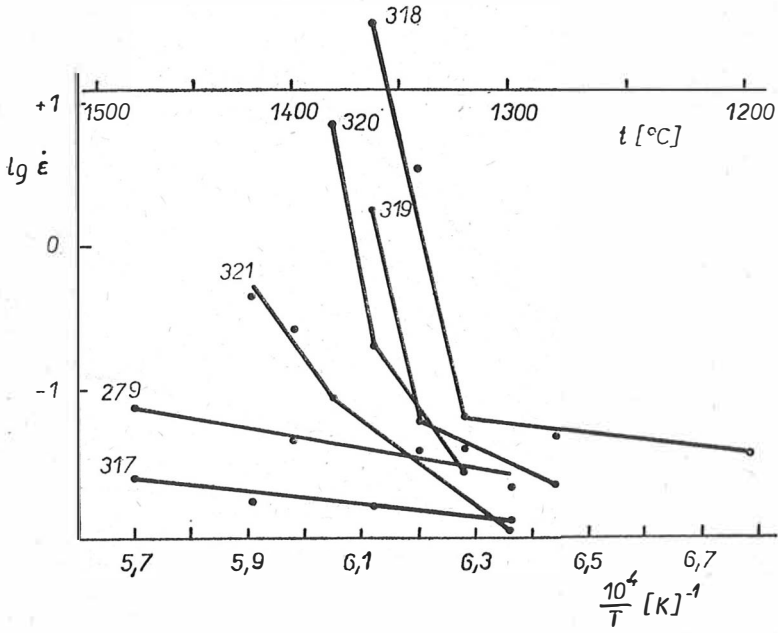
Obr. 16. Závislost deformace (ϵ) na čase (t) pro hmotu č. 319 (7 % BaO).



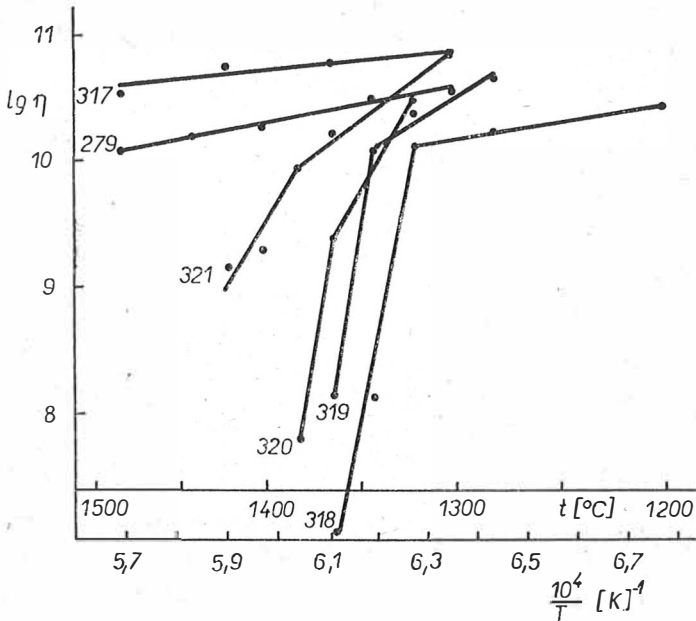
Obr. 17. Závislost deformace (ϵ) na čase (t) pro hmotu č. 320 (9 % BaO).



Obr. 18. Závislost deformace (ϵ) na čase (t) pro hmotu č. 321 (12 % BaO).

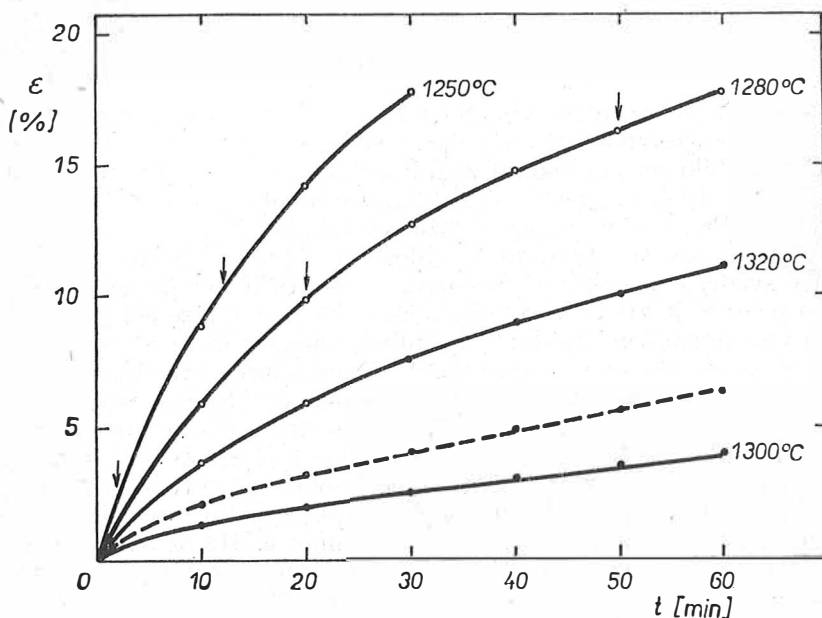


Obr. 19. Závislost rychlosti deformace ($\dot{\epsilon}$) na teplotě.



Obr. 20. Závislost zdánlivé viskozity (η) na teplotě.

Teplotní závislost rychlosti deformace a zdánlivé viskozity jsou znázorněny graficky na obr. 19—20. Jak je vidět z obrázků, jsou zkušební hmoty základní série charakterizovány velmi výraznými rozdíly v průběhu vysokoteplotní plastické deformace. Rozdíly jsou v hodnotách velikosti deformace, v teplotních závislostech rychlosti deformace a viskozity a v teplotních intervalech, ve kterých deformace probíhá.



Obr. 21. Závislost deformace (ϵ) na čase (t) při teplotě 1340 °C pro hmotu č. 319 (7 % BaO);
 ————— po výpalu při různých teplotách v oxidační atmosféře,
 - - - - - po výpalu při teplotě 1375 °C v redukční atmosféře.

Výchozí hmotu č. 317 bez BaO v celém sledovaném intervalu teplot (1300 až 1480 °C) vykázala vysokou odolnost proti deformaci a malou teplotní závislost. Hodnota zdánlivé viskozity klesla ze $67,2 \cdot 10^9$ Pa . s na $32,5 \cdot 10^9$ Pa . s. Takové chování hmoty je způsobeno přítomnými jehličkovitými krystalky mullitu, které vytvářejí plstnatou síť a tato vyvolává „disperzní zpevnění“ skelné fáze, a tím i celého střepu. Přítomný mullit v celém sledovaném teplotním intervalu podmínil průběh deformace jako v pevném stavu, i když viskozita přítomné skelné fáze je velmi nízká asi 10 Pa . s.

Průběh deformace hmoty č. 279 se 2 % BaO je podobný hmotě č. 317 a je rovněž podmíněn přítomností jehličkovitého mullitu. Závislost na teplotě je poněkud strmější. Ve sledovaném teplotním intervalu 1300—1480 °C zdánlivá viskozita klesla ze $34,2 \cdot 10^9$ Pa . s na $11,5 \cdot 10^9$ Pa . s.

Počínaje hmotou č. 318 s 5 % BaO se průběh vysokoteplotní plastické deformace podstatně mění. Na grafech teplotní závislosti rychlosti deformace a viskozity se objevují zlomy, zvláště nápadné u hmot č. 318 a 319 (5 a 7 % BaO),

kteře svědčí o změně mechanismu deformace. Do teploty, která odpovídá bodu zlomu, probíhá deformace malou rychlostí a hmoty vykazují malé teplotní závislosti rychlosti deformace a zdánlivé viskozity. Mechanismus deformace do bodu zlomu probíhá v pevném stavu. Určité zvýšení rychlosti deformace do bodu zlomu u hmot č. 320 a 321 (9 a 12 % BaO) je zřejmě důsledkem krystalizace skelné fáze. Nastalá krystalizace přibližuje strukturu těchto hmot polykrystalickému typu. Plastická deformace polykrystalických materiálů probíhá po styčných plochách zrn, které představují strukturální zeslabení systému. Je pochopitelné, že celkovým zvětšením styčných ploch při probíhající krystalizaci skelné fáze u hmot č. 320 a 321 vzrůstá rychlost deformace.

Překročení teploty odpovídající bodu zlomu vyvolá prudké zvýšení rychlosti deformace a pokles zdánlivé viskozity. U hmot č. 318 až 320 zvýšení teploty o 20 °C způsobilo snížení hodnot zdánlivé viskozity asi o dva řády: u hmoty č. 318 ze $13,0 \cdot 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ na $13,4 \cdot 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ u hmoty č. 319 ze $12,0 \cdot 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ na $14,0 \cdot 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ a u hmoty č. 320 ze $2,4 \cdot 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ na $6,3 \cdot 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Rovnoběžnost přímků teplotní závislosti rychlosti deformace a zdánlivé viskozity svědčí o podobnosti mechanismu plastické deformace hmot, který v tomto případě je zřejmě ovlivněn měknutím skelné fáze a jejím viskózním tečením vlivem zatížení. Hodnoty zdánlivé viskozity hmot v teplotním intervalu nad bodem zlomu jsou prakticky určeny skutečnou viskozitou vzniklé taveniny. Hodnota zdánlivé viskozity hmoty č. 318 při teplotě 1400 °C, získaná extrapolací z obr. 20, činila asi $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, což odpovídá skutečné viskozitě skloviny podobného složení při stejné teplotě. Značně nižší rychlost deformace hmoty č. 321 v oblasti teplot nad bodem zlomu v porovnání s předchozími hmotami je důsledkem vysokého stupně krystalizace skelné fáze.

Postupné zvyšování teplot bodu zlomu u hmot č. 318 až 321, vždy o 20 °C z 1320 na 1380 °C, odpovídá již dříve zjištěnému zvyšování optimálních teplot slinutí a může být pravděpodobně vysvětleno rozdílnou teplotou vzniku taveniny, což je způsobeno klesajícím obsahem alkálií.

Získané výsledky ukázaly podstatný vliv mikrostruktury sledovaných porcelánových hmot na průběh vysokoteplotní plastické deformace. Změny ve složení hmot vyvolávají rozdíly v chování hmot jen v tom případě, když vedou ke značnějším změnám charakteru mikrostruktury střepu.

Sledování vlivu teploty pálení v intervalu slinování na průběh vysokoteplotní plastické deformace bylo provedeno na hmotě č. 319, vypálené v oxidační atmosféře v intervalu 1250—1320 °C. Výsledky jsou uvedeny v tab. III a graficky zachyceny na obr. 21. Měření bylo provedeno při teplotě 1340 °C, která odpovídá bodu zlomu na grafických teplotních závislostech rychlosti deformace a zdánlivé viskozity, získaných pro hmotu č. 319 vypálené v redukční atmosféře. Získané výsledky ukazují značný vliv teploty výpalu na průběh deformace, přičemž optimální teplotě výpalu odpovídá minimální rychlost deformace a maximální hodnota zdánlivé viskozity.

Elektrické vlastnosti

Z elektrických vlastností byl sledován elektrický průraz $\text{tg } \zeta$, vnitřní měrný odpor a iontová vodivost u hmot vypálených v redukční atmosféře. Výsledky jsou v tab. IV. Je vidět, že slinuté hmoty vykazují vysoké hodnoty

Tabulka III

Výsledky měření vysokoteplotní plastické deformace hmoty č. 319 vypálené na různé teploty v oxidační atmosféře

Teplota výpalu [°C]	Teplota měření [°C]	Deformace v % za čas v min.	Zdánlivá viskozita η Pa . s . 10^{-9}	Střední rychlost def. $\dot{\epsilon}$ za dobu zk. [% . h ⁻¹]
1250	1340	17,7/30	1,135	35,4
1280	1340	17,8/60	4,216	17,8
1300	1340	4,0/60	18,690	4,0
1320	1340	11,2/60	6,394	11,2
Redukční výpal 1375 °C	1340	6,3/60	11,95	6,3

Tabulka IV

Elektrické vlastnosti hmot základní série vypálených v redukční atmosféře při teplotě 1375 °C

Hmota č.	Vlastnosti			
	elektrický průraz E [kV mm ⁻¹]	měrný vnitřní odpor $\rho_v \cdot 10^{-13}$ [Ω cm]	tg $\delta \cdot 10^4$	iontový proud při 400 °C [μ A mm ⁻²]
317	15,9	0,07	69,3	> 20
279	12,0	—	48,0	3,70
318	38,3	12,90	22,8	1,04
319	39,2	12,70	15,8	0,56
320	35,7	12,60	14,0	0,36
321	12,3	1,10	10,9	0,07
322	11,6	—	14,5	—

elektrického průrazu, v průměru 37 kV . mm⁻¹. Přídavek BaO do hmot způsobil značné snížení hodnot tg δ i hodnot iontového proudu a zvýšení měrného vnitřního odporu.

ZÁVĚR

V práci bylo sledováno slinování, mikrostruktura, fázové složení a elektrické i mechanické vlastnosti série hmot vysocehlinitého porcelánu s přidavkem 2—12 % BaO. Byly zjištěny značné rozdíly v průběhu slinování hmot v závislosti na změně složení. Přídavek BaO v množství 5—12 % vykazuje mineralizující účinek na slinování hmot. Postupné zvyšování obsahu BaO a současné snižování obsahu kyslíčnicků alkalických kovů ve hmotách je příčinou zvyšování optimální teploty výpalu. Bylo prokázáno, že snižováním obsahu Na₂O se u skelné fáze zvyšuje sklon ke krystalizaci. Nebyl nalezen vliv stupně krystalizace skelné fáze na pevnost hmot v ohybu. Chování při vysokoteplotní plastické deformaci bylo v rozhodující míře ovlivněno mikrostrukturou hmot. Elektrické vlastnosti hmot byly příznivě ovlivněny přidavky BaO.

Literatura

- [1] Chožainova T. I.: *Steklo i keramika* 7, 33, (1969).
- [2] McMillan F. W.: *Glass-Ceramics*. Academic Press, London 1964.
- [3] Pavluškin N. M.: *Osnovy technologii sitallov*. Izdat. literatury po strojitelstvu, Moskva 1970.
- [4] Vogel W.: *Silikattechnik* 16, 152 (1965).
- [5] Toropov N. A., Galachov F. I., Bondar I. A.: *Izvestija AN SSSR, OCHN*, 5, 753 (1954).
- [6] Srbek F., Galkina I.: *Silikáty* 18, 155 (1974).
- [7] Solomin N. V.: *Zarostjnosť materialov i detalej pod nagruzkouj*. Izdat. literatury po strojitelstvu, Moskva 1969.

Za pečlivé provedení snímků na elektronovém mikroskopu děkují autoři článku s. Ing. B. Zbuzkovi a za zhotovení difraktogramu s. Ing. V. Seidlovi, CSc., a s., K. Blabolilovi.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ФАРФОРОВЫХ МАСС С ДОБАВКОЙ BaO

Франтишек Србек, Инна Галкина

Кафедра технологии силикатов, химико-технологический институт, Прага

В работе было изучено влияние добавки 2—12 % BaO на спекание, микроструктуру, фазовый состав и некоторые свойства фарфоровых масс, содержащих 50 % введённого технического глинозёма.

Были обнаружены существенные различия в ходе спекания масс при изменении их состава. Добавка BaO в количестве 5—12 % оказывает минерализующее влияние на спекание масс, однако последовательное увеличение содержания BaO при одновременном уменьшении количества щелочных окислов, приводит к последовательному повышению температур спекания от 1280 °C для массы с 5 % BaO до 1380 °C для массы с 12 % BaO.

Все опытные массы отличаются достаточно широким интервалом спекания, составляющим примерно 50—70 °C.

Оптимальным количеством BaO в массах исследованной серии является 5—7 %.

Электронно-микроскопическое исследование показало существенную зависимость микроструктуры от состава масс. Исходная масса без BaO сложена зёрнами корунда, игольчатым муллитом и стеклофазой. Введение 2 % BaO не ведёт к существенному изменению характера микроструктуры. Особенностью массы с 5 % BaO является практически полное исчезновение муллита. Стеклофаза обнаруживает признаки несмешиваемости (каплевидные участки), свидетельствующие о её склонности к кристаллизации, начальная стадия которой отмечается как в стеклофазе, так и по периметру зёрен корунда.

Дальнейшее увеличение количества BaO, и одновременно уменьшение содержания щелочных окислов, приводит к последовательному увеличению степени кристаллизации стеклофазы и степени „кристаллической“ коррозии зёрен корунда. Стеклофаза массы с 12 % BaO практически полностью закристаллизована. Отличный характер распределения новых кристаллических образований и форма их развития позволяют предполагать возможность различного химического состава.

Результаты рентгенографического исследования фазового состава опытных масс подтвердили данные электронно-микроскопического исследования. Однако идентифицировать возникшие кристаллические новообразования не представилось возможным.

В работе не было обнаружено существенное влияние количества введённой BaO на значения механической прочности спекшихся образцов.

Высокотемпературная пластическая деформация изучалась в зависимости от температуры при сжатии 0,5 МПа.

Полученные данные показали весьма значительные различия в ходе пластической деформации опытных масс, которые проявились в величинах деформации, в её температурных зависимостях и температурных областях протекания. В основе найденных различий лежит структурный фактор.

Массы без BaO и с 2 % BaO, характеризующиеся присутствием игольчатого муллита, приводящего к дисперсионному упрочнению стеклофазы, отличаются высокой сопротивляемостью деформации вплоть до температуры 1480 °C.

Отличительной особенностью всех остальных масс, не содержащих игольчатого муллита, является наличие точек перегиба на кривых в координатах $\lg \dot{\epsilon} - 1/T$ и $\lg \eta - 1/T$, что свидетельствует об изменении механизма пластической деформации при изменении температуры испытания.

До температуры, отвечающей точке перегиба, деформация протекает с малой скоростью, проявляя малую температурную зависимость скорости деформации и кажущейся вязкости. Механизм деформации в этой температурной области — твёрдофазный. Превышение температуры, соответствующей точке перегиба, вызывает резкое увеличение скорости деформации и снижение значений кажущейся вязкости (в среднем на два порядка). Пластическая деформация в этом случае обусловлена размягчением стеклофазы и её вязким течением под действием приложенного напряжения. Значение кажущейся вязкости при этом практически определяется истинной вязкостью возникшего расплава.

Все спёкшиеся массы характеризуются высокими значениями электрической прочности. Введение BaO ведёт к весьма существенному повышению удельного объёмного сопротивления и снижению $\lg \delta$ и полной электропроводности.

Рис. 1. Зависимость истинной пористости (PS) от температуры обжига (t) в окислительной атмосфере.

Рис. 2. Зависимость водопоглощения (NV) от температуры обжига (t) в окислительной атмосфере.

Рис. 3. Зависимость предела прочности при статическом изгибе (σ) от температуры обжига (t) в окислительной атмосфере.

Рис. 4. Зависимость истинной пористости (PS), водопоглощения (NV) и предела прочности при статическом изгибе (σ) масс от количества BaO после обжига в восстановительной атмосфере.

Рис. 5. Электронная микрофотография массы 317 (без BaO).

Рис. 6. Электронная микрофотография массы 279 (2 % BaO).

Рис. 7. Электронная микрофотография массы 318 (5 % BaO).

Рис. 8. Электронная микрофотография массы 319 (7 % BaO).

Рис. 9. Электронная микрофотография массы 320 (9 % BaO).

Рис. 10. Электронная микрофотография массы 321 (12 % BaO).

Рис. 11. Электронная микрофотография массы 322 (12 % BaO).

Рис. 12. Рентгенограммы масс 317—321. (М — муллит, К — корунд).

Рис. 13. Зависимость величины деформации (ϵ) от времени (t) для массы 317 (без BaO).

Рис. 14. Зависимость величины деформации (ϵ) от времени (t) для массы 279 (2 % BaO).

Рис. 15. Зависимость величины деформации (ϵ) от времени (t) для массы 318 (5 % BaO).

Рис. 16. Зависимость величины деформации (ϵ) от времени (t) для массы 319 (7 % BaO).

Рис. 17. Зависимость величины деформации (ϵ) от времени (t) для массы 320 (9 % BaO).

Рис. 18. Зависимость величины деформации (ϵ) от времени (t) для массы 321 (12 % BaO).

Рис. 19. Зависимость скорости деформации ($\dot{\epsilon}$) от температуры.

Рис. 20. Зависимость кажущейся вязкости (η) от температуры.

Рис. 21. Зависимость величины деформации (ϵ) от времени (t) при температуре 1340 °C для массы 319 (7 % BaO);

— — — — — после обжига при различных температурах в окислительной атмосфере,

— — — — — после обжига при температуре 1375 °C в восстановительной атмосфере.

INVESTIGATION OF HIGH-ALUMINA PORCELAIN MATERIALS WITH BaO ADDITIONS

František Srbek, Inna Galkina

Department of Technology of Silicates, Institute of Chemical Technology, Prague

The work examines the effect of additions of 2 to 12 % of BaO on sintering, microstructure, phase composition and some properties of porcelain materials with a high content of Al₂O₃ (50 %).

Significant differences were found in the sintering of materials of different composition. Additions of 5—12 % BaO has a mineralising effect on sintering, but when the increase in BaO content is accompanied by a decrease in the content of alkali oxides the sintering temperature rises, from 1280 °C for the material with 5 % BaO to 1380 °C for the material with 12 % BaO.

All the test samples displayed a sufficiently wide sintering range (50—70 °C).

The optimum BaO content in the investigated series was found to be 5—7 %.

Electron microscope studies revealed a marked dependence of microstructure on composition. The fired sample of the initial material (without BaO) contained corundum grains, mullite needles and a vitreous phase. Introduction of 2 % BaO does not substantially affect the microstructure of the body. Introduction of 5 % BaO resulted in the virtual disappearance of mullite.

The glass phase shows signs of immiscibility (droplet formations), indicating a tendency to crystallization, the initial stage of which can be noted both in the glass phase and around the corundum grains.

Further increase in BaO content with simultaneous decrease of alkaline oxides results in a gradual increase in the degree of crystallization of the glass phase and the degree of „crystalline“ corrosion of corundum grains. In the sample with 12 % BaO the glass phase was virtually completely crystallized. Differences in the distribution and appearance of new crystal formations suggest the possibility of differences in chemical composition.

X-ray studies of the phase composition of samples confirmed the results of electron microscope studies. However, it proved impossible to identify the new crystal formations.

No significant effect of BaO on mechanical strength of the fired materials was observed.

High-temperature plastic deformation was studied as a function of temperature at 0,5 MPa compression.

The results obtained indicated substantial differences in plastic deformation in respect to degree of deformation, temperature dependences and temperature range.

The observed differences are attributable to structural factors.

Samples without BaO and with 2 % BaO, in which are present mullite needles that strengthen the glass phase, displayed high resistance to deformation up to 1480 °C.

A characteristic feature of all other samples, which do not contain needle mullite, is the appearance of inflexions at coordinates $\lg \dot{\epsilon} - 1/T$ and $\lg \eta - 1/T$ of the curves, indicating a change in the mechanism of plastic deformation with changes in the test temperature.

Up to the temperature corresponding to the inflexion point, deformation is slow with little temperature dependence or apparent viscosity. The deformation mechanism in this temperature region is of solid-phase type. An increase in the temperature corresponding to the inflexion point causes a sharp increase in the deformation speed and a reduction of apparent viscosity (on the average by two orders of magnitude). Plastic deformation in this case is due to softening of the glass phase and its plastic flow caused by the applied stress. The apparent viscosity in effect corresponds to the actual viscosity of the fusion.

All the sintered samples displayed high dielectric strength. Introduction of BaO substantially increases specific volume resistance and lowers ion conductivity.

Fig. 1. Dependence of real porosity, PS, on firing temperature, t, in oxidizing atmosphere.

Fig. 2. Dependence of water absorption, NV, on firing temperature, t, in oxidizing atmosphere.

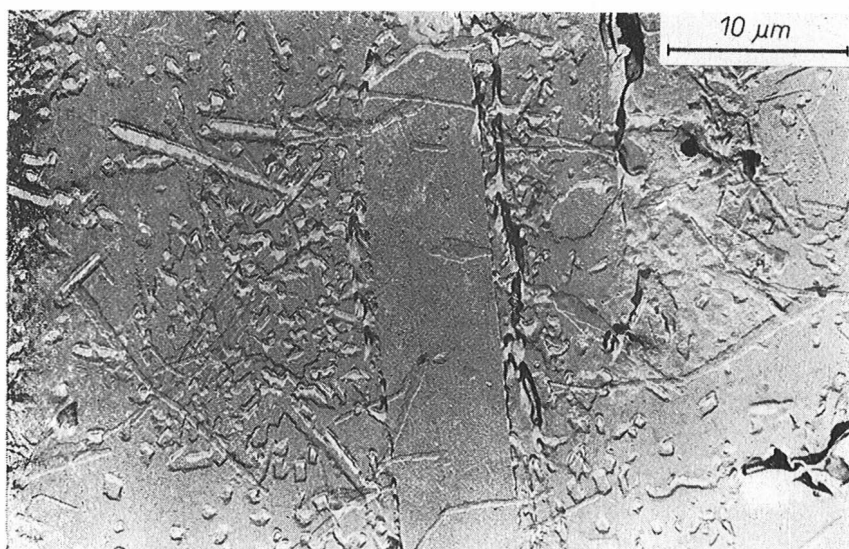
Fig. 3. Dependence of bending strength, σ , on firing temperature, t, in oxidizing atmosphere.

Fig. 4. Dependence of actual porosity, PS, water absorption, NV, and bending strength, σ , on BaO content after firing in reducing atmosphere.

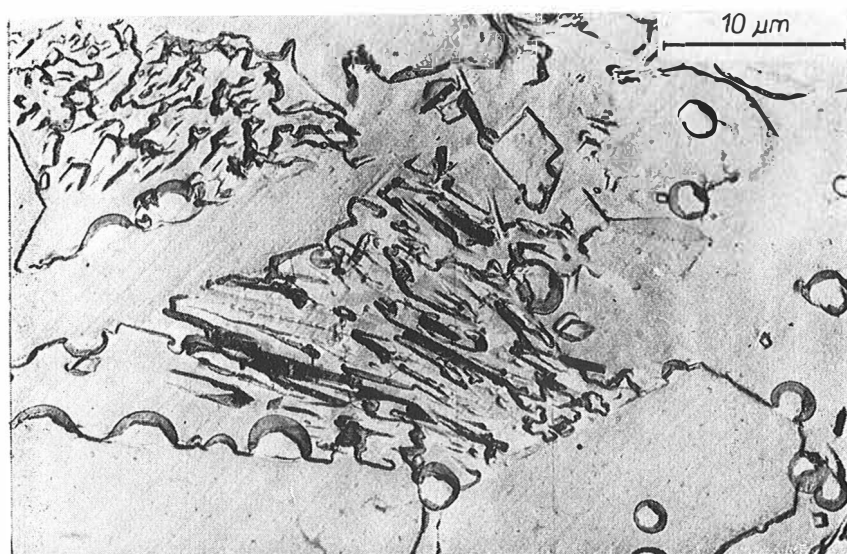
Fig. 5. Electron micrograph of material 317 (no BaO).

- Fig. 6. Electron micrograph of material 279 (2 % BaO).
Fig. 7. Electron micrograph of material 318 (5 % BaO).
Fig. 8. Electron micrograph of material 319 (7 % BaO).
Fig. 9. Electron micrograph of material 320 (9 % BaO).
Fig. 10. Electron micrograph of material 321 (12 % BaO).
Fig. 11. Electron micrograph of material 322 (12 % BaO).
Fig. 12. Diffractograms of materials 317—321, (*M* = mullite, *K* — korundum).
Fig. 13. Deformation/time curves, material 317 (no BaO).
Fig. 14. Deformation/time curves, material 279 (2 % BaO).
Fig. 15. Deformation/time curves, material 318 (5 % BaO).
Fig. 16. Deformation/time curves, material 319 (7 % BaO).
Fig. 17. Deformation/time curves, material 320 (9 % BaO).
Fig. 18. Deformation/time curves, material 321 (12 % BaO).
Fig. 19. Dependence of deformation speed, $\dot{\epsilon}$, on temperature.
Fig. 20. Dependence of apparent viscosity, η , on temperature.
Fig. 21. Dependence of deformation, ϵ , on time, t , at temperature 1340 °C, material 319 (7 % BaO);
————— after firing at various temperatures in oxidizing atmosphere,
----- after firing at 1375 °C in reducing atmosphere.
-

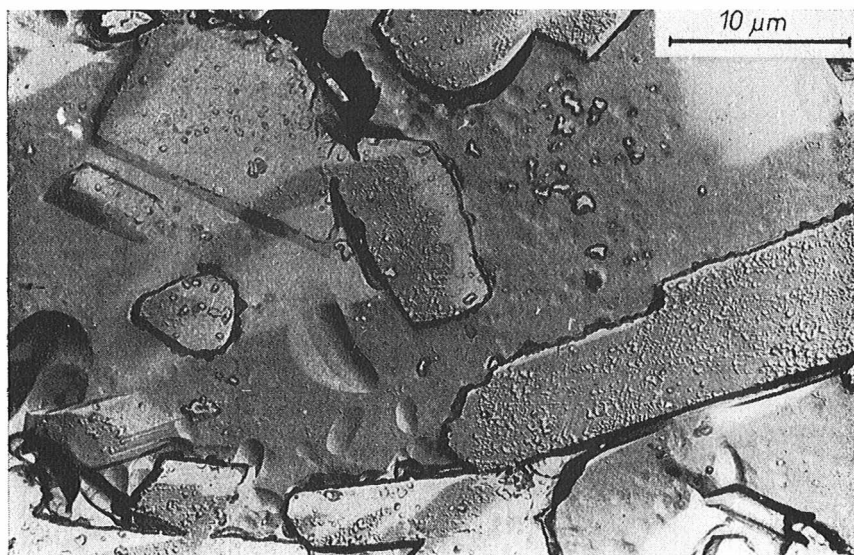
Studium vysocehlinitých porcelánových hmot s přidavkem BaO



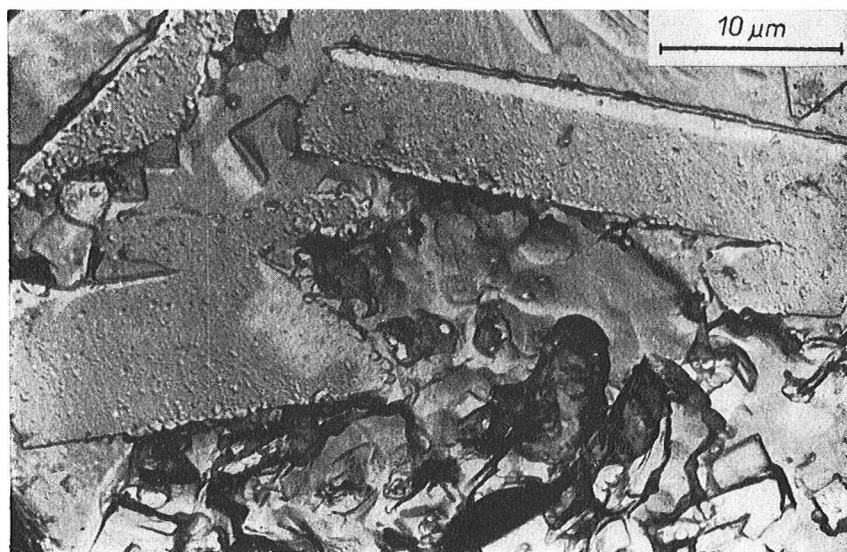
Obr. 5. Snímek z elektronového mikroskopu hmoty č. 317 (bez BaO).



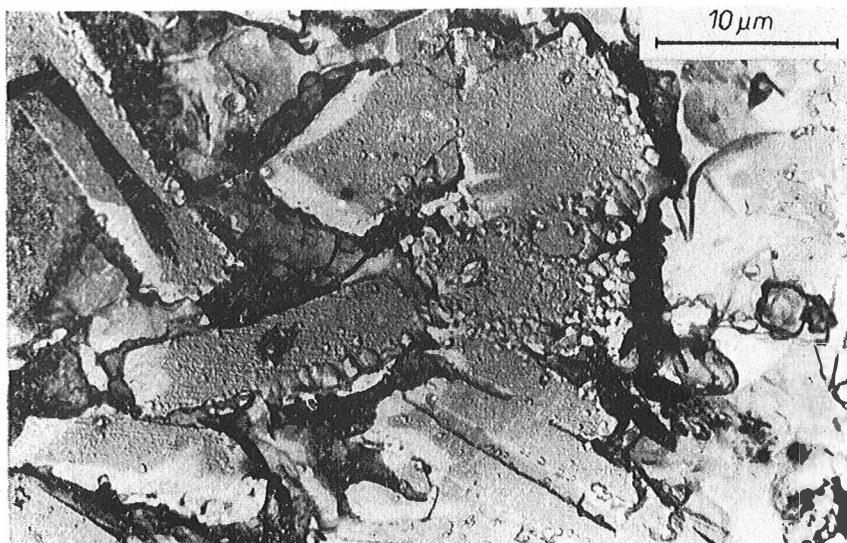
Obr. 6. Snímek z elektronového mikroskopu hmoty č. 279 (2 % BaO).



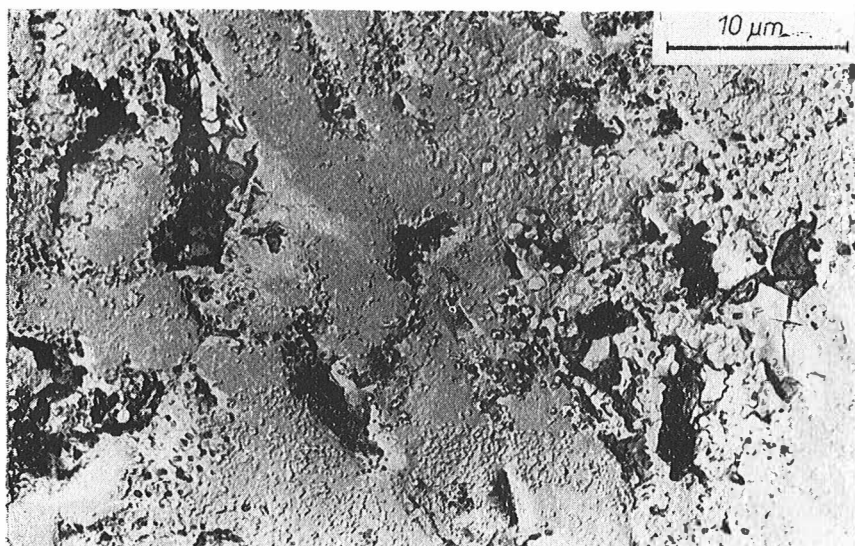
Obr. 7. Snímek z elektronového mikroskopu hmoty č. 318 (5 % BaO).



Obr. 8. Snímek z elektronového mikroskopu hmoty č. 319 (7 % BaO).

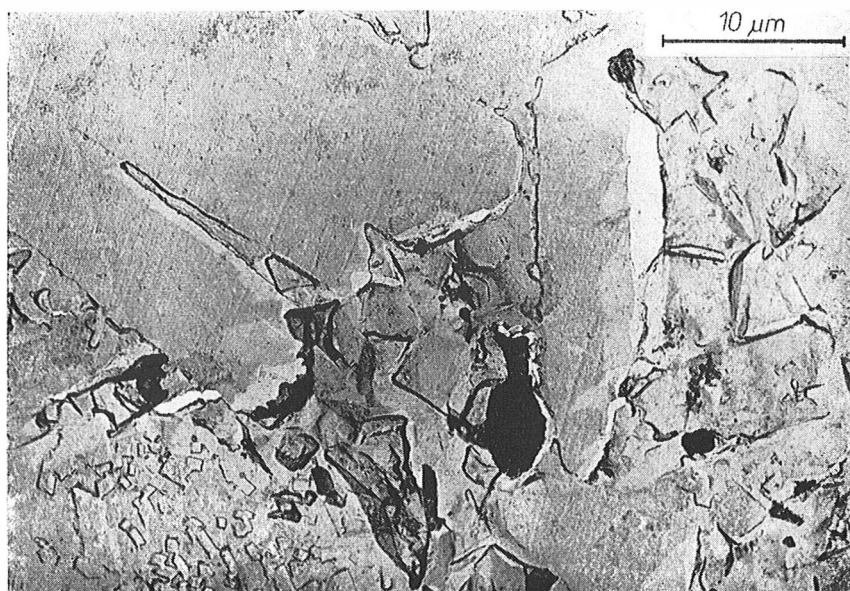


Obr. 9. Snímek z elektronového mikroskopu hmoty č. 320 (9 % BaO).



Obr. 10. Snímek z elektronového mikroskopu hmoty č. 321 (12 % BaO).

F. Srbek, I. Galkina:



Obr. 11. Snímek z elektronového mikroskopu hmoty č. 322 (12 % BaO).