

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

Рекомендовано к изданию ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для аспирантов, обучающихся по программам высшего образования по направлению подготовки 03.06.01 Физика и астрономия

Оренбург
2016

УДК 544.2:666.3(075.8)

ББК 24.5я73+35.41я73

Ф50

Рецензент – кандидат химических наук, доцент Е.В. Сальникова

Авторы : О. Н. Каныгина, В. Л. Бердинский, И. Н. Анисина, А. Г. Четверикова

Ф50 Физико-химические процессы синтеза алюмосиликатной керамики: учебное пособие для самостоятельной работы / О. Н. Каныгина, В. Л. Бердинский, И. Н. Анисина, А. Г. Четверикова; Оренбургский гос. ун – т. Оренбург : ОГУ, 2016. – 106 с.
ISBN 978-5-7410-1620-6

Учебное пособие содержит анализ физико-химических процессов синтеза алюмосиликатных материалов, пошаговые методики экспериментальных измерений физических величин, отвечающих за свойства керамических материалов. Приведены сведения необходимые для организации образовательного процесса по модулю «Научные исследования» (дисциплины «Научно-исследовательская деятельность» и «Подготовка научно-квалификационной работы») и при проведении научно-исследовательской практики аспирантов, обучающихся по программам высшего образования по направлению подготовки 03.06.01 Физика и астрономия, направленности «Физика конденсированного состояния»

УДК 544.2:666.3(075.8)

ББК 24.5я73+35.41я73

ISBN 978-5-7410-1620-6

© Каныгина О.Н.,
Бердинский В.Л.,
Анисина И.Н.,
Четверикова А.Г., 2016
© ОГУ, 2016

Содержание

Введение	4
1 Использование внутренних параметров керамической массы для управления физическими процессами оптимизации структуры и свойств керамики	7
1.1 Физико-химические свойства монтмориллонит содержащей глины.....	7
1.2 Керамические массы из природной монтмориллонит содержащей глины Оренбуржья	17
1.3 Влияние температуры обжига на свойства порошков монтмориллонит содержащей глины.....	41
Список использованных источников.....	55
2 Оптимизация физических процессов, обеспечивающих получение кремнеземистой керамики на основе монтмориллонит содержащей глины с заданными свойствами	61
2.1 Влияние водорастворимых солей на кинетику спекания керамических образцов из монтмориллонит содержащей глины	61
2.2 Взаимосвязь физических и технологических параметров, определяющих процессы спекания керамики	74
2.3 Влияние физико-химических параметров керамической массы на термомеханические свойства керамики	87
Список использованных источников.....	100
Заключение	103
Список условных обозначений.....	105

Введение

Глины - осадочные горные породы, состоящие из глинистых минералов, обладающие пластичностью, используемые для производства керамики, огнеупоров и в качестве адсорбентов. Главными химическими компонентами глины являются оксиды: SiO_2 (30-70%), Al_2O_3 (10-40%) и H_2O (5-10%); в подчинённых количествах обычно содержатся TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , K_2O и Na_2O . Все важнейшие физико-химические и технологические свойства глины (пластичность, набухание, усадка, спекаемость, огнеупорность, адсорбция) зависят, главным образом, от минерального, химического и гранулометрического составов. На территории Оренбургского Предуралья ингрессионный (медленный) характер распространения вод, когда заполнялись лишь древние крупные долины рек (Урал, Сакмара, Самара, Илек и др.), способствовал накоплению пелитового (тонкозернистого, состоящего более чем на 50% из частиц размером менее 0.005 мм) материала. Это привело к доминированию высокодисперсных монтмориллонитовых глин со значительной фациальной неоднородностью (facies- облик) [1].

Чистые монтмориллонитовые глины применяются в нефтеперерабатывающей промышленности - как компонент глинистых растворов при бурении; в металлургии - в качестве связки при производстве железорудных окатышей и для приготовления формовочных земель; в пищевой, химической, фармацевтической промышленности. Однако практически нет работ, в которых бы исследовалась возможность использования тонкодисперсных монтмориллонитовых глин Оренбуржья в качестве основы для тонкой, конструкционной или функциональной керамики.

Согласно современным представлениям [2], одним из путей создания новых материалов является разработка новых процессов получения, позволяющих в широких пределах варьировать структурно-чувствительные свойства компонентов. При этом при создании материалов необходимо

исследовать зависимости «состав - структура – дисперсность – свойство».

В пособии приведены результаты исследования структурных превращений в монтмориллонитовой глине, протекающие под тепловым воздействием, и оценена возможность управления этими превращениями с целью получения керамики с заданными функциональными характеристиками.

В качестве материала для исследования выбрана глина месторождения, находящегося в предместье г. Оренбурга. Тонкодисперсная монтмориллонитовая глина темно-серого цвета состоит преимущественно из пластинчатых частиц размером менее 1 мкм и относится к сложным полиминеральным системам с низкосимметричными кристаллическими модификациями.

Общие закономерности фазовых превращений легкоплавких монтмориллонитовых глин под действием температуры известны, однако в каждом ареале глины имеют свои особенности, которые существенно влияют на технологию и конечные свойства керамики. В связи с этим представляет интерес исследование процессов формирования структуры и фазовых составов в глине при спекании. Эволюцией структуры керамики можно управлять путем оптимизации внешних (режимов спекания) и внутренних параметров (вариации состава керамической массы – шихты).

Важной задачей современного материаловедения является прогнозирование особых свойств изделий с учетом технологичности и экономичности используемых материалов. Для реализации новых материалов с прогнозируемыми заданными свойствами необходима тщательная оценка современного состояния и возможных перспектив разработки новых керамических масс с использованием минеральных ресурсов Оренбургской области.

Синтез (или спекание) является основным процессом в технологии производства керамики, определяющим эффективность и полноту фазовых превращений в твердофазном каркасе, особенности формирования порового

пространства и конечные свойства материала. Проблема активирования синтеза остается актуальной для каждого типа глины, что обусловлено особенностями их химических, фазовых, минералогических и дисперсных составов.

Одним из самых распространенных технологических приемов активирования спекания является обогащение природных глин – рассев, промывка и использование для затворения шихты воды с различными значениями pH . Поэтому исследование влияния вариации внутренних параметров шихты природной глины – дисперсного состава частиц, pH воды затворения и содержания водорастворимых солей - на кинетику спекания актуально.

1 Использование внутренних параметров керамической массы для управления физическими процессами оптимизации структуры и свойств керамики

1.1 Физико-химические свойства монтмориллонит содержащей глины

Глинистым сырьем служат тонкообломочные горные породы различного химико-минералогического состава, встречающиеся в природе в рыхлом, пастообразном или уплотненном состоянии. При обжиге до соответствующей температуры они теряют химически связанную воду и при дальнейшем повышении температуры приобретают механическую прочность, свойственную камню. Глина является продуктом разложения и выветривания полевошпатовых и некоторых других горных пород. В результате многолетних изменений температуры, действия солнечных лучей, мороза, дождей, ветра кристаллические горные породы растрескивались и разрушались [3]. При химическом взаимодействии горных пород с углекислым газом воздуха, водой, породы постепенно превращались в глинистые минералы, карбонаты и кварц. Глины характеризуют вещественным, зерновым и химическим составами.

Вещественный состав включает глинистое вещество и примеси.

Глинистое вещество представляет собой комплекс глинообразующих минералов, главные из которых - каолинит, монтмориллонит и гидрослюда. Все глинообразующие минералы являются водными алюмосиликатами со слоистым (пакетным) строением кристаллической решетки, при затворении водой они образуют тесто, способное формоваться [3].

Монтмориллониты (монтмориллониты, нонтронит, бейделлит) интенсивно поглощают большое количество воды, прочно ее удерживают и трудно отдают при сушке; при увлажнении сильно набухают и могут увеличиваться в объеме в 16 раз [3,4,5]. Размеры частиц монтмориллонита

меньше 1 мкм. Глинистые породы, в которых преобладают монтмориллонитовые минералы, называются бентонитами. Такие глины высокопластичны, дают значительную воздушную усадку, имеют повышенную склонность к трещинообразованию в процессе сушки и вспучиванию в процессе обжига. Бентониты используют в качестве добавок в массы для повышения пластичности и связующей способности.

К примесям относят все составные части глинистой породы, не обладающие свойствами глинистых минералов.

Включения кварца, кварцитов, гранитов, сланцев и других пород отощают глину, ухудшают ее технологические свойства: усложняют формование, обжиг, понижают прочность, а иногда и морозостойкость обожженных изделий.

Включения железистых минералов встречаются в виде тонкодисперсных, равномерно распределенных частиц (минерала лимонита, оксидов или гидроксидов железа) или твердых включений пирита, сидерита. Тонкодисперсные железистые примеси придают обожженному керамическому черепку различную окраску от белого до красного цвета и способствуют одновременно уменьшению огнеупорности глин и снижению температуры обжига изделий. Повышенное содержание железистых примесей увеличивает склонность глины к вспучиванию в процессе обжига.

Щелочные оксиды калия и натрия содержатся в примесях глин в виде растворимых солей и в полевошпатовом песке. При сушке изделия они выступают на поверхности, при обжиге оплавляются, образуя на поверхности изделия налеты различных цветов, ухудшая эксплуатационные свойства изделий.

Органические примеси при обжиге изделия сгорают, выделяя газы, что может привести к образованию черной сердцевины в черепке изделия, а в ряде случаев - к вспучиванию черепка [3].

Гранулометрический (зерновой) состав представляет собой количест-

венное соотношение частиц разного размера, фракций, выраженное в массовых процентах. Фракция - совокупность зерен, параметры которых (размеры, форма) находятся в заданном диапазоне.

Химический состав глин в значительной мере характеризует их пригодность для производства изделий определенных видов и представляется следующими основными оксидами.

Кремнезем SiO_2 находится в глинах в связанном и свободном состояниях. Связанный кремнезем входит в состав глинообразующих минералов, свободный представлен примесями кварцевого песка.

Оксид алюминия Al_2O_3 , самый тугоплавкий оксид, находится в глинах в связанном состоянии, в составе глинообразующих минералов и слюдистых примесей. По его содержанию глины подразделяют на высокоглиноземистые (свыше 45%), высокоосновные (свыше 38-45%), основные (от 28 до 38%), полукислые (менее 28 до 14%) и кислые (менее 14%).

Оксиды щелочноземельных металлов - CaO , MgO входят обычно в состав карбонатов — кальцита и доломита, а в небольших количествах - в состав некоторых глинистых минералов.

Щелочные оксиды натрия Na_2O и калия K_2O в количествах до 3-4% способствуют спеканию керамических масс, при больших концентрациях - повышению пористости черепка.

Оксиды железа присутствуют в глинах главным образом в составе примесей. Оксид титана TiO_2 придает обожженному черепку зеленоватую окраску [3].

Монтмориллонит относится к минералам группы смектитов. Смектиты представляют собой наиболее интересную группу глинистых минералов, благодаря их способности к адсорбции и внешнекристаллическому набуханию. Монтмориллонит - слоистый силикат с трехслойными пакетами, обладающий диоктаэдрическим строением. Главные представители группы монтмориллонита и их идеализированные формулы определены следующим

образом [6]:

Монтмориллонит $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$;

Бейделлит $Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$;

Нонтронит $Fe_2 [Si_4O_{10}] (OH)_2 \cdot nH_2O$;

Основной особенностью монтмориллонита является слабая связь между пакетами, благодаря чему он легко набухает в водных растворах. Под набухаемостью понимают способность глинистых пород увеличивать объем в процессе взаимодействия с водой или водными растворами. Процесс набухания глинистых пород определяется многими факторами, основными из которых являются минеральный состав, дисперсность и структура [4].

Возможность удаления друг от друга двух соседних слоев глинистого минерала при набухании определяется, главным образом, положением центра отрицательного заряда, плотностью отрицательного заряда и природой межслоевого катиона. В случае незаряженных или слабозаряженных силикатов взаимодействие между слоями происходит за счет сил Ван - дер - Ваальса. Притяжение между соседними слоями, несущими отрицательный заряд, осуществляется через притяжение каждого из соседних слоев к межслоевому катиону. Показано [7], что крупные и полизарядные катионы удерживаются на поверхности и удерживают соседние слои значительно сильнее, чем ионы Li^+ и Na^+ . Кроме того, последние сильнее взаимодействуют с водой, приводя к дополнительному увеличению расстояния между слоями.

В различных монтмориллонитах отношение ионов Mg^{2+} к ионам Al^{3+} в октаэдрических сетках может варьироваться от 1 : 4 до 1 : 5, а отношение ионов Al^{3+} к ионам Si^{4+} в тетраэдрах может колебаться от 1 : 15 до 1 : 20 [8]. Силикатные слои монтмориллонита характеризуются гетеровалентным изоморфным замещением части ионов Al^{3+} на ионы Mg^{2+} (реже на ионы Fe^{2+}). С гетеровалентным изоморфизмом связано появление избыточного отрицательного заряда в силикатных слоях, который компенсируется межслоевыми катионами кальция, магния, натрия и калия. В

монтмориллонитах межслоевые катионы, как правило, координационно связывают молекулы воды, резко снижая их эффективный заряд. Поэтому нейтрализация избыточных отрицательных зарядов силикатных слоев межслоевыми катионами может быть неполной. В этом состоит главная особенность кристаллохимической структуры монтмориллонита, обуславливающая важнейшую роль молекул воды как компенсаторов положительных и отрицательных зарядов.

В монтмориллонитах к трем ассоциированным октаэдрам присоединяются двенадцать кремнекислородных тетраэдров (рисунок 1. 1).

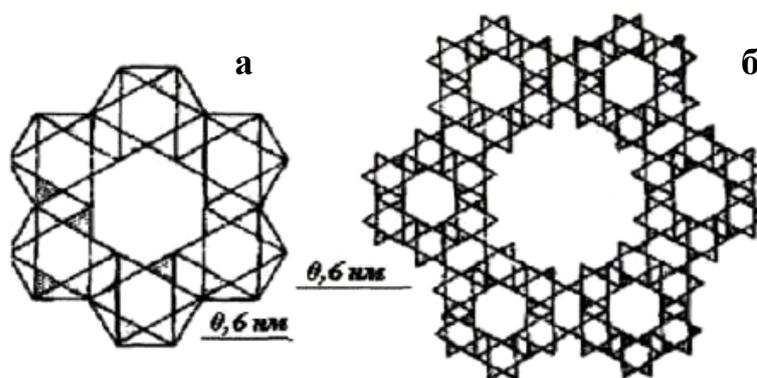


Рисунок 1.1 – Образование чешуек слоистых глинистых минералов: а) 1 - го порядка; б) 2 - го порядка. [9,10]

Поскольку поверхности кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных октаэдров гидрофильны, ассоциация первичных элементов и пакетов идет в тесном взаимодействии с водой. Наблюдается структурирующее воздействие поверхности твердого тела на прилегающий слой воды. В результате коагуляции пакеты монтмориллонита должны образовывать правильные, но довольно сложные геометрические фигуры, близкие к шестигранникам, которые могут расти как по базальной плоскости, так и по высоте. Эти фигуры и являются чешуйками минерала.

В результате взаимодействия с водой чешуйки получают ажурную структуру и большие размеры. Полости, образующиеся в чешуйках в процессе коагуляции, имеют форму, близкую к цилиндрической, и участвуют в

сорбционном процессе. Схема кристаллической структуры монтмориллонита представлена на рисунке 1.2 [5].

Молекулы воды образуют водородные связи с кислородом гидроксильных групп, координационно - связанных с ионами Mg^{2+} октаэдрических сеток.

Образование гидроксильных связей донорно - акцепторного типа приводит к определенной компенсации избыточных отрицательных зарядов, локализованных на соответствующих ионах кислорода. Роль этой формы молекул воды, служащей мостиком между силикатными слоями и молекулами воды гидратных слоев, по - видимому, возрастает по мере увеличения степени гидратации глины и смешения межслоевых катионов относительно базальных поверхностей силикатных слоев. Кристаллохимическая структура монтмориллонита включает сложную систему связей между полимерными силикатными слоями и межслоевыми гидратно - ионными прослойками, служащими необходимым элементом единой кристаллохимической структуры минерала.

Микропористый монтмориллонит содержит поры, образованные зазорами между контактирующими частицами. Их радиус по данным рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и конденсации паров составляет 40 - 70 Å [11].

По особенностям пористой структуры выделены три основных типа минералов сорбентов [7]:

- 1) слоистые силикаты с расширяющейся ячейкой;
- 2) слоистые силикаты с жесткой структурной ячейкой;
- 3) слоисто - ленточные силикаты.

Монтмориллонит, как основной породообразующий минерал бентонитов, относится к первой группе. В процессе адсорбции полярных веществ параметр c кристаллической ячейки минерала в зависимости от электронной структуры молекул адсорбата увеличивается на 3 - 10 Å, и в межпакетное пространство

монтмориллонита внедряется один или несколько молекулярных слоев адсорбируемого вещества.

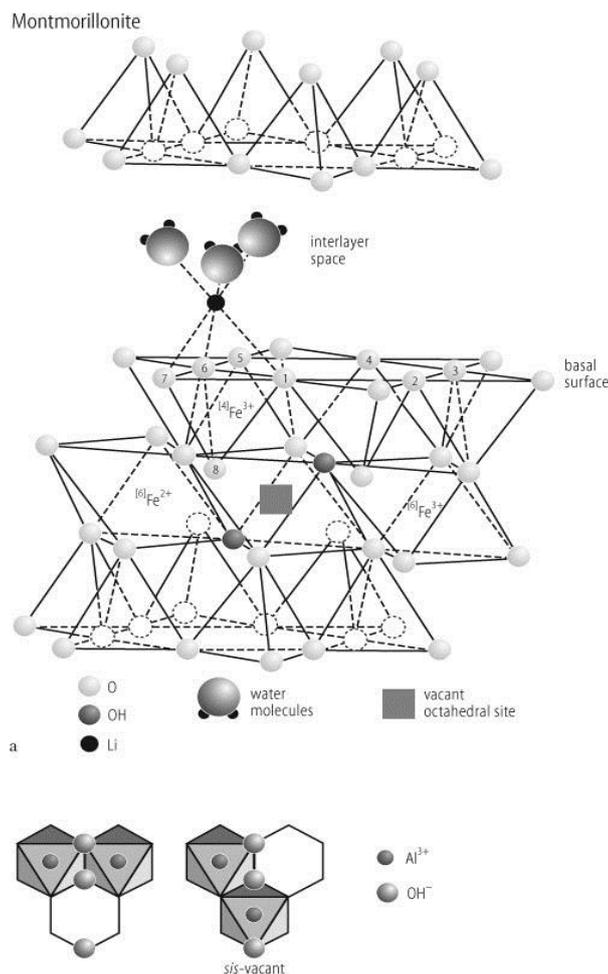
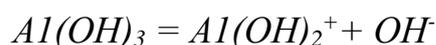


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура монтмориллонита [12]

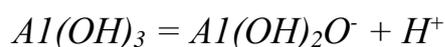
Считают [9,10,13-17], что молекулы могут адсорбироваться на поверхности двумя способами. В случае физической адсорбции взаимодействие между поверхностью и адсорбированной молекулой обусловлено межмолекулярным взаимодействием, которое не приводит к разрыву или образованию новых химических связей. В случае химической адсорбции (хемосорбции) молекулы удерживаются на поверхности в результате образования химической, обычно ковалентной, связи. Количество энергии, выделяющееся при хемосорбции, как правило, больше, чем при физической адсорбции и часто равно энергии химической связи.

Адсорбция может быть молекулярной и ионообменной. При молекулярной адсорбции между поверхностью адсорбента и молекулами вещества происходят взаимодействия различного типа: межмолекулярные диполь - дипольные взаимодействия или образование водородных связей. При ионообменной адсорбции происходит замещение ионов адсорбента на ионы, образуемые растворенным веществом. Процессам молекулярной сорбции почти всегда сопутствуют процессы ионного обмена и наоборот, ионообменным - процессы молекулярной сорбции [4].

Частицы глинистых минералов, находясь в воде, гидратируются, в результате чего формируются так называемые двойные электрические слои (ДЭС). Внутренняя часть ДЭС образована отрицательно заряженной поверхностью глинистой частицы, а внешняя состоит из адсорбционного и диффузного слоев гидратированных катионов. Структура ДЭС во многом зависит от pH и концентрации солей раствора, в котором он формируется. При изменении pH раствора наблюдается перезарядка торцевых участков глинистых частиц. В кислой среде скелет октаэдрической сетки диссоциирует по щелочному типу:



В щелочной среде скелет диссоциирует по кислому типу:



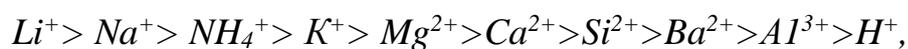
В результате этого процесса боковой скелет глинистой частицы в кислой и нейтральной средах заряжается положительно, а в щелочной - отрицательно.

Изменение заряда на торцевых участках глинистых частиц приводит к формированию в щелочных условиях одноименно заряженных, а в кислых и нейтральных знакопеременных ДЭС. Толщина диффузного слоя зависит от состава и концентрации солей в водном растворе, окружающем частицы глинистых минералов. Она максимальна при отсутствии солей и резко сокращается по мере увеличения их концентрации. Подобное поведение ДЭС в различных физико-химических условиях является одним из главных факторов,

регулирующих процессы структурообразования в глинистых осадках [18].

Для катионного обмена необходимо нарушение связей на краях алюмокремниевых групп, вызывающее увеличение числа некомпенсированных зарядов, которые уравниваются адсорбированными катионами. В глинах основными обменными катионами являются Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; H^+ ; K^+ ; NH_4^+ и Na^+ .

Они различаются по способности вытеснять (в эквивалентном количестве) противоионы с поверхностного слоя на границе частиц глины с глиняным раствором:



т.е. катионы лития, будучи адсорбированными глинистой частицей, обмениваются легче, чем другие катионы этого ряда [7].

Природу обменного катиона в глинистом материале можно определить при измерении pH . При величине pH , равной 9, предполагается присутствие натрия, 7,5 - кальция, менее 7 - водорода. Все кислые глины, вероятно, несут в обменных позициях кристаллической решетки железо или алюминий.

Технологические свойства глин характеризуют материал на разных стадиях его обработки в процессе изготовления изделий. Эти свойства обуславливаются процессами, происходящими в материале при затворении его водой, формовании, сушке, обжиге. Влагоемкость, способность глины вмещать в себя определенное количество воды и удерживать ее, растет с увеличением дисперсности глины. Монтмориллонитовые глины обладают большой влагоемкостью. Тонкие слои воды на поверхности глинистых частиц, проникая по микротрещинам и микропорам, вызывают расклинивающее давление, диспергируя твердые частицы, а часть воды проникает внутрь структуры глинистых минералов, увеличивая расстояние между плоскостями элементарных ячеек. Вследствие этого глина превращается в студнеобразную массу, во многом напоминающую типичные коллоидные структуры [7]. Гидрофильность, определяющая многие технологические свойства глин,

зависит от их состава и структуры. В монтмориллонитовых глинах вода особенно интенсивно проникает в межслоевое пространство, раздвигая пакеты, что обуславливает образование высокопластичного глиняного теста.

Размокание представляет собой распад в воде крупных глинистых агрегатов на мелкие частицы. Первая стадия распада глинистого агрегата происходит при его набухании, когда молекулы воды, втягиваясь в промежутки между зернами глины, расклинивают их. По мере увеличения толщины водной оболочки ослабляется связь между отдельными зернами глины, и они начинают свободно перемещаться в воде, находясь в ней во взвешенном состоянии, происходит полное размокание глины, образование шликера [3].

Одним из важных свойств шликеров является их тиксотропность. Тиксотропное упрочнение - свойство влажной глиняной массы самопроизвольно восстанавливать нарушенную структуру и прочность путем переориентации частиц глины и молекул воды. При этом часть свободной воды переходит в связанную. Величина тиксотропного упрочнения зависит от характера глины, содержания электролитов и влагосодержания. Разжижаемость - свойство глин образовывать при добавлении воды подвижные устойчивые суспензии.

Количество воды, необходимой для разжижения, определяется минералогическим составом глин и регулируется добавлением электролитов. Оптимальное разжижение, сочетание достаточной текучести и наименьшего содержания воды, достигается при правильном выборе электролита и его концентрации.

Пластичность - способность глины образовывать при затворении водой тесто, которое под воздействием внешних механических усилий может принимать любую форму без разрыва сплошности и сохранять эту форму после прекращения действия усилий [3]. Пластичность глин зависит от зернового и минералогического составов: с повышением дисперсности глин их пластичность возрастает, монтмориллонитовые глины обладают наибольшей

пластичностью.

Связующая способность - свойство глин связывать частицы неэластичных материалов (песка, шамота), сохраняя при этом способность массы формоваться и давать после сушки достаточно прочное изделие. Связующая способность зависит от зернового и минералогического состава глины.

1.2 Керамические массы из природной монтмориллонит содержащей глины Оренбуржья

Монтмориллонитовые глины относятся к полезным ископаемым, имеющим важное практическое значение, и добываются в больших количествах. Они применяются в нефтеперерабатывающей промышленности - как компонент глинистых растворов при бурении; в металлургии - в качестве связки при производстве железорудных окатышей и для приготовления формовочных земель; в пищевой, химической, фармацевтической промышленности. Однако практически нет работ, в которых бы исследовалась возможность использования тонкодисперсных монтмориллонитовых глин Оренбуржья в качестве основы для тонкой или функциональной керамики.

В процессе производства керамики необходимо контролировать не только химический (элементный и фазовый) состав готового изделия, но и его микроструктуру. Эта необходимость обусловлена сильной зависимостью химических и физических свойств керамики от структурной организации твердого тела на различных иерархических уровнях. Элементный состав исходных компонентов и их кристаллическая структура относятся к первому уровню. Следующий структурный уровень связан с распределением частиц компонентов по размерам и их формой. Исследование процессов структурообразования на микроуровне даст возможность выявить закономерности получения тех или иных технологически оптимальных параметров шихты. Регулировать свойства керамической структуры можно,

используя внешние или внутренние воздействия. Внешние воздействия – это изменение условий проведения процессов сушки и обжига. Внутренние воздействия – это изменения структуры на начальных стадиях, например, вариации дисперсного состава и воды затворения.

Необходимы комплексные исследования влияния внутренних параметров керамической массы на ее технологические свойства, доминирующие при формовании, процессе сушки и последующего спекания керамических изделий.

Связь между внутренними параметрами керамической массы и ее технологическими свойствами можно представить следующей диаграммой фазового пространства (рисунок 1.3).

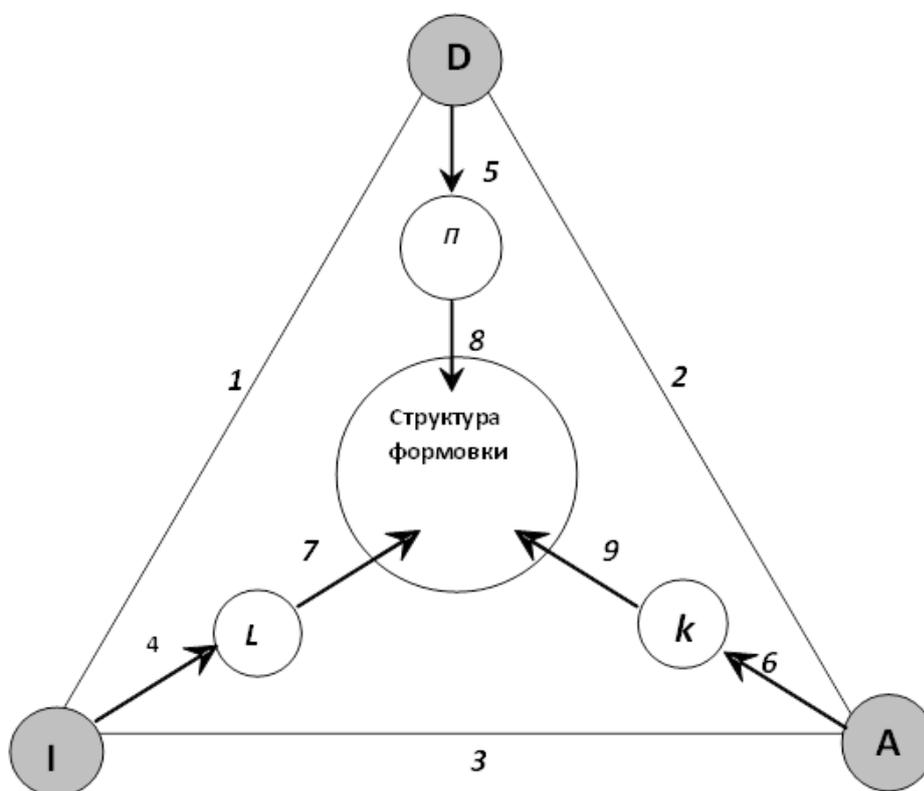


Рисунок 1.3 – Связи технологических и физико-химических свойств в керамической массе

Здесь *A* – форма и качество поверхности частиц, *D* - средний размер частиц, *I* - ионный состав воды затворения. Стороны треугольника 1, 2, 3 отражают технологические процессы образования керамической массы:

размокание, набухаемость и влагоемкость. Отрезки 4, 5 и 6 соответствуют свойствам керамической массы: 4 – разжижаемости, 5 – пластичности и 6 – тиксотропному упрочнению. В результате этих процессов образуется промежуточная микроструктура с определенной толщиной водных пленок L , структурой вторичного порового пространства Π и количеством кристаллизационной воды k . Отрезки 7 – 9 определяют основные теплофизические свойства, ответственные за процессы сушки отформованных образцов: 7 – теплоемкость, 8 – теплопроводность и 9 – структура сырца. Структура сырца определяется совокупностью описанных параметров и их вариаций, степень доминирования каждого из них в каждом случае необходимо дополнительно изучать.

На территории Оренбургской области самыми распространенными видами глинистого сырья являются полиминеральные легкоплавкие глины [19], лессовидные суглинки (тонкодисперсная смесь глинистых минералов, кварца, полевого шпата) преимущественно аллювиального происхождения, мощностью до 10–15 м. Их толщи служат сплошным покровом для разнообразных видов полезных ископаемых [20]. Ингрессионный (медленный) характер распространения вод, когда заполнялись лишь древние крупные долины рек (Урал, Сакмара, Самара, Илек и др.), способствовал накоплению пелитового (тонкозернистого, состоящего более чем на 50% из частиц размером менее 0,005 мм) материала. Это привело к доминированию высокодисперсных монтмориллонитовых глин со значительной фациальной неоднородностью (facies - облик) [1, 11].

В качестве объекта для исследования выбрана глина Южно-Оренбургского месторождения Оренбургской области. Тонкодисперсная монтмориллонитовая глина темно-серого цвета состоит преимущественно из пластинчатых частиц размером менее 1 мкм.

Отбор пробы глинистой породы производили после расчистки уступов и откосов карьера. На расчищенной поверхности отбирали пробы в соответствии

с известными методиками. [21] Выбор месторождения обусловлен тем, что карьер уже разработан, что позволит вести добычу сырья без предварительных экономических затрат на подготовительные работы.

Изучали полидисперсные образцы глины с размерами частиц менее 630 мкм. Ситовый анализ, проведен согласно ГОСТ 25469-93, содержание каждой фракции в 0,1 кг глины определено в масс.%.

Химический состав монтмориллонита в пробах разных месторождений, и даже в отдельных фракциях одной глины может заметно различаться. В таком случае характер компенсации отрицательных и положительных зарядов и роль молекул воды становятся неодинаковыми, отражаясь в реальных свойствах глины [4]. Элементный состав исходных компонентов и их кристаллическую структуру исследовали с помощью химического и фазового анализов. Химический состав глины определен по методикам силикатного анализа. Результаты приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Химический состав нативной глины

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ППП, %	Σ, %
55,9	9,51	0,86	18,63	0,72	2,05	1,9	3,24	7,08	99,89

Глина наполовину состоит из кварца SiO₂; часть оксида кремния SiO₂ находится в связанном виде, положительно влияя на пластичность и формовочные свойства керамической массы. Глинозем Al₂O₃ находится в составе глинообразующих минералов и слюдянистых примесей. С повышением содержания глинозёма, как правило, возрастает прочность сформированных, сухих и обожжённых изделий, увеличивается их огнеупорность. По содержанию оксида алюминия, согласно ГОСТ 9169-75, глина относится к полукислой. Необходимо отметить высокое содержание оксидов железа (9,51%) и водорастворимых оксидов K₂O и Na₂O (в сумме 5,14 мас.%).

Минералогический и фазовый составы природной или нативной глины оценивали методами рентгенофазового анализа по стандартным методикам [22,

23].

Исследуемая глина относится к сложным полиминеральным системам с низкосимметричными кристаллическими модификациями. Кристаллиты низкотемпературного кварца, корунда и кальцита имеют тригональную решетку. Слоистые минералы типа монтмориллонитов и хлоритов имеют кристаллические решетки преимущественно моноклинной сингонии. Содержание диоксида кремния в виде полиморфных модификаций кварца и кристобалита составляет 55%, в том числе около 30% свободного кварца. Объемные доли аморфных составляющих не превышают 10%. В исследуемой глине содержится около 20% монтмориллонита [24].

Таблица 1.2 - Фазовый состав нативной глины

Фаза	Объемная доля, %
β - кварц, SiO_2	45
монтмориллонит $(\text{Al}_2[\text{OH}]_2\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\} \cdot m\text{H}_2\text{O})$	30
хлорит $(\text{Mg,Fe})_{6-2x}(\text{Al,Fe})_{2x}[\text{OH}]_8\{\text{Si}_{4-2x}\text{Al}_{2x}\text{O}_{10}\}$	10
α - корунд, Al_2O_3	15

Обычно природную глину подвергают «обогащению». Самыми распространенными приемами обогащения глин являются: магнитная сепарация, промывка (удаление водорастворимых солей и оксидов калия и натрия), рассев на фракции и подбор для затворения шихты воды с оптимальными значениями pH . Магнитная сепарация оказалась неэффективной ввиду малого количества магнитных соединений железа.

При смешении глины с водой образуются коагуляционные структуры, во многом определяющие физико-химические свойства дисперсной системы глина – вода. Около коллоидных частиц типа $m\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, адсорбирующих на своей поверхности воду, образуются сольватные оболочки из прочно связанной воды. Толщина сольватных оболочек зависит не только от структуры монтмориллонита, но и от кислотности воды pH . При значении $pH 2$, согласно

[25], золи кремнезема наиболее устойчивы к полимеризации и агрегации. Толщины сольватных оболочек, диффузных оболочек из рыхло связанной и свободной воды, заполняющих объемы между частицами, влияют на процессы диссипации энергии в керамической массе и интенсивность фазовых превращений при спекании [26, 27]. Можно считать, что в каждом случае при затворении глины водой образуются индивидуальные структурные комплексы или кластеры, физико-химические и технологические свойства которых определяются структурой, размерами и формой глиняных частиц, толщинами водных оболочек и составом адсорбированных катионов. Диапазон вариации внутренних параметров керамической массы, связанных с pH воды затворения и содержанием водорастворимых солей натрия, калия и т.д., особенно широк для монтмориллонитовых глин [28]. Максимальное количество капиллярно-конденсированной воды и адсорбционной воды в монтмориллонитах составляет около 35%. Пространственное распределение центров адсорбции воды на поверхности частиц зависит от давления p , определяемого формулой Томсона – Кельвина:

$$p = p_0 \exp(-gV_m/rRT), \quad (1.1)$$

где p и p_0 – соответственно давление над искривленной поверхностью и внешнее давление; g – поверхностное натяжение, V_m - молярный объем жидкости; $r = r^+/\cos \delta$; r^+ - радиус капилляра; δ – краевой угол смачивания.

Радиус капилляра, краевой угол смачивания и поверхностное натяжение определяются, главным образом, микрорельефом поверхности частиц и могут существенно меняться при использовании различных типов воды затворения и изменении элементного (минералогического) состава для одной и той же глины. Согласно соотношению Томсона – Кельвина (1.1), различия в процессах адсорбции воды с различными значениями pH (дистиллированная вода) и pH 2 (кислая вода) в одной и той же глине могут сказываться на формировании пористой микроструктуры в системе глина – вода и наследоваться при

термическом воздействии. Поэтому были подробно рассмотрены свойства керамических масс до и после промывки с дистиллированной ($pH7$) и кислой ($pH2$) водами затворения. Водорастворимые соли удаляли из керамической массы путем трехкратной промывки глинистого сырья дистиллированной водой.

Одним из главных факторов, определяющих физические и физико-химические свойства глины и керамической массы на ее основе, является гранулометрический состав. Дисперсность – одна из важнейших характеристик глинистых материалов. Элементный состав одной и той же глины может, в принципе, варьировать с изменением фракционного состава частиц. Гранулометрический состав глины (ситовый рассев) после стандартного размола представлен в таблице 1.3.

Фракционный состав – доленое распределение размеров частиц порошка глины по весу – может оказывать существенное влияние на кинетику фазовых превращений при спекании керамики. Дисперсные системы отличаются от компактных тел избыточной поверхностной энергией из-за высокой удельной поверхности. Удельная поверхность равна отношению суммарной поверхности частиц ΣS к их общему объему ΣV или массе $\rho \Sigma V$ дисперсной фазы:

$$S_{уд} = \Sigma S \cdot K / \rho \Sigma V, \quad (1.2)$$

где K – фактор формы, ρ – плотность частиц.

Таблица 1.3 - Гранулометрический состав нативной глины

Размеры частиц, мм	1- 0,63	0,63 – 0,16	0,16 – 0,04	< 0,04
Содержание, % (масс.)	1	68	30	1

Для определения фракционного состава монтмориллонит содержащей глины использованы ситовый, микроскопический методы и метод электрофотоседиментации [29, 30] - определение размеров частиц путем измерения коэффициентов оптической плотности D суспензии определенной концентрации C во времени t . Анализ зависимостей $D(t)$ позволяет получить

информацию о размерах и количественных соотношениях частиц [28-30]. Оптическая плотность (поглощательная способность) раствора определяется по формуле

$$D = \lg(I_0/I) = \xi Cl, \quad (1.3)$$

где ξ - молярный показатель поглощения, C - молярная концентрация, l - толщина слоя.

Метод седиментации (осаждение частиц) базируется на законах движения твердых сферических частиц в вязкой среде при условии независимости их движения. Если расстояния между частицами и удаление от стенок сосуда значительно больше их размеров, то скорость частицы v определяется действием силы тяжести и сопротивлением среды, в конечном счете, числом Рейнольдса [29]. Для ламинарного течения $Re \ll 1$, в нашем случае $Re \sim 0,06$, следовательно, в первом приближении можно использовать формулу Стокса:

$$g = 2r^2 g(\rho_1 - \rho) / 9\eta, \quad (1.4)$$

здесь g - ускорение свободного падения, r - размер частицы, η - динамическая вязкость среды, ρ_1, ρ - плотность частиц и среды.

Скорость падения в жидкости частиц неправильной формы может существенно отличаться от скорости сферических, поэтому порошки с резко анизометрическими формами частиц методами седиментации изучать не рекомендуется. Частицы минералов природных глин, имеют, как правило, изометрические формы, и за размер частицы можно принять диаметр эквивалентной по скорости падения сферической частицы (стоксовские размеры).

По отношению скоростей уменьшения оптической плотности $V_i = -dD_i/dt_i$ для различных участков спектральных кривых $D(t)$ можно определить относительные размеры осевших частиц s_i . По отношению значений времени на каждом участке t_i - оценить «весовой коэффициент» каждой группы частиц.

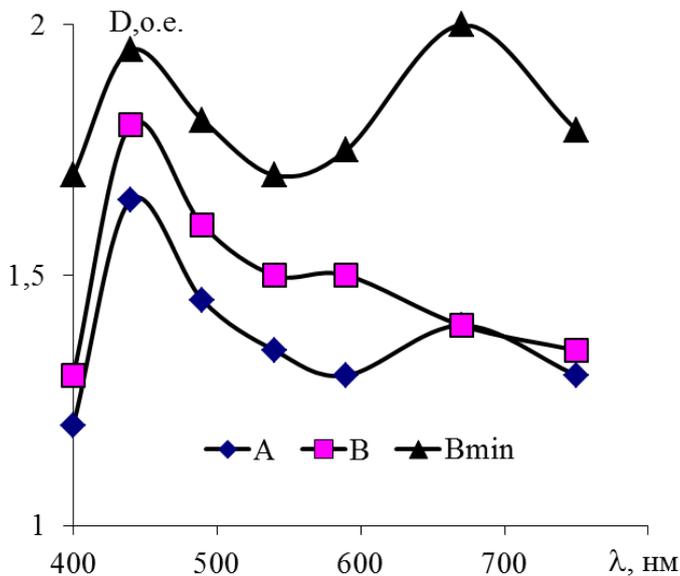


Рисунок 1.4 – Спектры поглощения водных растворов для фракций А(0,63-0,16 мм), В(0,16 -0,04 мм) и В_{min} (менее 40 мкм).

Для выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера (1.3) и получения адекватных результатов необходимо соблюдать следующие условия: 1) использовать монохроматический свет, 2) равномерное распределение частиц и одинаковый характер взаимодействия между ними в растворе [31, 32]. Выполнение второго условия редко достижимо из-за неоднородности частиц по

размерам, форме, плотности и цвету. Однако полуколичественные оценки соотношений размеров и содержания частиц возможны после тщательной отработки методик эксперимента с учетом ограничения их применения. Для исследования растворов использовали фотометрический метод (колориметр типа КФК-2). При одинаковых фазовых и химических составах частиц, концентрациях раствора C и толщинах слоев l изменение оптической плотности dD определяется количеством частиц и их размерами.

На результатах ситового анализа существенно сказывается агломерация мелких частиц, неизбежная при сухом рассеве. Для максимальной дезинтеграции необходима достаточно вязкая среда, хорошо смачивающая частицы. Согласно [29, 30], из всех исследованных жидкостей только вода обладает универсальной способностью к дезагрегации порошков, особенно кварца, бентонита и корунда.

Спектры поглощения получали для 20%-ных водных растворов $NaCl$, содержащих $C=1\%$ (масс.) глиняных частиц. По спектрам поглощения определили значения длин волн λ_{max} , при которых коэффициенты поглощения D максимальны (рисунок 1.4). Тонкодисперсные частицы фракции В_{min} в воде

образуют мутную среду, интенсивно рассеивающую свет. Очевидно, фракция содержит в большом количестве частицы, соизмеримые с длинами волн видимого спектра. Известно, что если частицы меньше $0,2\lambda$, то образуются мутные среды, интенсивно рассеивающие свет согласно закону Рэлея: $I \sim 1/\lambda^4$ [31]. Седиментацию суспензии фракции V_{\min} далее не исследовали. Для растворов фракций А и В наблюдается максимум значений D при $\lambda=420$ нм; причем лучше он выражен для крупной фракции А.

Седиментационные кривые для нативных порошков глины строили, аппроксимируя данные методом наименьших квадратов (рисунок 1.5). Видно, что время осаждения частиц крупной фракции на 15% меньше времени осаждения мелких (26,3 и 31,2 минуты соответственно).

В первые 2 минуты идет активная дезагрегация, кривые слабо разделяются. Затем начинает доминировать процесс осаждения частиц и на кривых можно выделить линейные участки, соответствующие разным скоростям.

По длине этих участков определены весовые доли каждой группы частиц.

Частицы фракции А можно разделить по размерам на три группы, а фракции В – на две. Средние размеры частиц в обеих фракциях определены методами количественной оптической микроскопии с погрешностью около 10%.

Установлено, что диаметры

частиц фракции А изменяются в пределах от 600 ± 60 до 150 ± 15 мкм, диаметры частиц фракции В – от 150 ± 15 до 90 ± 10 мкм. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными методом седиментации, однако

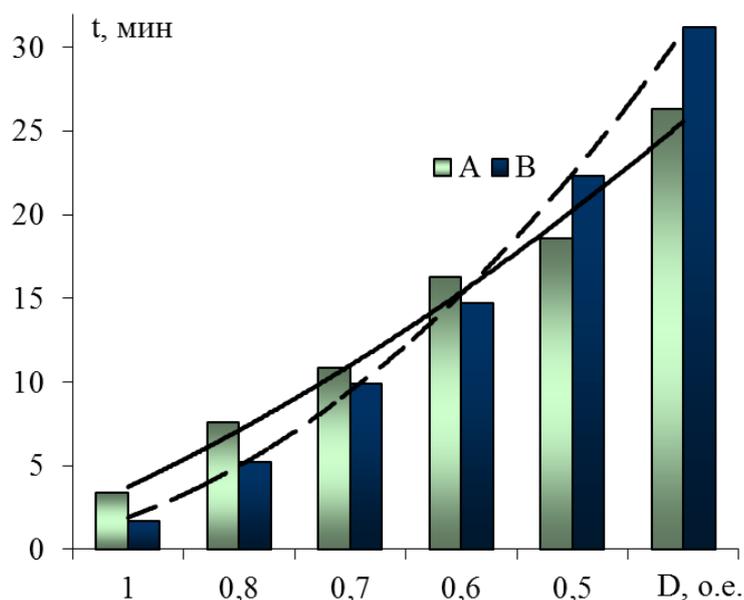


Рисунок 1.5 – Кривые седиментации для частиц фракций А и В

седиментация оказывается более чувствительным и статистически достоверным способом исследования распределения отдельных групп частиц внутри фракции.

Отношение среднестатистических диаметров частиц составило $dA/dB = 2,63$, а удельных поверхностей порошков $S_{уд}A/S_{уд}B = 0,38$.

Для фракций А, В и A_{max} определяли значения истинной плотности (массу единицы объема твердого материала без учета объема пор). пикнометрическим методом [33], для этого использовали пикнометры объемом 50 мл, дистиллированную воду в качестве рабочей жидкости. Эталонном сравнения служил сертифицированный полупроводниковый монокристаллический кремний высокой чистоты после механического измельчения в агатовой ступке. Истинную плотность (рисунок 1.6) твердого материала во фракциях А и В рассчитывали по формуле

$$\rho_u = \frac{\rho_{жс} \cdot q}{[M_1 - (M_2 - q)]}, \quad (1.5)$$

где ρ_u - истинная плотность твердого материала; $\rho_{жс}$ - плотность пикнометрической жидкости при 20 °С; q - навеска образца; M_1 - масса пикнометра с жидкостью; M_2 - масса пикнометра с жидкостью и навеской.

Относительная погрешность при определении истинной плотности порошка кремния составила 0,2% ($2,33 \pm 0,004$ г/см³). Значения истинных плотностей для фракций В, А и A_{max} (0,63-1,00 мм) приведены на рисунке 1.6. Видно, что плотность образцов глины для разных фракционных составов имеет неодинаковые значения. Очевидно, размеры частиц обусловлены минеральными составами фракций и количественно эти составы в рамках одной глины различаются. С уменьшением размеров частиц увеличивается их удельная поверхность, что препятствует полному высвобождению воздуха из внутренних пор, заполнению водой и определению истинной плотности и увеличивает погрешность эксперимента. Для частиц фракции В абсолютная погрешность составляет $\pm 0,25$ г/см³.

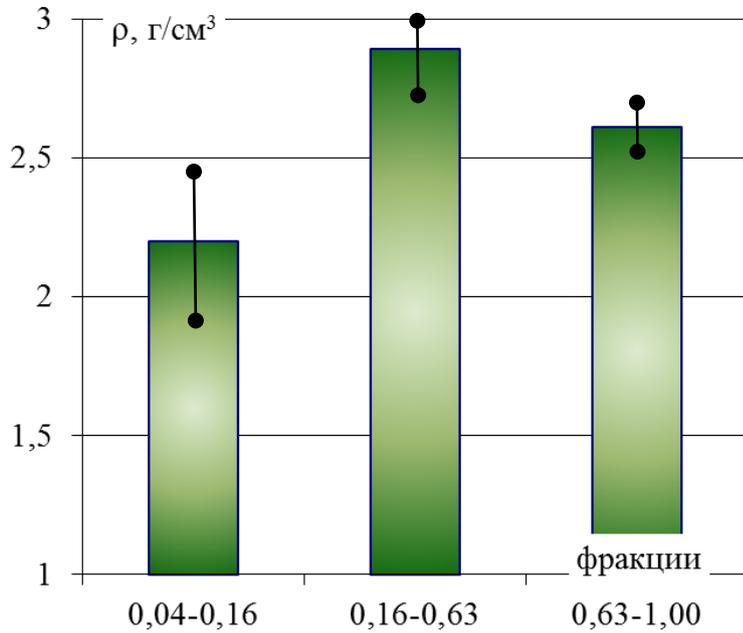


Рисунок 1.6 – Значения истинной плотности для фракций В, А, А_{max} нативной глины.

Технология получения керамики из дисперсных систем представляет собой непрерывную цепь количественно-качественных изменений структуры и свойств исходного сырья, вызываемых комплексом физико-химических процессов [34, 35]. Все функциональные

свойства изделий из керамики закладываются при формировании керамической массы и ее последующей термической обработки. В исходном состоянии керамическая масса представляет собой систему, далекую от состояния термодинамического равновесия по многим параметрам. Это связано с высокой удельной поверхностью частиц, наличием сильно развитой свободной поверхности дисперсных элементов, разветвленными сетками межкристаллитных границ, микрополостями внутри порошинок, дефектностью кристаллических решеток веществ [7, 28]. Нагрев реализует сложный комплекс разнообразных протекающих одновременно или последовательно явлений. При температурном воздействии происходит изменение размеров, структуры и свойств исходных порошковых тел, протекают процессы поверхностной, граничной и объемной само- и гетеродиффузии, разнообразные дислокационные явления, осуществляются перенос вещества через газовую фазу, химические реакции, релаксации микро- и макронапряжений, рекристаллизация частиц [7, 36, 37]. Конечные свойства определяются доминирующими процессами при термообработке глин: дегидратация, выгорание органики, появление легкоплавких эвтектик, полиморфные и фазовые превращения [36].

Сложную структуру кремнеземистой керамики, формирующуюся при

сушке и спекании необходимо рассматривать на разных уровнях ее организации, в соответствии с иерархией структурных уровней [28]. Твердофазные частицы шихты формируют структуру на мезо- (размеры и форма частиц) и микроуровнях (структура самих частиц). Первостепенное значение при сушке и спекании имеют процессы, связанные с содержанием и удалением воды в монтмориллонитовой глине [18].

Влагу в керамических массах по форме связи с минеральными частицами делят на химическую, физико-химическую (связанную и диффузионную) и механическую (свободную) [7, 18, 34, 35, 38, 39, 40-43]. Химическая влага входит в состав кристаллической решетки монтмориллонита и удаляется во время обжига при температурах выше 550 °С - 800 °С. При этом образуется новая структура, в которую может входить вода.

Физико-химическая, или связанная влага делится на прочносвязанную (адсорбционную) и рыхлосвязанную (осмотическую). Содержание прочно связанной воды зависит от строения кристаллической решетки глинистых минералов, дисперсности и состояния поверхности частиц. Активная поверхность в монтмориллоните велика. Интервал изменения содержания прочносвязанной воды может достигать 80%. Прочносвязанная вода мало подвижна, обладает вязкостью, значительно превосходящей вязкость свободной воды, и сдвиговой прочностью, что приближает ее к вязко-пластичным телам [18, 44].

Адсорбционная вода находится в составе гидратных оболочек глинистых частиц. Мономолекулярный слой этой воды прочно связан с частицами минерала до температур 200-250 °С, следующие слои жидкости связаны с частицей менее прочно. Толщина слоя полимолекулярной абсорбции составляет несколько сотен диаметров молекул. Основная часть связанной воды является рыхлосвязанной. Эта вода удерживается за счет вторичной ориентации дипольных молекул вследствие диполь-дипольного взаимодействия с молекулами прочносвязанной воды и удаляется при 110-120 °С. По мере

удаления от поверхности частицы степень ориентации дипольных молекул уменьшается и деление физико-химической связанной воды на прочно- и рыхлосвязанную можно считать весьма условным [34, 35, 44]. Физико-механическая, или свободная влага содержится в макро- и микрокапиллярах керамических масс. Эта связь слабая и нарушение ее происходит уже при испарении воды [7, 39, 34, 35, 40] (рисунок 1.7).

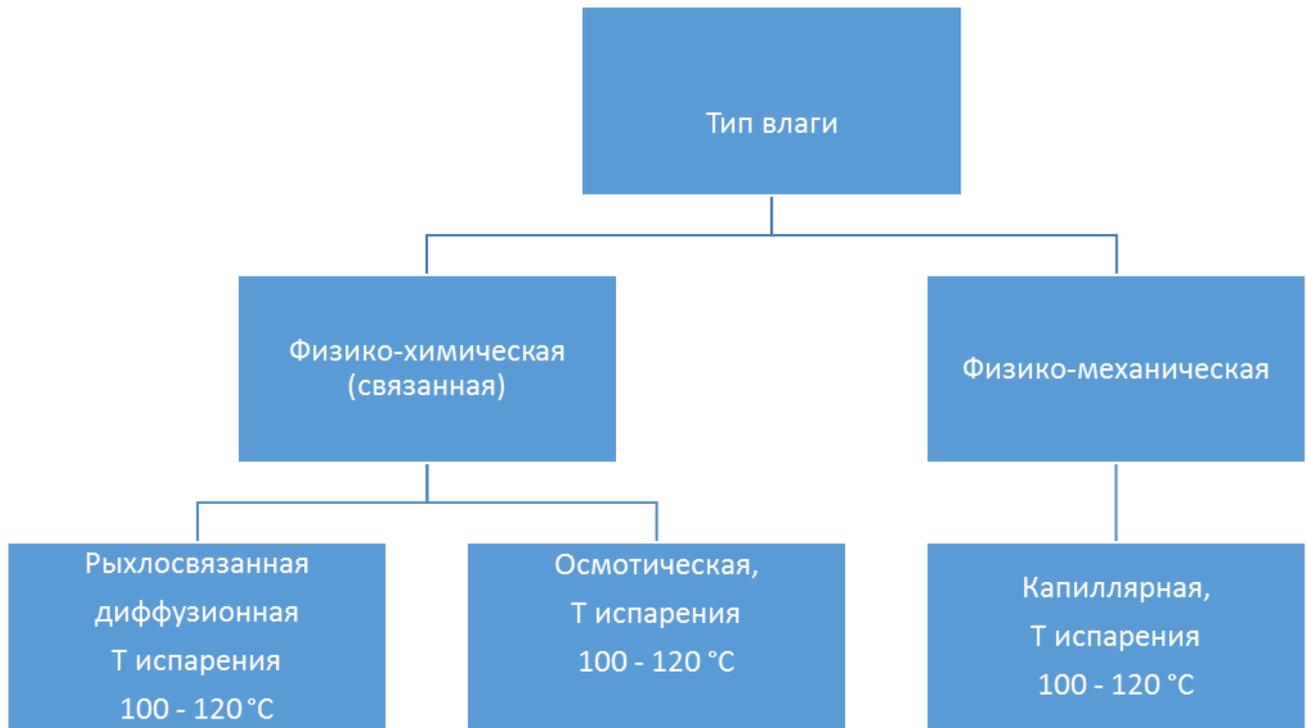


Рисунок 1.7 – Типы слабо связанной влаги в глинистых массах [18, 28, 34, 35, 37, 39, 40, 44,]

В процессе сушки происходит изменение форм связи влаги с материалом и ее частичное удаление путем испарения. Температурный градиент в керамике при сушке создается градиентом концентрации влаги, приводящий к ее перемещению в виде пара и жидкости. Плотность потока влаги q_T пропорциональна температурному градиенту:

$$q_T = -k\rho_0\delta \frac{\partial T}{\partial n}, \quad (1.6)$$

где δ (град⁻¹) – термоградиентный коэффициент; $\partial T/\partial n$ – градиент температуры, град/м, ρ_0 – плотность абсолютно сухого материала, k – коэффициент диффузии.

Скорость сушки (изменение влажности материала в единицу времени) зависит от коэффициентов диффузии влаги в окружающую среду и определяется теплопроводностью, теплоемкостью образца. Основной характеристикой перемещения влаги внутри сохнущего изделия, является коэффициент диффузии, зависящий от размеров капилляров, температуры и влагосодержания. При фиксированных значениях k, c, ρ и $\frac{\partial T}{\partial n}$, поток испаряющейся влаги будет зависеть от микроструктуры частиц и механизмов связи частиц с водой.

В керамической технологии наиболее распространены шихты, в которых жидкой фазой является вода. При смешивании монтмориллонитовой глины с водой образуются коагуляционные структуры, во многом определяющие физико-химические свойства дисперсной системы глина – вода. Около коллоидных частиц типа $m\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, адсорбирующих на своей поверхности воду, образуются сольватные оболочки из прочносвязанной воды. Толщина сольватных оболочек зависит не только от структуры монтмориллонита, но и от кислотности pH воды.

Молекулы физико-химической воды связаны с поверхностью частиц адсорбционными силами, образуя вокруг частиц гидратные оболочки. Для неё характерна малая подвижность и свойства, резко отличающиеся от свойств свободной воды [7, 18, 36, 40, 44].

Химическая вода связана химическими силами в гидратах и кристаллогидратах [36]. Вода конституционная находится в кристаллической решетке минерала в виде аниона OH^- , реже в виде ионов оксония H_3O^+ . Кристаллизационная вода входит в состав минералов в виде нейтральных молекул H_2O , занимающих определенные места. Удаление химически

связанной влаги сопровождается полным разрушением структуры и образованием безводного соединения [7, 39, 40] (рисунок 1.8).

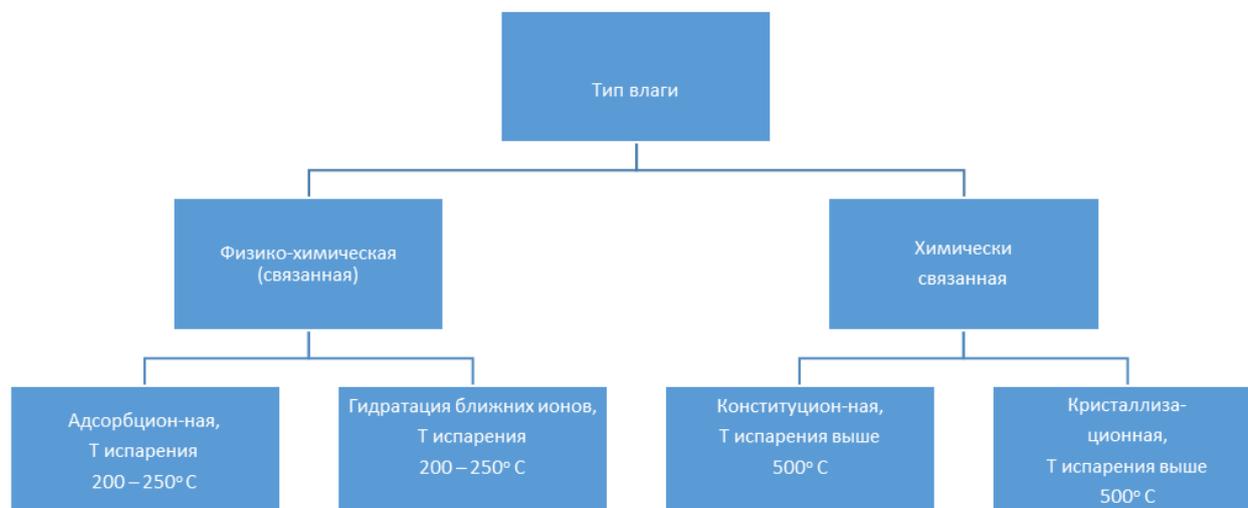


Рисунок 1.8 – Типы прочно связанной влаги, находящейся в глинистых массах [18, 35, 39, 40, 44]

Основной особенностью монтмориллонита является слабая связь между пакетами, благодаря чему он легко набухает в водных растворах. Под набухаемостью понимают способность глинистых пород увеличивать объем в процессе взаимодействия с водой или водными растворами. Процесс набухания глинистых пород определяется мезо- и микроструктурными параметрами, основными из которых являются минеральный состав, дисперсность и типы кристаллических решеток [4, 45].

Технология подготовки глин к термической обработке – сушке и высокотемпературному обжигу (спеканию) - состоит из следующих операций: промывания глины (очистки от водорастворимых солей) и просушивания, затворения керамической массы, полусухого прессования цилиндрических образцов (диаметром 25 и высотой 10 мм) при давлении 50 МПа, сушки образцов 24 часа на воздухе и 2 часа в сушильном шкафу СШ-200 при 160 °С.

Сушка образцов является важной технологической операцией изготовления керамики (процесс удаления влаги из изделий путем испарения). Затраты на сушку составляют в себестоимости изделий около 10%.

Мезоструктурные изменения в керамической массе при сушке, отражаются в значениях макропараметров: уменьшении объема (воздушная усадка), массы и изменении плотности высушенных образцов. Монтмориллонитовые глины, как правило, имеют большую воздушную усадку (до 10%) [46], поэтому по результатам изменения указанных параметров в процессе сушки можно оценить влияние pH воды затворения и фракционного состава на формирование структуры в образцах.

Скорость сушки зависит от коэффициентов диффузии влаги в окружающую среду и определяется коэффициентами теплопроводности, теплоемкости и структурой образца. Основной характеристикой перемещения влаги внутри сохнущего изделия, является коэффициент диффузии. Он зависит от размеров капилляров, температуры, влагосодержания, вида глинистого минерала. Для монтмориллонитовых глин коэффициент диффузии в 10-15 раз меньше, чем для каолинитовых, поэтому монтмориллонитовые глины считаются чувствительными к сушке.

Известно, что в первый период сушки величина объемной усадки равна объему испарившейся из изделия влаги. При этом в первую очередь из глины испаряется капиллярная вода, обладающая менее прочной связью с глинистыми частицами. Затем вода из гидратных оболочек начинает перемещаться в капилляры, толщина оболочек уменьшается, и частицы глины начинают сближаться. Когда частицы приходят в соприкосновение, усадка постепенно прекращается. Наличие в массе непластичных материалов уменьшает воздушную усадку [28, 47].

Авторами настоящего исследования подобраны оптимальные параметры режима сушки: минимальные затраты энергии при отсутствии трещин в образцах во время спекания, что свидетельствует о полном удалении слабосвязанной воды, находящейся в макро- и микрокапиллярах.

Установлено, что при стандартном режиме сушки образцы, не содержащие водорастворимых солей после промывки, теряют до 12% начальной массы при

объемной усадке до 6,5%. Потеря массы в образцах «не промытых» составляет около 3,5% при объемной усадке 2%. Очевидно, сформированные в результате сушки микроструктуры имеют существенные различия, которые будут влиять на кинетику фазовых превращений при спекании.

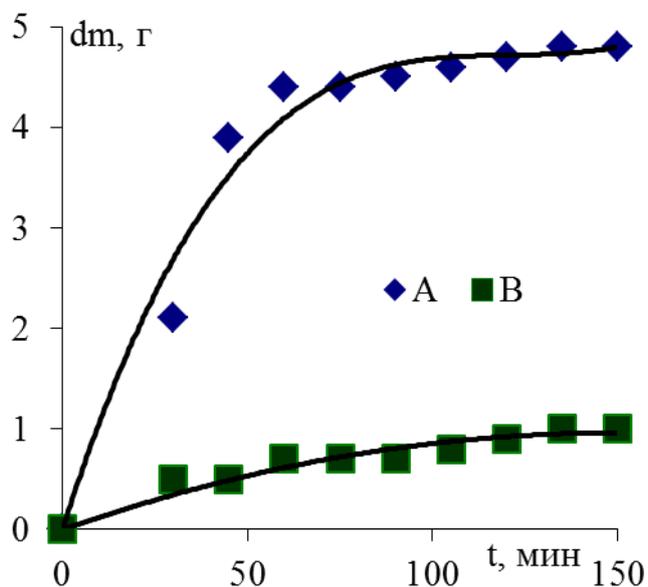


Рисунок 1.9 – Кинетические кривые удаления свободной воды порошков фракций А и В.

Кинетические кривые удаления свободной воды в процессе сушки для порошков фракций А и В, приведены на рисунке 1.9. Сушку проводили в сушильном шкафу при 160 °С после формования образцов, без предварительной сушки на воздухе. Массы образцов обеих партий составляли по 80 граммов. За 150 минут масса испарившейся свободной воды составила 4,8 и 1 г для фракций А и В соответственно.

Представляет интерес проследить изменения физических параметров – объема, плотности и массы образцов, сушка которых осуществлялась в рабочем режиме при 160 °С, 2 часа. В последний, третий час сушки объем и масса образцов не меняются. Установлено, что чувствительность к сушке отформованных образцов зависит от размеров частиц и воды затворения (таблица 1.4).

Таблица 1.4 - Объемная усадка и потеря массы

Партии образцов	$\Delta v/v, \%$	$\Delta m/m, \%$
A + pH7	2,91	5,4
B + pH7	2,84	5,2
A + pH2	2,82	9,1
B + pH2	1,56	4,1

Для керамической массы, затворенной на воде с pH7, усадка и потеря

массы практически не зависят от фракционного состава образцов. Крупнозернистые образцы, затворенные на кислой воде с $pH2$, при сушке теряют воды в 2 раза больше, чем мелкозернистые.

Изменения объемов и масс сырцов при сушке определяются их теплофизическими свойствами, в первую очередь, удельной теплоемкостью. Измерения удельной теплоемкости позволяют сделать заключение о термодинамической устойчивости и способности структуры материала к диссипации энергии.

Теплоемкость материала включает в себя повышение энергии колебательного движения атомов относительно их равновесного положения в узлах решетки и повышение энергетического состояния электронов в решетке и изменения их положения относительно атомов. Удельная теплоемкость представляет собой важный информационный сигнал о состоянии, термодинамической устойчивости керамического материала и о направлении необходимых изменений внешних и внутренних управляющих параметров технологических процессов.

Традиционные, разрушающие способы определения теплоемкости керамических материалов требуют большого количества образцов (по массе) и не позволяют за одну серию экспериментов проследить кинетику изменения теплоемкости. Экспериментальное определение удельной теплоемкости керамических материалов является трудоемким, поскольку для интерпретации результатов необходима большая статистическая выборка, которую далеко не всегда можно обеспечить. В рамках данной работы значения удельной теплоемкости c определяли неразрушающим способом, позволяющим за серию экспериментов проследить изменения значений c в температурном диапазоне $80\text{ }^{\circ}\text{C} - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для определения удельной теплоемкости образцов с погрешностью не более 15% использовали установку ЛКТ-8, изготовленную научно – техническим центром «Владис» г. Москвы [48]. Температура печи в диапазоне

20 °С - 120 °С измеряется с разрешением 1°С.

Использовали метод эталона. Эталоном служил алюминиевый тигель массой 0,063 кг и теплоемкостью 950 Дж/кг·К. Значения удельных теплоемкостей можно определить по соотношению:

$$c = \{(W - W_x)\Delta t\} / \{\Delta T - Q_T\} / m, \quad (1.7)$$

где W - номинальная мощность калориметра, W_x - мощность тепловых потерь калориметра при постоянной мощности нагрева W , m - масса образца, ΔT - постоянный температурный интервал (10 °С), Δt - измеряемый временной интервал, Q_T - тепло, потребляемое эталоном (тиглем). Измерения проводили в температурном диапазоне от 80 °С до 120 °С, где теплоемкость определяется в первую очередь нагреванием и испарением воды, самого теплоемкого компонента в глине.

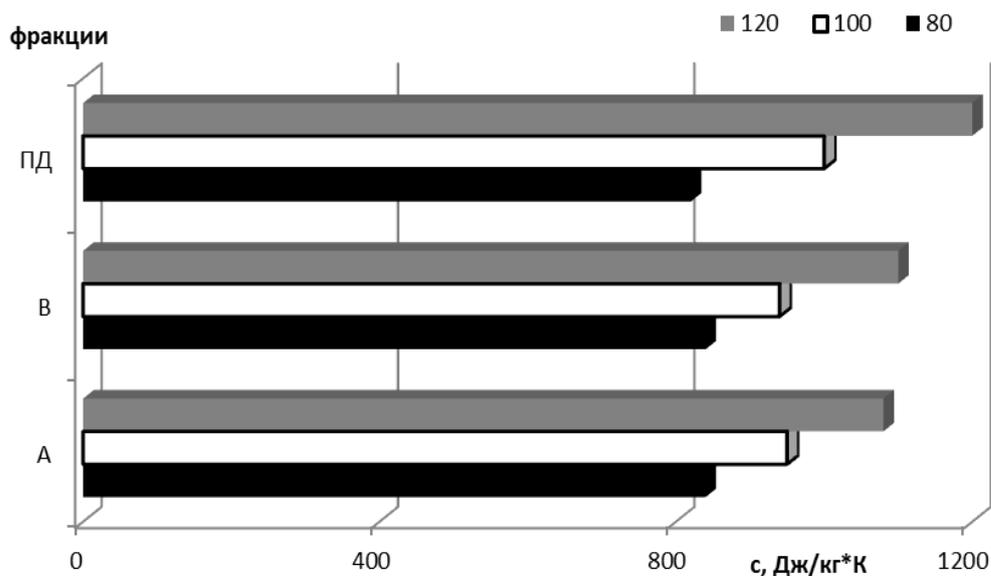


Рисунок 1.10 – Удельная теплоемкость образцов глины, полученных из частиц фракций А, В и полидисперсных частиц ПД

Значения удельной теплоемкости для полидисперсных порошков глины без промывки и после промывки и просушки в пределах погрешности одинаковы и составляют 1000 ± 100 Дж/кг·К [49].

Дисперсность частиц мало влияет на удельную теплоемкость. Порошки, полученные рассевом нативной глины на фракции А и В, и полидисперсный

глинистый порошок (ПД), содержащий долю мелкой фракции V_{\min} , после сушки при 160 °С, 2 часа, имеют близкие значения удельной теплоемкости c (рисунок 1.10).

Величину удельной теплоемкости c измеряли для следующих партий образцов – полидисперсных порошков природной глины: после сушки (1), с добавлением 20 % воды разного ионного состава ($pH7$, $pH12$, $pH2$ – соответственно, 2, 3, 4) и образцов, содержащих 70 % воды (5). Результаты измерений показаны на диаграмме (рисунок 1.11).

Удельная теплоемкость образцов природной глины составляет 860 ± 70 Дж/кг·К, что согласуется со стандартными значениями (900 Дж/кг·К для сухой глины [49]). При повышении температуры от 80 до 120 °С, теплоемкость для образцов партий 1-4 увеличивается в 3 раза, что обусловлено нагревом и испарением воды (согласно [49], удельная теплоемкость для влажной глины

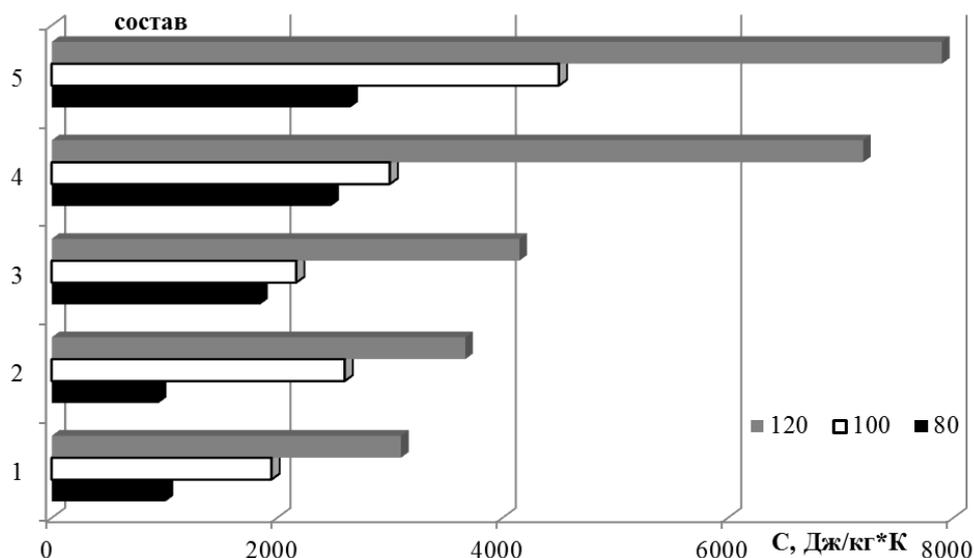


Рисунок 1. 11 – Удельная теплоемкость глины с различной влажностью и водой затворения 2000 Дж/кг·К). Значения теплоемкости для образцов 4 и 5 в среднем в 2,5 раза выше при всех температурах. Для образцов партии 5 этот факт объясняется высоким содержанием воды в керамической массе (70 %). В образцах четвертой партии высокая теплоемкость обусловлена активными ионными обменными

процессами на межфазных границах частица – вода и изменениями в микроструктуре. При использовании кислых растворов затворения поверхностная активность ионов (поверхностная проводимость, удельная электропроводность поверхностных ионов или противоионов двойного электрического слоя) существенно повышается.

Согласно [45], в процессе заполнения межслоевого пространства монтмориллонита молекулами воды появляются внутренние поверхности - внутрочастичные микропоры размером менее 0,001 мкм. Ионы кислорода связываются с ионами алюминия, магния, железа и других металлов, расположенными в октаэдрическом слое. Связь между катионами, способными к обмену, и молекулами воды, находящимися в межслоевых позициях, ослабляется. Вода легко теряется и снова приобретает, что вызывает колебания параметра от 1,0 до 2,0 нм и разбухание глины. По данным РСА, максимальный параметр c ячейки нативного монтмориллонита составляет 1,6 нм. Монтмориллонитовая глина, набухшая в дистиллированной воде, имеет трубчато-ячеистое микростроение: это ячейки неправильной или щелевидной формы, размерами 15-20 на 3-5 мкм. При кислотности воды $pH2$ (партия 4) поры увеличиваются, стенки их утолщаются и структура размывается. В таких структурах вода удерживается гораздо сильнее. Что и подтверждается высокими значениями теплоемкости.

Для анализа интенсивности взаимодействия частиц с водой использовали кинетический параметр t/m – время нагрева единицы массы образца (г/с) на 10 °С, пропорциональный лиофильности частиц глинистых минералов. Полученные зависимости $f=t/m(T)$ приведены на рисунок 1.12. Для образцов шихты, затворенных водой $pH2$, зависимость $t/m(T)$ линейная. Линия расположена между кривыми, построенными для образцов партий 1-3 и 5, с высоким содержанием воды. Дополнительное время нагрева образцу 4 требуется для удаления воды из межчастичных пор и микропор, имеющих развитую поверхность.

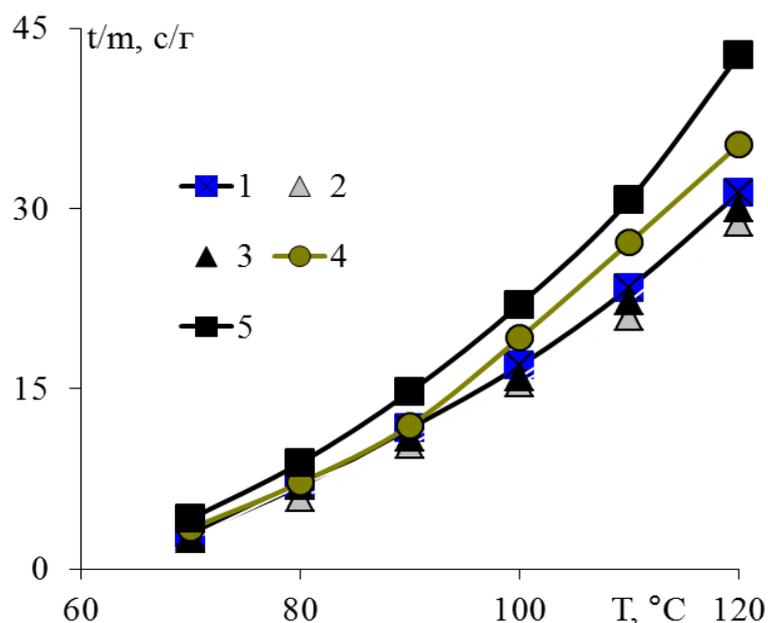


Рисунок 1.12 – Температурные зависимости времени нагрева единицы массы образцов: 1 - после сушки; 2, 3, 4 - с добавлением 20 % воды $pH7$, $pH12$, $pH2$ соответственно; 5 - содержащих 70 % дистиллированной воды

«Рыхлая» решетка монтмориллонита способствует значительному диспергированию частиц и, как следствие, высокой эластичности шихты. Радиусы капилляров, краевые углы смачивания и поверхностное натяжение в уравнении (1.1) могут меняться в широких пределах без разрушения структуры и потери прочности.

Прочность керамической массы при формовании изделий определяется формой и относительной ориентацией частиц, наличием ионов в электролитах и характером сил сцепления между структурными элементами [50]. Керамическая масса из глины с кислой водой имеет высокую эластичность; с этой точки зрения вода затворения с $pH2$ предпочтительней воды с $pH7$. С кислой водой частицы монтмориллонит содержащей глины взаимодействуют наиболее интенсивно, о чем свидетельствуют результаты механических испытаний (максимальная прочность при эластической деформации) и максимальные значения удельной теплоемкости. Различия в упруго-пластических свойствах шихты могут наследоваться при дальнейшей

технологической обработке, в частности, при сушке и спекании.

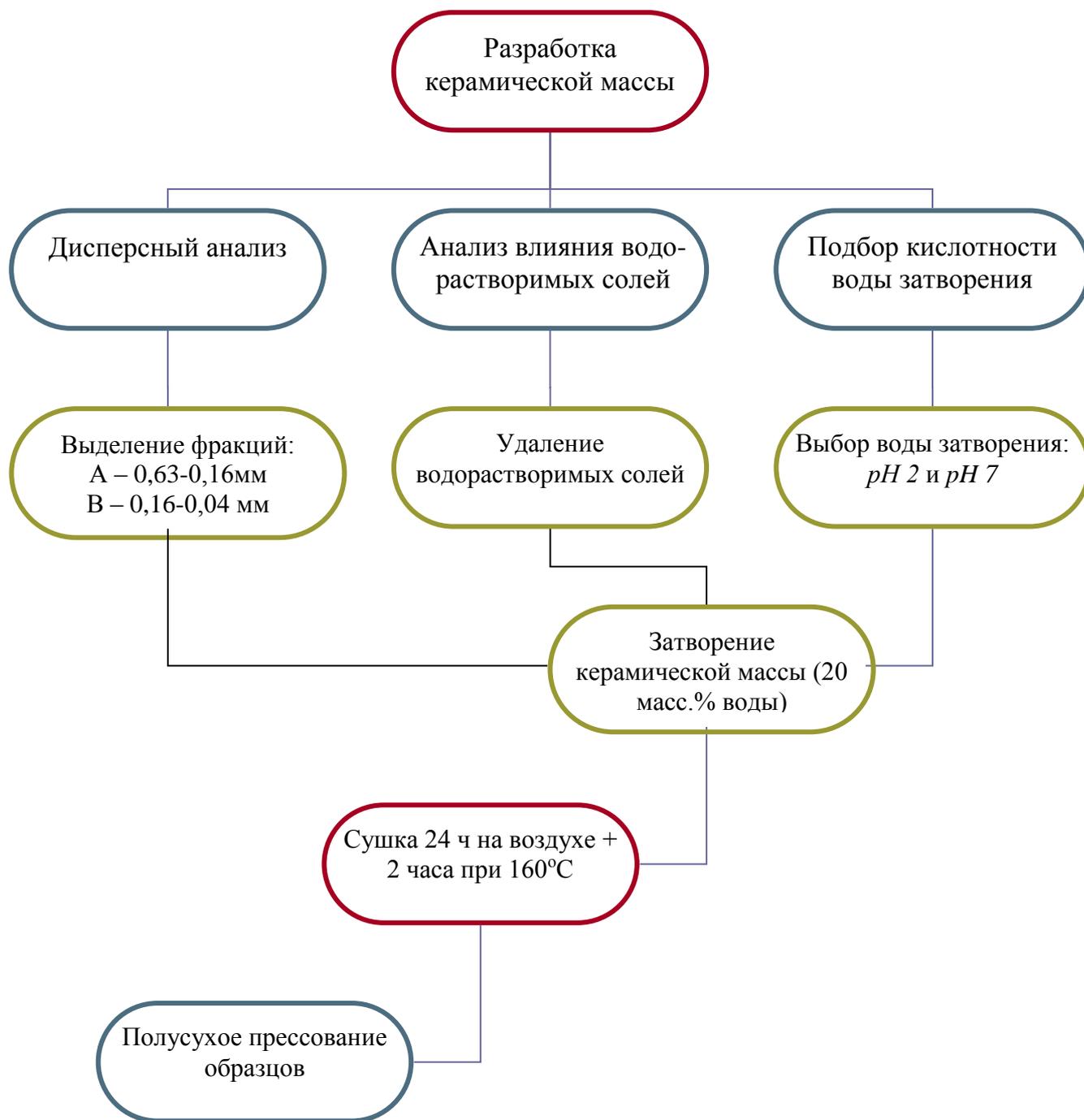


Рисунок 1.13 – Оптимизационная схема

В результате проведенных исследований выбраны следующие варианты типов керамических масс, для которых целесообразно оптимизировать технологию получения керамических изделий с заданными свойствами (рисунок 1.13).

Исследовали следующие составы керамических масс:

- полидисперсные массы, содержащие водорастворимые соли, не промытые;
- полидисперсные массы, промытые, не содержащие водорастворимые соли;
- промытые массы, затворенные водой с $pH7$, содержащие частицы фракций А и В;
- промытые массы, затворенные водой с $pH2$, содержащие частицы фракций А и В.

1.3 Влияние температуры обжига на свойства порошков монтмориллонит содержащей глины

Важнейшей задачей материаловедения является получение консолидированных материалов при условиях постоянной и строгой воспроизводимости их свойств. Свойства материала определяются его составом и структурой, которые учитываются при разработке материала. Формирование структуры при получении технического керамического материала приобретает особое значение, так как керамика хрупкий материал, что и определяет специфику ее технологии [37].

В исходном состоянии керамическая масса представляет собой систему, далекую от состояния термодинамического равновесия по многим параметрам. Это связано, прежде всего, с наличием сильно развитой свободной поверхности отдельных порошинок (межфазная поверхность раздела вещество – пустота) и поверхностями между дисперсными элементами структуры самих частиц (разветвленная сетка межкристаллитных границ, микрополости внутри порошинок и др.), а также с дефектностью кристаллической решеток веществ. Структурными составляющими неконсолидированных частиц порошка являются основная фаза, включения и поры. Влияние дисперсности исходных порошков на структуру неоднозначно и по-разному проявляется при различных условиях термообработки.

Консолидация частиц и образование равновесной макрооднородной гетерогенной структуры возможно только благодаря спеканию [37]. Спекание – это самопроизвольное уплотнение пористого тела, обусловленное тенденцией к уменьшению свободной поверхностной энергии за счет сокращения или практической ликвидации пор путем их заполнения или вытеснения на поверхность [7, 8, 24, 28, 36, 49, 51, 52-55].

Различают два основных механизма спекания: твердофазное и жидкофазное. Твердофазное спекание - спекание порошкового тела без образования жидкой фазы. Я.Е. Гегузин [37, 55] разделил процесс спекания на три периода. На начальной стадии, припекании, частицы, составляющие систему, сохраняют свою индивидуальность. Суммарная поверхность контактов мала, а поры являются непрерывной фазой. На промежуточной стадии образуется две непрерывные фазы: “фаза вещества” и “фаза пустоты”. Образующиеся границы между элементами структуры спекающегося твердого тела уже не связаны с первоначальными границами частиц. Происходит рост зерен. Третья стадия характеризуется наличием разобщенных, изолированных пор, включенных в непрерывную твердую фазу; уплотнение материала на этой стадии происходит за счет уменьшения числа пор и их размеров [56, 57]. При более детальном анализе процессов, сопровождающих нагрев порошковых тел, выделяют шесть стадий: 1) развитие и возникновение связей между частицами; 2) образование и рост «шеек» межчастичных контактов; 3) закрытие сквозной пористости в порошковом теле; 4) сфероидизация пор; 5) уплотнение порошкового тела за счет усадки изолированных пор; 6) укрупнение (коалесценция) пор [8, 37, 51, 55].

Развитие связей между частицами начинается с нагревом порошкового тела. Это диффузионный процесс, приводящий к образованию и развитию межчастичных границ и «шеек». Рост «шеек» характеризует начальный этап спекания. Закрытие сквозной пористости (поровых каналов) является результатом роста «шеек» и приводит к появлению изолированных групп пор

или отдельных пор. При этом общий объем пор в порошковом теле уменьшается и происходит его уплотнение (усадка). С ростом «шеек» связана и сфероидизация пор, когда вещество с некоторых участков поверхности пор перемещается в область межчастичного контакта, а сами поры округляются [37].

Усадка сферических изолированных пор - одна из наиболее важных стадий спекания, требующая высоких температур и длительного нагрева. Только ее завершение может привести к получению беспористого порошкового тела, но часто это оказывается экономически нецелесообразным или практически недостижимым. Одновременно с усадкой идет и коалесценция пор, которая не изменяет общей пористости [8, 51, 55].

Спекание с участием жидкой фазы - самый распространенный случай спекания керамики. Рассматривают два случая жидкостного спекания: в отсутствие взаимодействия твердой фазы с жидкой и при взаимодействии твердой фазы с жидкой [56, 57]. Спекание многофазовой керамической массы, содержащей стеклофазу, может сопровождаться заполнением пор между зернами кристаллической фазы без их взаимодействия с жидкой стекловидной фазой.

Процесс жидкостного спекания протекает в три стадии. На первой стадии при некоторой умеренной температуре образуется жидкая фаза. Под влиянием сил поверхностного натяжения частицы сближаются и вся система уплотняется. Если объем жидкой фазы превышает объем пустот, то жидкость может заполнить эти пустоты и дальнейшего уплотнения не произойдет [58]. Если жидкой фазы недостаточно или она не смачивает твердую фазу, то возможно частичное твердофазовое спекание. На второй стадии при повышении температуры идет основной процесс растворения твердой фазы и по мере насыщения расплава продолжается кристаллизация из расплава этой же кристаллической фазы. В первую очередь растворяются более мелкие частицы, и выпадающие кристаллы переосаждаются на более крупные. Протекает

процесс перекристаллизации через жидкую фазу, состав которой обогащается растворимым веществом. Растворяются зоны контактов зерен, центры их сближаются, в результате чего происходят усадка и уплотнение спекаемого тела. На третьей стадии завершается перекристаллизация и образуется жесткий кристаллический каркас. Этому процессу способствует хорошее смачивание жидкой фазы, её способность проникать во все поры [57, 58].

Наибольшее влияние на скорость усадки оказывает размер частиц. Поверхностное натяжение жидкофазовой составляющей в керамических массах существенно не меняется и решающего влияния на спекание не оказывает [58].

В производстве кремнеземистой керамики часто используют твердожидкостное спекание, при котором взаимно накладываются реакции в твердых фазах и с участием расплава. Скорость твердофазового периода невелика и возрастает при увеличении доли эвтектических расплавов, в которых происходит частичное или полное растворение компонентов шихты из которых осуществляется кристаллизация новых фаз [56]. Повышение дисперсности частиц исходных компонентов и температуры способствует увеличению скорости реакций. В глинистых минералах появляются вакансии на местах, ранее занятых H_2O , OH . Примеси способствуют образованию аморфных фаз, разновидностей стеклофаз и существенно ускоряют реакции, заполняя зазоры между твердыми частицами и перемещая их под действием сил поверхностного натяжения. На заключительном этапе существенно возрастает число твердых частиц, не разделенных жидкой прослойкой, которые взаимно «срастаются» с образованием жесткого «скелета» [8].

Для оценки скорости спекания в присутствии жидкой фазы используют уравнения Кингери, Френкеля, Скороходом [8, 24, 55, 57]:

по Френкелю:

$$\frac{x^2}{r} = \frac{3 \sigma t}{2 \eta}, \quad (1.8)$$

по Кингери - Бергу:

$$\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = \frac{3}{4} \frac{\sigma}{\eta r}, \quad (1.9)$$

по Скороходу:

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = \frac{3}{4} \frac{\sigma}{r\eta} A, \quad (1.10)$$

где x – радиус перемычки между двумя зернами; r – радиус частицы, σ – коэффициент поверхностного натяжения; η – коэффициент вязкости; τ – время спекания; V – объем; ρ – плотность; Π – пористость; $A = \frac{\Pi(3-\Pi)(1-\Pi)^2}{1-2\Pi}$ – эмпирический коэффициент.

Во всех случаях скорость жидкофазного спекания прямо пропорциональна поверхностному натяжению на границе жидкость – твердая фаза и обратно пропорциональна вязкости жидкой фазы и размеру частиц твердой фазы [28, 56].

Кинетика процесса припекания однофазных частиц может быть описана уравнением вида

$$x^n(\tau) = A(T)\tau \text{ или } x^n \sim \tau, \quad (1.11)$$

где n – показатель степени, зависящий от конкретного транспортного механизма; $x^n(\tau)$ – изменение радиуса межчастичного контакта во времени; $A(T)$ – функция, конкретный вид которой зависит от температуры, геометрии приконтактного участка и тех констант вещества, которые определяют основной механизм припекания (температуры плавления, температуры кипения, дефектности частиц, состояния поверхности частиц, химического состава материала и др.).

С учетом изменения радиуса частицы:

$$\left(\frac{x^n}{a^n} \right) (\tau) = A(T)\tau,$$

Для механизма вязкого течения $x^2 \sim \tau$, $\Delta L \neq 0$; объемной диффузии при наличии стока в области контакта – $x^5 \sim \tau$, $\Delta L \neq 0$, где ΔL – изменение расстояния между центрами частиц. В нагреваемом теле возможны такие

механизмы транспорта вещества, как перенос через газовую фазу, поверхностная и объемная диффузия, вязкое течение. Поверхностная диффузия на всех стадиях спекания приводит к увеличению и упрочнению межчастичных контактов. Рост контакта $\frac{x^7}{a^3} \sim \tau$, поверхностная диффузия вносит наиболее значительный вклад в формирование свойств тела на стадиях спекания [57].

Процесс спекания относится к важнейшему процессу, протекающему при изготовлении различных силикатных и других тугоплавких материалов и определяющему в значительной степени свойства получаемых продуктов. С увеличением степени спекания изделий возрастают их плотность, прочность, твердость, химическая стойкость и др.

Сложную структуру кремнеземистой керамики необходимо рассматривать на разных уровнях ее организации, в соответствии с иерархией структурных уровней. Твердофазные частицы шихты формируют структуру на мезо- и микроуровнях. Если размеры частиц определяют мезоуровень, то состояние поверхностей частиц, взаимодействие этих поверхностей с ионами, находящимися в воде затворения, могут определять структуру межфазных границ или межчастичных контактов на микроуровне.

Влияние дисперсного состава на свойства кремнеземистой керамики в общем известно. В глинистых материалах он влияет на всех стадиях получения изделий – на процессы пластической деформации при формовании, на кинетику сушки и спекания. Повышение дисперсности частиц улучшает спекаемость и в целом повышает качество изделий, однако это не всегда экономически целесообразно. Оптимальный дисперсный состав должен определяться в зависимости от назначения керамического материала, особенно это касается керамики с таким сложным полиморфным составом как кремнеземистая [28].

Для кремнеземистой керамики существует так называемый интервал плавления – разброс температур от начала до конца плавления. Каждая глина индивидуальна по своему химическому и фазовому составу, но для всех глин

общей считается зависимость температуры плавления от размеров зерен. Еще задолго до плавления твердых частиц наступает период более свободного передвижения атомов и молекул. Перескоки молекул, выход атомов из своих обычных сфер движения и внедрение их в близлежащие сферы иных молекул происходят непрерывно уже при температурах, составляющих 0,5 температуры плавления [59]. Скорость реакции твердофазного спекания при высоких температурах обычно обратно пропорциональна квадрату диаметров частиц, т.е. прямо пропорциональна их удельной поверхности. Фазовые превращения и химические реакции на поверхностях свободных частиц и на поверхностях, образовавшихся после прессования, должны различаться по кинетике и характеру доминирующих процессов взаимодействия.

Для оптимизации процессов структурообразования при спекании керамики из монтмориллонит содержащей глины, необходимо изучить влияние высокотемпературного воздействия, во-первых, на порошки глины как на дисперсные системы и, во-вторых, на формованные образцы из этой глины. В разделе 1.3 представлены результаты исследования влияния высоких температур на основные физические свойства порошков глины (эволюцию размеров частиц и теплоемкости) как дисперсных систем, состоящих из частиц разных фракций.

Типичные размеры и формы частиц фракций А, В и V_{\min} (менее 40 мкм) показаны на рисунке 1.14.

Фракция А представлена, в основном, плотными частицами осколочной формы, агломератами из мелких довольно прочно связанных частиц (рисунок 1.14а). На рисунке 1.14б видны типичные частицы фракции В. Крупные частицы не имеют четкой формы и состоят из множества мелких, слабо связанных между собой. На рисунке 1.14в видны мелкие, плоские аморфные «хлопьеобразные» частицы, размеры которых не превышают 40 мкм.

Согласно результатам дисперсионного анализа (раздел 1.2), фракцию А составляют преимущественно грубодисперсные порошки, а фракцию В –

среднедисперсные [8].

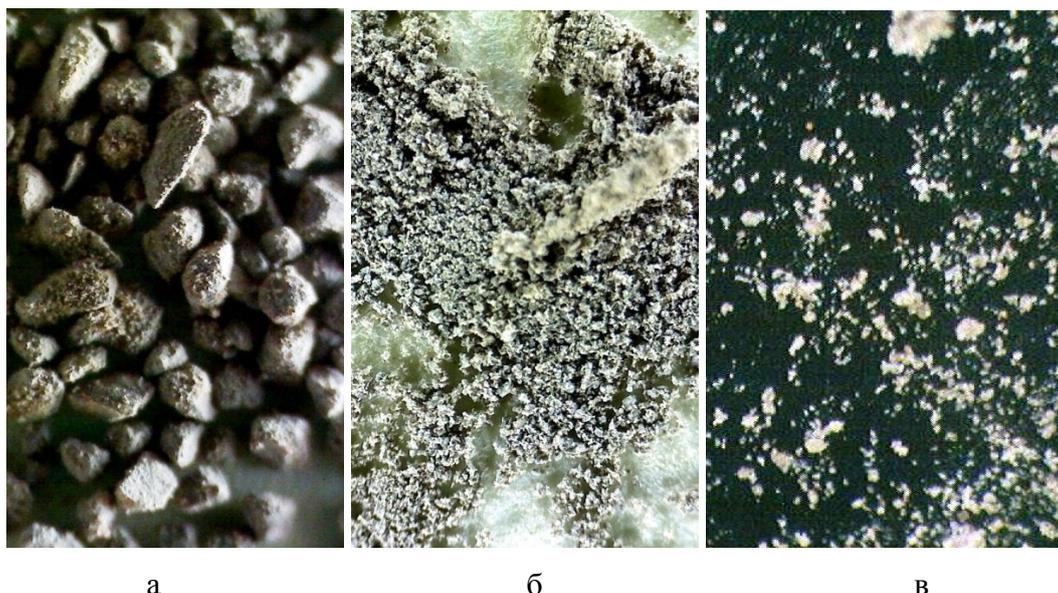


Рисунок 1.14 – Частицы глинистых фракций: А, В и V_{\min} . X 400

В обеих фракциях содержится некоторое количество тонко- и ультрадисперсных частиц. По данным, полученным методом электрофотоседиментации [59], частицы с диаметрами около 40 мкм проходят путь в 1 см за 20 минут. Более мелкие частицы остаются во взвешенном состоянии и составляют в обеих фракциях около 10% по массе.

Определены средние значения эффективных диаметров частиц и их массовые доли во фракциях А и В при комнатной температуре и после обжигов при 500, 700 и 900 °С, 2 часа (таблица 1.5, [59, 60], рисунок 1.15).

Относительная насыпная плотность порошков при обжиге составляла не более 0,03 - 0,05.

Общая классификация порошков после температурного воздействия не изменяется. Средние размеры частиц в обеих фракциях определены также методами количественной оптической микроскопии с погрешностью около 10%, результаты, полученные обоими методами, хорошо коррелируют.

Таблица 1.5 - Дисперсный состав порошков глины после обжигов

T, °C	20	500	700	900
Фракция А (630 –160 мкм)				
Диаметры частиц, мкм	600:260:150	340:260:220	260:200:150	320:280:200
Содержание частиц (%)	50:30:20	50:30:20	35:35:30	60:30:10
Эффективные диаметры, мкм	400	280	210	300
Суд, о.е.	0,5	0,75	1	0,7
Фракция В (160 - 40 мкм)				
Диаметры частиц, мкм	160 - 90	130 – 90	140 - 80	150
Содержание частиц, (%)	60: 40	40 : 60	70:30	100
Эффективные диаметры, мкм	130	100	120	150
Суд, о.е.	1,6	2,1	1,74	1,4

На рисунке 1.15 приведены интервалы значений размеров (d_{\max} – A1, B1 и d_{\min} –A2, B2) для каждой группы частиц из фракций А и В, подвергнутых обжигам. Обжиги изменяют дисперсный состав порошков в обеих фракциях, причем, характер этих изменений различается. Во фракции А после обжига при

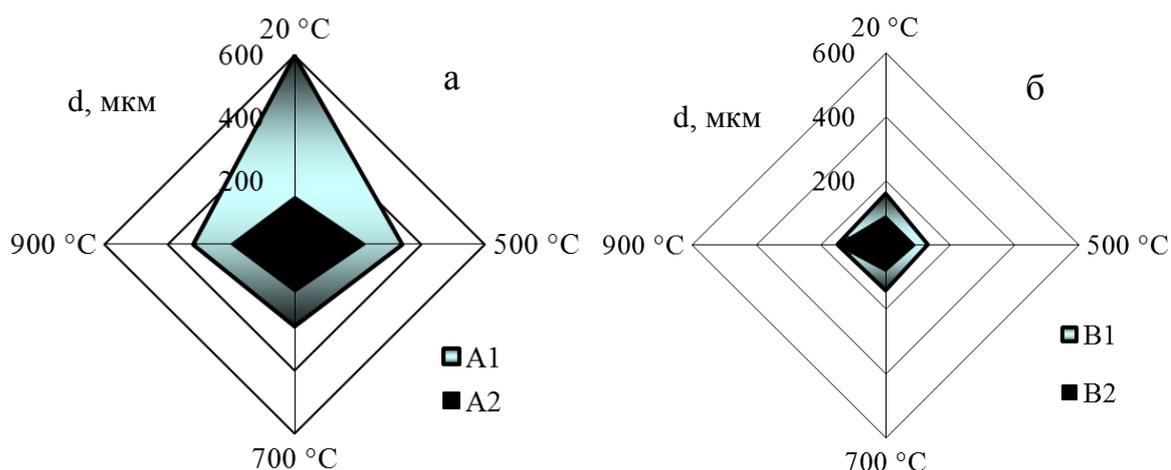


Рисунок 1.15 – Размеры частиц во фракциях А (а) и В (б) после обжигов 500 °C наблюдается уменьшение крупных частиц, в среднем в 1,5 раза (400 до 280 мкм) и выравнивание частиц по размерам (рисунок 1.15а). Это связано с

дезагломерацией частиц, обусловленной выгоранием органики и удалением слабо связанной воды. С повышением температуры обжига до 700 °С средние размеры частиц уменьшаются до 210 мкм и увеличиваются в размерах до 300 мкм при 900 °С. Разброс в размерах частиц остается небольшим.

Размеры частиц, составляющих фракцию В, во время обжига при 500 °С несущественно уменьшаются, среднее значение диаметра частиц составляет около 100 мкм (рисунок 1.15б). Повышение температуры обжига приводит снова к увеличению размеров частиц до 120 и 150 мкм (при 700 и 900 °С, соответственно). Во всем изученном интервале температур частицы фракции В остаются меньше, чем частицы фракции А примерно в 1,5 – 2 раза. Максимальное уменьшение эффективных размеров частиц в обеих фракциях при 700 °С можно объяснить их фрагментацией при протекании основных энантиотропных полиморфных превращений $\alpha \leftrightarrow \beta$ кварц выше 575 °С в частицах диоксида кремния, составляющих более 50% массы порошков. Укрупнение частиц при 900 °С связано с началом фазовых превращений, в том

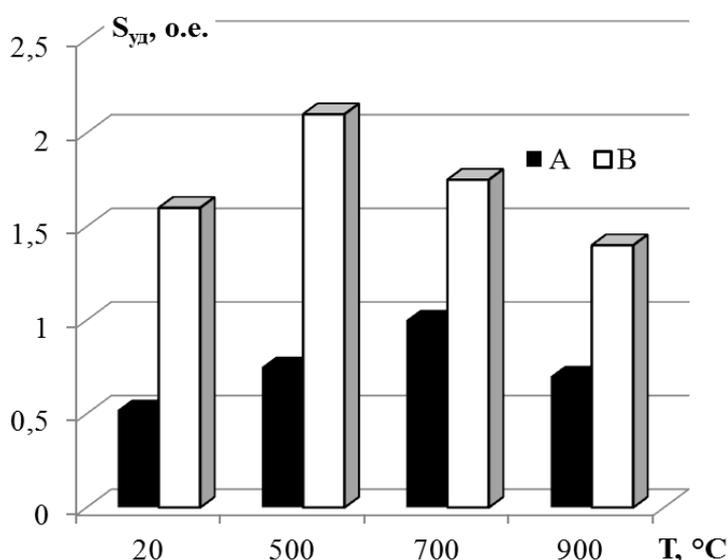


Рисунок 1.16 – Значения удельной поверхностной энергии для порошков фракций А и В, обожженных при высоких температурах

числе полиморфных превращений кварц – тридимит, активных в полиминеральной глиняной среде.

По приведенным выше данным рассчитаны значения удельных поверхностей частиц $S_{уд}$ для фракций А и В (рисунок 1.16).

Максимальную удельную поверхность порошки фракции А получают во время обжига при 700 °С, а порошки фракции В – при 500 °С. В целом, после обжигов значения $S_{уд}$ для частиц фракции В остаются выше в 1,5-2 раза, что должно активировать процессы спекания керамических образцов из этих частиц.

Влияние дисперсного состава глины на кинетику фазовых превращений в широком диапазоне температур пытались оценить по технологическому макропараметру - потере массы [13]. На рисунке 1.17 приведены значения потери массы для образцов, состоящих из частиц фракций А, В и полидисперсных частиц (ПД), обожженных при температурах 200, 500, 700 и 900 °С, 2 часа с равномерным подъемом температуры при скорости 6 К/мин., Потерю массы оценивали с абсолютной погрешностью $\pm 0,05$ %.

Значения потери массы dm/m для образцов из частиц крупной (А) и

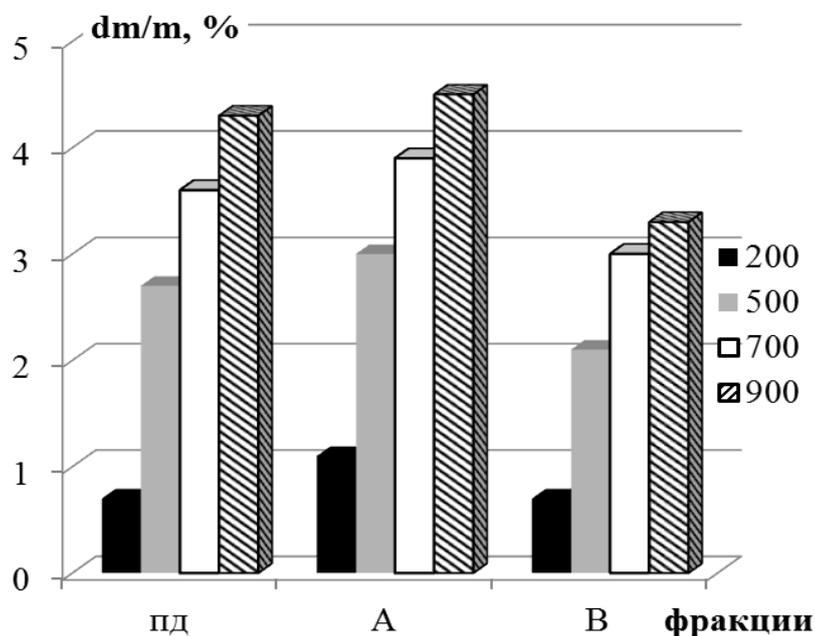


Рисунок 1.17 – Потеря массы образцами, состоящими из частиц фракций А, В и полидисперсных частиц (ПД) при температурном воздействии полидисперсной (ПД) фракций изменяются практически одинаково во всем температурном диапазоне. Для мелкодисперсных образцов (В) потеря массы

меньше, разница превышает погрешность, и с увеличением температуры обжига эта разница растет. Свободная вода при 200 °С легче всего испаряется из крупнозернистого порошка. Меньшие значения dm/m для фракции В при температурах 500 °С - 900 °С связаны с более активным взаимодействием частиц с атмосферными газами во время обжига, протеканием химических реакций и фазовых превращений. Это заключение хорошо согласуется с результатами оценки удельной поверхности частиц разных фракций.

Таким образом, экспериментально установлено, что различие в дисперсности частиц монтмориллонит содержащей глины даже в двух близких диапазонах (630 мкм - 160 мкм и 160 мкм - 40 мкм) может оказывать влияние на кинетику фазовых превращений при спекании и формировании структуры, а, следовательно, и эксплуатационных свойств керамических изделий.

Исследование влияния дисперсности на теплофизические свойства порошков глины, в частности, на значения удельной теплоемкости c , привело к следующим результатам (рисунок 1.18).

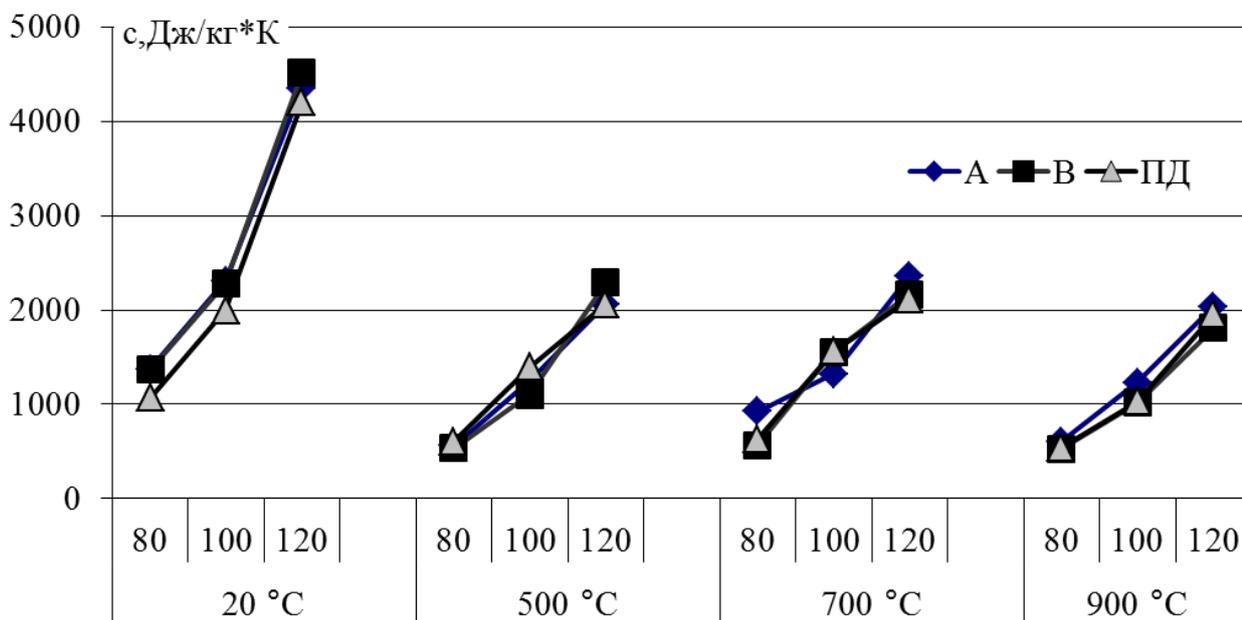


Рисунок 1.18 – Значения удельной теплоемкости фракций А, В и полидисперсных частиц (ПД) при температурном воздействии

Для всех фракций нативной глины увеличиваются значения c в 4 раза при

повышении температуры от 80 °С до 120 °С. Это можно объяснить удалением свободной воды с поверхностей частиц. Высокая теплоемкость обусловлена удалением физической или свободной влаги, содержащейся в макро- и микрокапиллярах керамических масс, а также адсорбционной воды, находящейся в составе гидратных оболочек глинистых частиц.

Авторами [61] показано, что в процессе нагрева полиминеральных глин в интервале температур 100 °С – 450 °С наблюдается значительный эндотермический эффект, обусловленный удалением остаточной физически связанной воды.

После обжига при 500 °С и 700 °С теплоемкость порошков фракций практически одинакова. Увеличение значений с повышением температуры испытаний до 120 °С определено удалением химически связанной воды. Удельная теплоемкость порошков, обожженных при этих температурах, в 1,7 - 2 раза меньше, чем природных. Для обожженных при 900 °С порошков, независимо от фракций, значения c в 2 раза меньше, чем для природной глины. От степени дисперсности частиц в исследованном диапазоне удельная теплоемкость порошков не зависит.

Во время обжига полидисперсной глины при 900 °С, 2 часа, формируется фазовый состав, представленный в таблице 1.6. В результате фазовых превращений дисперсная система становится термодинамически более стабильной и теплоемкость – минимальной (в пределах от 600 Дж/кг·К до 2000 Дж/кг·К).

Представляет интерес анализ влияния температурного воздействия на вариации дисперсного состава частиц, значения удельной теплоемкости и другие физические параметры образцов, полученных из различных керамических масс.

Процесс удаления межпакетной воды в монтмориллоните начинается в интервале температур 100 °С - 200 °С, а кристаллизационной, сильно связанной воды, – в интервале 500 °С – 800 °С, достигая максимума в области 700 °С.

Слоистый тип структуры сохраняется до температур 800 °С - 900 °С. При температуре выше 800 °С образуются первичные фазы: шпинели или кварц. Шпинели образуются из октаэдрических слоев монтмориллонита, а кварц - из тетраэдрических.

Таблица 1.6 - Фазовый состав глины после обжига при 900 °С, 2 часа

Фаза	Формула	Тип решетки	Объемная доля, %
β-кварц	SiO ₂	тригональная	52
А- корунд	Al ₂ O ₃	тригональная	10
кордиерит железистый	Fe ₂ Al ₃ [AlSi ₅ O ₁₈]	ромбическая	10
гематит	Fe ₂ O ₃	тригональная	10
тридимит	SiO ₂	гексагональная	18

При разложении монтмориллонита образуется гексагональный тридимит, чему способствуют полиминеральный состав глины. Железистый кордиерит состава Fe₂Al₃[AlSi₅O₁₈] образуется при разложении хлоритов и метастабильных стекол. Гематит (Fe₂O₃), получающийся при окислении оксидов железа FeO, окрашивает образцы в темно-розовый цвет.

Для получения прочной керамики из монтмориллонитовой глины температура спекания 900 °С не достаточна. Фазовые превращения, в результате которых должны образоваться прочные алюмосиликаты, практически не развиваются. Фазовые превращения, связанные с разупорядочиванием структуры, бывают ориентационными (быстро протекающими) и позиционными (медленными). Превращения, приводящие к изменению типа химической связи, наиболее энергоемкие, сопровождаются глубокими кристаллографическими перестройками и протекают медленно.

Для оптимизации процессов образования структуры прочной керамики при спекании проведен комплекс экспериментальных исследований, результаты которого представлены во второй главе.

Список использованных источников

1. Староверов, В.Н. Фациальная модель формирования глинистых пород акчагыла юго-востока Русской плиты / В.Н. Староверов, А.Д. Савко // Вестник Воронежского университета. Геология. - 2004. - №1. Литология, стратиграфия, палеонтология. – С. 14 – 29.
2. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М. : Изд-во Моск. ун-та, Наука, 2006. - 400 с.
3. Юшкевич, М.О. Технология керамики / М.О. Юшкевич, М.И. Роговой. – М. : Изд-во литературы по строительству, 1969. – 350 с.
4. Кормош, Е.В. Модифицирование монтмориллонита для комплексной сорбционной очистки сточных вод: дис. ... канд. техн. наук : 02.00.11 / Е.В. Кормош ; Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г.Шухова. – Белгород, 2009. - 184 с.
5. Пермяков, Е.Н. Влияние структурных и кристаллохимических особенностей монтмориллонита на технологические свойства бентонитовых и полиминеральных глин : Дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / Е.Н. Пермяков ; Казан. гос. технол. ун-т. - Казань, 2005. – 126 с.
6. Чухров, Ф.В. Коллоиды в земной коре / Ф.В. Чухров. - М. : Изд-во АН СССР, 1955. - 671 с.
7. Рабухин, А.И. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений : учебник / А.И. Рабухин, В.Г. Савельев. – М. : ИНФРА-М, 2004. – 304 с. – ISBN 5-16-001927-8.
8. Кипарисов, С.С. Порошковая металлургия / С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон. – М. : Металлургия, 1991. – 431с.
9. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. М. : Мир, 1984. - 310 с.
10. Рощина, Т.М. Адсорбционные явления и поверхность / Т.М. Рощина // Соросовский образовательный журнал. - 1998. - № 2. – С. 89 – 94.
11. Каныгина, О.Н. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова,

Д.А. Лазарев [и др.] // Вестник ОГУ. - 2010. - № 6 (112). – С. 113 – 117.

12. http://www.springerimages.com/Images/Physics/1-10.1007_978-3-540-44748-1_9-0.

13. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М. : Мир, 1980. – 488 с.

14. Киселев, А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев. – М. : Высшая школа, 1986. - 360 с.

15. Лопаткин, А.А. Теоретические основы физической адсорбции / А.А. Лопаткин. - М. : изд. МГУ, 1983. – 344 с.

16. Курс физической химии: учеб. пособие для ун-тов : в 2 т. Т. 1. гл. 16 – 19 : Адсорбция / Я.И. Герасимов [и др] ; под ред. Я.И. Герасимова. - М. : Химия, 1970. – 592 с.

17. Химическая энциклопедия. - М. : Сов. энциклопедия, 1988.

18. Воловичева, Н.А. Сорбционные свойства литиевых форм монтмориллонитсодержащих глин. Дис. ... канд. техн. наук: 02.00.11 / Н.А. Воловичева ; Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г.Шухова. - Белгород, 2009. - 147с.

19. Гурьева, В. А. Основы формирования структуры и технологии строительной керамики на базе алюмомагнезиевого сырья : дис. ... доктора техн. наук : 05.23.05 / Гурьева Виктория Александровна. – Самара, 2011. – 422 с.

20. Солодкий, Н.Ф. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности. / Н.Ф. Солодкий, А.С. Шамриков, В.М. Погребенков. Справочное пособие ; под ред. проф. Г.Н. Масленниковой. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 332 с.

21. Сальникова, Анализ минерального сырья: методические указания / Е.В. Сальникова, М.Л. Мурсалимова. – Оренбург : ГОУ ОГУ, 2005. - 79 с.

22. Downs, R.T. Hall-Wallace, M. The American Mineralogist Crystal Structure Database. American Mineralogist, Volume 88, p. 247-250. – 2003 - . –

Режим доступа : <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS>. - Загл. с экрана.

23. Русаков, А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков. - М. : Атомиздат, 1977. - 480 с.

24. Кингери, У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М. : Из-во литературы по строительству, 1967. – 500 с.

25. Айлер, Р. Химия кремнезема : в 2 ч. / Р. Айлер. – М. : Мир, 1982. – Ч.1-2.

26. Кнотько, А.В. Химия твердого тела / А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков. - М. : АCADEMIA, 2006. - 304 с.

27. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. В 2 т. Т. 2. / под ред. В.Е. Панина. - Новосибирск. : Наука, 1995. - 317 с.

28. Каныгина, О.Н. Физические аспекты термостойкости оксидной керамики / О.Н. Каныгина. – Бишкек : КРСУ, 2003. - 192 с.

29. Ходаков, Г.С. Современные методы измерения дисперсности промышленных порошков и суспензий / Г.С. Ходаков //Заводская лаборатория. - 1988. - №7. – С. 12-17.

30. Ходаков, Г.С. Седиментационный анализ высокодисперсных систем / Г.С. Ходаков, Ю.П. Юдкин. - М. : Наука, 1980. - 344 с.

31. Коузов, П.А. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П.А. Коузов. - Ленинград : Химия, 1987. – 265 с.

32. Ремизов, А.Н. Курс физики / А.Н. Ремизов, А.Я. Потапенко. - М. : Дрофа, 2004. - 720 с.

33. ГОСТ 8735-88. Песок для строительных работ. Методы испытаний. Определение содержания пылевидных и глинистых частиц. - Взамен ГОСТ 8735-75 и ГОСТ 25589-83 ; введ. 01.07.1989. - М. : Издательство стандартов, 1989. - 23 с.

34. Лотов, В.А. Взаимосвязь водно-физических, структурно-

механических и теплофизических свойств влажных дисперсных материалов / В.А. Лотов // Стекло и керамика, 2000. – № 5. – С. 17-21.

35. Лотов, В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем / В.А. Лотов. – Томск : Изд-во ТПУ, 2006. – 202 с.

36. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. - М. : Высш.шк., 1988. - 400 с.

37. Четверикова, А.Г. Влияние тепловых параметров на формирование градиентных структур кремнеземистой керамики : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Четверикова Анна Геннадьевна. – Бишкек, 2000. – 169 с.

38. Белая, Л.А. Совершенствование катализаторов крекинга с применением композиционных материалов на основе монтмориллонита : дис. канд. хим. наук: 05.17.07 / Л.А. Белая ; Ин-т химии и хим. технологии СО РАН. - Омск, 2009. - 145с.

39. Скрипников, А.А. Влияние состава шихты на теплофизические свойства керамики : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Скрипников Александр Александрович. – Бишкек, 2000. – 149 с.

40. Шишелова, Т. И. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах : учеб. пособие / Т.И. Шишелова, Т.В. Созинова, А.Н. Коновалова. – Издательство "Академия Естествознания", 2010. – 47 с.

41. Ишанходжаева, М.М. Физическая химия. Часть 1. Диффузия в системах с твердой фазой : учеб.-метод. пособие / М.М. Ишанходжаева. – СПбГТУРП. – СПб., 2012. – 35 с.

42. Августиник, А.И. Керамика / А.И. Августиник. Д. – : Стройиздат, 1975. – 592 с.

43. Галабаутская, Е.А. Система глина – вода / Е.А. Галабаутская. – Львов : Изд-во Львовского университета, 1962. – 211 с.

44. Гольдберг, В.М. Проницаемость и фильтрация в глинах / В.М. Гольдберг, Н.П. Скворцов. – М. : Недра, 1986 – 160 с.

45. Исследование взаимодействия глин с кислыми и щелочными растворами в процессе их набухания / Р.И. Злочевская [и др.] //Связанная вода в дисперсионных системах. - 1974. - Вып. 3. – С.4-19.
46. Reid-Soukup D. A., Ulery A. L. Smectites. In: Dixon J. B., Schulze D. G. (Ed.) Soil Mineralogy with Enviromental Application. - Madison, Wicconsin, USA, 2002, p. 467-499.
47. Масленникова, Г.Н. Расчеты в технологии керамики / Г.Н. Масленникова, Ф.Я. Харитонов. - М. : Стройиздат, 1987. - 200 с.
48. Кулеева, А.Х. Использование метода определения теплоемкости для выполнения учебной работы в образовательной программе бакалавров/ А.Х. Кулеева, А.Г. Четверикова // Актуальные проблемы реализации образовательных стандартов нового поколения в условиях университетского комплекса : материалы Всерос. науч.-метод. конф. / Оренбург. гос. ун-т. – Оренбург : ОГУ, 2011. – С. 379-383.
49. Тихи, Ю. Обжиг керамики / Ю. Тихи. - М. : Стройиздат, 1988. - 344 с.
50. Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах /под ред. Е.Д. Щукина. - М.:МГУ. - 1988. - 279 с.
51. Андриевский, Р.А. Порошковое материаловедение / Р.А. Андриевский. – М. : Metallurgia, 1991. – 205 с.
52. Котляр, Т.А. Влияние карбида кремния на теплофизические и прочностные свойства кремнеземистой керамики : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Котляр Татьяна Анатольевна. – Бишкек, 2000. – 144 с.
53. Каныгина, О.Н. Спекание кремнеземистой керамики, армированной частицами карбида кремния / Т.А. Котляр, В.М. Лелевкин // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – 2005. Т. 5, №1. – С. 52-57.
54. Ивенсен, В.А. Феноменология спекания / В.А. Ивенсен. – М. :Metallurgia. – 1985. – 247 с.
55. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М. : Наука, 1967. – 360 с.
56. Физическая химия силикатов / Под ред. А.А. Пащенко. – М.:

Высшая школа, 1986. – 397 с.

57. Шиманский, А.Ф. Физическая химия композиционных и керамических материалов : курс лекций / А.Ф. Шиманский. – Красноярский государственный университет. Химический факультет, 2008. – 57 с.

58. Балкевич, В.Л. Техническая керамика : учеб. пособие для студентов хим.-технолог. специальностей / В.Л. Балкевич. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Стройиздат, 1984. – 256 с.

59. Кравцова, О.С. Дисперсионный анализ глинистых систем [Электронный ресурс] / О.С. Кравцова, А.Г. Четверикова, О.Н. Каныгина // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры : материалы Всерос. науч.-метод. конф., 1–3 февраля 2012г. / Оренбург. гос. ун-т. – Оренбург : ОГУ, 2012. – [С. 921-925]. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Загл. с этикетки диска. - ISBN 978-5-4418-0022-8

60. Дисперсионный анализ монтмориллонитосодержащей глины Оренбуржья / О.Н. Каныгина [и др.] // Вестник ОГУ. – 2011. - №12(131). – С. 393 – 395.

61. Кулбеков, М.К. Тепловые эффекты при обжиге и температурные характеристики глиняных материалов полиминерального состава / М.К. Кулбеков, Д.Т. Алдекеева // Стекло и керамика, 1996. - №1-2. – С. 39-41.

2 Оптимизация физических процессов, обеспечивающих получение кремнеземистой керамики на основе монтмориллонит содержащей глины с заданными свойствами

2.1 Влияние водорастворимых солей на кинетику спекания керамических образцов из монтмориллонит содержащей глины

В спекании особый интерес представляют процессы, протекающие в твердых фазах, позволяющие получать из шихты керамический материал с заданными характеристиками. Согласно современным представлениям [1-3], важнейшим параметром спекания является кинетика процесса - зависимость скорости твердофазных реакций от времени. Условия контактирования фаз при спекании перманентно изменяются: сначала они благоприятны (чаще всего), однако по мере протекания превращения и накопления продукта реакции обстановка меняется. Располагаясь между реагирующими веществами, новая фаза препятствует их соприкосновению. Для продолжения превращений необходим перенос реагентов друг к другу – либо сквозь образовавшийся слой, если он сплошной, либо по поверхности тех каналов, которые возникают в разорванном слое.

Феноменологический анализ кинетики спекания, предложенный В.А. Ивенсеном [4], основан на контролировании процесса относительного уменьшения объема пор при нагреве. Основной показатель макроскопический уплотнения – усадка – определяется по формуле

$$dV/V = -b \exp(-E_b/RT) N dt, \quad (2.1)$$

где b - технологический коэффициент, E_b – энергия активации движения дефектов, N – концентрация дефектов.

Усадка обычно велика на начальной стадии спекания, а со временем убывает по степенному закону. Основная стадия спекания определяется

диффузией по дефектам. Часто причиной неоднородной внутренней усадки является случайный характер распределения пор различных размеров [5]. Авторами [6] показано, что в общем случае локальные объемы с мелкими порами уплотняются больше, чем соседние с более крупными. Это способствует росту наиболее крупных пор при одновременном уменьшении самых мелких. Установлено, что наличие в свободно спекаемом материале локальных областей с меньшими порами приводит к появлению на их поверхности растягивающих напряжений, которые при достижении критического уровня могут вызвать разрушение контактов по границам областей.

Неравномерность нагрева может служить движущей силой для переноса вещества. Температурные градиенты приводят к появлению термических напряжений, обеспечивающих локальные деформации спекаемого тела. На конечной стадии спекания преобладают замкнутые изолированные поры, число которых продолжает уменьшаться. Для описания этого этапа существует множество моделей, совокупность которых, к сожалению, далеко не всегда адекватна реально действующим процессам.

В производстве кремнеземистой керамики часто используют твердожидкостное спекание. Скорость жидкофазного спекания прямо пропорциональна поверхностному натяжению на границе жидкость – твердая фаза и обратно пропорциональна вязкости жидкой фазы и размеру частиц твердой фазы. Кинетика жидкофазного спекания зависит от качества смачивания жидкой фазой поверхностей твердых частиц, состава межзеренных жидких прослоек, а также конфигурации и толщины этих прослоек.

Перечисленные факторы не составляют исчерпывающего списка, поскольку во время спекания развиваются процессы рекристаллизации, образования микротрещин, возникают сложным образом распределенные концентраторы напряжений и т.д. Регулирование спекания должно обеспечивать решение какой-либо конкретной задачи – оптимизации тех или

иных функциональных характеристик получаемой керамики.

Одной из самых актуальных задач является повышение термомеханических свойств, термостойкости кремнеземистой керамики. С этой точки зрения необходимо рассмотреть роль действующих физических процессов, протекающих при спекании, выделить доминирующие и оценить возможность управления ими с помощью доступных технологических приемов.

С этой целью полезно систематизировать связи внешних воздействий с формирующимися структурными элементами в керамике по диаграмме неразрывного фазового пространства (рисунок 2.1). Такое рассмотрение является весьма условным, однако, удобным для представления и анализа множества одновременно действующих физических процессов на мезоуровне. Анализ физико-химико-технологических аспектов получения кремнеземистой керамики из оптимизированной керамической массы может быть проведен в соответствии с иерархией уровней рассмотрения.

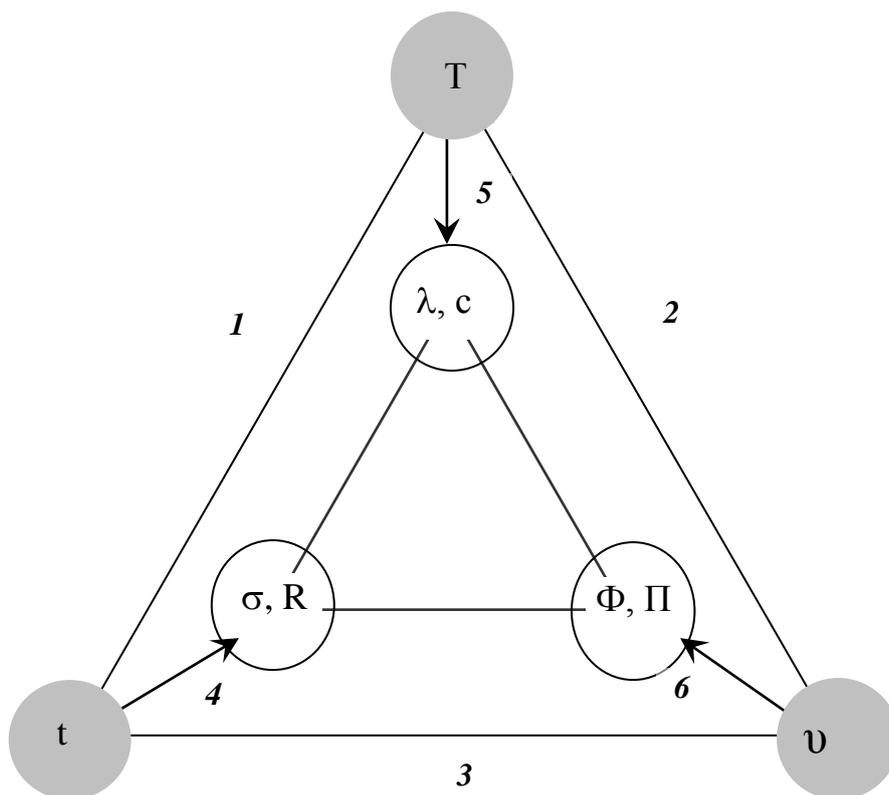


Рисунок 2.1 – Взаимные связи в системе режимы спекания – структура – свойства керамики

Параметры внешнего воздействия определяют режим спекания: T – температура, от которой зависит характер спекания (твёрдо- или жидкофазное) и фазовые превращения в системе; t – время выдержки при температуре спекания; v – скорость нагрева (начало взаимодействия компонентов и кинетика фазовых превращений) - определяют полноту спекания, начало активной стадии спекания и степень однородности протекающих процессов по сечению образца. Это пространство является неразрывным, а границы между полями чисто условны и определяются совокупностью основных физических процессов спекания: диффузией, ползучестью и рекристаллизацией [5].

Формирование структуры спекенного материала обусловлено следующими связями: 1– длительность спекания определяет пористость и размеры кристаллитов (мезоструктура); 2 – кинетика спекания определяет фазовый состав и его распределение (микроструктура); 3 – полнота спекания определяет сочетание порового пространства с фазовым (элементы мезо- и микроструктуры).

Формирование свойств спеченной керамики обеспечивается связями: 4→ σ - термомеханические свойства (прочность, термостойкость); 5→ λ, c – свойства проводимости (теплопроводность, теплоемкость); 6→ Φ – структура (фазовый состав и поровое пространство) керамики.

Первыми технологическими операциями при приготовлении керамической массы являются так называемые способы обогащения природной глины – удаление водорастворимых солей, магнитная сепарация, рассеивание на фракции. Целесообразность этих операций в каждом случае определяется снова, поскольку химические, фазовые и дисперсные составы глин различных месторождений во многом уникальны.

Магнитная сепарация для монтмориллонит содержащей оренбургской глины оказалась неэффективной. Для определения необходимости и целесообразности удаления из этой глины водорастворимых солей калия и натрия проведено экспериментальное исследование, включающее изготовление образцов, отработку режимов спекания и исследование макро- и мезопараметров полученного керамического материала.

Термический синтез (спекание) образцов, отформованных из частиц полидисперсной непромытой нативной глины (н-пр) и после промывки (пр) от водорастворимых солей, проводили при 900 °С со скоростями нагрева $v_1=14$ и $v_2=6$ К/мин при выдержках $t=0,5; 1, 2$ и 3 часа. Спекали образцы в печах типа СНОЛ на воздухе и охлаждали вместе с печью. Интенсивность процессов синтеза оценивали по усадке, потере массы, объемной пористости и изменению плотности керамики (на рисунке 2.2 а-г представлены результаты спекания со скоростью нагрева $v_1=14$ К/мин) [7].

Обычно при анализе кинетики спекания различают три стадии: начальную, основную и заключительную. Наиболее характерной особенностью начальной стадии является индукционный период, когда процесс идет крайне медленно из-за слабого контакта реагирующих компонентов. Эта стадия заканчивается быстрым нарастанием скорости реакции после индукционного

периода. Появление слоя продукта спекания, разделяющего частицы, переводит спекание в основную, вторую, стадию с изменением скорости фазовых превращений. На заключительной стадии скорости процессов спекания снижаются из-за усложнения доставки исходных веществ в зону реакции. Регулирование процесса спекания заключается в устранении возникающих сложностей [5].

В рассматриваемом случае можно выделить две - начальную и основную стадии.

На первой, самой «быстрой», стадии спекания ($t=0$ час – 1 час) объемная усадка образцов, отформованных без промывки, примерно в 10 раз выше (4 % и 0,4 % соответственно). Для промытых образцов в первые 0,5 часа наблюдается индукционный период с минимальной скоростью уплотнения, затем скорости усадки обеих партий образцов становятся одинаковыми. Во время второй стадии ($t>1$ часа) скорость усадки образцов, содержащих водорастворимые соли, снижается быстрее, чем промытых. (рисунок 2.2а). Водорастворимые легкоплавкие соли активируют процессы спекания на первой стадии, где основным механизмом считается поверхностная диффузия.

Потеря массы (рисунок 2.2б) в обоих случаях также велика на первой стадии спекания, затем не меняется и не зависит от наличия водорастворимых солей в образцах. Объемная открытая пористость, определяемая по методу водопоглощения [8], через час обжига выравнивается для обеих партий (рисунок 2.2в). Максимальное уплотнение тоже наблюдается в течение первой стадии, затем скорость повышения плотности в 2 раза снижается, но плотность промытых образцов остается несколько меньшей (рисунок 2.2г). Увеличение времени спекания нивелирует различия в способах подготовке шихты; за 3 часа в обоих случаях достигается одинаковая максимальная плотность ($\rho=1,8\pm 0,05$ г/см³) при минимальной открытой пористости $10\pm 0,1\%$.

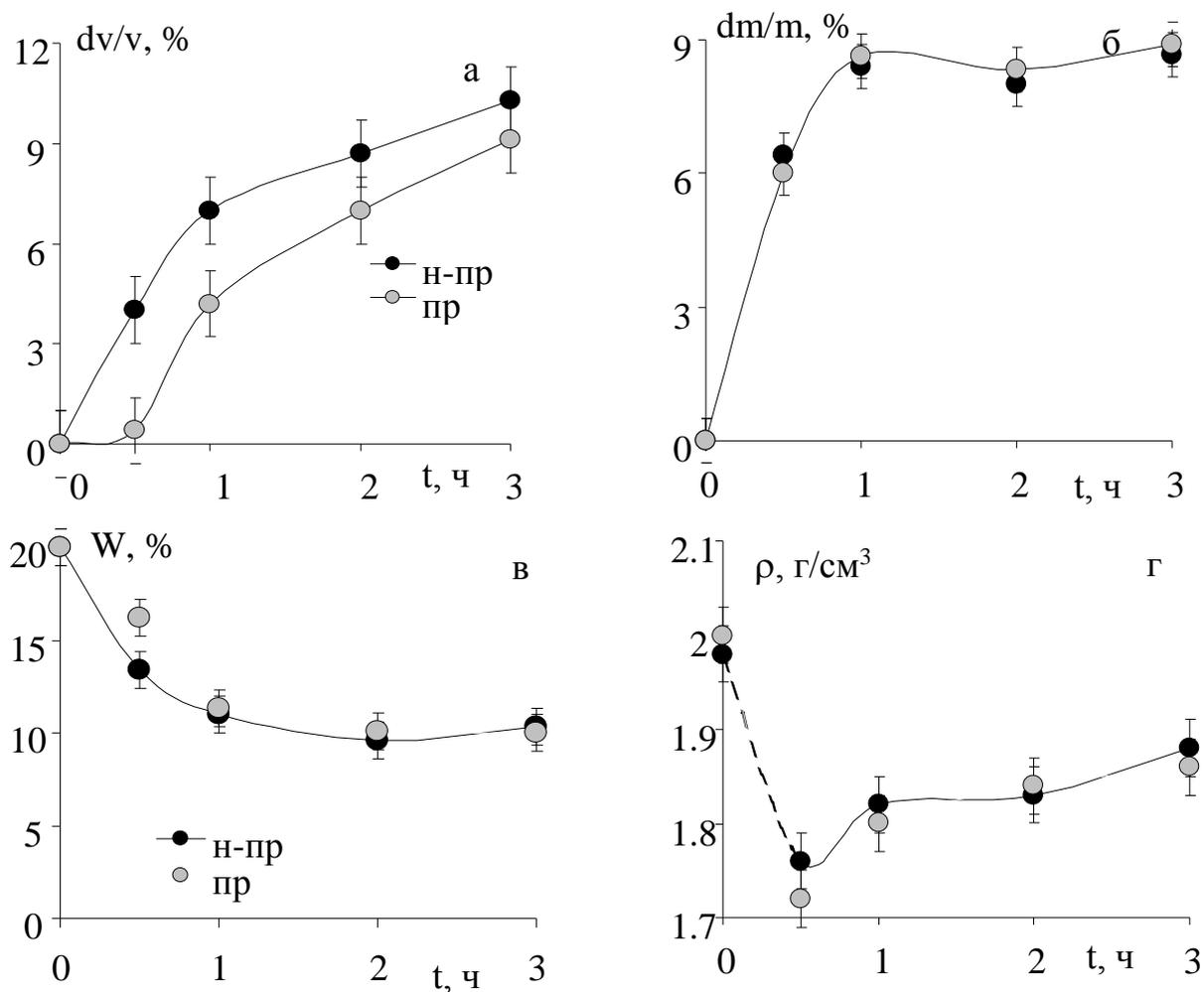


Рисунок 2.2 – Зависимость макроскопических параметров керамических образцов от наличия водорастворимых солей
По полученным значениям физических параметров образцов оценивали

влияние водорастворимых солей на технологические характеристики спекания. Одним из таких параметров, по современным представлениям [9], может служить коэффициент спекания n , который определяется через изменения порового пространства и истинной и кажущейся плотностей спекаемой керамики:

$$n = \rho_1 / 2(\rho_1 - \rho_2), \quad (2.2)$$

где ρ_1 и ρ_2 соответственно – кажущиеся плотности в начале и конце спекания.

Используя значения коэффициента спекания, можно оценить степень перестройки структуры $\alpha = (n-1)/n$, константы скоростей уплотнения материала на различных стадиях спекания:

$$K \ln \tau = \alpha_n / (1 - \alpha_n), \quad (2.3)$$

где τ – эффективное время стадии спекания.

Результаты описания кинетики спекания образцов, содержащих водорастворимые соли, и без них приведены в таблице 2.1.

Видно, что коэффициенты спекания и степень перестройки структуры выше для непромытых от водорастворимых солей образцов на обеих стадиях (0-1 час, 1- 3 часа) спекания, значения энергии активации процесса для них также ниже. Водорастворимые соли активируют процесс спекания монтмориллонит содержащей глины.

Таблица 2.1 – Параметры спекания при 900 °С для образцов с различным содержанием водорастворимых солей при скорости нагрева 14 К/мин

Время, час	Шихта с водорастворимыми солями				Шихта без водорастворимых солей			
	n , о.е.	α , %	E , кДж/моль	K , мин ⁻¹	n , о.е.	α , %	E , кДж/моль	K , мин ⁻¹
1	1,26	0,21	120	0,08	1	0	170	0
2	1,52	0,34	110	0,14	1,32	0,24	140	0,08
3	1,53	0,34	90	0,11	1,38	0,27	100	0,08

Использование коэффициентов n , α и K позволяет оценить различия в

кинетики спекания и управлять формированием структуры керамического материала путем вариации внутренних параметров шихты.

Анализ структуры и механических свойств показал недостатки такого активного спекания непромытых образцов. Легкоплавкие фазы с невысокой вязкостью при 900 °С способствуют уплотнению поверхностных слоев образцов и формированию неоднородной по плотности и фазовому составу структуры и легко кристаллизуются при охлаждении. О различиях в кинетике и направленности этих процессов можно судить по результатам исследования мезоструктуры методами оптической микроскопии. На рисунке 2.3 показаны поверхности образцов, спеченных из промытой (слева) и непромытой (справа)

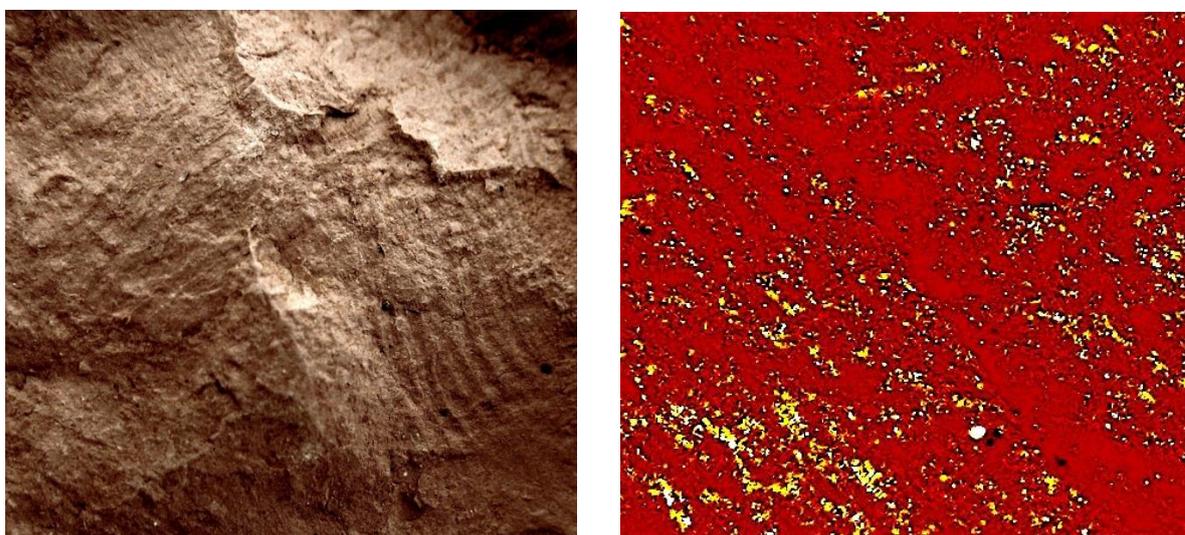


Рисунок 2.3 – Поверхности образцов, спеченных из промытых и непромытых партий керамических масс, X 100

керамической массы. Поверхности последних образцов покрыты мелкими кристалликами, образовавшимися при охлаждении из стеклофазы. Такие же кристаллиты формируются в непромытых образцах на межзеренных и межфазных границах и существенно повышают хрупкость керамических образцов. При минимальной нагрузке путем одноосного сжатия (10 МПа) образцы разрушаются с образованием мелкой «пыли», осколков размерами до 2 мм, объем которых составляет около 30 % образца.

Высокая скорость перестройки структуры на первой стадии спекания

обусловлена образованием легкоплавких жидких фаз с невысокой вязкостью. При хорошей смачиваемости фрагменты жидких фаз затекают в поры и в поверхностных слоях открытая пористость существенно снижается, температуропроводность повышается. Во внутренних слоях образца, с меньшей температуропроводностью, фазовые превращения протекают медленнее.

Эффект промывки керамической массы от водорастворимых солей аналогичен понижению скорости нагрева образцов при спекании, когда формируется более однородная структура. Чтобы смоделировать этот процесс, для получения градиентных структур проведена серия обжигов с высокой скоростью нагрева при $v_1=14$ К/мин и средней умеренной скоростью нагрева $v_2=6$ К/мин промытых и непромытых образцов при $900\text{ }^\circ\text{C}$ (до интенсивного развития процессов жидкофазного спекания).

Спекали образцы в печах типа СНОЛ на воздухе и охлаждали вместе с печью.

Максимально выраженная градиентная структура наблюдается в непромытых образцах, спеченных при $v_1=14$ К/мин (рисунок 2.4).

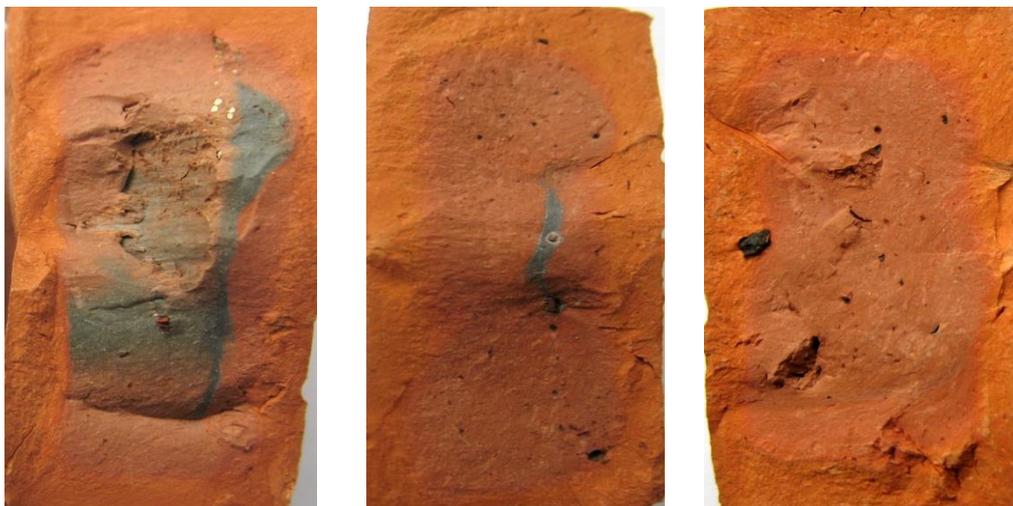


Рисунок 2.4 – Градиентные структуры, сформировавшиеся в процессе спекания непромытых образцов в течение 1, 2 и 3 часов при $900\text{ }^\circ\text{C}$, X 5

Изломы в сечении образцов - дисков представляют собой многофазные структуры. Поверхностные слои «кирпичного» цвета являются областями

полностью прошедших фазовых превращений. Ширина этих областей, расположенных по периметру, пропорциональна времени спекания. При этом, если за 1 час кирпичную окраску приобретает около 40 % поверхности излома образца, то за следующие 2 часа эта окраска распространяется на 60 % поверхности. Фазовые составы кирпичной зоны эволюционируют с увеличением времени спекания. Твердость «кирпичных» слоев на порядок выше плотности центральных слоев.

Качественный фазовый состав не претерпевает заметных изменений, однако количественные различия между структурой, образовавшейся в конце первой и второй стадий можно отметить.

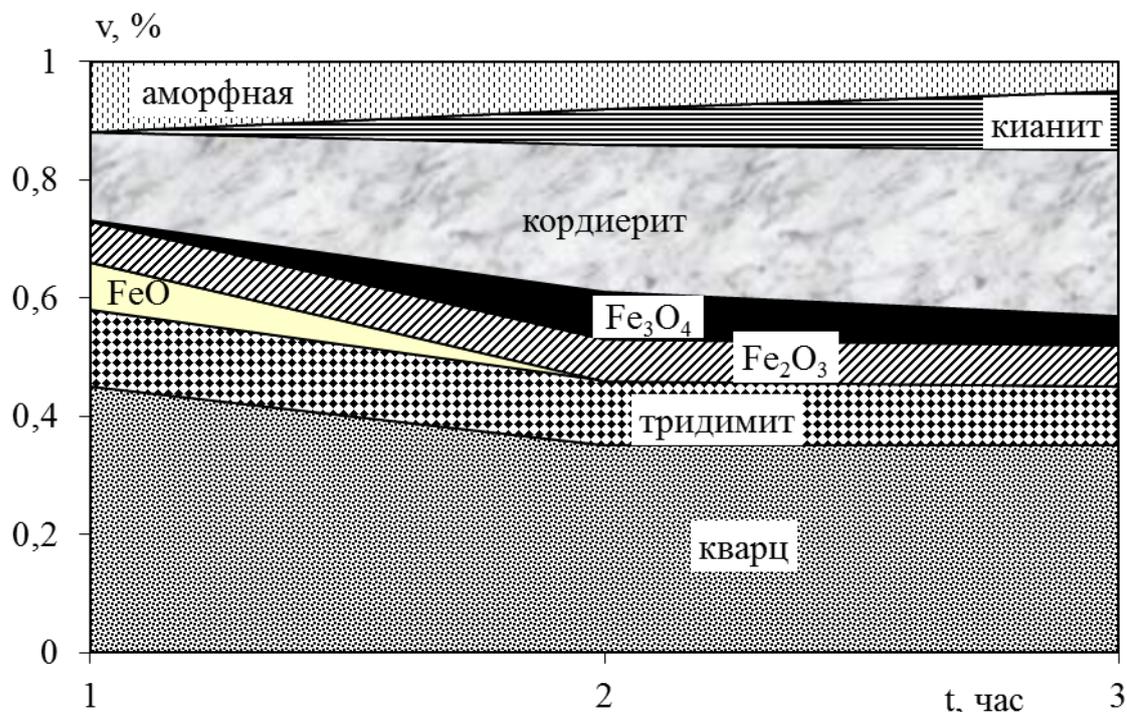


Рисунок 2.5 – Влияние времени спекания на фазовый состав образцов, содержащих водорастворимые соли

К концу первой стадии спекания объемная доля свободного кварца снижается на 10%, как и за время второй стадии (рисунок 2.5). При быстром нагреве и малом времени спекания образуется гексагональный тридимит, чему способствуют полиминеральный состав глины. В течение второй стадии полностью завершается реакция окисления оксидов железа FeO (сообщающих

середине образца черный цвет) до Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Практически в 2 раза увеличивается содержание кордиерита $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ при разложении хлоритов и метастабильных стекол [10,11]. Появляется и занимает 0,1 от общего объема кианит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ с триклинной сингонией. Доля аморфной фазы снижается в 2 раза.

Промытые образцы после тех же режимов спекания имеют более однородную структуру. После трех часов спекания твердость в пределах погрешности эксперимента одинакова по всему объему. Фазовые составы поверхностных слоев обеих партий образцов имеют следующие различия (рисунок 2.6).

В промытых образцах вместо тридимита наблюдается примерно в таком же количестве кристобалит (0,15); растет объемная доля частиц Fe_2O_3 и отсутствует оксид Fe_3O_4 . Кианит не наблюдается, появляется небольшое количество свободного корунда. Незначительно увеличивается содержание кордиерита. Аморфные фазы в обоих случаях составляют около 5 % объема. Твердость центральных слоев в 3-5 раз ниже, чем поверхностных.

Водорастворимые соли активирует процесс спекания, особенно вначале: выше коэффициенты спекания n и доля перестроенной структуры.

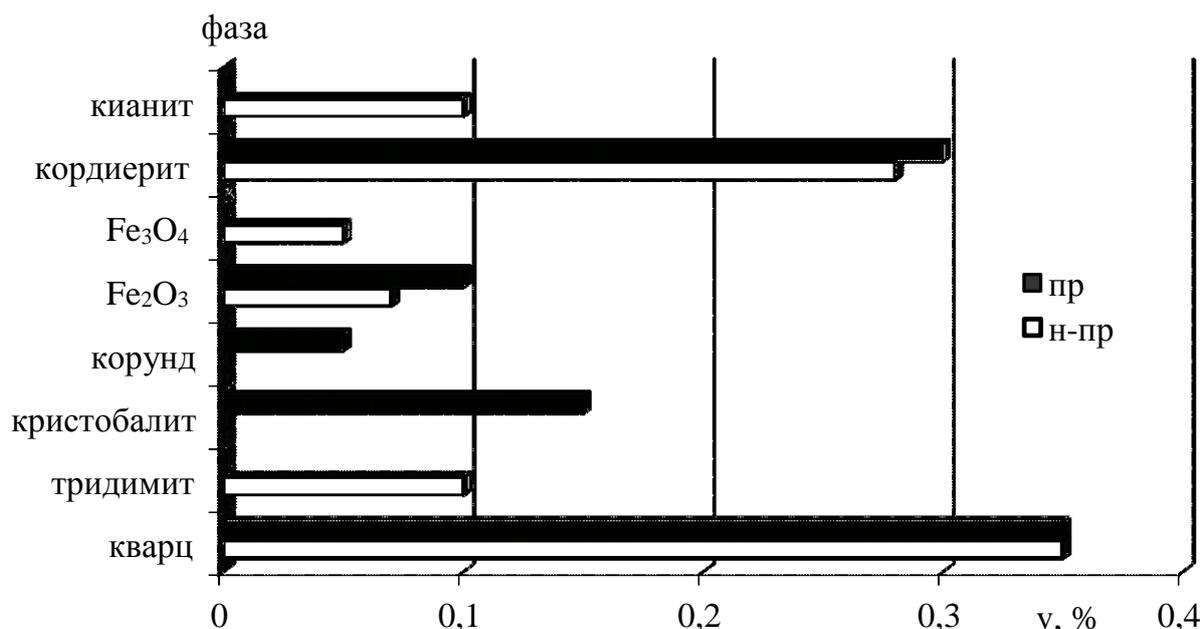


Рисунок 2.6 – Фазовые составы образцов, спеченных при 900 °С, 3 часа со скоростью нагрева 14 К/мин

Энергозатраты на всем протяжении спекания для этой партии образцов ниже. Однако, судя по резким изменениям значений K , процесс спекания идет неравномерно. Высокая скорость перестройки структуры на первой стадии обусловлена быстрым образованием легкоплавкой стеклофазы, содержащей в твердом растворе оксиды натрия и калия, началом развития жидкофазного спекания. Спекание промытых образцов идет с постоянной скоростью ($K=0,08$ мин⁻¹). В результате таких существенных различий в кинетике спекания формируются различающиеся микроструктуры в твердофазных каркасах. Быстрая кристаллизация легкоплавких стекол при охлаждении приводит к дополнительному охрупчиванию керамических образцов и снижению прочности на сжатие. Удаление водорастворимых солей из монтмориллонит содержащей глины при подготовке шихты целесообразно, хотя требует дополнительных затрат и незначительно снижает интенсивность фазовых превращений при синтезе керамики [12].

Исследования формирующейся структуры при режиме спекания 900 °С, 3 часа и невысокой скорости нагрева (6 К/мин) проводили только на промытых от водорастворимых солей образцах. Результаты рентгенофазового анализа приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Фазовые превращения в промытых образцах, спеченных в течении 3 часов при 900 °С, скорость нагрева $\nu=6$ К/мин

Компонент	Формула	Тип решетки	Объемная доля, %
В-кварц	SiO ₂	тригональная	30
β-кристобалит	SiO ₂	тетрагональная	10
муллит	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	ромбическая	5
гематит	Fe ₂ O ₃	тригональная	10
кордиерит	(Mg,Fe) ₂ Al ₃ [AlSi ₅ O ₁₈]	ромбическая	35
аморфная фаза			10

При медленном нагреве наблюдается переход части кварца в

кристобалит; образование гематита Fe_2O_3 (более 10 %) и около 5 % муллита. В результате синтеза образуется однородная плотная структура с высокой твердостью по всему объему образцов, поскольку муллит - одно из наиболее прочных фазовых образований в кремнеземистой керамике. Появлению муллита в исследуемых образцах способствуют экзотермические полиморфные превращения оксидов железа, а также высокая дисперсность частиц основных минералов [13].

Твердость образцов по сечению одинакова. На рисунке 2.7 приведена относительная твердость, нормированная по значению для образцов из промытой глины, обожженных без выдержки. Окончательный вывод может быть сделан после исследования термомеханических свойств керамических образцов, в первую очередь, - термостойкости.

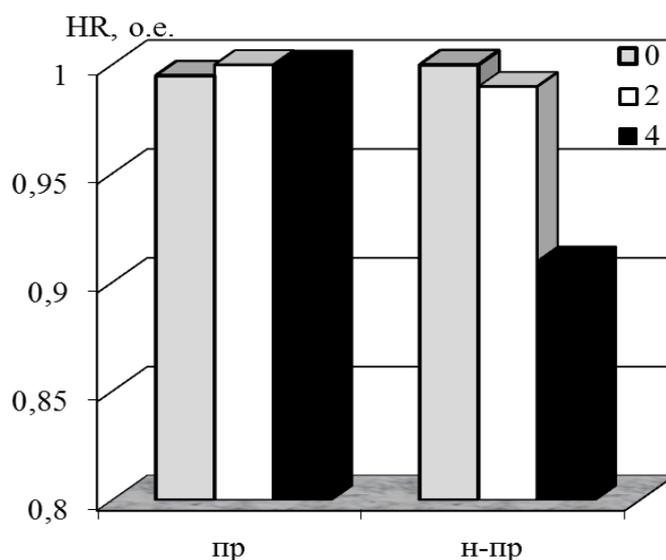


Рисунок 2.7 - Изменение твердости по сечению образцов: на расстояниях от поверхности 0, 2 и 4 мм

2.2. Взаимосвязь физических и технологических параметров, определяющих процессы спекания керамики

В разделе 2.1 сделано заключение, что при подготовке керамической массы из монтмориллонит содержащей глины целесообразно удалять

водорастворимые соли, поэтому дальнейшие пути оптимизации технологии получения керамики с заданными свойствами исследовали на промытых образцах. На первом этапе определяли эффекты влияния дисперсного состава частиц глины на теплофизические, физические и технологические параметры получаемых при высокотемпературной обработке образцов. Для оценки влияния дисперсного состава керамической массы на процессы спекания провели обжиги с минимальной скоростью нагрева 6 К/мин при 850 °С и 900°С, с выдержкой 1 и 3 часа. Постоянным параметром выбирали ионный состав воды затворения $pH7$. Выбор режимов обжига определен необходимостью изучения влияния температуры спекания и времени выдержки образцов на процессы твердофазного спекания. Оценивали макропараметры, определяющие кинетику фазовых превращений – усадку, плотность, открытую объемную пористость и удельную теплоемкость для образцов, состоящих из фракций А и В (рисунок 2.8). Значения удельной теплоемкости определяли как средние результаты измерений, полученных в интервале температур 80 °С – 120 °С.

В указанном температурно-временном пространстве мелкодисперсные образцы имеют более высокую структурную чувствительность. Так, для них значения объемной усадки выше на 40 % кроме точки 850 °С, 1 час (рисунок 2.8а). Плотность для образцов фракции В, обожженных в этом режиме, также ниже, а пористость выше чем у образцов, полученных из крупных частиц фракции А (рисунок 2.8б,в). Очевидно, при обжиге 850 °С, 1 час структурные изменения в образцах фракции В протекают менее интенсивно. Это может быть связано с расходом поступающего тепла на энергоемкий процесс удаления кристаллизационной воды из монтмориллонита. При остальных режимах спекание активнее протекает в мелкодисперсных образцах. Разница между определенными значениями параметров для обеих партий образцов превышает погрешность эксперимента.

Особый интерес представляют максимальные значения открытой пористости после обжига при 850 °С, 3 часа. Одинаковая высокая пористость,

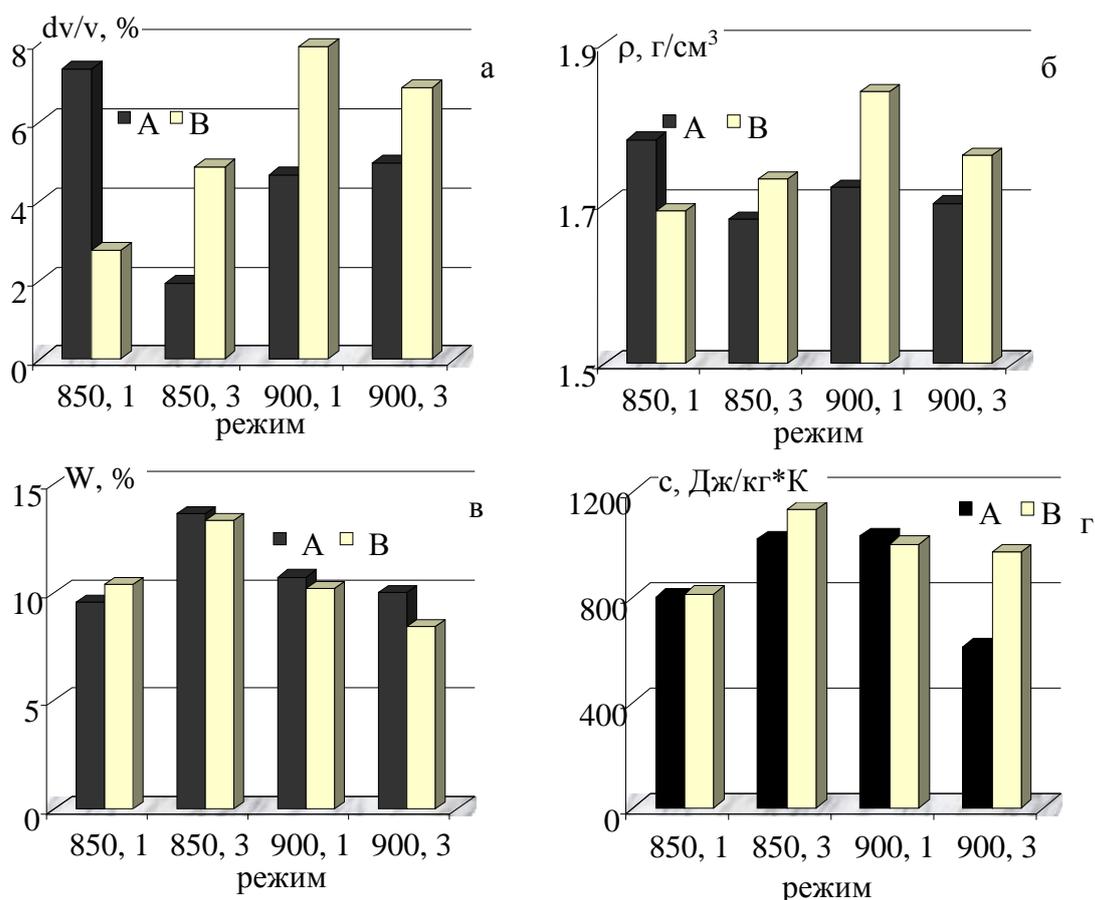


Рисунок 2.8 – Значения макроскопических параметров керамических образцов от режимов обжига

по-видимому, обусловлена тем, что доминирующими механизмами спекания являются твердофазные фазовые превращения; длительная выдержка способствует выравниванию скоростей этих превращений и сообщает системам одинаковую термодинамическую стабильность, что подтверждается значениями удельной теплоемкости для этого режима (рисунок 2.8г).

Для керамических образцов, представляющих собой твердофазный каркас, содержащий определенный объем газовой фазы (поры), основными факторами, влияющими на величину удельной теплоемкости, должны являться химический и фазовый составы. Они связаны с мезоструктурными параметрами образцов (характером распределения пор по размерам, соотношению открытых и закрытых пор; формой и степенью однородности размеров кристаллитов). Увеличение значений удельной теплоемкости свидетельствует о развитии существенных структурных перестроек: образовании кластеров из отдельных

пор, появлении локальных жидкофазных микрообластей, образовании стеклофазы, фазовых превращений в кристаллических модификациях и общей аморфизации твердой фазы.

Неразрушающий способ определения удельной теплоемкости при умеренных температурах 80 °С - 120 °С дает возможность качественной оценки термодинамической устойчивости керамики или дисперсных систем, из которых готовится керамическая шихта для спекания. Сравнительный анализ отношений теплоемкостей после различных технологических операций позволяет прогнозировать тенденцию изменения свойств керамических материалов и оптимизировать технологические процессы в целом.

Повышение температуры обжига до 900 °С позволяет обнаружить положительные тенденции в развитии процессов спекания в образцах, состоящих из частиц фракции В. Для них усадка и плотность выше, чем для крупнозернистых образцов и с ростом времени выдержки до 3 часов эта разница увеличивается. Образцы фракции В, спеченные при 900 °С, 3 ч, имеют на 30 % большую усадку и плотность, открытую пористость меньшую на 15 %. Необходимо отметить, что при этом теплоемкость образцов фракции В выше на 40 %. Очевидно, в образце фракции В при режиме 900 °С, 3 ч активнее развиваются процессы спекания, в том числе и жидкофазного спекания, диссипирующие доставляемую энергию. Наибольшие различия в процессах структурообразования для двух фракций наблюдаются при этом же режиме, поэтому он был выбран основным для последующих исследований.

Видно, что керамические массы, конструируемые на основе данной монтмориллонитовой глины, отличаются высокой чувствительностью к вариации внутренних управляющих параметров (дисперсности частиц) и могут служить исходной шихтой для керамических материалов с широким спектром функциональных характеристик.

Можно проследить связь между теплофизическим и технологическим макропараметрами: значениями удельной теплоемкости и коэффициентами

спекания n (рисунок 2.9).

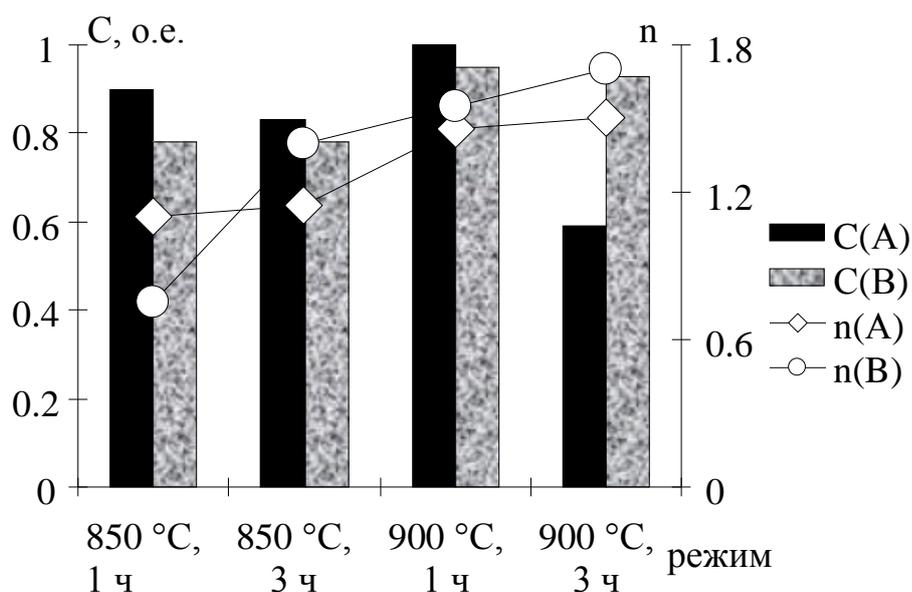


Рисунок 2.9 – Значения удельной теплоемкости c и коэффициентов спекания n для образцов, спеченных из фракций А и В при различных режимах обжига

Видно, что из частиц фракции А с увеличением времени спекания t от 1 до 3 часов снижается активность процессов спекания, (значения c уменьшаются), а для образцов фракции В – не изменяются (процесс спекания стабильный) и растут с повышением температуры обжига. Это свидетельствует о возможных различиях в кинетике заполнения пор и полноте фазовых превращений в твердых каркасах.

Коэффициенты спекания n для фракции А вырастают от 20 % до 25 % с повышением температуры с 850 °C до 900 °C и не зависят от времени обжига. Для образцов, полученных из частиц фракции В, при режиме 850 °C, 1 ч значение коэффициента $n < 1$ (0,75), вместо усадки наблюдается увеличение линейных размеров, спекания не происходит. С увеличением времени выдержки при температуре спекания значения коэффициентов n вырастают на 50 % и 20 % соответственно при 850 °C и 900 °C и становятся выше, чем для образцов фракции А.

Для обеих температур обжига наблюдается следующая закономерность: если $c(t) \approx const$, то коэффициент спекания n растет; если $c(t)$ убывает, то

$n \approx const$. Можно отметить целесообразность использования для комплексного анализа процессов кинетики синтеза кремнеземистой керамики теплофизического и технологического параметров – c и n [12].

Считается [9], что наиболее чувствительны к происходящим в образцах изменениям кинетические параметры α и K ; α – зависимая переменная, характеризующая степень превращения материала при спекании, K – постоянная скорости процесса уплотнения. Анализ этих параметров для рассматриваемых режимов обжига можно провести по диаграмме, показанной на рисунок 2.10.

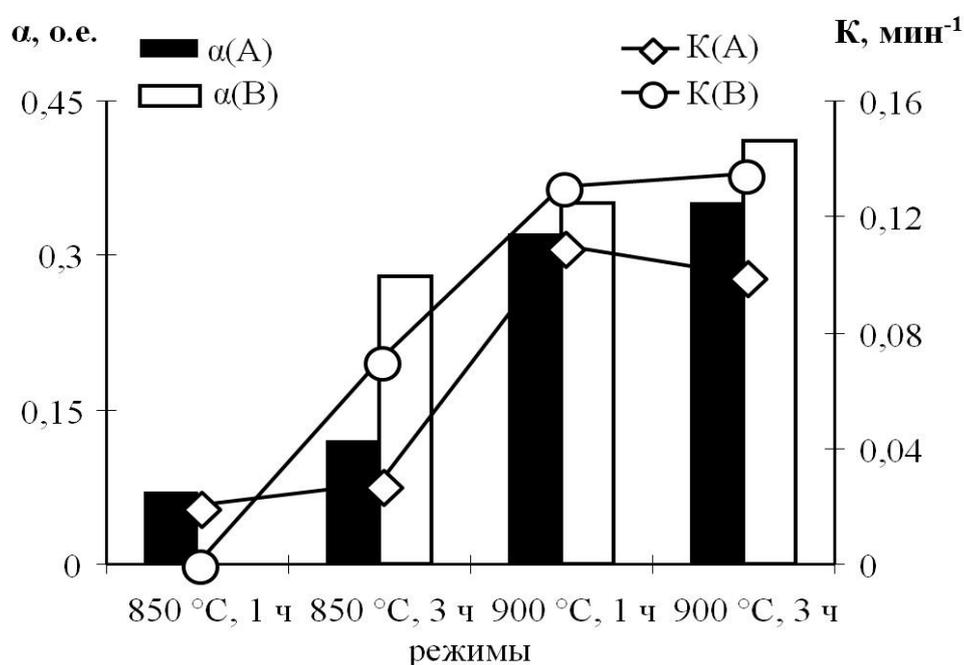


Рисунок 2.10 – Степени перестройки структуры α и константы скоростей уплотнения K для образцов, спеченных из фракций А и В

Во всех случаях доля материала, претерпевшего фазовые превращения, растет с увеличением количества затраченной энергии. При этом значения K всегда (кроме обжига при 850° С, 1 ч) выше для образцов, полученных из мелких частиц. С увеличением времени спекания при 900 °С скорость уплотнения мелкодисперсных образцов растет, а крупнозернистых – падает, в них интенсивность процесса спекания снижается.

Очевидно, что для активации процесса спекания целесообразно использовать шихту из мелкодисперсных частиц.

Такой вывод подтверждается расчетом кажущейся энергии активации процесса уплотнения:

$$\frac{E}{RT} = \ln Z$$
$$Z = 1 - \frac{dV/V_1}{dV/V_2},$$

где dV/V_1 , dV/V_2 – объемные усадки при температурах 850 °С и 900 °С.

Средние значения энергии активации в этом интервале температур составляют (для выдержки 1 час) $E(A)=205$ и $E(B)=120$ кДж/моль; для 3 часов спекания – $E(A)=190$, $E(B)=128$ кДж/моль соответственно. Большая величина $E(A)$ в первый час спекания обусловлена затратами на перегруппировку частиц. При спекании шихты из частиц фракции В доминирующим процессом уплотнения является не перегруппировка частиц, а действие стягивающих капиллярных лапласовых сил при образовании зародышей жидкой стеклофазы, вязкость которой с увеличением температуры и времени спекания понижается [12].

Интересно проследить влияние размеров частиц на формирование мезоструктуры в образцах, полученных методом полусухого прессования. Оценить косвенно это влияние можно по значениям удельной теплоемкости. Сравнивали значения удельной теплоемкости для порошков из частиц фракций А и В, обожженных при 900 °С, 2 часа, и образцов тех же фракций, спеченных в течение 1 и 3 часов. Результаты анализа представлены на рисунке 2.11.

Очевидно, значения удельной теплоемкости для порошков выше, чем для прессованных образцов. В общем направлении это может быть связано с уменьшением свободной поверхности. С увеличением времени обжига значения для образцов, полученных из частиц фракции А, существенно снижаются (на 40 %), а для мелкозернистых образцов изменения удельной теплоемкости лежат в пределах погрешности эксперимента. После 3-х часового обжига образцы фракции В остаются более активными для спекания.

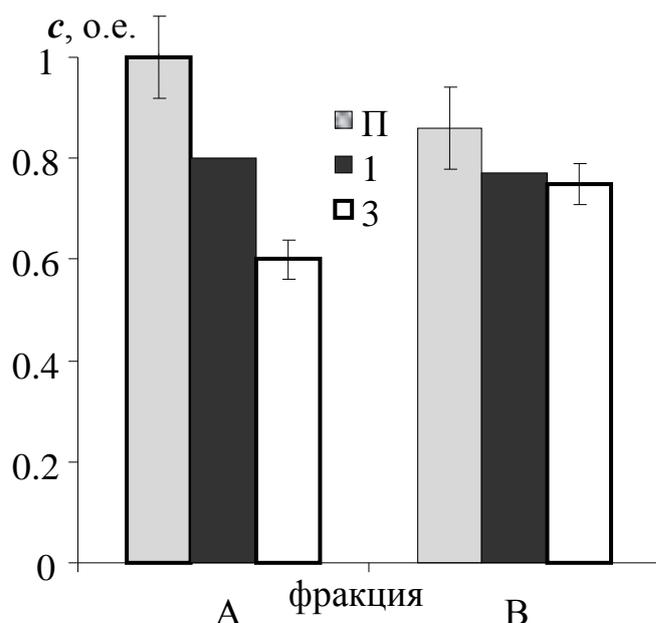


Рисунок 2.11 – Значения удельной теплоемкости для образцов фракций А и В, обожженных при 900 °С: П - порошки, 1 и 3 - формованные образцы, обожженные 1 и 3 часа

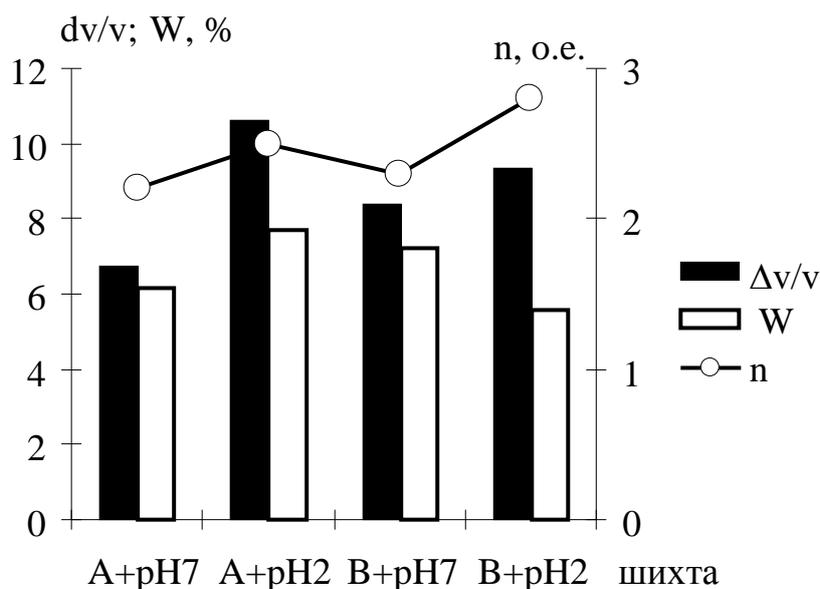


Рисунок 2.12 – Значения усадки, пористости и коэффициентов спекания для образцов, спеченных при 950°С, 3 часа

Анализ результатов предварительных обжигов показывает, что увеличение дисперсности частиц глинистых минералов активирует процессы спекания и способствует снижению их энергоемкости.

Эффект совместного влияния увеличения дисперсности и оптимальной

кислотности воды затворения на процессы спекания изучали после серии обжигов при 950 °С и 1000 °С. На рисунке 2.12 приведены значения усадки, открытой пористости и коэффициентов спекания для образцов, обожженных при 950 °С, 3 часа.

Заметно, что усадка зависит от состава воды затворения: при $pH2$ она выше, особенно для крупной фракции. Образцы фракции В менее чувствительны к кислотности воды, имеют меньшую усадку. Очевидно, в них формируется поровое пространство со значительной долей изолированных пор. Минимальная плотность (для партии А + $pH7$) составляет 1,76 г/см³, а максимальная – 1,87 г/см³ – для партии образцов В + $pH7$. Различия в плотности связаны с вариацией фазовых составов твердых фаз. Об этом свидетельствуют различия в теплофизических свойствах (теплоемкости), диаграмма 2.13. Верхние фрагменты диаграммы показаны для образцов, затворенных на воде с $pH2$. Все остальные образцы затворены водой с $pH7$.

Удельная теплоемкость мелкозернистых образцов во всех случаях

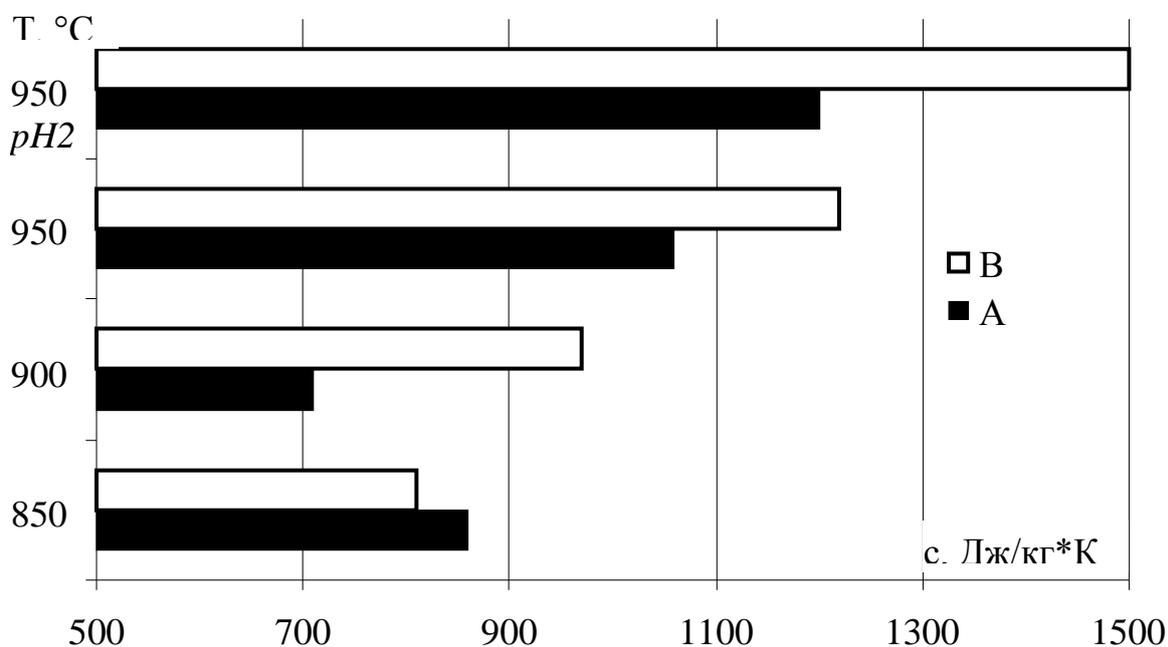


Рисунок 2.13 – Значения удельной теплоемкости для образцов фракций А и В, обожженных при разных температурах

больше. При затворении кислой водой ($pH2$) эта разница растет. Приведенные

данные несколько расходятся с результатами макроскопического анализа. Возможно, за 3 часа выдержки не происходит полного спекания и структура остается неоднородной по сечению образца (рисунок 2.14), влияя на значения

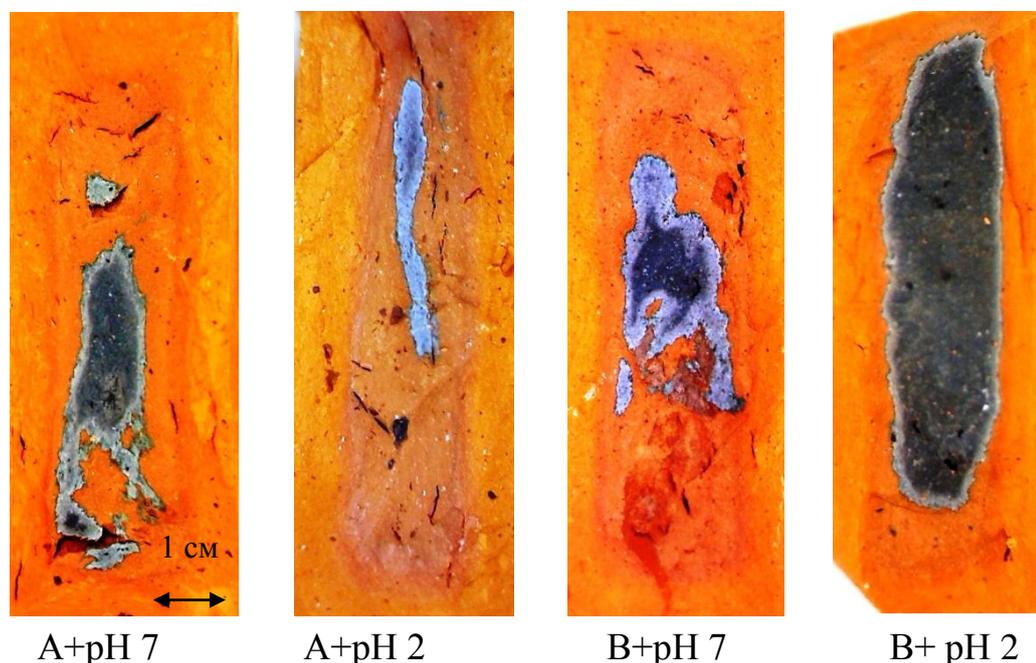


Рисунок 2.14 – Неоднородные структуры, формирующиеся в образцах фракций А и В, обожженных при 950 °С, 3 часа

открытой пористости и плотности.

На рисунке 2.14 представлены типичные структуры, формирующиеся по сечению образцов – дисков. Структуры резко неоднородные, с границами резких фазовых переходов между поверхностными слоями кирпичного цвета (состоящими также из нескольких переходных фаз) и внутренними областями черно-серого цвета. Видно, что при использовании воды затворения $pH7$ ширина этих областей для обеих партий образцов одинакова. Повышение кислотности воды до $pH2$ увеличивает структурную чувствительность образцов к температурному воздействию и влияет на кинетику фазовых превращений. В мелкодисперсных образцах серо-черная область в 2 раза шире, чем в образцах, полученных из частиц фракции А. При этом образцы партии ($B + pH2$) существенно деформировались во время обжига, приобрели форму

усеченного конуса (рисунок 2.14г), свидетельствуя о более активном спекании мелкодисперсных образцов. Это косвенно подтверждает данные, представленные на рисунке 2.12, объясняя неполное соответствие между макропараметрами образцов различных партий.

Черно-серая окраска внутренних слоев свидетельствует о протекании в образцах восстановительных реакций типа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, при которых в системе образуются не только низшие оксиды и металла, но и твердые растворы [14]. По границам черно-серых областей во всех образцах располагается слой стеклофазы, внутренняя часть состоит из мелких зерен магнетита, «спаянных» между собой стеклофазными прослойками. Количество восстановленных фаз растет с увеличением времени выдержки. При 950 °С наблюдается восстановление $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ и раннее образование расплава. Согласно современным представлениям [15], процесс восстановления оксидов железа усиливается в высокодисперсных порошках и мелкокристаллической керамике.

Поскольку повышение температуры до 950 °С не устраняет неоднородностей в мезоструктуре, апробировали обжиг при 1000 °С. Результаты исследования макропараметров и мезоструктуры образцов приведены на рисунках 2.15-2.16.

Видно, что образцы сильно деформированы (вспучены) в результате пережога. Плотность образцов снизилась более чем на 20%. Повышение температуры обжига на 50° при тех же значениях скорости нагрева и времени выдержки не обеспечивает однородной структуры по сечению образца. Восстановительные процессы идут в объеме, занимающем более 80% объема образца, и являются доминирующими фазовыми превращениями. В мелкодисперсных образцах эти эффекты выражены сильнее - образуется большое количество расплава, застывшие фрагменты которого перемежаются крупными поровыми кластерами (рисунок 2.15).

Известно [16], что увеличение выдержки до 6-8 часов влияет на

изменение свойств кремнеземистой керамики меньше, чем повышение температуры на 40-50° при часовой выдержки. Однако для исследуемой глины оба варианта оптимизации режима спекания оказываются нецелесообразными.

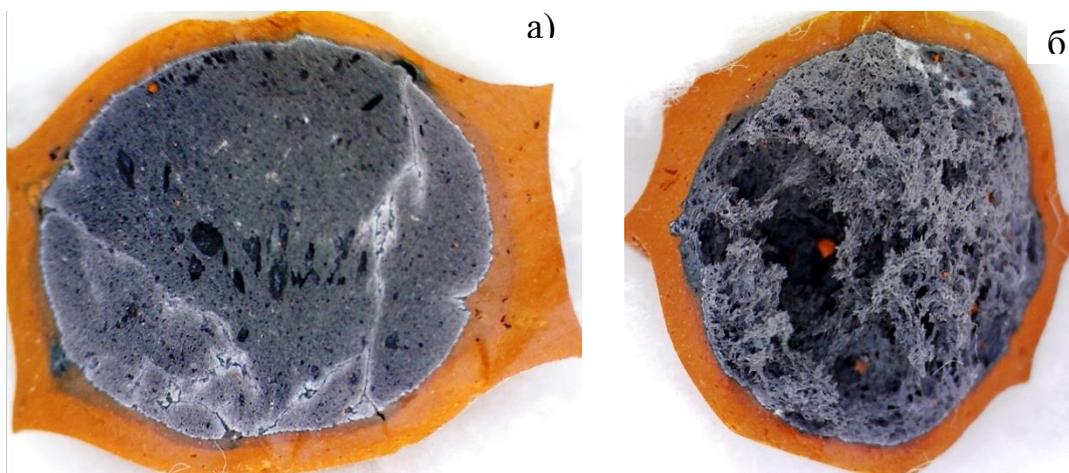


Рисунок 2.15 – Образцы, обожженные при 1000°С, 3 часа: а) фракция А, б) фракция В (вода затворения $pH2$), X 4

Согласно классическим представлениям [17,18], глинистое сырье по степени спекаемости можно разделить на сильноспекающееся (получается черепок без признаков пережога с водопоглощением менее 2 %), среднеспекающееся (черепок с водопоглощением 2 % - 5%) и не спекающееся (черепок с водопоглощением 5 % и менее без признаков пережога не получается). Спекаемость – способность глинистых пород частично расплавляться при температурах ниже, чем температура огнеупорности, а после охлаждения давать плотную массу (черепок). Температурой спекания принято называть температуру, при которой водопоглощение составляет менее 5 %. Стандартная методика определения спекаемости глин является довольно трудоемкой и сравнительно неточной. Значительно проще установить температуру начала спекания, температурный интервал интенсивной усадки, а также температуру завершения спекания по кривым усадки при непрерывном нагреве образца и одновременном измерении его линейных размеров. Температура спекания для монтмориллонитовых глин обычно колеблется в

пределах от 850 °С – 950 °С.

Результаты анализа спекаемости и интервала спекания (разности между температурой начала пережога и температурой начала спекания, при которой начинается интенсивное уплотнение материала) исследуемой глины представлены на рисунке 2.16. Видно, что интервал спекания чрезвычайно узкий, практически вырождается в точку (при 950 °С), для которой зафиксированы максимальные значения плотности для мелкозернистых образцов (от 1,81 г/см³ до 1,97 г/см³) и минимальные значения водопоглощения (5,5 % - 6 %). Очевидно, что для получения однородных структур в керамике, получаемой из исследуемой глины, необходимы промежуточные выдержки при более низких температурах или использование специальных наполнителей, изменяющих кинетику фазовых превращений.

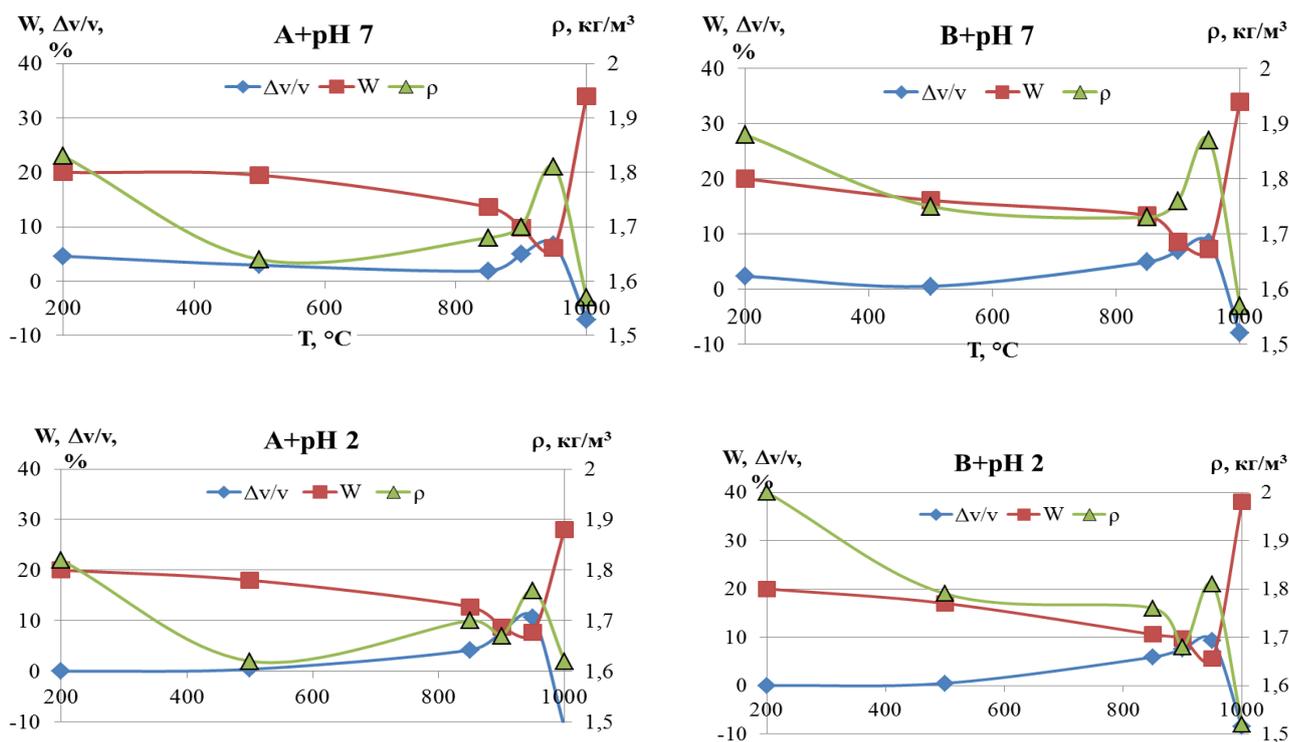


Рисунок 2.16 – Температурные зависимости макропараметров керамических образцов: усадки, плотности, водопоглощения

2.3. Влияние физико-химических параметров керамической массы на термомеханические свойства керамики

Многие исследователи считают, что прочность керамических материалов является статистической величиной, в связи с чем разрабатываются методы распространения статистического анализа на изделия, подверженные действию неравномерных напряжений. Предполагается, что вероятность разрушения в целом определяется суммой вероятностей разрушения его бесконечно малых элементов структуры, каждый из которых находится в равномерно растянутом состоянии, и что существование градиента напряжений и обязательно сопровождающих его напряжений сдвига не оказывают независимого влияния на процесс разрушения.

Согласно общепринятым представлениям, обобщенным А.Г. Эвансом [19]: «Оптимистически настроенный наблюдатель при знакомстве со статистическим описанием поведения материала надеется, что этот анализ позволит надежно определять функции распределения прочности по относительно небольшому числу испытаний на прочность, а затем использовать эту функцию для того, чтобы прогнозировать влияние размера, напряженного состояния и т.п. на вероятность разрушения при различных уровнях напряжения. Это наверняка напрасная надежда, так как, самое меньшее, для этого потребуется постоянная функция распределения, не зависящая от времени и места изготовления компонента и т.д. Тем не менее, расчет статистических эффектов представляет важную часть программы оценки материалов».

Прочность керамики определяется тремя параметрами ее мезоструктуры: а) поровым пространством, 2) фазовым составом, размерами и формой частиц твердой фазы и 3) микротрещинами, всегда существующими в керамике. Однако, зародыши микротрещин, которые, по-видимому, существуют в каждом спеченном керамическом материале, правильнее отнести к элементам

микроструктуры. Их начальные параметры (размеры, ориентация и распределение в матрице), последующее слияние и способы распространения определяют характер разрушения.

Все указанные параметры взаимосвязаны и взаимозависимы, поэтому для разработки методов определения прочности и характера разрушения керамики конкретного состава и структуры, необходимы конкретные тщательные экспериментальные исследования. Для керамических материалов значения теоретической и реальной прочности могут различаться на 3 порядка.

Особую проблему представляет методика определения состояния материала, которое следует считать его разрушением. В пористых материалах разрушение, даже если оно началось на поверхности, может остановиться за счет релаксации напряжений пораами, границами зерен и т.д. и полного разрушения не произойдет. Вопрос о том, является ли образование трещин разрушением, разрешается тем, что за материал имеется в виду и в каких условиях он служит. Согласно [20], начало разрушения определяется предельной деформацией материала, а условия распространения трещин (развитие разрушения) – соотношением запаса упругой энергии γ и эффективной удельной работы разрушения $\bar{\omega} : \gamma / \bar{\omega}$. Чем больше значение этой дроби, тем ниже склонность материала к неконтролируемому разрушению.

Под разрушением обычно понимается исчерпанность несущей способности твердого тела вследствие накопления повреждений и роста трещин под действием прилагаемых к нему нагрузок. В ряде практических задач требуется организовать управляемый целенаправленный процесс разрушения. Это выдвигает на первый план вопрос актуальности исследования процесса разрушения.

Скорость распространения хрупкой трещины в кремнеземистой керамике близка к скорости звука, энергоемкость хрупкого разрушения мала, работа распространения трещины близка к нулю. Исследование самого процесса разрушения представляет сложную экспериментальную задачу. Одним из

подходов к решению этой задачи является использование метода рассмотрения хрупкого, так называемого, откольного разрушения. С некоторым приближением хрупкое разрушение образцов керамики при одноосном нагружении методом индентирования можно считать откольным.

Откольным называют разрушение материалов в условиях высокоскоростной одномерной деформации, если оно происходит в узкой локализованной зоне, лежащей внутри мишени или преграды, от которых отделяются тонкие плоские слои [21].

Степень раздробленности разрушенной массы материала считается определенной, если известны распределение осколков по размерам и форма осколков. Эксперименты показали, что осколки представляют собой объекты со средним числом сторон от 6 до 8, каждая из которых образуется обычно одной трещиной. Размер осколка r приблизительно равен радиусу трещины, а число осколков составляет от $1/3$ до $1/4$ числа трещин. Объем одного осколка $V_{\text{оск}} = jL^3$, где j – коэффициент, определяющий форму и число сторон осколка.

Этот подход к описанию разрушения называют микростатистическим; он сочетает в себе макроскопические (континуальные) и микроскопические (микроструктурные) представления о процессах разрушения.

Нами изучено простое разрушение - разделение образца на части, происходящее при приложении одноосного напряжения сжатия при комнатной температуре (твердомер ТШ-ВМ). Для того чтобы увидеть «фокус напряжения» использовали метод внедрения индентора (стального шарика диаметром 10 мм) [21]. Образцы нагружали с постоянной скоростью 0,273 мм/с. Каждое значение получено по результатам испытаний 10 образцов. Исследовали влияние режимов спекания (при 900 и 1000 °С, 3 часа), фракционного состава (А, В) и рН воды затворения (2, 7) на параметры хрупкого разрушения. В качестве параметров выбраны прочность на сжатие σ число N , объем осколков $V_{\text{оск}}$, эффективная длина критической трещины L . Осколки считали параллелепипедами или пластинами со сторонами $a \neq b \neq c$. Для нахождения

критической длины трещины пользовались формулой: $L = \sqrt[3]{V_{\text{фр}}}$, погрешность оценки L составила около 20%.

Прочность всех образцов, обожженных при 900 °С, невысока ($\sigma = 7 \pm 2$ МПа), не зависит от ионного состава воды затворения, и размеров частиц. Разрушение происходит в области упругой деформации с образованием гребней и задиров на гладких фрагментах. Размеры осколков варьируют от 1 мм³ (пыль) до 18 мм³.

В образцах, обожженных при 1000 °С, основным видом разрушения является хрупкий излом с ручьистым рельефом, однако в ряде случаев наблюдаются и магистральные трещины. Значения прочности образцов зависят от фракционного состава и pH воды затворения. Образцы стали структурно-чувствительными: $\sigma = f(A, B, pH)$. Прочность мелкозернистых образцов не зависит от кислотности воды затворения и немного выше прочности образцов, полученных из частиц фракции А ($\sigma = 25 \pm 2$ МПа и 20 ± 2 МПа соответственно). Прочность образцов фракции А, затворенных на воде с $pH 2$, выше, чем с $pH 7$ (20 и 10 МПа). Очевидно, что в керамике сформировался твердофазный каркас. Структура твердых фаз, межфазных и межчастичных границ, а также поровое пространство четырех партий образцов различаются. При этом, наиболее структурно-чувствительными оказались образцы, полученные из частиц фракции А. Анализ структурных параметров, полученных в процессе разрушения, показал, что часть образцов, затворенных на воде с $pH 7$, разрушаются наиболее хрупко, путем распространения единичных магистральных трещин. Прослежена связь между прочностью, объемом осколков и длиной трещин. Результаты представлены на рисунке 2.17.

Видно, что объемы осколков обратно пропорциональны прочности: $\sigma = k/V_{\text{фр}}$ (рисунок 2.17а). На рисунке 2.17б приведена параболическая зависимость критической длины трещины от прочности. Следовательно, выполняется условие Гриффитса для абсолютного или идеального хрупкого

разрушения [22]:

$$\sigma = \left[(E\gamma/L)^{1/2} \right] / 2, \quad (2.4)$$

где E – модуль упругости, γ – поверхностная энергия единицы свободной поверхности, L – критическая длина трещины.

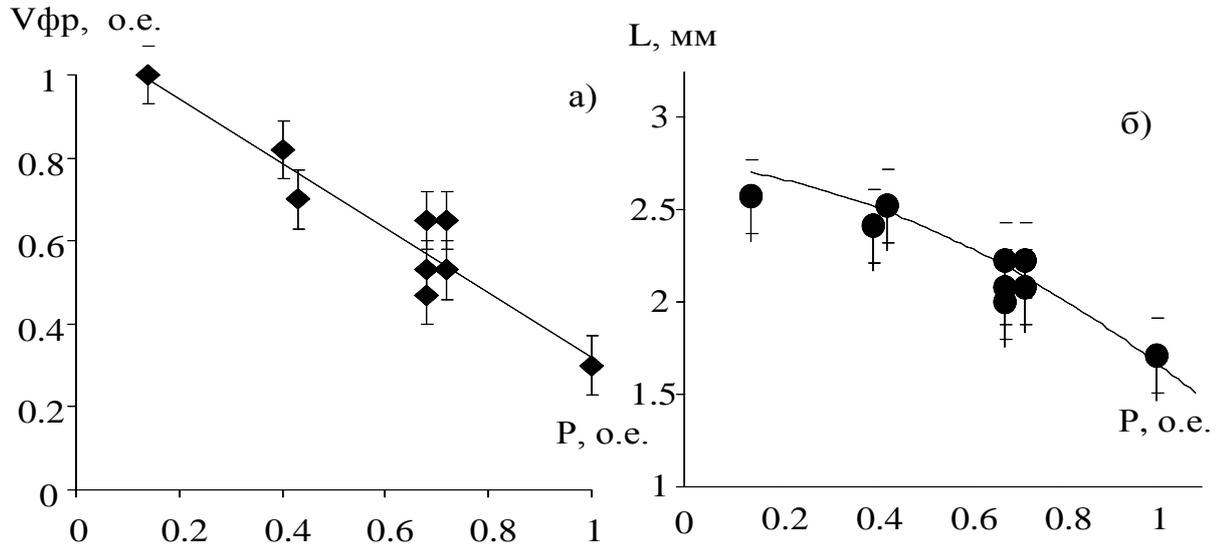


Рисунок 2.17 - Зависимости объемов отколов V_{fr} (а) и длины трещин L от прочности образцов P

Уравнение (2.4) представляет собой критерий напряжения для распространения трещины в абсолютно хрупких материалах. Считается, что трещины в структуре керамики уже существуют и начинают распространяться, как только величина внешнего напряжения достигает силы межатомного сцепления. Разрушение изученных образцов соответствует абсолютно хрупкому.

На наш взгляд, введенный параметр – объем откола - при хрупком разрушении кремнеземистой керамики можно использовать для независимых полуколичественных оценок протекания процесса хрупкого разрушения. Степень выполнения условия Гриффитса позволяет судить о хрупкости разрушения. Анализ этих параметров, доступный при хрупком разрушении кремнеземистой керамики, дает полезную информацию для совершенствования

технологии ее получения и повышения прочности.

Для того, чтобы получить дополнительную информацию о процессах хрупкого разрушения керамики целесообразно попробовать использовать другой подход к проблеме прочности и разрушения – кинетический. Простейшая кинетическая (термофлуктуационная) теория прочности Журкова [23-25] связывает долговечность t с величиной напряжений σ и температурой T соотношением

$$t = t_0 \exp(E/kT), \quad (2.5)$$

где E – энергия активации разрушения; $E = E_0 - K\sigma_i$, E_0 – энергия активации разрушения в исходном ненагруженном состоянии, равная энергии межатомной связи; K – структурно-чувствительный коэффициент.

Долговечность t зависит от внешнего напряжения P и резко меняется при вариации нагрузки. В случае предельной нагрузки энергия активации разрушения $E = 0$, $\exp(E_0 - K\sigma_i / kT) = 1$, долговечность $t = t_0 = 10^{-13}$ с.

Механизм разрушения тесно связан с диссипацией энергии межатомной связи и тепловыми колебаниями атомов.

Согласно термофлуктуационной концепции разрушения твердых тел, прочность определяется частотой собственных колебаний атомов ν_0 , энергией межатомных связей E_0 и структурным коэффициентом K . С этой точки зрения механические напряжения не разрывают связей между атомами, а лишь деформируют и возбуждают их, подготавливая к разрыву. Процесс разрушения тела под нагрузкой приобретает статистический характер и подчиняется термофлуктуационному уравнению

$$t = t_0 \exp[(E_0 - K\sigma)/kT], \quad (2.6)$$

Из этого уравнения следует, что понятие «предел прочности» неопределенно, если тело разрывается при любой сколь угодно малой нагрузке. В рамках развиваемой концепции процесс распада тел под нагрузкой можно разделить на стадии: 1) возмущение механически возбуждаемых связей

термическими флуктуациями, создаваемыми тепловым движением; 2) разрыв механически возбужденных связей термическими флуктуациями, создаваемыми тепловым движением; 3) накопление разорванных связей в нагруженном теле, которое и приводит к разрыву тела на части [26].

В кинетической теории разрушения вместо понятия «предел прочности» полезнее ввести понятие долговечности, приобретающее фундаментальное значение для понимания механизма разрушения.

Эволюцию мезоструктуры неоднородной полифазной кремнеземистой керамики во время нагружения нельзя исследовать традиционными методами, необходимо разрабатывать новые подходы. Один из простых рациональных и перспективных путей – это уменьшение скорости одноосного нагружения образцов керамики. При стандартном измерении твердости по Бринеллю (ГОСТ 9012-92) стальной шарик диаметром D вдавливают в испытуемый образец под нагрузкой P , приложенной в течение определенного времени. Для варьирования времени индентирования образцов было изготовлено устройство, позволяющее регулировать скорость нагружения. Увеличение времени разрушения позволяет надежнее интерпретировать информацию, получаемую в процессе разрушения, и делать выводы о локальных состояниях структуры кремнеземистой керамики. Одноосное сжатие, производили при постоянной

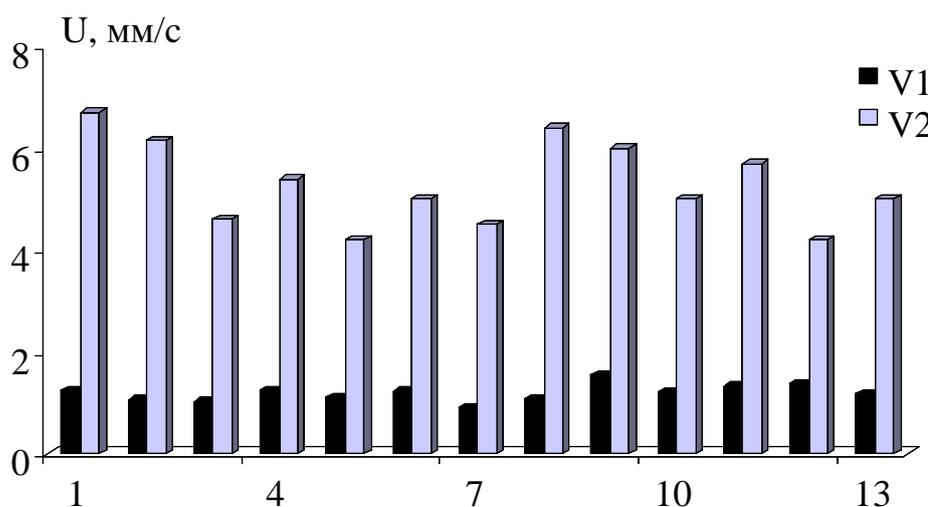


Рисунок 2.18 - Скорости хрупкого разрушения U образцов при скоростях нагружения v_1 и v_2

нагрузке $P = 2,45$ кН, при скоростях $0,273 \pm 0,002$ мм/с (v_1) и $0,054 \pm 0,002$ мм/с (v_2); $v_1/v_2=5$. Индентор являлся источником локальных напряжений, обеспечивающим откольное разрушение. Все образцы, спеченные при 900 °С, 3 часа, разрушались хрупко. Диаграмма времени разрушения при разных скоростях нагружения приведена на рисунке 2.18.

Скорости разрушения пропорциональны скоростям нагружения: $U_1=5,4$ мм/с; $U_2=1,2$ мм/с. При максимальной скорости вдавливания индентора трещины распространяются с высокой скоростью, которая растет с увеличением толщины образца (рисунок 2.19а). Структура не диссипирует внешнюю энергию, магистральные трещины не встречают препятствий в структуре. Происходит абсолютно хрупкое катастрофическое разрушение.

В уравнении (2.6) при близких значениях E , одинаковых значениях σ и T , отношение времен разрушения $t_1:t_2=4,5$ можно объяснить преимущественно вариацией коэффициентов K – образованием мощных локальных перенапряжений на разрываемых связях.

При минимальной скорости нагружения скорость распространения трещины при толщине образца в 8 мм устанавливается постоянной, (рисунок 2.19б). Структура керамики начинает «замедлять» трещину, успевая

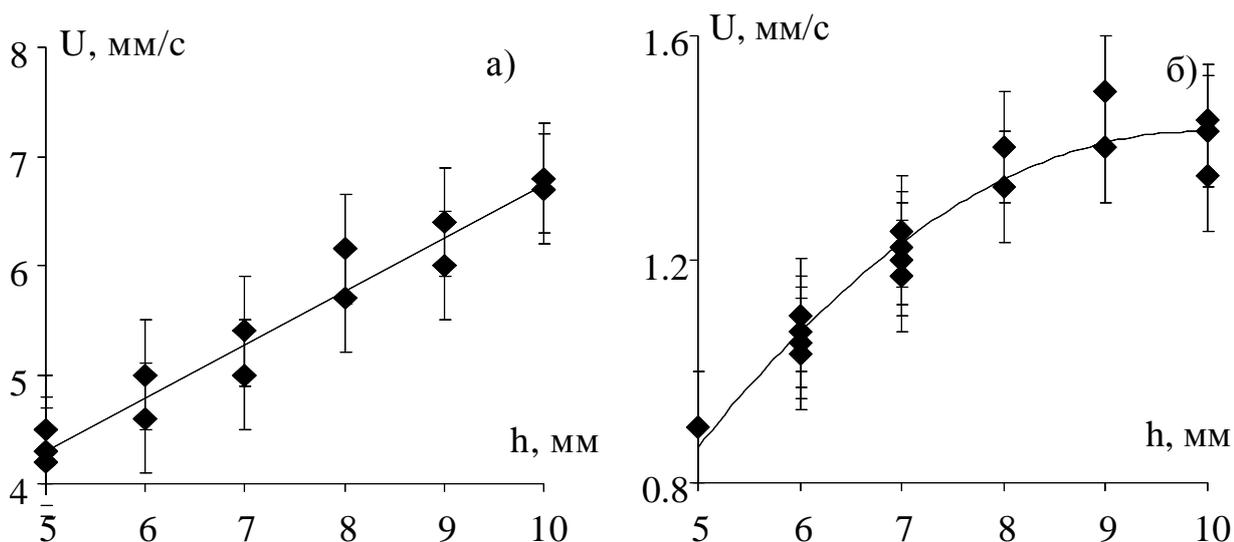


Рисунок 2.19 - Зависимости скоростей распространения трещин от толщины образцов при скоростях нагружения v_1 (а) и v_2 (б)

релаксировать часть механических напряжений.

Метод одноосного механического нагружения образцов с малой скоростью представляется перспективным для изучения мезоструктурных превращений в керамическом материале и для оптимизации структурных параметров, способных диссипировать энергию разрушения, предотвращать катастрофическое разрушение.

Разработка описанной методологии требует комплексных исследований на большом количестве образцов, надежной статистической обработки результатов. Целесообразно использование двух подходов к изучению процессов разрушения хрупких керамических образцов – реализация откольного разрушения и медленного нагружения, позволяющего фиксировать время до разрушения.

Одним из качественных показателей, определяющих возможность применения керамических материалов и изделий, является термостойкость. Под термической стойкостью (сопротивление термическому удару) понимается свойство материалов выдерживать резкие колебания температуры. Термостойкость зависит не только от физико-химических и термомеханических свойств, но и от формы и размеров изделий и условий их нагрева и охлаждения. Это не позволяет создать универсальный критерий термической стойкости и единую методику ее определения [27, 18].

Разрушение керамики под влиянием резких изменений температуры вызывается термическими напряжениями, которые могут быть разрывающими, сжимающими, сдвигающими в зависимости от размера и формы изделий и условий их нагрева и охлаждения. В настоящее время установлено свыше 22 критериев термостойкости для разных условий службы огнеупоров. Это означает, что для создания материала с требуемой термостойкостью следует учитывать, по крайней мере, несколько факторов. Невозможно выбрать какие-то общие критерии термостойкости, справедливые для всех условий испытаний. Это обстоятельство представляет собой главное затруднение при

изучении термостойкости и создании простых ее теорий [28-32].

Существует ряд ГОСТов и стандартов, в которых принят так называемый визуальный метод для оценки термической стойкости керамики. Он заключается в определении перепада температур нагрева и охлаждения образцов, при котором на образцах появляются первые заметные трещины. Для установочной кремнеземистой керамики целесообразно оценивать термостойкость по числу теплосмен. Даже в процессе умеренного термоциклирования возможна перестройка структуры, вызывающая перераспределение концентраторов напряжений и изменяющая характер диссипации энергии [33, 34].

Отдельной проблемой при изучении термостойкости визуальным методом является объективность оценки разрушения. В пористых и неоднородных материалах разрушение, начавшееся на поверхности, может остановиться на границах зерен или пор в нижних слоях.

Оценка термостойкости по критерию, определяющему зарождение трещины, несостоятельна. В случае кремнеземистой керамики не удастся провести этот анализ известным методом петрохимических расчетов. Известно более 150 инвариантных фазовых сочетаний, включающих ведущие минералообразующие силикаты, поэтому надежно определить путь структурных изменений маловероятно. Отсутствие очевидной корреляции термостойкости с любым отдельно взятым структурным параметром приводит к необходимости изыскания интегральных характеристик, позволяющих оценить степень структурной эволюции, происходящей при термических нагружениях.

Существенным недостатком многих разработанных видов испытаний материалов на прочность к термическим нагрузкам является несоответствие экспериментальных условий термонагружения конкретным температурным и временным условиям службы материала. Поскольку показатели термической стойкости различных материалов в зависимости от метода ее оценки не только

не коррелируют, но и зачастую являются прямо противоположными, поэтому рекомендовать тот или иной состав для продолжительной работы при периодическом и неравномерном изменении температуры на основании стандартных испытаний затруднительно. Единственно возможным вариантом правильной оценки термической прочности изделий могло бы стать испытание на продолжительность службы в реальных условиях переменных термонагрузок, другими словами, для каждого вида материала потребовалось бы изготовление изделий в конкретной форме в зависимости от его назначения и эксплуатации в режиме работы теплового агрегата вплоть до допустимого по условиям службы разрушения [27].

Однако такие испытания, с одной стороны, могут потребовать значительного времени, а с другой – не дадут ответа, насколько термостойкой окажется керамика при службе в других условиях. Следовательно, для предварительной оценки термостойкости материала необходимо максимально приближать параметры испытания к условиям его службы и в то же время ограничивать продолжительность эксперимента реальным сроком.

Для функциональной кремнеземистой керамики перепад температур в большинстве случаев эксплуатации не превышает 300°C , поэтому был апробирован метод определения термостойкости, позволяющий использовать при исследовании относительной термостойкости (ОТ) осколки, полученные в результате хрупкого разрушения [35]. Стойкость к циклическому воздействию температуры, определяли по растрескиванию и фрагментации осколков разрушенных образцов после 5 теплосмен: резком нагреве от комнатной температуры до 320°C в муфельной печи резистивного нагрева типа СНОЛ в воздушной атмосфере, при 30 минутной выдержке и резком охлаждении в проточной воде при 20°C . Полученные фракции высушивали в сушильном шкафу типа СШ-200 при температуре 120°C 2 часа.

Разрушенные керамические образцы пропускали через три сита с ячейками размерами 5, 1 и 0,5 мм. Просушенные осколки высыпали на первое

сито. То, что оставалось на втором сите, взвешивали, термоциклировали и снова просеивали.

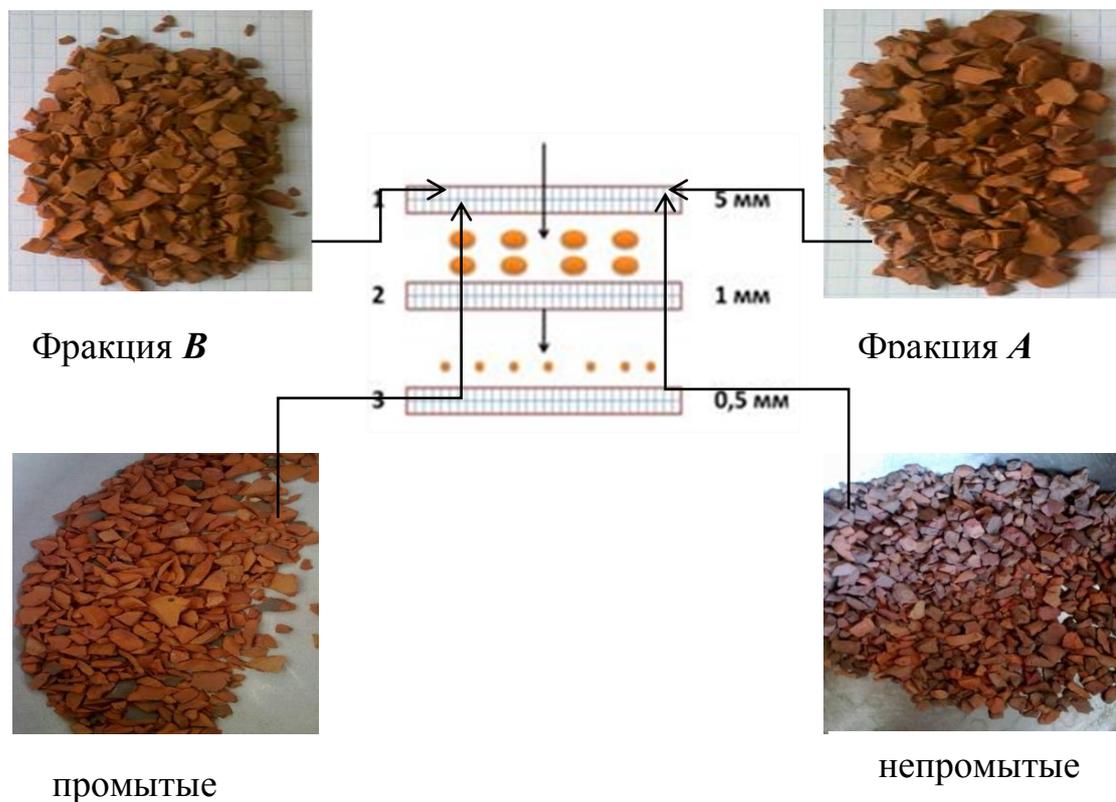


Рисунок 2.20 – Схема фракционного отсева

Взвешивали остаток на третьем сите, остальная масса уходила в пыль (рисунок 2.20). После серии теплосмен проход и остатки взвешивали на электронных весах серии HR - 60. Дискретность (точность) измерений - 0,0001 г. Исследовали образцы, обожженные при 900 °С, 3 часа.

Относительную термостойкость каждой партии образцов определяли после 5 теплосмен по формуле: $OT = \frac{m_1}{m_0}$, где m_0 и m_1 – масса фракций (5...1) мм до и после термоциклирования.

Партия образцов, спеченных из промытой полидисперсной глины, оказалась более термостойкой (рисунок 2.21).

Значения относительной термостойкости (ОТ) промытых образцов выше

для всех теплосмен. После четвертой теплосмены значения ОТ существенно снижаются для промытых и не промытых образцов: от 0,91 до 0,88.

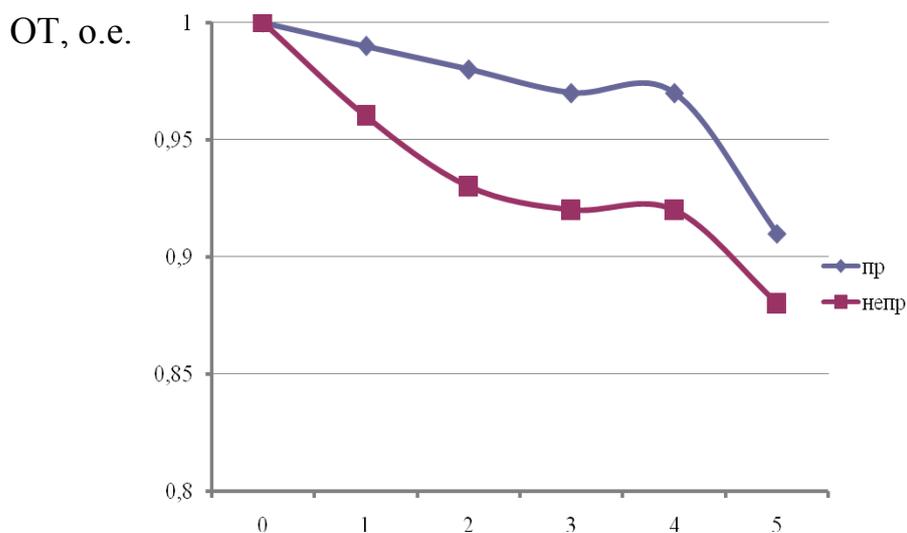


Рисунок 2.21 Относительная термостойкость керамических образцов из промытой и непромытой глины

Из промытой глины сформировали следующие две партии образцов, различающихся дисперсностью частиц (фракции А и В). Далее на термостойкость исследовали более перспективные образцы, затворенные с кислой водой ($pH2$). Более термостойкой оказалась партия образцов из частиц фракции В. Наблюдалась незначительная потеря массы за счет растрескивания осколков без рассева в пыль (рисунок 2.22).

Минимальное значение относительной термостойкости этих образцов составило 0,99. Образцы из частиц фракции А показали меньшую термостойкость (ОТ=98).

Проведенные испытания на термостойкость показали, что максимальные значения ОТ после 5 теплосмен (0,99%) имеют образцы, полученные из керамической массы, затворенной на воде с кислотностью $pH2$, при фракционном составе частиц 160-40 мкм. Согласно современным представлениям эта термостойкость является удовлетворительной.

Можно считать, что дальнейшая разработка комплекса описанных выше методов для исследования термомеханических свойств (прочности и

термостойкости) перспективна и позволяет отследить сочетание нескольких параметров на одних и тех же партиях образцов.

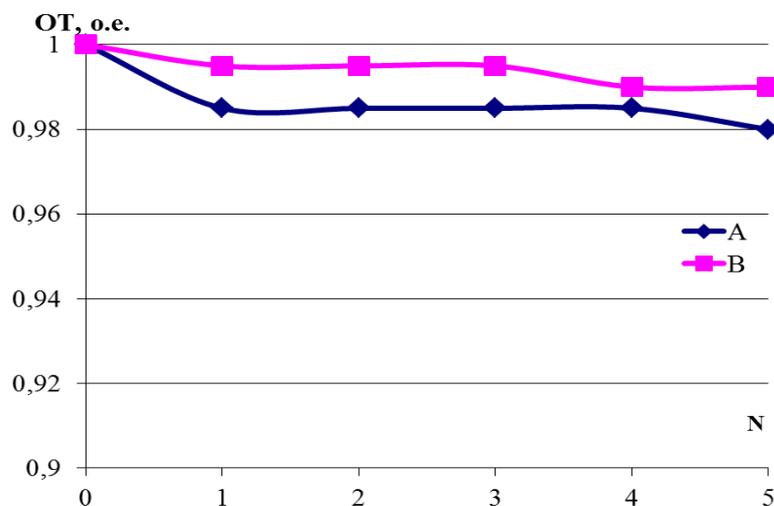


Рисунок 2.22 – Относительная термостойкость керамических образцов из частиц фракций А и В

Список использованных источников

1. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. В 2 т. Т. 1. / под ред. В.Е. Панина. - Новосибирск. : Наука, 1995. - 298 с.
2. Ковтуненко, П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами / П.В. Ковтуненко. - М. : Высшая школа. - 1993. - 485 с.
3. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. - М. : Вышш.шк., 1988. - 400 с.
4. Ивенсен, В.А. Феноменология спекания / В.А. Ивенсен. -М. :Металлургия. - 1985. - 247 с.
5. Каныгина, О.Н. Физические аспекты термостойкости оксидной керамики / О.Н. Каныгина. – Бишкек : КРСУ, 2003. - 192 с.
6. Вартанов, К.Б. Спекание структурно неоднородного тела / К.Б. Вартанов // Порошковая металлургия. - 1989. - №2. - С.23-26.

7. Анисина, И.Н. Фазовые превращения в бентонитовой глине Оренбуржья при высоких температурах / И.Н. Анисина // *Материаловедение*. – 2011. - №10. - С. 51-54.
8. ГОСТ 2409-95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – Взамен ГОСТ 2409-80 ; введ. 01.01.1997. – Минск : ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 6 с.
9. Лотов, В.А. Взаимосвязь изменений линейных размеров и объемного фазового состава керамики при спекании / В.А. Лотов // *Стекло и керамика*. - 2005. - №1. - С.19-22.
10. Справочное руководство International Tables for Crystallography. «International Union of Crystallography», IUCr, Международный союз по кристаллографии.
11. Михеев, В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М. – 1957. – 870 с.
12. Анисина, И.Н. Аспекты активирования синтеза кремнеземистой керамики из монтмориллонит содержащей глины / И.Н. Анисина, А.Г. Четверикова, О.Н. Каныгина // *Вестник ОГУ*. – 2012. - № 4. – С. 170-174.
13. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина, А.Г.Четверикова, Д.А. Лазарев, Е.В. Сальникова // *Вестник ОГУ*. - 2010. - №6. - С.113-118.
14. Абдрахимова, Е.С. Превращения оксидов железа при обжиге бейделлитовой глины / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов // *Журнал неорганической химии*. – 2009. - Т.54, №1. - С. 42-45.
15. Беляков, А.В. Стабилизация полиморфных фаз в оксидах, полиморфные превращения / А.В. Беляков // *Стекло и керамика*. – 1999. - №2. - С. 16-17.
16. Дудеров, И. Г. Общая технология силикатов / И. Г. Дудеров, Г. М. Матвеев, В. Б. Суханова. - М. : Стройиздат, 1987. - 560 с.
17. Тихи, Ю. Обжиг керамики / Ю. Тихи. - М. : Стройиздат, 1988. - 344с.

18. Масленникова, Г.Н. Керамические материалы / Г.Н. Масленникова. – М. : Стройиздат, 1991. – 320 с.
19. Эванс, А.Г. Конструкционная керамика / А.Г. Эванс, И.Г. Лэнгдон. - М. : Металлургия. – 1980. - 256 с.
20. Андриевский, Р.А. Прочность тугоплавких соединений / Р. А. Андриевский, А. Г. Ланин, Г. А. Рымашевский. - М. : Металлургия. - 1974. - 230с.
21. Численное моделирование откольного разрушения металлов/ Фракталы в прикладной физике/ Б.Л. Глушак, И.Р. Трунин, С.А. Новиков [и др.] / под общей редакцией А.Б. Дубинова. - Арзамас-16. : ВНИИЭФ, 1995. – С.59-122. - ISBN 5-85165-064-8.
22. Екобори, Т. Физика и механика разрушения и прочности твердых тел / Т. Екобори. - М. : Металлургия. - 1971. - 264 с.
23. Журков, С.Н. Дилатонный механизм прочности твердых тел. кн. Физика прочности и пластичности / С.Н. Журков. - Ленинград. : Наука. - 1986. - С.5-10.
24. Журков, С.Н. Временная зависимость прочности твердых тел./ С.Н. Журков, Б.Н. Нарзуллаев // Журнал технической физики. – 1953. - Т. 23, вып 10. – С. 1677.
25. Журков, С.Н. Физические основы прочности / С.Н. Журков. - М.: Знание, 1973, С.177-195.
26. Веттегрень, В.И. Физические основы кинетики разрушения материалов / В.И. Веттегрень, С.О. Лазарев, В.А.Петров. - Л. - 1989. - 246 с.
27. Андрианов, Н.Т. Определение термостойкости керамики / Н. Т. Андрианов, Р. М Собко, С. М Дягилец // Стекло и керамика. – 1999, № 7. - С. 24–26.
28. Беляков, А.В. Локальные уплотнения при спекании керамики и воспроизводимость структуры / А.В. Беляков, Е.А. Брыгина // Стекло и керамика. - 1998. - №10. - С.10-13.

29. Беляков, А.В. Создание термостойких структур в керамике / А.В. Беляков, В.С. Бакунов // Стекло и керамика. - 1998. - №2. - С.14-19.
30. Беляков, А.В. Создание прочных и трещиностойких структур в керамике / А.В. Беляков, В.С. Бакунов // Стекло и керамика. - 1998. - №1. - С.12-17.
31. Скороход, В.В. О соотношении интегрального и локального уплотнения при спекании пористых тел / В.В. Скороход, Ю.М. Солонин // Порошковая металлургия. - 1983. - №12. - С.25-30.
32. Лоскутов, А.Ю. Воспроизводимость структуры и свойства изделий и их описание в рамках нелинейной динамики / А.Ю. Лоскутов // Стекло и керамика. – 2000. - №7. - С.17-19.
33. Каныгина, О.Н. Эволюция структуры кремнеземистой керамики при термоциклировании / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Н.К. Дыба : материалы XXV1 Сибирского теплофизического семинара. - Новосибирск. – 2002. - С.52-53.
34. Каныгина, О.Н. Эволюция свойств термоциклированной кремнеземистой керамики / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Н.К. Дыба // Наука. Техника. Инновации : тез.докл. - Новосибирск. - 2001. - Ч.3. - С.43-44.
35. Критериальная оценка термического разрушения корундовых бетонов / Гальченко Т. Г., Усатиков И. Ф., Караулов А. Г. [и др.] // Огнеупоры. - 1988. - №5. - С. 3-8.

Заключение

Для многокомпонентных керамических систем, к которым относится кремнеземистая керамика, нет надежной информации об энергии межатомных связей. Теплофизические и термомеханические свойства этой керамики существенно зависят не только от вариаций исходного химического состава керамической массы и режимов спекания, но и от множества технологических условий изготовления керамической массы. К этим условиям должны быть отнесены размеры частиц твердой фазы, способы их получения, соотношение

кристаллических и аморфных компонентов, ионный состав воды, условия формования и сушки.

Все различия, заложенные на первых этапах технологической цепочки, наследуются при формировании структуры во время высокотемпературных обжигов, а затем сказываются при эксплуатации.

В связи с вышесказанным понятна необходимость разработки деталей технологии получения кремнеземистой керамики с заданными свойствами для конкретных глиняных систем. Исследования, проведенные авторами настоящей работы, позволили определить необходимые условия для достижения задачи получения термостойкой кремнеземистой керамики на основе монтмориллонит содержащей глины.

Оптимальная технология предполагает:

- рассев нативной глины предполагает механическое измельчение глиняных агломератов, отсев частиц размерами больше 0,63 мм и последующий рассев на 2 фракции;
- удаление водорастворимых солей включает троекратную промывку просеянных глиняных порошков водой $pH7$;
- сушка промытой массы осуществляется при комнатной температуре с использованием принудительной вентиляции в течение 2-3 суток;
- затворение керамической массы водой и выдержка 3-5 суток для получения оптимальной консистенции;
- полусухое прессование образцов с помощью пресса и использованием пресс-форм заданных размеров;
- сушка образцов на воздухе 24 часа, затем в сушильном шкафу при 160 °С в течение 2 - 4 часов (в зависимости от размеров и фракционного состава образцов);
- обжиг образцов в воздушной атмосфере при скорости нагрева ν не выше 6 К/мин, время спекания не менее 2 часов (в зависимости от размеров и фракционного состава образцов) при максимальной температуре 950 °С с

предварительной выдержкой 1 час при температуре 700 °С;

- охлаждение спеченных образцы вместе с печью.

Повышение дисперсности глинистых частиц и кислотности воды затворения приводит к оптимальному сочетанию прочности и термостойкости.

Список условных обозначений

ММС – монтмориллонит содержащая глина

Å - ангстрем

ДЭС – двойной электрический слой

p – давление

g – поверхностное натяжение

V – объем; *V_m* - молярный объем жидкости; *V_{фр}* – объем осколка

r⁺ - радиус капилляра

δ - краевой угол смачивания

S_{уд} - удельная поверхность

ρ - плотность

ξ - молярный показатель поглощения

C – молярная концентрация

l – толщина слоя вещества

Re - число Рейнольдса

η - динамическая вязкость среды

c – удельная теплоемкость

m – масса

ПД – полидисперсные частицы

t/m- время нагрева единицы массы

E_b – энергия активации движения дефектов; *E_o* – энергия межатомной связи;

E - энергия активации разрушения

N – концентрация дефектов

T – температура

t – время

σ – прочность на сжатие

λ – теплопроводность

v – скорость нагрева

n – коэффициент спекания

α – степень перестройки структуры

K – константа скорости уплотнения,

k – структурно-чувствительный коэффициент

τ – эффективное время спекания

L – эффективная длина критической трещины

γ – поверхностная энергия

U – скорость разрушения

v – скорость нагружения

W – водопоглощение

Учебное пособие
для самостоятельной работы

Ольга Николаевна Каныгина
Виталий Львович Бердинский
Инга Николаевна Анисина
Анна Геннадьевна Четверикова

**Физико-химические процессы
синтеза алюмосиликатной керамики**

ISBN 978-5-7410-1620-6



9 785741 016206