

MECHANICKÁ PEVNOSŤ KERAMICKÉHO MATERIÁLU V TEPLOTNEJ OBLASTI DEHYDROXYLÁCIE

TOMÁŠ KOZÍK, IGOR ŠTUBŇA

*n. p. Elektroporcelán Louny, záv. Čab, 951 24 Nové Sady,
Katedra fyziky Pedagogickej fakulty v Nitre, 949 01 Nitra**

Došlo 23. 5. 1980

V práci je študovaný dehydroxylačný proces v keramickom materiáli (50 % ílov, 25 % živca, 25 % kremeňa) prostredníctvom merania mechanickej pevnosti v ohybe. Pomocou izotermických výdrží v teplotnom intervale 400—600 °C bolo zistené, že meraním mechanickej pevnosti sa dá stanoviť počiatok dehydroxylácie ako pokles týchto hodnôt. Za príčinu tohoto poklesu považujeme tvorbu nukleačných centier pre vznik trhlín, súvisiacu s rozpadom štruktúry kaolínitu. Taktiež bolo zistené, že závislosti mechanickej pevnosti od teploty a doby izotermických výdrží majú súvislosť s kinetikou dehydroxylácie.

ÚVOD

Pre minerály zo skupiny kaolínitu a materiály, ktoré kaolinit vo svojom zložení obsahujú je v teplotnej oblasti 400—600 °C charakteristický dehydroxylačný proces. V tomto procese súbežne s preskupovaním iónov vlastnej štruktúry difundujú aj ióny a molekuly produktov rozpadu oktaedrických Al vrstiev kaolínitu. Odrazom tohoto difúzneho pohybu a štruktúrálnej prestavby sú zmeny mechanickej vlnosti [1], [2] ako i ďalších fyzikálnych veličín [3].

Na príklade štúdia mechanickej pevnosti v ohybe v teplotnej oblasti 400—600 °C ukážeme súvislosť relaxačného charakteru dehydroxylácie s kvalitatívnymi a kvantitatívnymi zmenami tejto veličiny.

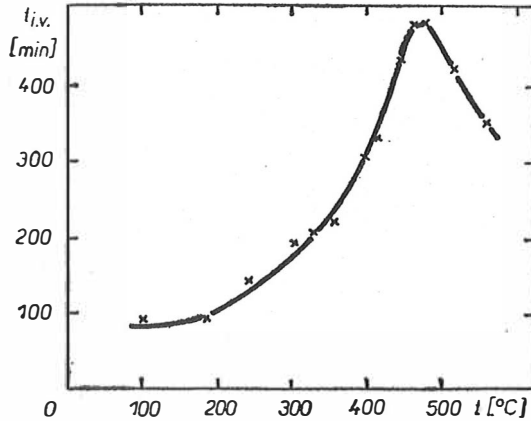
EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL A METÓDA

V meraniach sme použili keramický materiál klasického zloženia pozostávajúci z 50 % ílov, 25 % živca a 25 % kremeňa. Vzorky valcového tvaru s priemerom 11,4 mm a dĺžky 90 mm boli pripravené technológiou mletia surovín v guľovom mlyne mokrou cestou so zvyškom na site 3,2 % (sito 0,063—100 μm^2), kalolisovaním a vákuovým lisovaním.

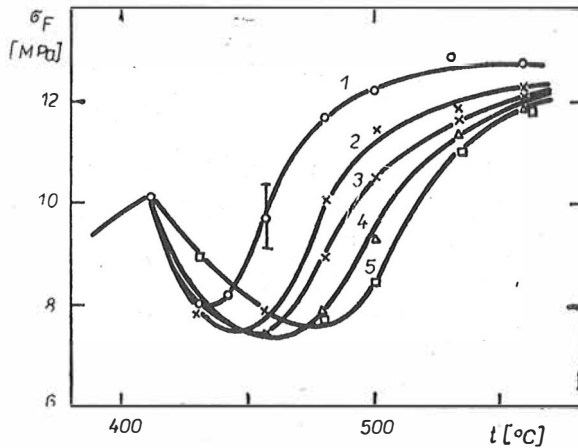
Mechanickej pevnosti v ohybe sme merali na zariadení opísanom v práci [4]. Použitý experimentálne zariadenie umožňovalo merať mechanickej pevnosti pri zvolenej teplote na súbore piatich vzoriek. Mechanickú pevnosť sme merali v režime izotermických výdrží v teplotnom intervale 400—600 °C. Na dosiahnutie experimentálnej teploty z tohoto intervalu sme volili rýchlosť ohrevu 5 °C/min. Pre každú teplotu a každú dobu izotermickej výdrže sme merania opakovali na rovnakých súborech vzoriek, a to: a) ihneď po dosiahnutí zvolenej teploty, b) po 30, 60, a 90 minútach izotermickej výdrže, c) po uplynutí času potrebného na dosiahnutie rovnovážnych podmienok v materiáli vzorky, jeho hodnoty v závislosti od teplôt izotermických výdrží sú uvedené na obr. 1.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Dehydroxylácia je zložitý proces, v ktorom súčasne s hmotovým transportom je spojený aj prenos tepla do štruktúry. V súlade s výsledkami opísanými v práci [2], počiatok dehydroxylácie je určený teplotou, v ktorej pozorujeme zníženie hodnôt mechanickej pevnosti (obr. 2). Rozpadom štruktúry kaolinitu vznikajú v keramickom



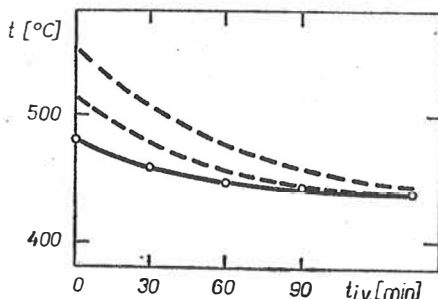
Obr. 1. Doba izotermickej výdrže na dosiahnutie ustáleného stavu vzorky.



Obr. 2. Mechanická pevnosť v závislosti od teploty a doby izotermickej výdrže 1. výdrž do ustálenia, závislosť σ_1 2 — výdrž 90 min, σ_2 , 3: 60 min, σ_3 , 4: 30 min, σ_4 , 5: 0 min, σ_5 . Na obrázku je ukázaný na jednom z bodov typický rozptyl 5 nameraných hodnôt.

materiáli poruchové miesta, ktoré pôsobia ako nukleačné centrá pre vznik a šírenie trhlin pri mechanickom zaťažení, čoho dôsledkom je pokles mechanickej pevnosti. Na obr. 2 sú znázornené priebehy mechanickej pevnosti v závislosti od teploty a trvania izotermickej výdrže. Ak minimum krivky $\sigma_F(t)$ meranej v ustálenom stave

(graf 1) prislúcha teplote 430 °C, potom so skracovaním trvania výdrže toto charakteristické minimum sa posúva k vyšším teplotám (obr. 3). Pre všetky závislosti na obr. 2 je charakteristická jednoznačnosť v určení nástupu dehydroxylácie. Pozorovaný pokles hodnôt σ_F v intervale 410–420 °C považujeme za dôsledok vzniku porúch v štruktúre keramického materiálu. Tieto poruchy sa môžu prejaviť ako mikropóry a tiež ako porušenie usporiadanosti v kryštáloch kaolinitu. Vznik dostatočného množstva takých porúch, ktoré by sa mohli stať nukleačnými centrami



Obr. 3. Posun teploty minima mechanickej pevnosti v závislosti od doby izotermickej výdrže a veľkosti vzorky.

trhlín, vzhľadom na relaxačnú povahu dehydroxylácie, si vyžaduje pri danej teplote určitý čas. Pri skracovaní izotermickej výdrže sa znižuje i počet takýchto porúch, čo sa prejavuje vyššou mechanickou pevnosťou (oblasť 400–450 °C) voči hodnotám σ_F v ustálenom stave. Rast mechanickej pevnosti od určitej teploty, ktorá prislúcha lokálnemu minimu $\sigma_F(t)$ vysvetľujeme postupným vznikom novej štruktúry, ktorá sa vytvára z kaolinitu pri dehydroxylácii. Predpokladáme, že toto nové usporiadanie má výhodnejšie mechanické vlastnosti, čoho dôkazom je rast σ_F . Ďalším činiteľom zvyšujúcim σ_F môže byť blokovanie pohybu trhlín pri ich vysokej koncentrácii. Rovnako ako rozklad štruktúry aj proces jej prestavby si pri určitej teplote vyžaduje určitú dobu. Táto doba je však kratšia pri vyšších teplotách, pretože rýchlosť dehydroxylačného procesu ako i rýchlosť s ním súvisiacej zmeny štruktúry, je vyššia. Týmto je vysvetlený posun minim mechanickej pevnosti k vyšším teplotám so skracovaním časovej výdrže.

Pri teplotách $t > 550$ °C už časový faktor — trvanie izotermickej výdrže — presťáva hrať úlohu, z čoho súdime, že pri týchto teplotách je už štruktúra prebudovaná. Treba však podotknúť, že táto prestavba prebiehala už počas ohrievania vzorky na tieto vyššie zvolené teploty izotermických výdrží.

Výsledky uvedené na obr. 2 sú viazané na vzorky určitých rozmerov. Pri zväčšovaní rozmerov sa dá očakávať, že lokálne minimum mechanickej pevnosti sa posunú k vyšším teplotám a stanú sa menej výraznými, čo je vyjadrené na obr. 3 čiarkovanými krivkami.

ZÁVER

Dehydroxylačný proces je spojený so vznikom poruchových miest v kaolínovej zložke keramického materiálu, ktoré pôsobia ako nukleačné centrá pre vznik trhlín. Preto s nástupom dehydroxylácie sa zvyšuje pravdepodobnosť lomu, ktorá sa pre-

javuje znížením mechanickej pevnosti pri teplote 420 °C. Kinetika dehydroxylačného procesu sa odráža i na mechanickej pevnosti — minimálna hodnota mechanickej pevnosti sa pri kratších teplotných výdržiach presúva k vyšším teplotám. Nová štruktúra vznikajúca pri dehydroxylačii má výhodnejšie mechanické vlastnosti, ktoré sa prejavujú zvýšenou mechanicou pevnosťou.

Literatúra

- [1] Ferguson J. A.: J. Austral. Cer. Soc., 3, [5] 23 (1967).
 [2] Kozík T., Rakovský P., Hanic F.: Sklár a keramik, 29, 7 (1979).
 [3] Kozík T.: *Fyzikálne vlastnosti elektrotechnického ker. materiálu v podmienkach dynamického ohrevu*, kand. diz. práca, FÚ SAV Bratislava 1978.
 [4] Štubňa I., Kozík T.: Sklár a keramik, 29, 228 (1978).

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ ДЕГИДРОКСИЛЯЦИИ

Томаш Козик, Игорь Штубня*

*Электропорцелан Лоуны, нац. предпр. завод Чаб, Нове Сады
 Кафедра физики Педагогического факультета в Нитре, Нитра

Исследовалась механическая прочность керамического материала (50 % шлов, 25 % кварца, 25 % полевого шпата) в температурной области 400—600 °C в режиме изотермических выдержек (рис. 2). Время выдержки, необходимой для получения равновесного состояния, приводится на рис. 1.

Процесс дегидроксиляции, протекающий в каолиновом компоненте керамического материала, вызывает изменение структуры керамического материала. В временно неупорядоченной структуре керамического материала возникают дефектные места действующие в качестве центров нуклеации для образования и распространения трещин. Следовательно, начало дегидроксиляции связано с понижением механической прочности (рис. 2). В результате дегидроксиляции образуется новая структура с более лучшими механическими свойствами. Когда новая структура получит решающий характер, механическая прочность повышается. После определенного времени выдержки структура при определенной температуре преобразуется в достаточной качественной и количественной степени только частично, что объясняется смещением минимумов $\sigma_F(t)$ к более высоким температурам (рис. 2, рис. 3), наблюдаемое при сокращении выдержки.

Рис. 1. Время изотермической выдержки для получения равновесного состояния образца.

Рис. 2. Механическая прочность в зависимости от температуры и времени изотермической выдержки; 1 — выдержка до равновесного состояния, зависимость σ_1 , 2 — выдержка 90 мин., σ_2 , 3 — 60 мин., σ_3 , 4 — 30 мин., σ_4 , 5 — 0 мин., σ_5 . На рисунке приводится на одной из точек типичная дисперсия δ измеряемых величин.

Рис. 3. Смещение температуры минимума механической прочности в зависимости от времени изотермической выдержки и размера образца.

MECHANICAL STRENGTH OF CERAMICS IN THE DEHYDROXYLATION TEMPERATURE REGION

Tomáš Kozík, Igor Štubňa*

*Elektroporcélan Louny, National Corporation, the Čab plant, Nové Sady
 Dept. of Physics, Pedagogical Faculty, Nitra

The mechanical strength of a ceramic material (50% clays, 25% quartz, 25% feldspar) was investigated in the 400 to 600 °C temperature range under isothermal conditions (Fig. 2). The time of heating required for attainment of state of equilibrium is shown in Fig. 1.

The dehydroxylation process taking place in the kaolin component of the ceramic material results in a change in the structure of the ceramic material. In the temporarily disarranged structure of ceramic material there arise defect points acting as nucleation centres for crack formation and propagation. The onset of dehydroxylation is therefore indicated by a decrease of mechanical strength (Fig. 2). Dehydroxylation results in a new structure with superior mechanical properties. As soon as this structure attains its determining character, the mechanical strength increases. After a certain period of isothermal heating the structure is transformed only partially, which explains the shift of the minima $\sigma_F(t)$ towards higher temperatures (Figs. 2, 3) observed at short times of heating.

Fig. 1. The time of isothermal heating necessary for attaining an equilibrial state of the sample.

Fig. 2. Mechanical strength in terms of temperature and the time of isothermal heating; 1 — time till equalization, relationship σ_1 , 2 — time of isothermal heating 90 min., σ_2 3 — 60 min., σ_3 , 4 — 30 min., σ_4 5 — 0 min., σ_5 . A typical dispersion of 5 experimental values is shown in the diagram on one of the points.

Fig. 3. The shift of the minimum mechanical strength temperature in terms of the time of isothermal heating and sample size.