

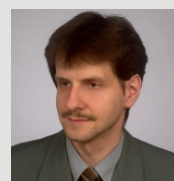
Zastosowanie porozymetrii rtęciowej do oceny wpływu wstrząsów cieplnych na zmiany teksturalne i rozkład wielkości porów w magnezjowo-chromowych tworzywach ogniotrwałych

MGR INŻ. ANDRZEJ ŚLIWA

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH, ODDZIAŁ MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH, ZAKŁAD TECHNOLOGII

W materiale poddanym ochłodzeniu lub ogrzaniu mogą – bez przyłożenia zewnętrznych obciążeń – powstać naprężenia mechaniczne. Jeśli w określonym punkcie materiału naprężenia te przekroczą wartość krytyczną, wówczas mogą w tym punkcie powstać pęknięcia. Jeśli mogą się one rozprzestrzeniać, prowadzi to do dekohezji materiału. Ponieważ wiele materiałów ceramicznych stosowanych jako bariery cieplne lub wykładziny urządzeń ogniowych pracuje w warunkach sprzyjających powstawaniu naprężeń cieplnych, zagadnienie to ma istotne znaczenie praktyczne [1].

mgr inż. Andrzej Śliwa



Absolwent Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Aktualnie pracownik Zakładu Technologii w Oddziale Materiałów Ogniotrwałych ICIMB. Zajmuje się charakteryzacją materiałów metodą porozymetrii rtęciowej, badaniami związanymi z zastosowaniem aktywatorów do mielenia surowców mineralnych, zagospodarowaniem odpadów, opracowaniem metod zwiększania odporności korozyjnej tworzyw ogniotrwałych oraz określeniem stopnia narażenia pracowników na czynniki szkodliwe obecne na stanowiskach pracy.

a.sliwa@icimb.pl

STRESZCZENIE

Metoda porozymetrii rtęciowej jest jedną z podstawowych technik pomiarowych dla przemysłu katalizatorów, węgla aktywnych i wielu innych. Istnieją również szerokie możliwości wykorzystania porozymetrii rtęciowej w obszarze badawczym związanym z projektowaniem, wytwarzaniem oraz wykorzystywaniem ceramiki, w szczególności ogniotrwałej. Celem artykułu jest przedstawienie jednego z możliwych przykładów rozwiązywania problemów badawczych związanych z określeniem zmian teksturalnych w materiałach magnezjowo-chromitowych, które poddano oddziaływaniu wstrząsów cieplnych. Przeprowadzono analizy rozkładu wielkości porów sześciu materiałów magnezjowo-chromitowych charakteryzujących się zróżnicowaną odpornością na wstrząsy cieplne. Badania zrealizowano na pojedynczych próbkach poddanych oddziaływaniu pięciu i dziesięciu powietrznych wstrząsów cieplnych, a ich wyniki porównywano do wartości uzyskanych dla próbek wyjściowych. We wszystkich badanych próbkach stwierdzono, że wzrosła wartość mediany średnicy próbek poddanych oddziaływaniu wstrząsów cieplnych. Jednocześnie zauważono, że wystąpiły zmiany w rozkładzie wielkości porów, które można powiązać z odpornością materiałów na wstrząsy cieplne. W przypadku materiałów wykazujących podwyższoną odporność na wstrząsy cieplne stwierdzono zwiększenie ilości porów o rozmiarach 10-30 µm, podczas gdy w materiałach o niższej odporności na wstrząsy cieplne zwiększenie udziału porów dotyczyło porów o rozmiarach 30-90 µm. Z punktu widzenia przytoczonego przykładu, badania porozymetryczne należy uznać za niezwykle użyteczne do rozwiązywania problemów związanych z oddziaływaniem czynników niszczących oddziałujących na ceramikę ogniotrwałą.

SŁOWA KLUCZOWE

porozymetria rtęciowa, wstrząsy cieplne, materiały ogniotrwałe

KEYWORDS

mercury porosimetry, thermal shock, refractory materials

SUMMARY

Application of mercury porosimetry in evaluation of the influence of thermal shocks on changes in the texture and pore size distribution of magnesia-chrome refractory materials

The mercury porosimetry method is one of basic measuring techniques for the industry of catalysts, ceramics, active carbons and many others. There is also a wide range of possibilities of using mercury porosimetry in the research field related to refractory ceramics design, production and application. The aim of the article is to present one of possible examples of solving research problems related to the determination of textural changes in magnesia-chrome materials subjected to thermal shocks. Analyses of the pore size distribution of 6 magnesia-chrome materials characterised by different shock resistance were performed. The investigations were conducted on single samples subjected to 5 and 10 air thermal shocks and their results were compared to the values obtained for the original samples. It was found that in all the examined samples the median diameter of samples subjected to thermal shocks increased. At the same time changes in the pore size distribution were observed, which can be related to the materials' resistance to thermal shocks. In the case of materials characterized by enhanced thermal shock resistance the number of 10-30 µm pores was increased, whereas in materials characterized by lower thermal shock resistance the increased number of pores was noted for the pore size of 30-90 µm. From the point of view of the quoted example, porosimetric tests should be considered very useful in the solving of research problems related to the effect of destructive factors on refractory ceramics.

Problem niszczącego oddziaływania wstrząsów cieplnych na ceramikę ogniotrwałą jest niezwykle ważny. Skracają one czas eksploatacji materiału podnosząc jednocześnie koszty eksploatacji urządzeń. Poznanie i określenie zmian zachodzących w teksturze materiałów ogniotrwałych w wyniku oddziaływania wstrząsów cieplnych może stanowić istotną wskazówkę przy projektowaniu składów surowcowych nowych tworzyw ogniotrwałych, charakteryzujących się zwiększoną odpornością na szoki termiczne. Niezwykle użyteczną techniką badawczą, umożliwiającą precyzyjne stwierdzenie rodzaju i skali zmian zachodzących w teksturze materiału ceramicznego, jest porozymetria rtęciowa. Metoda porozymetrii rtęciowej wykorzystuje unikalne właściwości rtęci:

1. duża wartość kąta zwilżania w stosunku do większości ciał stałych, dlatego w kontakcie z materiałem porowatym samoistnie nie wnika w pory materiału,
2. bardzo mała zmienność kąta zwilżania w zależności od rodzaju materiału.

Średnica poru, w jaki może wnikać rtęć pod określonym ciśnieniem, opisana jest równaniem Washburne'a [2]:

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P}$$

gdzie:

D – średnica poru [m]

γ – napięcie powierzchniowe [N/m]

θ – kąt zwilżania [stopień]

P – ciśnienie [Pa]

1. Charakterystyka materiałów i metodyka badań

W badaniach wykorzystano materiały magnezowo-chromowe oznaczone od M1 do M6, o składach chemicznych przedstawionych w tabeli 1. Materiały poddane badaniom różniły się głównie zawartością MgO, Cr₂O₃ oraz Fe₂O₃. Zbadano również podstawowe parametry wszystkich materiałów takie jak: wytrzymałość na ściskanie, porowatość otwarta, gęstość pozorną oraz gazoprzepuszczalność. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że materiały te charakteryzowały się wytrzymałością na ściskanie od 38,1 do 64,4 MPa, porowatością otwartą od 14,3 do 16,8% oraz gęstością pozorną od 3,12 do 3,27 g/cm³ (tabela 2). Jednocześnie na uwagę zasługują wyniki gazoprzepuszczalności, wskazujące na niejednorodność czterech spośród sześciu materiałów. W przypadku tworzyw od M1 do M4 wartość stosunku odchylenia standardowego do wartości średniej wahała się od 22,0 do blisko 47%, podczas gdy dla materiałów M5 i M6 wartości te mieściły się w przedziale od 5,2 do 6% (tabela 3). Konsekwencją stwierdzonych niejednorodności było zastosowanie specjalnej selekcji próbek do badań teksturalnych celem wyeliminowania lub znacznego ograniczenia tego czynnika. Polegała ona na zbadaniu większej ilości próbek i wyborze tych, które charakteryzowały się wartością odchylenia standardowego na poziomie $\pm 0,3$ nperm w odniesieniu do wartości średniej. Szczegółowy opis sposobu przygotowania próbek w celu wykonania badań wpływu wstrząsów cieplnych na zmiany teksturalne przedstawiono w dalszej części artykułu. W celu bezpośredniego określenia odporności na wstrząsy cieplne materiałów zastosowano następującą metodykę: wstępnie wybrane próbki walcowe (o średnicy i wysokości równej 50 mm) zgodnie z kryterium zamieszczonym powyżej, poddano badaniu odporności na wstrząsy cieplne (OWT wodne

Tabela 1. Skład chemiczny badanych materiałów MC [3]

Lp.	Oznaczenie materiału	Składnik/udział składnika [%]							
		Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅
1	M 1	5,96	61,12	0,82	0,89	18,81	11,86	0,26	0,12
2	M 2	7,48	56,90	0,84	1,37	21,85	11,08	0,19	0,10
3	M 3	7,22	58,66	0,68	1,28	21,23	10,46	0,19	0,10
4	M 4	4,46	63,98	0,85	1,17	21,28	7,87	0,13	0,07
5	M 5	6,08	58,27	1,22	0,78	19,43	13,58	0,25	0,13
6	M 6	6,00	58,27	1,29	0,84	19,53	13,32	0,22	0,12

Tabela 2. Średnie wartości podstawowych parametrów badanych materiałów MC

Lp.	Parametr	Jednostka	Materiał/wartość					
			M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6
1	Wytrzymałość na ściskanie	MPa	51,3	38,1	48,6	49,7	58,3	64,4
			SD	SD	SD	SD	SD	SD
			5,5	8,9	8,7	8,0	5,0	3,9
2	Porowatość otwarta	%	14,3	15,2	16,8	14,7	15,5	15,2
			SD	SD	SD	SD	SD	SD
			0,7	0,6	0,5	0,8	0,8	0,2
3	Gęstość pozorną	g/cm ³	3,18	3,16	3,12	3,17	3,16	3,27

SD - odchylenie standardowe

Tabela 3. Średnia gazoprzepuszczalność (20 prób) oraz odchylenie standardowe badanych materiałów MC

Lp.	Oznaczenie materiału/gazoprzepuszczalność oraz SD [nperm]					
	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6
1	Średnia	Średnia	Średnia	Średnia	Średnia	Średnia
	6,58	8,41	4,34	3,81	4,59	8,40
	SD	SD	SD	SD	SD	SD
2	1,74	3,68	1,11	0,84	0,28	0,44
	SD/	SD/	SD/	SD/	SD/	SD/
	Średnia	Średnia	Średnia	Średnia	Średnia	Średnia
	26,45%	43,74%	25,68%	22,00%	6,00%	5,20%

SD - odchylenie standardowe

Tabela 4. Średnie OWT badanych materiałów MC

Lp.	Materiał	OWT (woda / 950°C)			Średnia OWT (woda / 950°C)
		Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	
1	M 1	10	11	11	10,7
2	M 2	11	12	12	11,7
3	M 3	7	7	8	7,3
4	M 4	7	7	10	8,0
5	M 5	9	11	13	11,0
6	M 6	15	14	13	14,0

SD - odchylenie standardowe

– cykle nagrzewania do 950°C w czasie 25 min, a następnie chłodzeniu w wodzie w czasie 5 minut, aż do stwierdzenia 20% ubytku początkowej masy próbki). Otrzymane wyniki wykazały, że materiały M1, M2, M5 i M6 charakteryzują się zwiększoną odpornością na wstrząsy cieplne w porównaniu do pozostałych materiałów (tabela 4). W odniesieniu do próbek przeznaczonych do badań porozymetrycznych zastosowano łagodniejsze warunki wstrząsów cieplnych, które polegały na wykonaniu pięciu i dziesięciu cykli nagrzewania i studzenia, przy wykorzystaniu sprężonego powietrza jako czynnika chłodzącego i jednoczesnym zachowaniu pozostałych parametrów badania.

Metodyka przygotowania próbek do badań porozymetrycznych

W związku ze stwierdzeniem znacznej zmienności materiałów pod

względem wartości gazoprzepuszczalności, co jednocześnie świadczy o ich niejednorodności i zmiennej teksturze, zastosowano określone kryteria selekcji próbek oraz ich przygotowania do badań porozymetrycznych, które przedstawiono poniżej.

1. Dokonano wyboru 6 próbek walcowych o średnicy równej wysokości (50 mm), charakteryzujących się zbliżoną wartością gazoprzepuszczalności (wartość średnia $\pm 0,30$ nperm).

2. Przygotowano z wybranych sześciu prób dwanaście próbek walcowych o średnicy równej wysokości (24 mm).

3. Próbki w ilości trzech sztuk z każdego materiału poddano oddziaływaniu pięciu wstrząsów powietrznych, przy zachowaniu próbek odniesienia również w ilości trzech sztuk, pochodzących z tych samych próbek walcowych o średnicy 50 mm.

4. Próbki w ilości trzech sztuk z każdego materiału poddano oddziaływaniu dziesięciu wstrząsów powietrznych, przy zachowaniu próbek odniesienia również w ilości trzech sztuk, pochodzących z tych samych próbek walcowych o średnicy 50 mm.

W związku z faktem, że ocena zmian w rozkładach wielkości porów jest bardziej skomplikowana niż ma to miejsce w przypadku oceny zmian innych parametrów z badań porozymetrycznych, zaproponowano kryterium oceny zmian w rozkładzie wielkości porów w tworzywach ogniotrwałych oparte na obliczeniu różnic udziałów porów z rozpatrywanych przedziałów wielkości średnic zgodnie z równaniem (1), oraz wartości odchylenia standardowego dla tych różnic. Następnie wykorzystując klasyfikację zmian według kryteriów z tabeli 5, możliwe jest ich przyporządkowanie do jednej z zaproponowanych grup. Porównanie wartości odchylenia standardowego różnic (ΔU_i) dla założonej liczby przedziałów wielkości średnic porów, które zostały wyliczone dla różnych materiałów, pozwala natomiast na stwierdzenie, w którym przypadku wystąpiły zmiany najmniejsze, a w którym największe, gdyż wartość ta jest wprost proporcjonalna do skali tych zmian [4].

$$\Delta U_i = U_{i1} - U_{oi} \quad (1)$$

gdzie:

ΔU_i – różnica udziałów porów w określonym przedziale wielkości średnic [%]

U_{oi} – początkowy udział porów z określonego przedziału wielkości średnic [%]

U_{i1} – udział porów z określonego przedziału wielkości średnic po zaistnieniu oddziaływania czynnika zewnętrznego [%]

Tabela 5. Kryteria oceny zmian mikrostrukturalnych

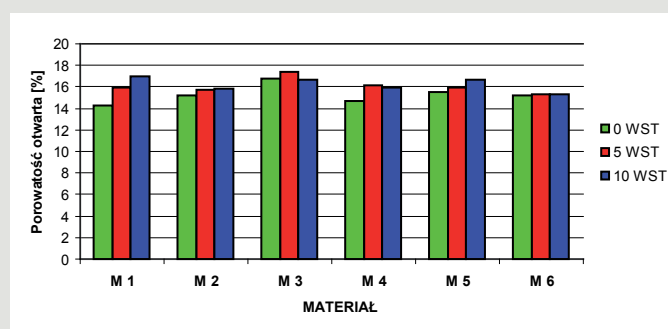
Lp.	Wartość $ \Delta U_i $ [%]	Ocena zmian
1	do 5%	zmiany małe
2	5-10%	zmiany umiarkowane
3	10-20%	zmiany znaczne
4	20-50%	zmiany duże
5	powyżej 50%	zmiany bardzo duże

Do realizacji badań porozymetrycznych przedstawionych w niniejszym artykule wykorzystano porozymetr rtęciowy AUTOPORE 9500 produkcji firmy Micromeritics, umożliwiający badania porowatości i rozkładu wielkości porów w zakresie od 0,006 do 450 μm . Jednocześnie przyjęto wartość kąta zwilżania pomiędzy rtęcią i materiałami na poziomie 130°.

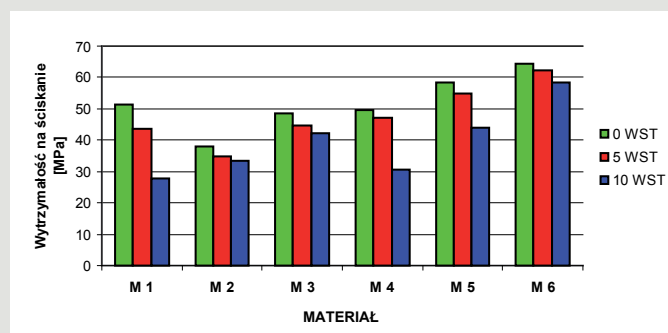
2. Wyniki badań

W celu stwierdzenia, czy zastosowanie wstrząsów cieplnych w liczbie pięciu i dziesięciu cykli z użyciem jako czynnika chłodzącego

sprężonego powietrza jest odpowiednią liczbą, aby w badanych materiałach doszło do wyraźnej zmiany podstawowych parametrów takich jak porowatość otwarta i wytrzymałość na ściskanie, wykonano badania porównawcze tych parametrów przed i po zastosowaniu wstrząsów cieplnych. Uzyskane wyniki przedstawiono odpowiednio na rysunku 1 i 2. Zaprezentowana charakterystyka materiałów wskazuje, że już po zastosowaniu pięciu wstrząsów dochodzi do znaczącego obniżenia wytrzymałości na ściskanie, związanego ze wzrostem porowatości otwartej, powstałej w wyniku zainicjowania pęknięć i ich dalszej propagacji. W przypadku zastosowania dziesięciu wstrząsów zmiany te ulegają wyraźnie dalszemu pogłębieniu. Potwierdzenie prawidłowości przyjętej metodyki pozwoliło na wykonanie pełnej charakterystyki zmian teksturalnych zaistniałych w wyniku oddziaływania wstrząsów cieplnych, ujmującej zmiany następujących parametrów: objętości porów, mediany średnicy porów, porowatości otwartej, przepuszczalności oraz rozkładu wielkości porów w oparciu o wyniki z badań porozymetrycznych.



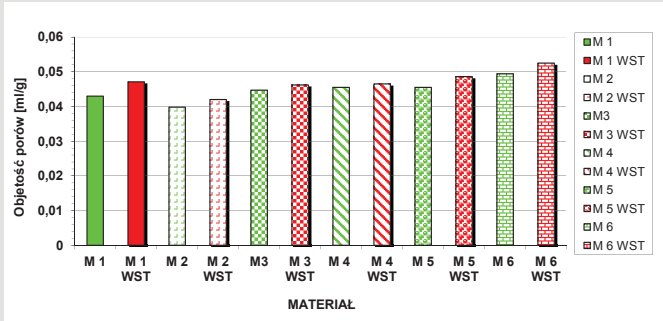
Rys. 1. Średnia porowatość otwarta badanych materiałów przed zastosowaniem wstrząsów cieplnych oraz po 5 i 10 wstrząsach powietrznych



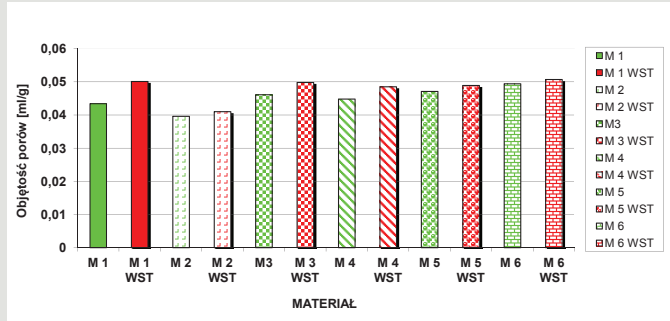
Rys. 2. Średnia wytrzymałość na ściskanie badanych materiałów przed zastosowaniem wstrząsów cieplnych oraz po 5 i 10 wstrząsach powietrznych

Wyniki dotyczące uzyskanych wartości objętości porów w stosunku do wartości odniesienia po zastosowaniu założonej liczby wstrząsów cieplnych zilustrowano na rysunkach 3 i 4. Porównanie obu wartości wskazuje na wyraźny wpływ wstrząsów cieplnych na wzrost tych wartości. Podobne tendencje zanotowano w przypadku mediany średnicy porów (rys. 5 i 6), porowatości otwartej (rys. 7 i 8) oraz przepuszczalności (rys. 9 i 10).

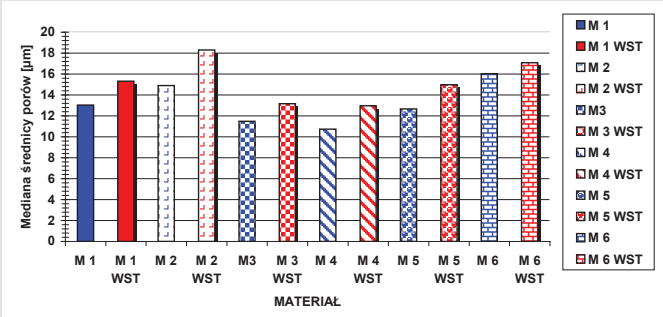
W celu przeanalizowania wpływu wstrząsów cieplnych na rozkład wielkości porów wybrano do porównania sześć następujących przedziałów wielkości średnic: powyżej 90 μm , od 30 do 90 μm , od 10 do 30 μm , od 5 do 10 μm , od 1 do 5 μm oraz poniżej 1 μm . Średnie rozkłady wielkości porów dla powyżej podanych przedziałów wielkości średnic oraz poszczególnych materiałów przed zastosowaniem założonych ilości wstrząsów cieplnych i po nich, zestawiono w tabelach od 6 do 9. Dodatkowo, w celu precyzyjnego określenia różnic w udziałach średnic porów ΔU_i z wybranych przedziałów w stosunku do wartości początkowej, sporządzono wykresy, które



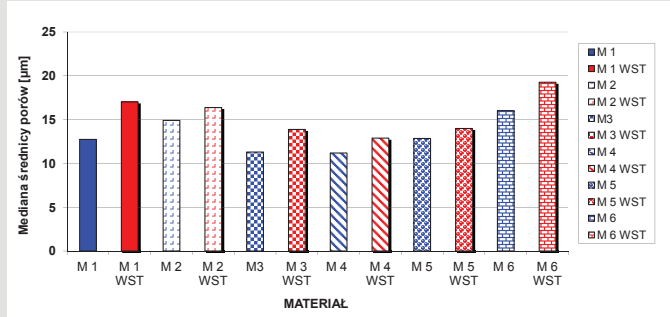
Rys. 3. Objętość porów w badanych materiałach przed zastosowaniem 5 wstrząsów powietrznych i po nich



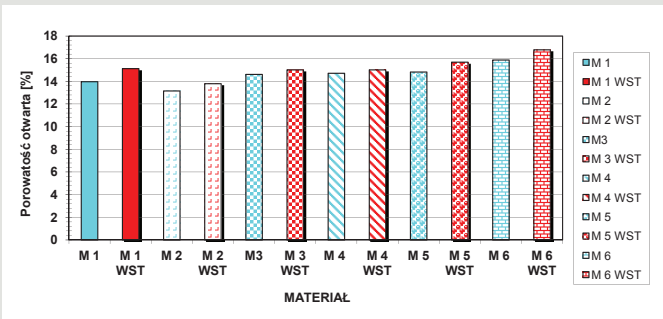
Rys. 4. Objętość porów w badanych materiałach przed zastosowaniem 10 wstrząsów powietrznych i po nich



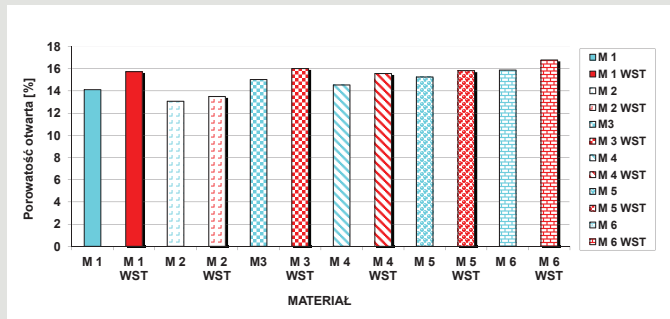
Rys. 5. Mediana średnicy porów w badanych materiałach przed zastosowaniem 5 wstrząsów powietrznych i po nich



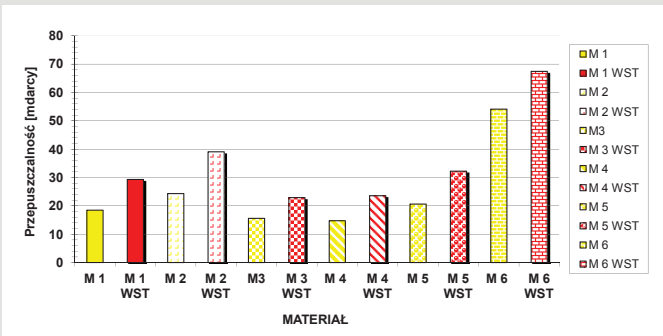
Rys. 6. Mediana objętościowa średnicy porów w badanych materiałach przed zastosowaniem 10 wstrząsów powietrznych i po nich



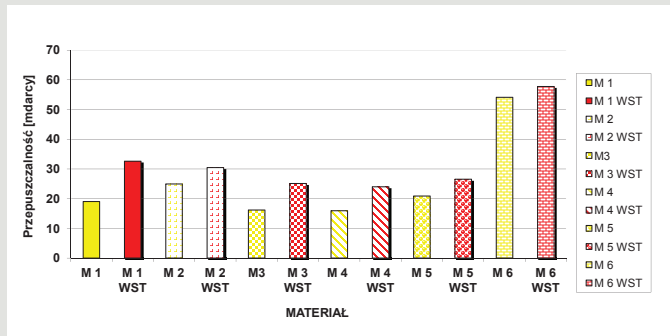
Rys. 7. Porowatość otwarta badanych materiałów przed zastosowaniem 5 wstrząsów powietrznych i po nich



Rys. 8. Porowatość otwarta badanych materiałów przed zastosowaniem 10 wstrząsów powietrznych i po nich



Rys. 9. Przepuszczalność badanych materiałów przed zastosowaniem 5 wstrząsów powietrznych i po nich



Rys. 10. Przepuszczalność badanych materiałów przed zastosowaniem 10 wstrząsów powietrznych i po nich

przedstawiono na rysunkach 11 i 12. Na podstawie uzyskanych wyników, zgodnie z wcześniej przyjętym kryterium, dokonano kwalifikacji i oceny zmian, których wyniki przedstawiono tabeli 10. Wyliczono także dla poszczególnych materiałów wartości odchylenia standardowego dla wartości różnic w udziałach średnic porów ΔU_i . Wyniki te przedstawiono tabeli 11.

Tabela 6. Rozkład wielkości porów w materiałach przed wykonaniem 5 wstrząsów cieplnych

Przedział wielkości średnic	Udział porów z określonego przedziału wielkości średnic [%]					
	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6
> 90 μm	6,70	7,07	6,33	6,90	5,43	4,30
30 – 90 μm	2,45	4,37	0,75	0,79	1,12	2,82
10 – 30 μm	62,75	61,76	54,00	50,15	62,20	78,16
5 – 10 μm	15,07	12,29	23,40	26,29	17,82	8,11
1 – 5 μm	9,04	9,64	12,41	11,44	7,93	4,38
< 1 μm	3,98	4,87	3,10	4,43	5,50	2,23

Tabela 7. Rozkład wielkości porów w materiałach po wykonaniu 5 wstrząsów cieplnych

Przedział wielkości średnic	Udział porów z określonego przedziału wielkości średnic [%]					
	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6
> 90 μm	8,27	6,73	5,58	5,75	8,25	4,69
30 – 90 μm	2,81	12,41	0,93	0,72	1,46	3,18
10 – 30 μm	66,88	60,29	67,23	65,33	65,43	79,56
5 – 10 μm	11,36	8,93	15,31	14,84	11,10	5,56
1 – 5 μm	7,59	7,16	7,78	6,61	7,43	4,32
< 1 μm	3,09	4,48	3,17	6,75	6,33	2,69

Tabela 8. Rozkład wielkości porów w materiałach przed wykonaniem 10 wstrząsów cieplnych

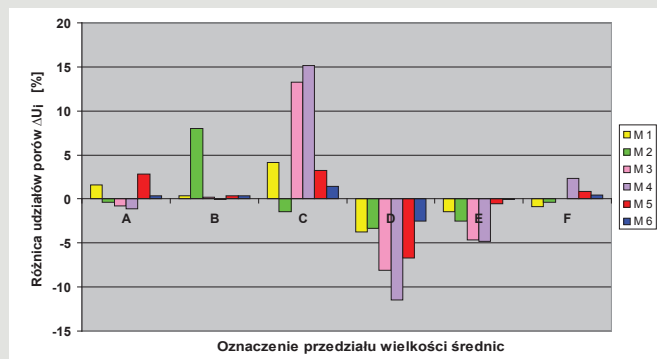
Przedział wielkości średnic	Udział porów z określonego przedziału wielkości średnic [%]					
	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6
> 90 μm	5,62	7,42	5,76	5,98	5,78	4,39
30 – 90 μm	2,08	3,76	0,82	0,61	1,04	2,73
10 – 30 μm	63,40	60,93	55,46	54,84	62,64	78,33
5 – 10 μm	15,90	12,52	22,95	23,97	17,52	8,07
1 – 5 μm	9,09	9,86	11,71	10,07	8,07	4,32
< 1 μm	3,92	5,52	3,30	4,53	4,95	2,16

Tabela 9. Rozkład wielkości porów w materiałach po wykonaniu 10 wstrząsów cieplnych

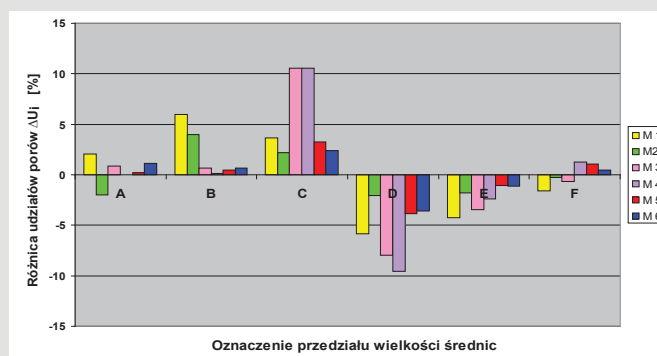
Przedział wielkości średnic	Udział porów z określonego przedziału wielkości średnic [%]					
	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6
> 90 μm	7,69	5,42	6,64	5,98	5,95	5,54
30 – 90 μm	8,05	7,71	1,48	0,71	1,51	3,41
10 – 30 μm	67,04	63,15	66,02	65,41	65,90	80,70
5 – 10 μm	10,09	10,44	14,96	14,44	13,65	4,50
1 – 5 μm	4,83	8,06	8,28	7,71	6,98	3,21
< 1 μm	2,31	5,23	2,61	5,76	6,00	2,64

3. Dyskusja wyników

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że w wyniku zastosowania wstrząsów cieplnych w materiałach MC dochodzi do zmian teksturalnych, czego efektem jest zmiana wartości szeregu parametrów. Zmiany te dotyczą głównie objętości porów, wartości mediany średnicy porów, porowatości otwartej i przepuszczalności oraz rozkładu wielkości porów. W przypadku wszystkich badanych materiałów stwierdzono, że wstrząsy cieplne powodują wzrost objętości porów, wartości mediany średnicy porów, porowatości otwartej



Rys. 11. Zmiany udziałów porów w badanych materiałach w stosunku do stanu początkowego po zastosowaniu 5 wstrząsów powietrznych. Oznaczenia przedziałów wielkości średnic: (A) Pow. 90 μm , (B) 30 – 90 μm , (C) 10 – 30 μm , (D) 5 – 10 μm , (E) 1 – 5 μm , (F) Pon. 1 μm .



Rys. 12 Zmiany udziałów porów w badanych materiałach w stosunku do stanu początkowego po zastosowaniu 10 wstrząsów powietrznych. Oznaczenia przedziałów wielkości średnic: (A) Pow. 90 μm , (B) 30 – 90 μm , (C) 10 – 30 μm , (D) 5 – 10 μm , (E) 1 – 5 μm , (F) Pon. 1 μm .

Tabela 10. Kwalifikacja i ocena wielkości zmian teksturalnych zaistniałych w badanych materiałach po pięciu i dziesięciu wstrząsach powietrznych

Lp.	Materiał	Po 5 wstrząsach	Po 10 wstrząsach
1	M1	zmiany małe	zmiany umiarkowane
2	M2	zmiany umiarkowane	zmiany małe
3	M3	zmiany znaczne	zmiany znaczne
4	M4	zmiany znaczne	zmiany znaczne
5	M5	zmiany umiarkowane	zmiany małe
6	M6	zmiany małe	zmiany małe

Tabela 11. Wartości odchylenia standardowego wartości ΔU_i dla serii materiałów poddanych oddziaływaniu pięciu i dziesięciu wstrząsów cieplnych

Seria badań	Odchylenie standardowe wartości ΔU_i					
	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6
Po 5 wstrząsach cieplnych	2,69	4,11	7,25	8,85	3,60	1,34
Po 10 wstrząsach cieplnych	4,64	2,53	6,15	6,48	2,37	2,08

i przepuszczalności. Przeprowadzono również analizę zmian teksturalnych w oparciu o zaistniałe zmiany w rozkładzie wielkości porów. Stwierdzono, że w przypadku materiałów M3 i M4 na skutek oddziaływania wstrząsów cieplnych najbardziej wzrosły udziały porów o rozmiarach średnic z przedziału 10-30 μm . W przypadku pozostałych materiałów wzrosty te były znacząco mniejsze, a w przypadku materiału M2 zanotowano stosunkowo niewielki spadek udziału porów o średnicach z tego przedziału wartości. Na podstawie

zaobserwowanych zmian można wykazać, że w wyniku niszczącego oddziaływania wstrząsów cieplnych, w materiałach dochodzi do zwiększenia rozmiarów porów głównie z przedziału wielkości średnic od 1 do 10 μm , które po zmianie średnicy na większą, są następnie stwierdzane w przedziale 10 do 30 μm , zwiększając jednocześnie jego udział procentowy. Czasami jednak – na przykład na skutek dużej niejednorodności tekstury – może dojść również do dalszej propagacji pęknięć obejmujących swym zasięgiem przedział 10 do 30 μm , co skutkuje wzrostem udziału porów z przedziału 10 do 90 μm . Zmiany tego rodzaju stwierdzono w przypadku materiału M2 poddanego oddziaływaniu pięciu wstrząsów powietrznych. Ocena skali zmian teksturalnych pokazała, że największe zmiany teksturalne zaszły w tworzywach M3 i M4 natomiast najmniejsze w materiale M6, o czym świadczą uzyskane wartości odchylenia standardowego dla wartości ΔU_i (tab. 11). W celu zakwalifikowania stwierdzonych zmian teksturalnych, powstałych w wyniku działania wstrząsów cieplnych, zgodnie z systemem oceny zaproponowanym w tabeli 5, przeprowadzono taką kwalifikację na podstawie wartości ΔU_i zamieszczonych na wykresach (rys. 11 i rys. 12). Kwalifikację i ocenę wielkości zmian teksturalnych, zaistniałych w badanych materiałach po pięciu i dziesięciu wstrząsach powietrznych, przedstawiono w tabeli 10. Stwierdzone zmiany teksturalne pozostają w dobrej korelacji z wynikami badań odporności na wstrząsy cieplne (tab. 4). Zwiększonej odporności na wstrząsy cieplne odpowiadają małe zmiany teksturalne, natomiast mniejsza odporność na wstrząsy cieplne (przy tej samej ich ilości) w badanych tworzywach jest związana z występowaniem znacznych zmian teksturalnych. Opisywane zależności dla materiałów poddanych oddziaływaniu pięciu i dziesięciu wstrząsów powietrznych przedstawiono odpowiednio na rysunkach 13 i 14. Jednocześnie wyliczono wartości współczynników korelacji r Pearsona. Uzyskane wartości współczynników r odpowiednio równe (-0,909 i -0,908) świadczą o niemal pełnej korelacji pomiędzy badanymi parametrami. Ponadto stwierdzono jeszcze jedną zależność dotyczącą tekstury badanych materiałów MC i ich odporności na oddziaływanie wstrząsów cieplnych, która dotyczy średniego udziału procentowego porów o rozmiarach średnic od 10 do 30 μm i opisywanej średniej odporności na wstrząsy cieplne. Opisywaną zależność przedstawiono na rysunku 15. Wyliczona w tym przypadku wartość współczynnika korelacji r Pearsona była również wysoka i wynosiła 0,927.

4. Wnioski

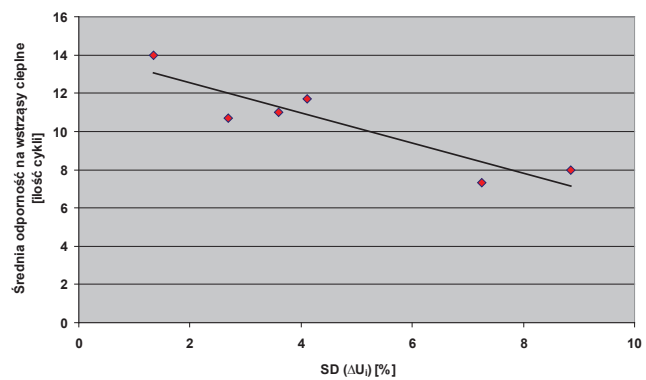
Uzyskane wyniki badań materiałów magnezjowo-chromowych o zawartości Cr_2O_3 od 18,8 do 21,8% pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. W wyniku oddziaływania wstrząsów cieplnych w badanych materiałach MC dochodzi do zmiany szeregu parametrów, które można określić za pomocą badań porozymetrycznych. Obserwowane zmiany polegają na zwiększeniu wartości porowatości otwartej, objętości porów, mediany średnicy porów i przepuszczalności oraz zmianach w rozkładzie wielkości porów. Zmiany wymienionych parametrów sugerują dość istotne zmiany teksturalne.

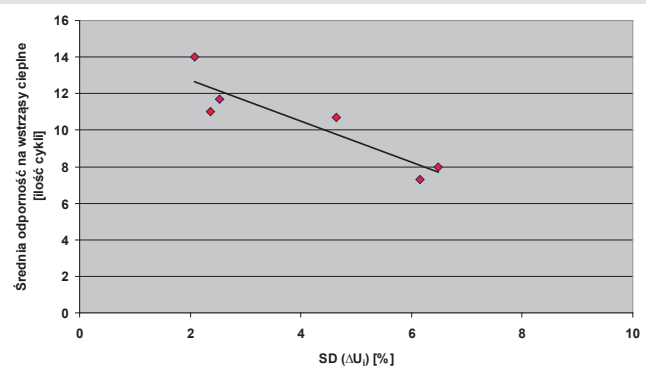
2. Odporność na wstrząsy cieplne (OWT) jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości zmian parametrów opisujących teksturę w badanych materiałach.

3. Na podstawie zaobserwowanych zmian zmierzonych parametrów wykazano, że w wyniku niszczącego oddziaływania wstrząsów cieplnych, maleje udział porów o średnicach mniejszych niż 10 μm , natomiast w klasach 10+30 μm i 30+90 μm obserwuje się wyraźny wzrost udziału porów.

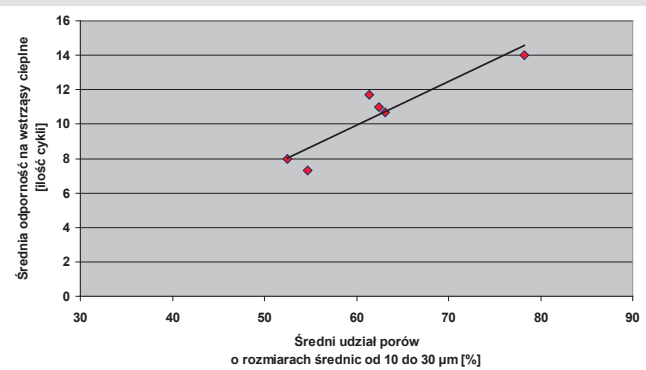
4. W badanych materiałach OWT wyraźnie wzrasta wraz z udziałem porów w klasie od 10 do 30 μm . Zależność ta pozwala jednocześnie na prognozowanie OWT w grupie badanych materiałów na



Rys. 13. Zależność średniej odporności na wstrząsy cieplne badanych materiałów (OWT) od wartości odchylenia standardowego ΔU_i dla próbek poddanych oddziaływaniu 5 wstrząsów powietrznych. Współczynnik korelacji Pearsona $r = -0,909$ (korelacja ujemna).



Rys. 14. Zależność średniej odporności na wstrząsy cieplne badanych materiałów (OWT) od wartości odchylenia standardowego ΔU_i dla próbek poddanych oddziaływaniu 10 wstrząsów powietrznych. Współczynnik korelacji Pearsona $r = -0,908$ (korelacja ujemna).



Rys. 15. Zależność średniej odporności na wstrząsy cieplne (OWT) od średniego udziału porów o średnicach 10 do 30 μm w badanych materiałach. Współczynnik korelacji Pearsona $r = 0,927$ (korelacja dodatnia).

podstawie początkowego udziału porów o rozmiarach średnic od 10 do 30 μm .

LITERATURA

- [1] Pampuch R. *Budowa i właściwości materiałów ceramicznych*. Wydawnictwo AGH Kraków 1995.
- [2] Carlos A. Leon, *New perspectives in mercury porosimetry*. Advances in Colloids and Interface Science, Elsevier 1998 (341-372).
- [3] Podwórny J., Wojsa J., Wala T., Śliwa A., Czechowska K., Stec K., *Badania nad zmianami własności mechanicznych materiałów ogniotrwałych po wstrząsach cieplnych*. Sprawozdanie OMO 3539/100310/BL/2009 (materiał niepublikowany).
- [4] Śliwa A., J. Wojsa, J. Podwórny, *Badania zmian w mikrostrukturze materiałów magnezjowo-chromowych wywołanych przez wstrząsy cieplne*. Sprawozdanie OMO N021S13/BT/2013 (materiał niepublikowany).