

УДК 666.3.017

Палиенко Е.А., канд. техн. наук,
ГП «НИИСМИ», г. Киев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТКЛР ГЛАЗУРЕЙ И КЕРАМИКИ

В настоящее время для определения показателя ТКЛР керамических материалов, используют следующую формулу

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta t} + \alpha'$$

, где

l_0 - исходная длина образца, мм;

Δl - изменение длины образца, мм;

Δt - интервал температур, °С,

α' - поправка на расширение кварцевого стекла трубки дилатометра в интервале от комнатной температуры до 600°С.

Приведем, средний показатель ТКЛР для керамической плитки (табл.1).

Таблица 1 - Средний показатель ТКЛР для керамической плитки

Интервал температур от 20°С до	200	300	400	500	600	700	800
ТКЛР 10 ⁶ , град ⁻¹	5,92	6,81	7,28	7,84	9,51	8,73	7,97

Как видно из табл. 1., ТКЛР керамики оказывается различным в разных интервалах температур. Отсюда следует, что приводя какое-либо значение ТКЛР, совершенно необходимо указывать соответствующий температурный интервал его измерения. Без указания такового цифра ТКЛР керамики никакого смысла не имеет и не может быть использована.

Остановимся на причинах существенного изменения ТКЛР строительной керамики при нагревании.

С помощью рентгеновского количественного анализа достаточно надежно установлено, что в плиточных материалах, кислотоупорах и санитарной керамике содержится значительное количество кварца (табл. 2).

Кварц, как известно, обладает способностью увеличивать свои размеры при нагревании только до 573° С. Выше температуры инверсии ТКЛР кварца имеет нулевое или даже отрицательное значение [1].

Таблица 2 - Содержание кварца в различных керамических материалах

Материал	Облицовочные плитки	Кислотоупоры	Плитки для пола	Санизделия
Содержание кварца, масс. %	15-30	10-25	10-20	10-20

Если сопоставить температурные зависимости удлинения кварца и плиточной массы то можно увидеть их общность: в области 600 °С соответствующие кривые имеют резкий перегиб и далее следуют с небольшим наклоном к оси абсцисс (для кварца наклон выше 800° С отрицательный).

Отсюда следуют два вывода:

- 1) ТКЛР строительной керамики в большой степени зависит от содержания в ней кварца;
- 2) выше 600 °С способность строительной керамики расширяться сравнительно невелика [2].

На кривой расширения кристобалитсодержащего материала наблюдается перегиб в области 200° С, связанный с $\alpha \rightarrow \beta$ переходом этого минерала. Последнее обстоятельство приходится учитывать при подборе глазури. Однако, поскольку количество кристобалита в плитках невелико, серьезных проблем здесь не возникает.

При измерении ТКЛР керамики помимо погрешностей, обусловленных состоянием аппаратуры и качеством образца, могут иметь место ошибки, связанные с влажностью материала. Рассмотрим эту проблему. Для исследования использовались образцы выпиленные из утельной плитки завода по производству керамической плитки ЗАО «Интеркерама». При измерении ТКЛР фиксировались абсолютные удлинения в микронах и образцов длиной 50 мм.

Водопоглощение утельных плиток — 15,2%; влажностное расширение 0,24% .

Образцы увлажняли в течение различного времени и различными способами. Кроме того, анализировали утельную плитку, находившуюся в воде 60 суток. Перед измерением все образцы высушивали в комнатных условия в течение нескольких суток, а иногда — до постоянного веса при 105° С.

В результате исследований было установлено, что предварительно увлажненные и высушенные в атмосферных условиях образцы, а также неувлажненный образец имеют заниженный ТКЛР, по сравнению с образцами абсолютно сухими (после повторного нагревания в dilatометре колонки). Особенно резко отличается ТКЛР образца, обработанного в автоклаве при 130° С в течение 5 часов. Кроме того, этот образец дал заметную усадку при 300°С .

Однако расхождение между средними ТКЛР в интервале 20-800° С предварительно увлажненных и абсолютно сухих (прокаленных) образцов в керамике с невысоким влажностным расширением, как правило, значительно меньше.

С целью изучения феномена «усадки» при 300°С автоклавированного образца из массы ЗАО «Интеркерама», выполнили ряд следующих измерений.

Рентгеновский анализ, как в «исходном» образце, так и после его обработки в автоклаве обнаружил одни и те же кристаллические фазы (масс %): кварц- 30; муллит -3,0; девитрит - 1,0; полевой шпат - 1,0; кристобалит -4,0.

В образце, предварительно обработанном в автоклаве и высушенном в атмосферных условиях, в интервале 120—450° С теряется 1,1% массы. Потери массы в плитке, находившейся в воде 60 суток и плитке «сухой» (не подвергавшейся увлажнению) составляют соответственно 0,4 и 0,2%. Сопоставление этих цифр приводит к выводу, что образец после автоклавной обработки содержит 0,9% «избыточной» прочно удерживаемой влаги.

С целью проверки этой последней величины образцы размером 50x50x5 мм, после автоклавной обработки, высушили при 105°С до постоянного веса, нагрели до 800°С в dilatометре и снова взвесили. Потеря массы составила 0,78%. Как видно, цифры близки (0,9 и 0,78).

При суммировании результатов представленных анализов на основе существующих гипотез можно предположить, что в трех исследованных образцах утельной плитки ЗАО «Интеркерама» влага представлена:

1. Молекулярной водой в порах и трещинах. Количество воды около 0,01%. Вода слабосвязанная, температура ее выхода до 120° С.

2. Гидроксильной химически связанной водой. Связь на основе образования силанольных групп Si-OH.

3. Молекулярной физически связанной водой. Связь осуществляется с силанольными группами.

Химически и физически связанная вода относится к прочно связанной, температура ее выхода 120-450°C.

Можно предположить, что значительное увеличение количества прочно связанной воды в образце, обработанном в автоклаве, обусловлено активацией компонентов массы с образованием, например, координационной связи гидроксидов с Al. Весьма вероятно также, что высокая температура и давление автоклава создают условия для формирования большего числа силанольных групп Si-OH, в том числе и в очень узких щелях, которые были недоступны для воды при увлажнении образца обычным способом. Последнее подтверждается следующим экспериментом Упомянутая выше уфельная плитка находилась 60 суток в сосуде с водой, будучи установленной на штативе с микрометром, что позволяло фиксировать изменение ее размеров по мере насыщения влагой.

При этом максимальное расширение плитки, достигнутое через 60 суток после начала эксперимента составляет всего 200 мкм или 0,13%. Это почти в два раза меньше влажностного расширения аналогичной уфельной плитки, определенного с помощью автоклава (0,24%).

Выводы

1. Температурный коэффициент линейного расширения глазури следует определять в интервале 20-400°C, а кварцесодержащей керамики - в интервале 20-600°C. При использовании ТКЛР необходимо указывать температурный интервал в пределах которого он был определен.

2. Образцы керамики, обладающие высоким влажностным расширением (свыше 0,1%), перед определением ТКЛР следует просушивать при 450°C в течении 10-15 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник физических констант горных пород. Под ред. С. Кларко. И., Мир, 1979
2. Строительная керамика. Под ред. Е.Л. Рохвагера. М., Стройиздат, 1976