

УДК 666.651.2  
Ж.Т. БАЯЛИЕВА

А.А. АБДЫКАЛЫКОВ, Б.М. БОРКОЕВ, А.М. ЖЕРДЕВ,

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОЛЛАСТОНИТА НА ПРОЧНОСТЬ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ШАМОТНОЙ КЕРАМИКИ

*Кыргыз Республикасындагы минералдык чийки заттардан алынган шамот - тальк керамикасынын эксплуатациялык касиеттерин жогорулатуу мүмкүнчүлүктөрү изилденген. Шамот - тальк массаларын волластонитти кошуу менен модифицирлөө алардын бышыктыгын жана температуранын кескин өзгөрүшүнө туруктуулугун иерархиялык (фракталдык) структураларды түзүү менен жогорулатат.*

*Изучалась возможность повышения эксплуатационных свойств шамотно-тальковой керамики из минерального сырья Кыргызской Республики. Модифицирование шамотно-тальковой массы добавками волластонита повышает ее прочность и термостойкость за счет формирования иерархических (фрактальных) структур.*

*The possibility of increasing of exploitational properties of chamotte - talk ceramic in mineral raw in Kyrgyz Republic was studied. Modification of chamotte - talk mass with wollastonite addition increases its strength and thermo stability due to hierarchy cal (fractal) structure.*

Из керамических материалов высокой термостойкостью отличаются спеченное кварцевое стекло, нитрид кремния, литиевая керамика, кордиерит, имеющие низкие коэффициенты термического расширения /1-3/.

Термостойкость наиболее распространенных шамотных огнеупоров (с более высоким термическим коэффициентом линейного расширения - ТКЛР) повышают путем тщательного подбора фракционного состава шамота и создания сетки микротрещин вокруг крупных шамотных частиц /3/. В термостойких многошамотных массах используются в определенных соотношениях частицы шамота крупностью от нескольких миллиметров до десятков микрон. Из них формируют крупногабаритные огнеупорные изделия - кирпичи, блоки, тигли и т.п. Изготовление из таких масс изделий электрокерамики сложной формы невозможно. Тонкодисперсная шамотная керамика имеет более низкую термостойкость, недостаточную механическую прочность и высокую остаточную пористость.

Из соединений, повышающих термостойкость керамики, эффективны добавки окислов лития или магния, уменьшающих ТКЛР стеклофазы /4/.

Ранее нами были разработаны шамотные керамики с добавками различных магнийсодержащих соединений - магнезита, серпентинита, талька - в шамотные массы. Магнезит (2-6 %) и серпентинит (5-20 %) уменьшают пористость и несколько повышают термостойкость керамики. Наилучшее сочетание прочности и термостойкости имеют шамотные массы с добавками талька.

В данной работе рассмотрены возможности дальнейшего улучшения ее эксплуатационных свойств добавлением волластонита.

Волластонит в качестве модифицирующей добавки выбран по следующим причинам:

- при температурах обжига (1100-1130 °С) этой массы неполное растворение игольчатых кристаллов волластонита может создать эффект армирования и повысить прочностные характеристики керамики;

- введение волластонита усиливает химическую и структурную неоднородности массы; можно ожидать, что эти неоднородности повысят склонность к формированию иерархических (фрактальных) структур, положительно влияющих, как отмечалось выше, на термостойкость керамики.

Интервал спекания исследуемых масс определяли обжигом при температурах 1100, 1115, 1130 и 1150 °С с выдержкой в течение одного часа.

Зависимости усадки и водопоглощения от температуры спекания для каждого состава приведены на рис.1 и 2. Из этих графиков видно, что добавки волластонита менее 20 % понижают усадку при обжиге (до 10-12 % при 1130 °С) по сравнению с исходной массой (14 %).

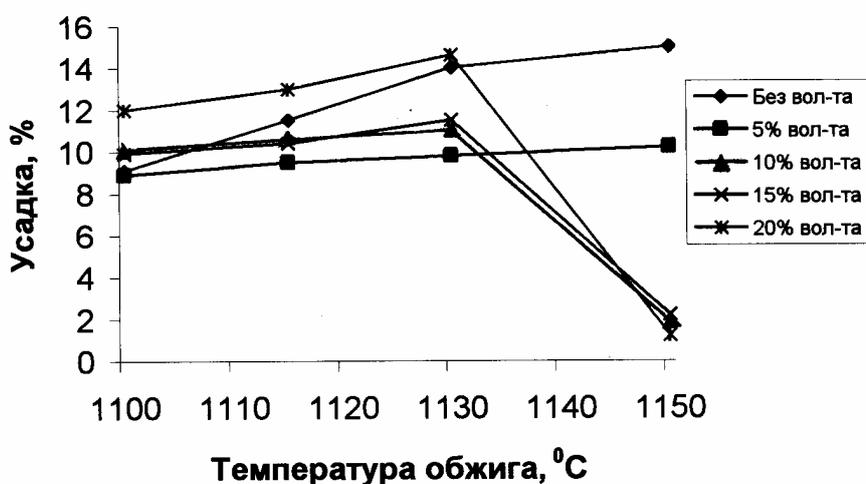


Рис. 1. Зависимость усадки от температуры спекания масс с добавками 5, 10, 15 и 20 % волластонита

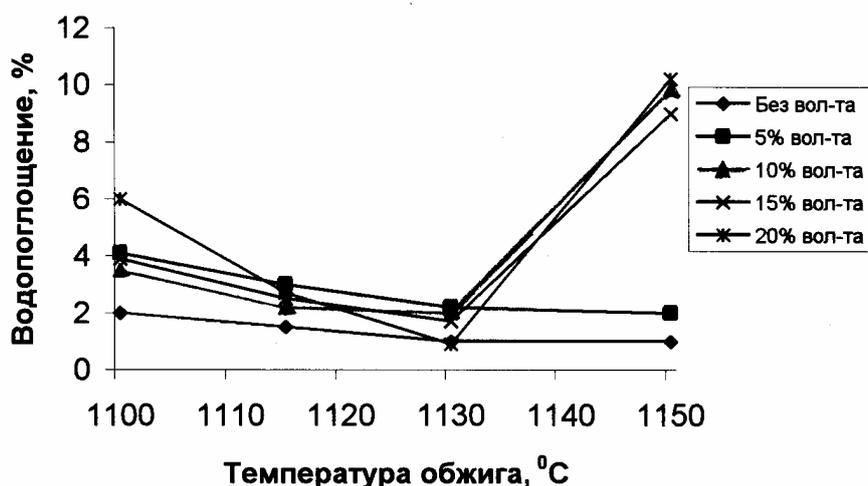


Рис. 2. Зависимость водопоглощения от температуры спекания масс с добавками 5, 10, 15 и 20 % волластонита

Согласно исследованиям [5], уменьшение усадки составов с добавками волластонита связано с присутствием в них фаз муллита, кварца и анортита. Оно обусловлено двумя факторами: наличием не полностью растворившихся иголок волластонита, плотная упаковка которых затруднительна, и частичным образованием вместо муллита анортита, имеющего более высокий удельный объем, чем муллит. Состав с 20 % волластонита имеет

усадку 15 %, что превышает значение усадки для исходной массы. Это связано с образованием больших объемов жидкой фазы в результате реакции образования эвтектики  $MgO - SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  и более плотным спеканием образцов.

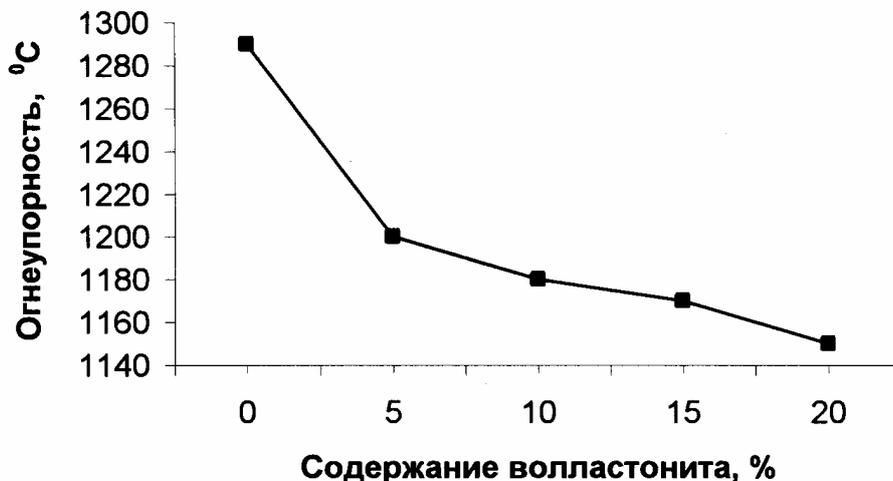


Рис. 3. Зависимость огнеупорности от количества волластонита

На рис. 3 приведена зависимость огнеупорности исследуемых составов от количества введенного волластонита. Из рис. 3 видно, что уже минимальные 5%-ные добавки волластонита резко снижают огнеупорность (на 180 °C), а при 20 % волластонита она падает до 1140 °C. Это связано с повышенным содержанием плавней в массе (CaO, MgO и других), которые понижают температуру ее плавления за счет образования жидкой фазы при более низких температурах.

Исследование прочностных характеристик составов с добавками волластонита показало, что введение 5 % волластонита не влияет на значение предела прочности на изгиб (54 МПа). Повышение количества волластонита до 10 % увеличивает прочность на изгиб до 67 МПа. Дальнейшее увеличение волластонита (15-20 %) незначительно снижает прочность (50-53 МПа). Повышение прочности связано с эффектом армирования кристаллами волластонита, которые вытягиваются при экструзии вдоль оси образца.

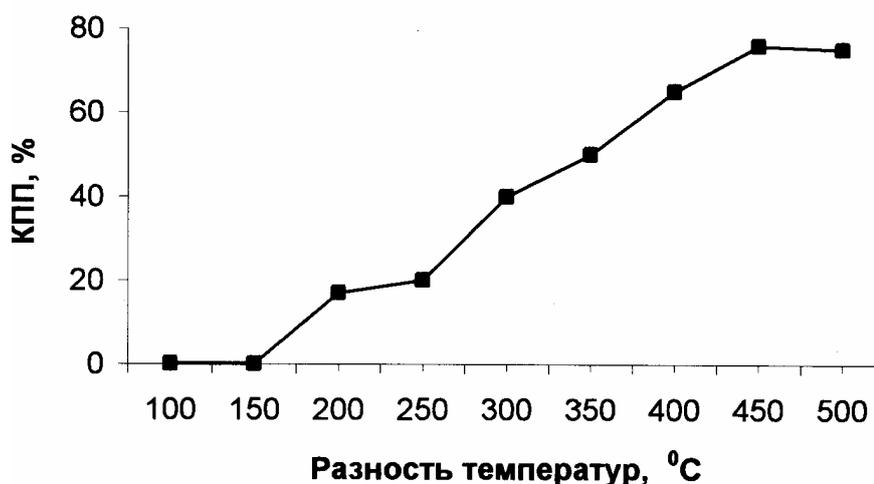


Рис. 4. Зависимость коэффициента потери прочности (КПП) от разности температур для массы с 10 % волластонита

Определение термостойкости шамотной массы с добавками волластонита проводилось по стандартной методике [6]. Зависимость коэффициента потери прочности на изгиб от разности температур при термоударе для массы с 10 % волластонита приведена на

рис. 4. За значение термостойкости принималась разность температур, при которой прочность на изгиб составляла 2/3 от начального значения. Исследования показали, что состав с 10 % волластонита имеет наибольшую термостойкость (400 °С); дальнейшее повышение количества волластонита (15-20 %) на термостойкость шамотной массы не влияет.

Ранее отмечалось [7-9], что для повышения термостойкости необходимо создание в материале фрактальных структур. Этого добиваются подбором зернового состава, организацией локального уплотнения, использованием гетерофазности и полиморфных переходов. Границами фрагментов являются трещина или сдвигоустойчивые прослойки, и за диссипацию энергии отвечает лидер-дефект - интеркристаллитные микротрещины. Размер фрагментов соответствует микро- и макроструктурам. В обычной шамотной массе этого добиваются при использовании фракций шамота разной крупности. Для изделий небольших размеров, а также тонкостенных трубок подобный метод не пригоден.

Введение талька в мелкодисперсную шамотную массу, как и присутствие пор, усиливает иерархичность структуры. Изучение структуры такой массы показывает, что после обжига при 1100-1130 °С частицы талька растворяются неполностью. Остатки частицы талька среди твердых и прочих частиц шамота, как и поры, демпфируют термические напряжения. Частичное растворение талька в стеклофазе уменьшает ее ТКЛР, снижая тем самым уровень возникающих в ней термических напряжений. Модифицированная тальком шамотная масса отличается высокой пластичностью, из нее можно формовать различные изделия, в том числе тонкостенные трубки. Данная масса использовалась для изготовления опытных изделий

Для уменьшения вероятности возникновения катастрофической трещины в керамическом образце во время термоудара при достаточно широком наборе мощностей энергетических потоков из окружающей среды он должен содержать определенный набор лидер-дефектов, имеющих различную диссипирующую способность. Лидер-дефекты должны обладать способностью передавать энергию, которую они не могут в данных пространственно-временных рамках рассеять, другим лидер-дефектам, которые это сделать способны. Это подразумевает иерархичность лидер-дефектов [7].

Для достижения иерархичности лидер-дефектов необходимо создавать в материале иерархические структуры, где мелкие элементы структуры объединены в более крупные. Такая организация структуры повышает устойчивость керамики к термоудару.

Добавки волластонита увеличивают фрактальную размерность, что приводит к получению структуры с фрагментами различных размеров, по-разному рассеивающих энергию микротрещин при термоударе, тем самым повышается термостойкость материалов.

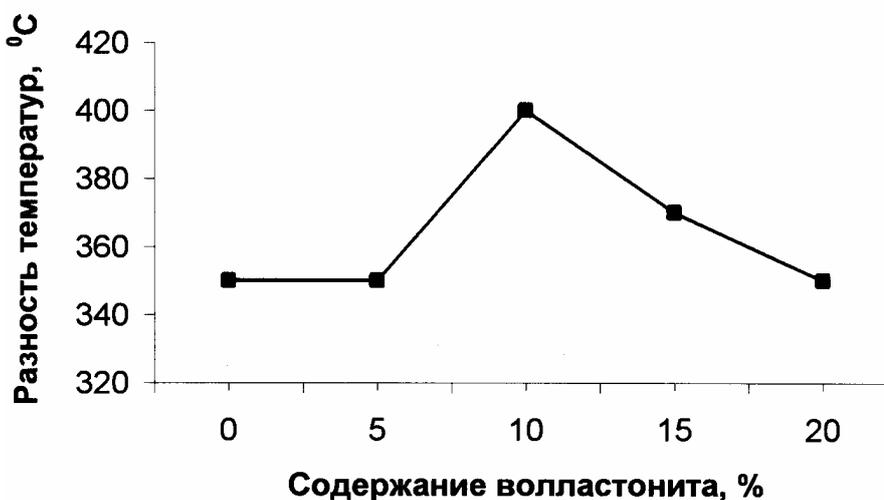


Рис. 16. Зависимость термостойкости от количества введенного волластонита

Экспериментальные методы исследования фрактальных структур в керамике пока еще не развиты, поэтому прямые доказательства формирования их в шамот-тальковых и шамот-тальк-волластонитовых композициях отсутствуют. Проведенные исследования выявили важное, на наш взгляд, обстоятельство - добавки как соединений магния (тальк), так и кальция (волластонит) повышают термостойкость только при введении их в небольших, вполне определенных (около 10 %) количествах.

Кристаллические фазы (анортит, кордиерит), которые могли бы возникнуть в неравновесных условиях кристаллизации жидкой фазы модифицированных керамик и заметно повлиять на теплопроводность и ТКЛР, рентгенографически не обнаружены. Можно полагать, что частичное растворение в расплаве стеклофазы кристаллов талька и волластонита, локально изменяя ее состав и свойства (термический коэффициент расширения и др.), после затвердевания существенно не отразится на этих же, усредненных для всей керамики, свойствах.

В то же время основные элементы структуры керамики - частицы шамота, кристаллы талька и волластонита, поры, сочетаясь случайным образом, образуют фрагменты различного объема. Входящие в состав фрагментов частицы имеют различные значения ТКЛР (и других физико-механических характеристик); свойства фрагментов будут определяться числом и типом частиц. Можно полагать, что различие в свойствах фрагментов вызовет появление механических напряжений между ними и возникновение микротрещин, т.е. формирование диссипативных структур. Степень иерархичности таких структур повышается с увеличением числа компонентов системы и различия размеров частиц. Можно ожидать, что в системе разнородных частиц примерно одинаковых размеров максимальная иерархичность фрагментов должна возникать при определенных концентрационных соотношениях между компонентами, что и наблюдается в шамот-тальк-волластонитовой керамике.

Интересно отметить, что разработанная нами шамот-тальк-волластонитовая керамика при водопоглощении 4 % и кажущейся пористости 22 % имеет прочность на изгиб 67 МПа, что близко к прочности фарфора (70-75 МПа, водопоглощение менее 0,1 %) /5/. Возможно, что столь высокое значение прочности на изгиб для пористых материалов, к которым относится данная керамика, обусловлено как эффектом "армирования" ее кристаллами волластонита, так и формированием в ней иерархических структур.

Как показано выше, добавки волластонита снижают огнеупорность шамот-тальковых масс. Массы с оптимальным содержанием волластонита 5-10 % имеют огнеупорность 1200 °С, что вполне приемлемо для широкой номенклатуры изделий к электронагревательным приборам, рабочая температура которых не превышает 800 °С.

Таким образом, добавки 10 % волластонита в тальк-шамотную массу позволяют повысить прочность на изгиб керамики на 10 МПа, а термостойкость - с 350 °С до 400 °С. Модифицирование шамот-тальковой массы добавками волластонита повышает ее прочность и термостойкость за счет формирования иерархических (фрактальных) структур. Данную массу можно рекомендовать для получения изделий керамики, работающих в условиях резких перепадов температур (трубки сушилок, клемные колодки и т.д.).

### Список литературы

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика. - М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
2. Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров. - М.: Металлургия, 1972. - 71 с.
3. Кингери У.Д. Введение в керамику. - М.: Стройиздат, 1967. – 498 с.
4. Августинник А.И. Керамика. - Л.: Стройиздат, 1975. - 592 с.
5. Жалилов А. Исследование возможности применения волластонита в производстве хозяйственного фарфора: Автореф. ... дис. канд. техн. наук. -

- Ташкент, 1977. – 22 с. 6. ГОСТ 24409-80 Материалы керамические электротехнические - М.: Госкомстандарт, 1985. – 20 с.
7. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С.Иванова, А.С.Баланкин, И.Ж.Бунин и др. - М.: Наука, 1994. – 383 с.
8. Беляков А.В., Бакунов В.С. Создание термостойких структур в керамике // Стекло и керамик. - 1996. – № 8. - С. 16-18.
9. Тарасовский В.П., Лукин Е.С., Беляков А.В. Влияние размера кристаллов на микроструктуру и свойства керамики // Огнеупоры. – 1991. – № 8. - С.16-19.