www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 65, 3, (2013), 283-289

Wpływ uziarnienia tlenku glinu na właściwości mechaniczne i mikrostrukturę tworzywa porcelanowego typu 130

Janusz Partyka*, Marcin Gajek, Katarzyna Gasek, Jerzy Lis

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, KCiMO
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
*e-mail: partyka@agh.edu.pl

Streszczenie

Wielkogabarytowe i wysokonapięciowe izolatory osłonowe, tradycyjnie wytwarzane są z porcelany typu 130. Materiał ten składem jest zbliżony do klasycznej porcelany twardej, z tym że w miejsce kwarcu wprowadza się tlenek glinu. Ta zamiana pozwala na zwiększenie zawartości mulitu w tworzywie, jak również wzrost parametrów mechanicznych po wypaleniu. Prezentowane wyniki pokazują wpływ uziarnienia wprowadzanego tlenku glinu na właściwości fizykochemiczne i mikrostrukturę tworzywa porcelanowego typu 130. W badaniach zastosowano trzy rodzaje Al_2O_3, różniące się uziarnieniem mierzonym powierzchnią właściwą BET odpowiednio 6,6 m^2/g, 11,1 m^2/g i 0,3 m^2/g. Określono wpływ uziarnienia na spiekalność, deformację piroplastyczną oraz mikrostrukturę i wytrzymałość mechaniczną na zginanie.
Słowa kluczowe: porcelana wysokoglinowa, tlenek glinu, spiekanie, właściwości mechaniczne, mikrostruktura

EFFECT OF ALUMINA GRAIN SIZE DISTRIBUTION ON MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF THE ALUMINA PORCELAIN TYPE 130

Large-size and high voltage ceramic insulators traditionally are produced from high alumina porcelain type 130. This material is based on the typical hard porcelain composition: 50% kaolin, 25% feldspar and 25% quartz, but all content of quartz is replaced by alumina. Addition of Al_2O_3 powders allows increasing the content of mullite significantly and therefore improvement of physicochemical parameters of the material after firing. In this investigation, three kinds of alumina powders were applied that differed in grain size. The powders showed BET specific surfaces of 6.6 m^2/g, 1.1 m^2/g i 0.3 m^2/g. The presented results show the significant influence of the grain size of alumina powders on physicochemical properties and the microstructure of the fired materials.
Keywords: Alumina porcelain, Alumina, Sintering, Mechanical properties, Microstructure

1. Wprowadzenie

Porcelana jest tworzywem ceramicznym pochodzącym z trójskładnikowego układu mineralogicznego o składzie 50% kaolinitu, 25% topnika (zwykle skalenia) i 25% wypełniacza (zwykle kwarcu) [1, 2]. Tworzywo to jest powszechnie stosowane do produkcji wyrobów ceramicznych stołowych, sanitarnych, technicznych czy płytek *gres porcellanato* [2-4]. Częściowe lub całkowite zastąpienie w składzie kwarcu przez tlenek glinu rozszerzyło zastosowanie porcelany na wyroby konstrukcyjne, elektroizolacyjne, elektrotechniczne i optyczne [1, 3-5]. Eliminacja kwarcu ze składu porcelany wynikała głównie z potrzeby podniesienia parametrów mechanicznych tego tworzywa. Brak reliktów kwarcowych w wypalanym materiale eliminuje ryzyko powstawania mikropęknięć, wynikających z przemiany polimorficznej kwarcu w temperaturze ok. 573 °C w trakcie studzenia wyrobów [3, 6-8, 10-11]. W przypadku wyrobów elektroizolacyjnych ziarna kwarcu w zmiennym polu elektromagnetycznym zmieniają swoją objętość (efekt piezoelektryczny odwrotny), co po upływie dłuższego czasu może spowodować zmęczeniowe obniżanie parametrów mechanicznych tworzywa porcelanowego [10-11, 15]. Zastąpienie kwarcu tlenkiem glinu (korund) wpływa korzystnie na przebieg wypalania [1, 7-8], kształtowanie mikrostruktury [2, 7, 10-11, 14] i na końcowe parametry fizykomechaniczne tworzywa [12, 15]. W procesie wypalania najdrobniejsze ziarna korundu rozpuszczają się w stopie glinokrzemianowym, powstającym ze topienia się skaleni i kwarcu. Wzbogacenie w Al_2O_3 fazy ciekłej sprzyja powstawaniu ziaren mulitu wtórnego, szczególnie w miejscach rozpuszczania ziaren korundu [7, 10, 12]. Natomiast wyższa lepkość fazy ciekłej, wynikająca z podwyższonej zawartości tlenku glinu w stopie, sprzyja krystalizacji wydłużonych kryształów mulitu wtórnego II typu [2, 7, 9, 13]. Wzrost zawartości mulitu w tworzywach ceramicznych powoduje wzrost wszystkich parametrów mechanicznych oraz odporności chemicznej. Wyższa zawartość korundu w zestalonej fazie szklistej tworzywa porcelanowego podwyższa jej wytrzymałość mechaniczną i odporność na korozję chemiczną [9, 16]. Nierozpuszczone w fazie ciekłej ziarna korundu czy powstałe kryształy mulitu hamują rozprzestrzenianie mikropęknięć na granicach międzyfazowych, co sprzyja poprawie parametrów mechanicznych tworzywa [1, 3, 10]. Zwiększanie

ilości tlenku glinu powiększa moduł sprężystości *E* porcelany technicznej [7]. Pewnym utrudnieniem jest bardzo wolne rozpuszczanie ziaren Al_2O_3 w stopie szkła glinokrzemianowego [1,7], co wymaga albo podniesienia temperatury, albo przedłużenia czasu wypalania [1, 2-3, 7]. W celu poprawy rozpuszczalności tlenku glinu stosuje się głównie skalenie potasowe oraz sjenit nefelinowy, które przyspieszają procesy topienia składników masy [1, 8-9]. Istotnym problemem w optymalizacji parametrów tworzywa porcelanowego jest dobór uziarnienia cząstek korundu, co może mieć wpływ na przebieg procesu wypalania i kształtowanie mikrostruktury, a co za tym idzie na parametry mechaniczne tworzywa po wypaleniu.

2. Procedura badawcza

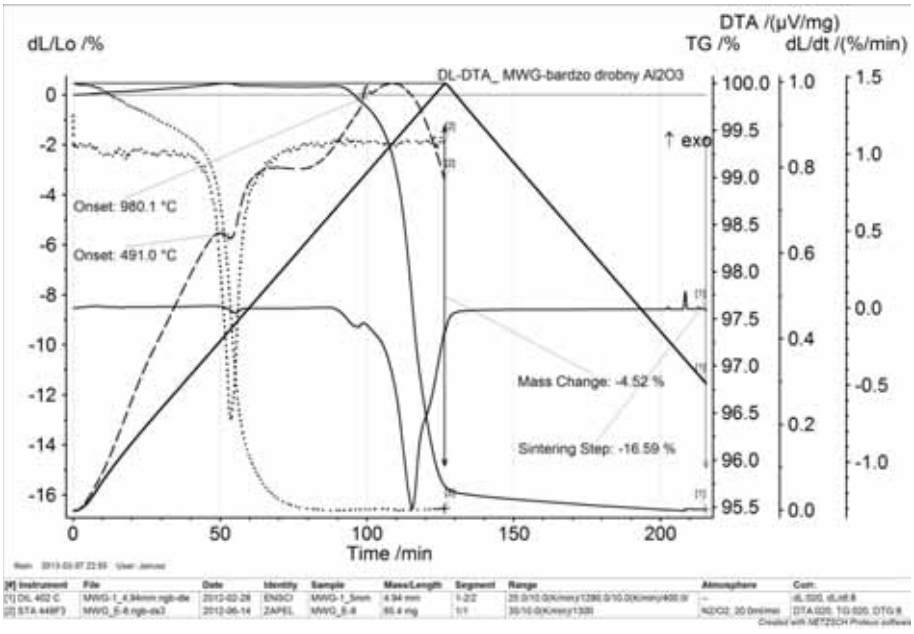
W badaniach jako masę bazową wykorzystano typowy zestaw na porcelanowe wyroby elektroizolacyjne nie zawierające w składzie Al_2O_3. Do tej masy wprowadzano, w ilości 35%, trzy rodzaje tlenku glinu produkcji firmy Matinswerk GmbH Niemcy, różniące się między sobą uziarnieniem. Uziarnienie użytych tlenków scharakteryzowano poprzez pomiar powierzchni właściwej BET oraz zawartość faz poniżej 1 µm, 10 µm oraz 40 µm (Tabela 1). Zawartość użytego Al_2O_3 w każdym z tlenków wynosiła ponad 99,8%, a w tym odmiany α-Al_2O_3 ponad 95%. Mieszanie proszków tlenku glinu z masą bazową przeprowadzano w młynku planetarnym w czasie 10 minut. Z mas przygotowano odpowiednie kształtki: do oznaczenia przebiegu spiekania – belki o wymiarach 10 mm × 4 mm × 4 mm, natomiast do pomiarów deformacji piroplastycznej podczas spiekania – belki o wymiarach 85 mm × 7 mm × 5 mm. Z wypalonych płytek o wymiarach 160 mm × 100 mm × 10 mm wycięto belki o wymiarach 120 mm × 8 mm × 6 mm do badania wytrzymałości mechanicznej na zginanie. Wypalanie kształtek przeprowadzono w elektrycznym piecu laboratoryjnym w temperaturze 1290 °C i całkowitym czasie wypalania 16 godzin. Badanie przebiegu spiekania przeprowadzono przy użyciu dylatometru DIL 402C oraz urządzenia do termicznej analizy różnicowej STA 449 F3 firmy Netzsch. Pomiary dylatometryczne przeprowadzone zostały zgodnie z krzywą wypalania – ogrzewanie do temperatury 1290 °C z prędkością 10 °C/min oraz studzenie do temperatury 400 °C z tą samą prędkością, natomiast oznaczenia termicznej analizy różnicowej przeprowadzono przy ogrzewaniu do 1300 °C z prędkością 10 °C/min. Wyniki przedstawiono na Rys. 1–3. Przeprowadzono również oznaczenie deformacji piroplastycznej w urządzeniu FLEX-ODLT, mierzone podczas ogrzewania do 1300 °C i studzenia do 400 °C z prędkością 5 °C/min. Badanie składu fazowego przeprowadzono na masach sproszkowanych po

Tabela 1. Parametry uziarnienia stosowanych proszków tlenku glinu.
Table 1. Grain size characteristic parameters of alumina powders.

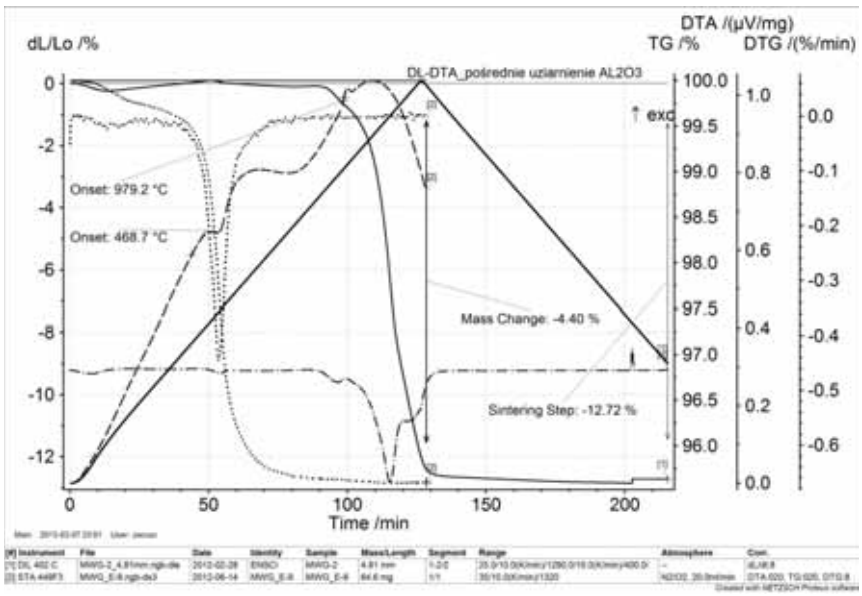
Rodzaj tlenku glinu	BET [m²/g]	< 1 µm	< 10 µm	< 40 µm
		[%]		
Al_2O_3 drobnoziarnisty	6,6	76,1	96,4	100
Al_2O_3 średnioziarnisty	1,1	10,6	86,1	99,1
Al_2O_3 gruboziarnisty	0,3	7,2	73,2	98,2

Tabela 2. Parametry fizykochemiczne tworzywa porcelany wysokoglinowej z zawartością tlenku glinu o różnym uziarnieniu
Table 2. Selected properties of high alumina porcelain bodies studied.

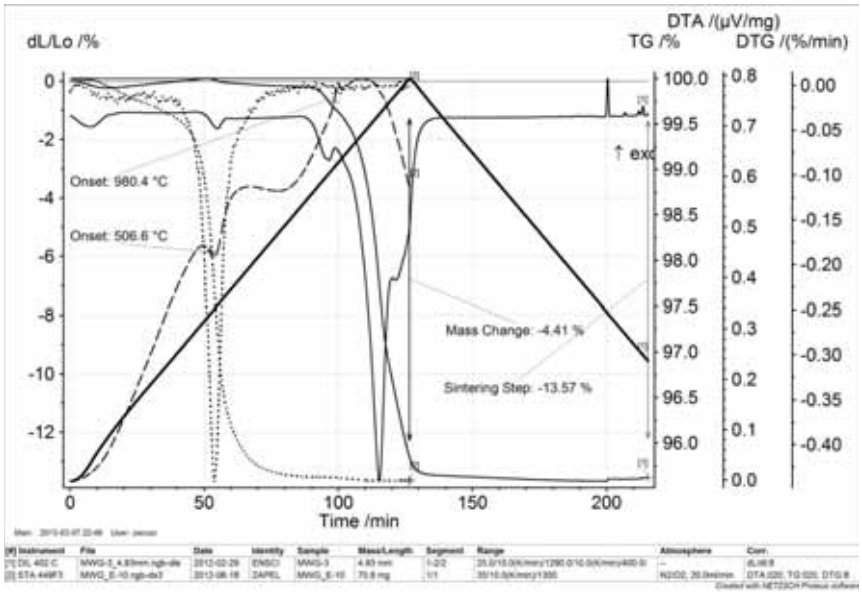
		Tworzywo o wysokiej zawartości tlenku glinu		
		Al_2O_3 o drobnym uziarnieniu	Al_2O_3 o średnim uziarnieniu	Al_2O_3 o grubym uziarnieniu
Wytrzymałość mechaniczna na zginanie [MPa]		160 ±19	183 ± 26	193 ± 22
Nasiąkliwość wodna [%]		0,15	0,08	0,05
Skład fazowy [%]	Mulit	30,4	36,0	35,7
	Korund (Al_2O_3)	65,0	58,9	58,9
	Kwarc (SiO_2)	4,6	5,1	5,4



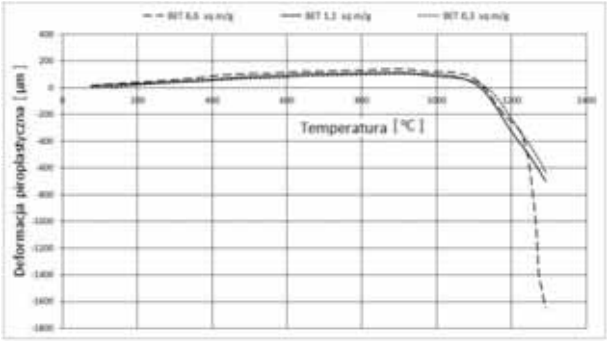
Rys. 1. Analiza termiczna DL-DTA porcelany wysokoglinowej z dodatkiem proszku Al_2O_3 o najdrobniejszym uziarnieniu.
Fig. 1. Thermal analysis DL-DTA of high alumina porcelain modified by addition of Al_2O_3 powder with the finest grains.



Rys.2. Analiza termiczna DL-DTA porcelany wysokoglinowej z dodatkiem proszku Al_2O_3 o pośrednim uziarnieniu.
Fig. 2. Thermal analysis DL-DTA of high alumina porcelain modified by addition of Al_2O_3 powder with intermediate grains.



Rys. 3. Analiza termiczna DL-DTA porcelany wysokoglinowej z dodatkiem proszku Al_2O_3 o najgrubszym uziarnieniu.
Fig. 3. Thermal analysis DL-DTA of high alumina porcelain modified by addition of Al_2O_3 powder with coarse grains.



Rys. 4. Deformacja piroplastyczna porcelany wysokoglinowej z dodatkiem proszków Al_2O_3 o różnym uziarnieniu.
Fig. 4. Pyroplastic deformation during sintering of high alumina porcelain with addition of Al_2O_3 powders of diversified grain size.

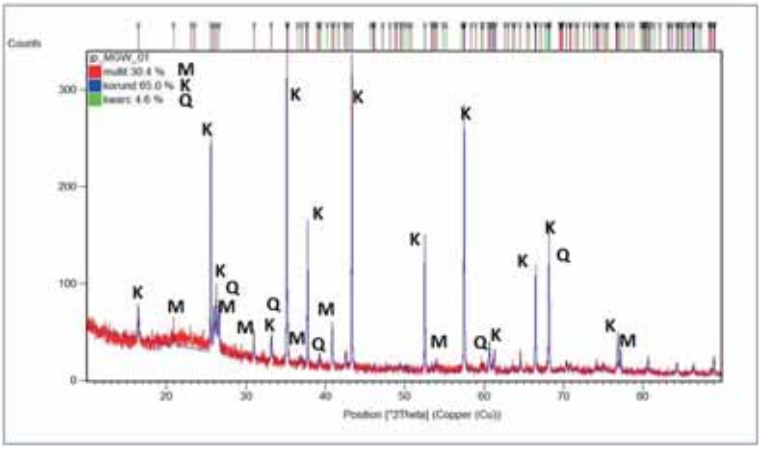
wypaleniu, a obserwacje mikrostruktury na próbkach wypalonych i wytrawionych w 5-procentowym roztworze HF w czasie 4 minut. Nasiąkliwość wodną oznaczono na małych próbkach powstałych w wyniku łamania belek, użytych do oznaczania wytrzymałości mechanicznej na zginanie.

3. Wyniki badań i dyskusja

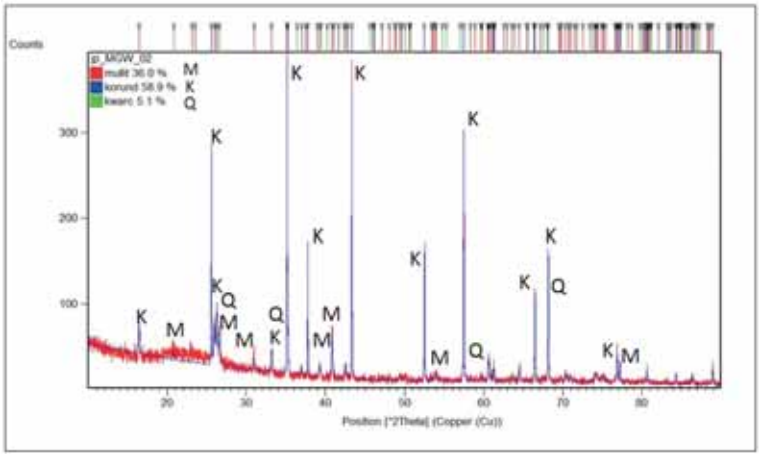
Wyniki pomiarów przedstawiono w Tabelach 1 i 2 oraz na Rys. 4–9.

Przeprowadzone oznaczenia właściwości fizykochemicznych wskazują na istotne różnice pomiędzy badanymi tworzywami. Szczególnie widoczne są one dla wyników wytrzymałości mechanicznej na zginanie (Tabela 2). Najwyższą wartość 193,2 MPa uzyskano dla tworzywa, do składu którego wprowadzono tlenek glinu o najgrubszym uziarnieniu (BET – 0,6 m^2/g). Tworzywo to charakteryzuje się wytrzymałością wyższą odpowiednio o 5,5% oraz 20,6% niż tworzywa, w przypadku których użyto tlenków glinu o średnim uziarnieniu (BET – 1,1 m^2/g) i najdrobniejszym uziarnieniu (BET – 6,6 m^2/g). Tak istotne zmiany można wytłumaczyć różną zawartością fazy mulitowej (Tabela 2, Rys. 6), stopniem spieczenia (Rys. 5), jak również odmienną mikrostrukturą i pokrojem ziaren mulitu (Rys. 7–9).

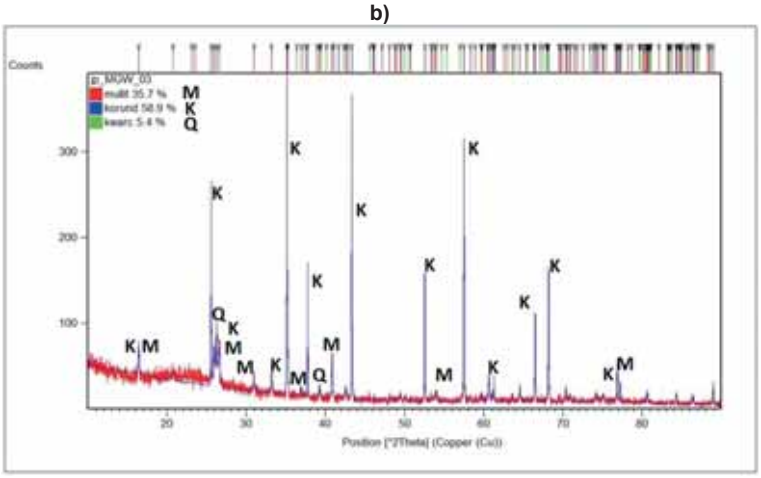
Istotne różnice zaobserwowano również w skurczliwości wypalania tworzyw oznaczanych metodą dylatometryczną (Rys. 1–3), deformacji piroplastycznej (Rys. 4) oraz składu fazowego (Tabela 2, Rys. 7). Wykresy dylatometryczne ilustrujące przebieg procesu wypalania pokazują, że spiekanie we wszystkich rodzajach mas zachodzi w dwóch etapach. Pierwszy rozpoczyna się w zakresie 950–956 °C co można wiązać z dwoma zjawiskami: procesem rozpadu metakaolinitu na spinel i krystobalit oraz pojawianiem się pierwszych kropel eutektycznej glinokrzemianowej fazy ciekłej. Procesy spiekania ulegają znacznej intensyfikacji w drugim etapie, od temperatury ok. 1130 °C do temperatury maksymalnej 1290 °C, co wynika z szybkiego przyrostu ilości fazy ciekłej, oraz podczas początkowego okresu studzenia do ok. 1240 °C kiedy faza ciekła ma na tyle niską lepkość, że mogą nadal zachodzić procesy transportu masy. Istotna różnica w przebiegu spiekania dotyczy wyników dylatometrycznej skurczliwości



a)



b)

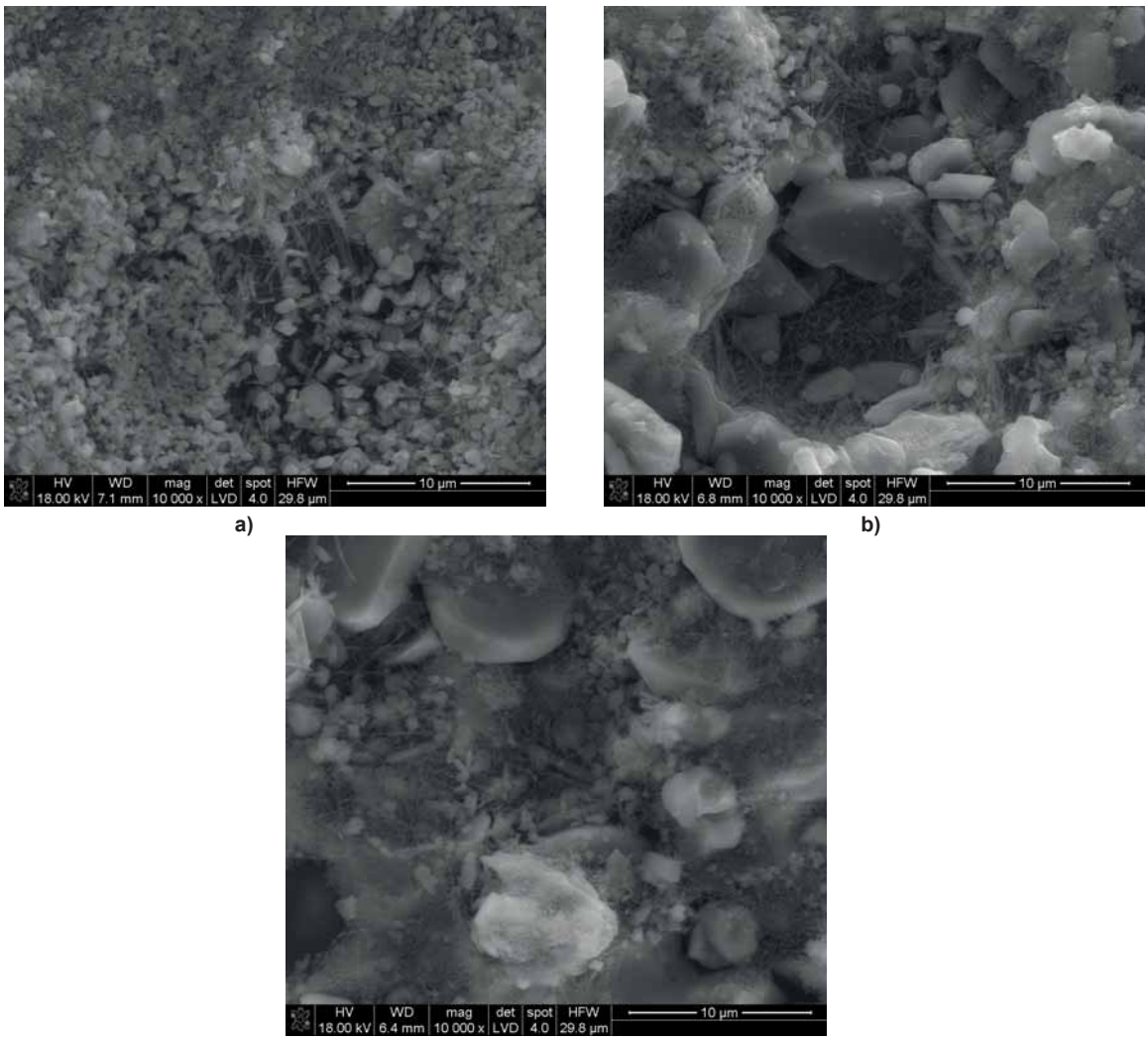


c)

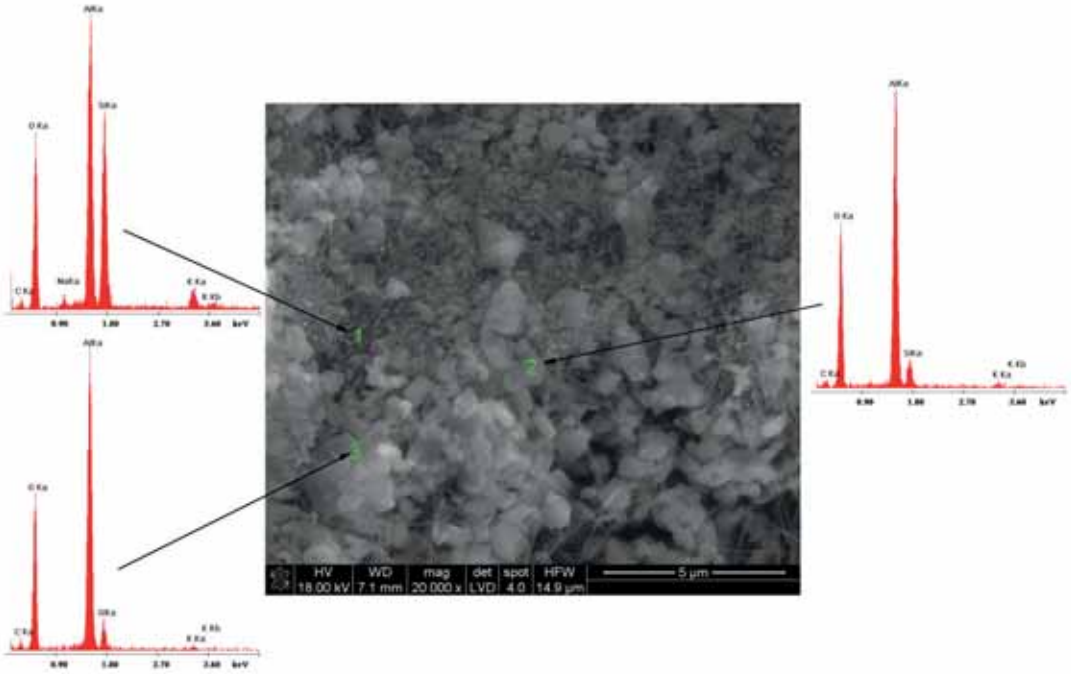
Rys. 6. Analiza fazowa porcelany wysokoglinowej z dodatkiem proszków Al_2O_3 o różnym uziarnieniu: a) najdrobniejszy tlenek glinu, b) tlenek glinu o pośrednim uziarnieniu, c) najgrubszy tlenek glinu.
Fig. 6. Phase composition of fired high alumina porcelain with addition of Al_2O_3 powders with different grain sizes.

tworzyw. Jest ona największa przy dodatku najdrobniejszego tlenku glinu (16,89%), a najmniejsza przy użyciu tlenku glinu o średnim uziarnieniu (12,72%). Różnice w dylatometrycznej skurczliwości mogą wynikać jedynie z zmiennej zawartości powstającej fazy ciekłej i jej lepkości. Drobnoziarnisty tlenek glinu łatwiej rozpuszcza się w bogatej w tlenek potasu glinokrzemianowej fazie ciekłej w przeciwieństwie do średnio-. i gruboziarnistego. Podobne wnioski można wyciągnąć na podstawie pomiarów deformacji piroplastycznej. Deformacja tworzywa z dodatkiem najdrobniejszego Al_2O_3 jest ponad 2,5 krotnie większa niż tworzyw zawierających średni i najgrubszy tlenek glinu (Rys. 4), co wynika z innej zawartości i niższej lepkości fazy ciekłej.

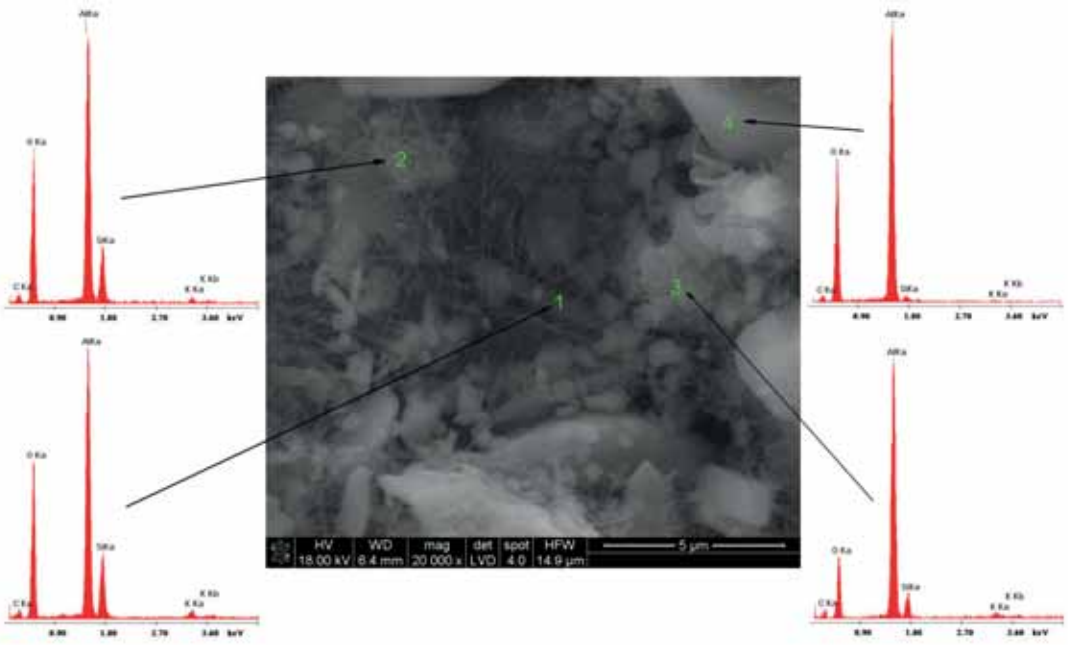
Na obrazach próbek wykonanych przy użycie mikroskopu skaningowego (Rys. 7-9) można zaobserwować różnice w mikrostrukturze wynikające z zastosowania w składzie masy wyjściowych tlenków glinu o różnym uziarnieniu. Jak widać na zdjęciach, zarówno liczba i pokrój kryształów mulitu wtórnego zależy od uziarnienia Al_2O_3. Szczególnie w przypadku tworzyw z wprowadzonymi tlenkami glinu o uziarnieniu pośrednim i najgrubszym wzrasta, liczba i wielkość kryształów mulitu wtórnego w tym również kryształów mulitu



Rys. 7. Obrazy mikrostruktury porcelany wysokoglinowej z dodatkiem proszków Al_2O_3 o różnym uziarnieniu: a) najdrobniejsze uziarnienie, b) pośrednie uziarnienie, c) najgrubsze uziarnienie.
Fig. 7. SEM images of fired high alumina porcelain with addition of Al_2O_3 powders with different grain sizes: a) finest, b) intermediate, c) coarse.



Rys. 8. Obraz mikrostruktury porcelany wysokoglinowej z dodatkiem najdrobniejszego tlenku glinu (BET – 6,6 m^2/g) wraz z punktową analizą chemiczną EDAX (punkt 1 – mulit, punkty 2 i ,3 – tlenek glinu).
Fig. 8. SEM – EDAX analysis of fired high alumina porcelain with addition of Al_2O_3 powder with the finest grains; point 1 – mullite, points 2, 3 – alumina.



Rys. 9. Obraz mikrostruktury porcelany wysokoglinowej z dodatkiem najgrubszego tlenku glinu (BET – 0,3 m²/g) wraz z punktową analizą chemiczną EDAX (punkt 1 i 2 – mulit, punkt 3 i 4 – tlenek glinu).
Fig. 9. SEM – EDAX analysis of fired high alumina porcelain with addition of Al_2O_3 powder with coarse grains; points 1, 2 – mullite, points 3, 4 – alumina.

wtórnego II rodzaju. Ich krystalizacja zachodzi w miejscach o dużym przesyceniu stopu glinokrzemianowego w Al_2O_3 oraz przy wyższej lepkości stopu. Takie warunki spełniają tworzywa, w których w wyższych temperaturach pozostają „grubsze" kryształy korundu, wolniej rozpuszczające się w stopie. Późniejsze rozpuszczanie się większych ziaren Al_2O_3 sprzyja również wyższej lepkości stopu i krystalizacji kryształów mulitu II rodzaju (Rys. 7 i 9).

Podsumowując uzyskane wyniki, można stwierdzić, że różnice w oznaczanych właściwościach fizykochemicznych pomiędzy poszczególnymi masami porcelany wysokoglinowej, mogą wynikać tylko i wyłącznie z uziarnienia zastosowanych proszków tlenku glinu (Tabela 1). Zawartość Al_2O_3 w tlenkach była identyczna, równa 99,8% w tym zawartość korundu > 95%. Występujące zanieczyszczenia w każdym z tlenków są na tym samym poziomie; Na_2O poniżej 0,1%, SiO_2 poniżej 0,06%, pozostała ilość jest podzielona pomiędzy CaO i Fe_2O_3. Skład masy bazowej oraz warunki mieszania tlenków z masą bazową był identyczny. Jedyny parametr zmienny to uziarnienie zastosowanego Al_2O_3. Ponieważ różnice w oznaczanych parametrach między masami z dodatkiem średniego i najgrubszego uziarnienia tlenku glinu nie są tak duże, nasuwa się pytanie, czy wprowadzenie do składu mieszaniny tlenków o różnym uziarnieniu nie przyniesie dalszych korzyści dla jakości badanego tworzywa porcelanowego? Będzie to przedmiotem dalszych badań.

4. Wnioski

Uziarnienie zastosowanych tlenków glinu ma istotny wpływ zarówno na zachowanie się masy porcelanowj podczas wypalania, jak i na końcowe parametry fizykochemiczne.

Masa z dodatkiem najdrobniejszego tlenku glinu charakteryzuje się najwyższą skurczliwością wypalania, zdecydowanie większa skłonnością do deformacji piroplastycznej, wyższą nasiąkliwością wodną oraz najniższą wytrzymałością mechaniczną.

Masy z dodatkiem tlenku glinu o pośrednim i grubym uziarnieniu posiadają wyższą wytrzymałość mechaniczną i większy udział kryształów mulitu.

Masy z dodatkiem tlenku glinu o pośrednim i grubym uziarnieniu oznaczają się odmienną mikrostrukturą od masy, w której użyto Al_2O_3 o najdrobniejszym uziarnieniu, widoczna jest większa ilość krótkich i pośredniej długości kryształów mulitu wtórnego

Uziarnienie tlenku glinu, istotnie wpływając na jego rozpuszczalność w fazie ciekłej, zmienia mikrostrukturę, co objawia się przede wszystkim zmianą ilości i pokroju ziaren mulitu wtórnego.

Podziękowanie

Praca została zrealizowana w ramach Grantu rozwojowego NCBiR N R08 0011 06.

Literatura

[1] Carty, W.M., Senapati, U.: Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1, (1998), 3-20.
[2] Iqbal, Y., Lee, W.E.: Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 12, (2000), 3121–27.
[3] Carbajal, L., Rubio-Marcos, A, Bengochea, M.A., Fernandez, J.F.: Properties related phase evolution in porcelain ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.,* 27 (2007), 4065–4069.
[4] Cavalcante, T., Dondi, P.M, Ercolani, M., Guarini, G., Melandri, G., Raimondo, M.: The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. *Ceram. Int.*, 30, (2004), 953–963.
[5] Ilhan, A. Aksay, I.A., Dabbs, D.M., Saricaya, M.: Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 10, (1991), 2343-58.

[6] Chmelík, F., Trník, A., Štubna, I., Pešička, J.: Creation of microcracks in porcelain during firing, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31, (2011), 2205–2209.
[7] Iqbal, Y., Lee, W.E.: Fired Porcelain Microstructures Revisited, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 12, (2000), 3121-27.
[8] Salam, E.M.H., Chacleder, A.C.D.: Sintering characteristic of Porcelain, *Ceram. Int.*, 4, 4, (1978), 151-161.
[9] Iqbal, Y.: On the glassy phase in tri-axial porcelain bodies, *J. Pakistan Mater*. Soc., 2, 2, (2008), 62-71.
[10] Maity, S., Sarkarb, K.: Phase Analysis and Role of Microstructure in the Development of High Strength Porcelaina, *Ceram. Int.*, 24, (1998), 259-264
[11] Touzin, M., Goeuriot, D., Guerret-Piécourt, C., Juvé, D, Fitting, H.J.: Alumina based ceramics for high-voltage insulation, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, (2010), 805–817.
[12] Aksel, C., Kalemtaş, A.: Investigation of Parameters Affecting Formation of Mullite from Kaolin, *Key Eng. Mater*., Vols. 264-268, (2004), 117-120.
[13] Lee, W.E., Iqbal, Y.: Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, (2001), 2583–2586.
[14] Amigo, J.M., Serrano, F.S., Kojdecki, M.A., Bastida, J., Esteve, M., Reventos, M.M.: X-ray diffraction microstructure analysis of mullite, quartz and corundum in porcelain insulators, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, (2005), 1479–1486m
[15] *Breviary Technical Ceramics*, Verband der Keramischen Industrie e.V., Fahner Verlag, ISBN 3-924158-77-0.
[16] Eppler, R.A.: *Glazes and Glass Coating*, Ed. American Ceramic Society, ISBN-13: 978-1574980547, 2000.

♦

Otrzymano 20 lutego 2013; zaakceptowano 24 kwietnia 2013