

КИНЕТИКА СПЕКАНИЯ В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИТАХ

Анисина И.Н., Каныгина О.Н., Волков Е.В., Стародубцев Е.В.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Изучение кинетики спекания кремнеземистой, алюмосиликатной керамики или композитных керамических материалов (ККМ) на основе глин весьма актуально, поскольку глина – это дешевый, «неисчерпаемый» и легкодоступный минеральный ресурс. В рамках импортозамещения из глин можно изготавливать изделия, обладающие повышенными прочностными или теплоизоляционными свойствами. Кремнеземистые материалы являются превосходной высокотемпературной изоляцией; керамические ткани используются для замены асбестосодержащих продуктов в нефтеперерабатывающей, авиакосмической промышленности, в металлургии и судостроении, автомобилестроении, атомной энергетике. Незаменимы керамические фильтры для очистки жидких и газообразных агрессивных сред в нефтехимии и металлургии.

Свойства керамики напрямую зависят от минеральных составов используемых глин, химические составы которых колеблются в широких пределах. Глины состоят, как правило, из соединений алюминия, кремния, железа, титана, кальция, магния, натрия, калия и др., содержат органические вещества и воду. Количество важнейших оксидов в глинах варьирует в следующих пределах (масс. %): кремнезема SiO_2 - 60-80; глинозема Al_2O_3 вместе с оксидом титана TiO_2 - 5-20; оксид железа Fe_2O_3 вместе с закисью железа FeO - 3-10; оксид кальция CaO - 0-25; оксид магния MgO - 0-3; оксидов щелочных металлов Na_2O – K_2O - 1-5.

Химический состав глин является основной характеристикой и в значительной мере определяет их промышленное значение [1-3]. Оксиды железа снижает температуру обжига изделий, превращаясь в закисные формы; при высоких температурах они изменяют химические связи и число атомов кислорода в молекулах [4]. Кремнезем SiO_2 находится в глинах в связанном и свободном состояниях: связанный кремнезем входит в состав глинообразующих минералов; свободный – в виде кварцевого песка. Глинозем Al_2O_3 , наиболее тугоплавкий оксид, в связанном состоянии входит в глинообразующие минералы. Оксид железа Fe_2O_3 является плавнем.

Оксиды CaO и MgO присутствуют в глине в виде углекислых солей кальция CaCO_3 и магния MgCO_3 . В процессе обжига на воздухе оксид CaO превращается в гидрат Ca(OH)_2 и, увеличиваясь в объеме, разрушает изделия. Влияние окиси магния менее значительно. Оксиды Na_2O и K_2O понижают температуру фазовых превращений и придают керамике большую прочность. Они входят в состав глинообразующих минералов, но в большинстве случаев присутствуют в виде растворимых солей.

Основными компонентами керамических масс в производстве керамики служат глины, содержащие каолинит, монтмориллонит или гидрослюда,

имеющие слоистое строение. Каолинит - глинистый минерал, основное сырье для производства керамики и фарфора. Каолинитовые глины чаще мало или умеренно пластичны. Монтмориллонит - глинистый минерал, обладающий способностью к сильному набуханию и ярко выраженными сорбционными свойствами. Присоединяет и прочно удерживает значительное количество воды. Монтмориллонитовые глины всегда высокопластичны.

Объектами исследования в качестве сырья для производства функциональной керамики выбраны две типичные природные глины Оренбуржья – каолинит (К) и монтмориллонит (М) содержащие, химические составы которых приведены в таблице 1 [5].

Таблица 1 – Химические составы (К) и (М) содержащих глин

Глина	п.п.п.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ, %
К	9.61	57.46	4.90	0.53	11.00	8.21	2.93	2.04	3.04	99.72
М	7.08	55.90	9.51	0.86	18.63	0.72	2.05	1.90	3.24	99.89

Ранее нами было установлено, что технологические свойства, включающие способность к формовке и интервал спекания каждой отдельной природной глины неудовлетворительны: образцы из К-глины плохо формуются и требуют для спекания температуру выше 1100 °С; для пластичных образцов из М-глины интервал спекания вырождается в точку 930 - 950 °С [6]. Поэтому для разработки технологии получения функциональной керамики необходимо, в первую очередь, оптимизировать структуру и составы керамической массы.

Авторами работы изучена возможность оптимизации технологических свойств керамической массы за счет вариации составов. При этом особое внимание уделено разработке керамических масс, представляющих собой смеси природных К и М-глин. Можно провести приближенные расчеты для оценки химических составов смесей из двух глин по известной методике [7,8]. Рассмотрены четыре смеси, с содержанием М глины от 20 до 80% (остальное К-глина). Расчет включает следующие этапы:

- решение уравнений

$$XA + YB = B; \quad XG + YD = E, \quad (1)$$

где: X и Y – расход М и К глин в общей массе; А и Б, Г и Д - доли SiO₂ и Al₂O₃ и в составах М и К содержащих глин; В и Е – общее содержание оксидов SiO₂ и Al₂O₃ в смеси;

- определение количества других оксидов в составе смеси;
- оценка общего содержания оксидов в составе проектируемой массы, в том числе и п.п.п., определение полного минералогического состава проектируемой сухой керамической массы.

Расчет показал, что содержание оксидов кремния, титана, магния, натрия и калия практически одинаково во всех четырех партиях. Для анализа результатов расчета выбраны минералы Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, в наибольшей степени влияющие на кинетику спекания керамики.

Экспериментальные исследования показали, что наиболее перспективными являются две смеси: 60%М + 40%К (1) и 40%М + 60%К (2). В первой смеси больше оксидов железа (7,7 и 6,5%) и алюминия (15, 6 и 14%), но меньше оксида кальция (3,7 и 5,2% соответственно).

Целью настоящей работы являлась экспериментальная проверка влияния указанных различий в составах смеси на кинетику спекания образцов и армирования их дисперсными частицами SiC (20% масс.).

Образцы для исследования получали методом полусухого прессования в форме дисков диаметром 25 и высотой около 10 мм, затворяли массу водой кислотностью pH 2. Сушили образцы 48 часов при комнатной температуре и при 160 °С, 2 часа в муфельной печи. Обжиги образцов проводили в воздушной среде путем резистивного нагрева при температурах 500 °С, 3 часа, 950 °С или 1000 °С, 2 часа.

Предварительный обжиг при 500 °С позволил установить различия в процессах удаления воды по потере массы ($\Delta m/m$) и усадке ($\Delta V/V$) (таблица 2).

Таблица 2. Изменения объема и массы образцов, обожженных при 500 °С

№№ партии	Состав, %	$\Delta V/V$, %	$\Delta m/m$, %
1	60М+40К	0	2.5
2	40М+60К	0	4.6
3	60М+40К+20SiC	0	5
4	40М+60К+20SiC	1,6	10

Керамические массы, содержащие 60%К - глины, легче отдают воду, наличие карбидных частиц существенно усиливает этот эффект, усадка образцов 4-й партии происходит за счет перегруппировки частиц при образовании пустот.

Согласно современным представлениям [9-11], кинетику структурных превращений можно оценить с помощью коэффициента спекания n , учитывающего изменения порового пространства и кажущейся плотности спекаемой керамики:

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

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

По значениям коэффициента спекания можно определить степень перестройки структуры

$$\alpha = (n-1)/n \quad (3)$$

Результаты экспериментальной оценки значений плотности, усадки и потери массы приведены на рисунках 1 – 3.

В пределах погрешности эксперимента ($\pm 0,1 \text{ q/mm}^3$) значения плотности для образцов после сушки одинаковы; после обжигов при 500 °С плотности образцов, содержащих карбидные частицы, выше за счет более высокой плотности самих частиц SiC (3,2 и 2,4 q/mm^3 соответственно). Самая высокая плотность, обожженных при 950 °С, отмечена в массе состава 60%М+40%К (1,69 q/mm^3); для остальных составов плотность ниже.

Обжиг при 1000 °С приводит к резкому снижению плотности – от 1,43 до 1 q/mm^3 для трех партий образцов, за исключением образцов состава 60%М+40%К+20%SiC, плотность которых достигает максимального значения – 1,78 q/mm^3 .

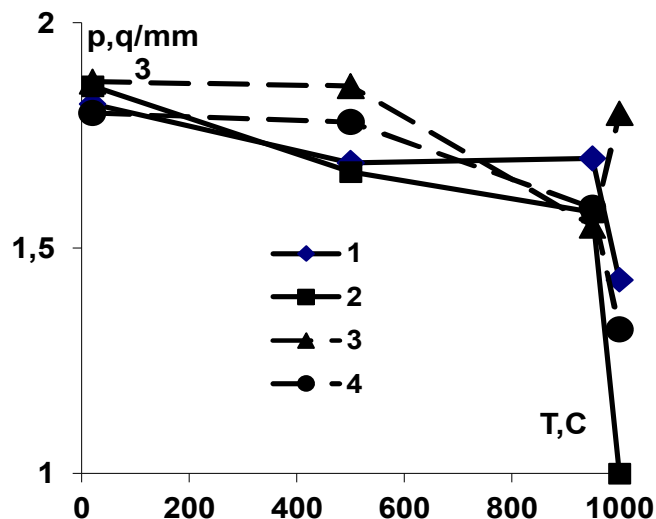


Рисунок 1. Зависимости плотности от температуры обжига и составов керамической массы; 1,2,3,4 – партии образцов.

Значения коэффициентов спекания изменяются в пределах от 0,85 до 1,1 (партия №1). Процесс спекания реализуется при $n \geq 1$ только в первой партии образцов, структурная перестройка при этом невелика ($\alpha=0,09$). При 1000 °C значения коэффициентов спекания n изменяются в пределах от 0,71 до 1 (для партии №3), приобретающих максимальную плотность.

Интенсивность процессов спекания можно отследить по объемной усадке dV/V . При одинаковом времени температурного воздействия величина усадки пропорциональна скорости структурных превращений в объеме образцов.

Значения усадки приведены на рисунке 2. Усадка керамических масс трех партий не превышает 10% при 950 °C (партия №1) и 6% при 1000 °C. Наиболее термочувствительным является состав массы №4: Усадка в 10% наблюдается после обжига при 500 °C за счет разложения CaCO_3 и удаления CO_2 , процесс этот развивается при температуре 950 °C.

Дополнительная энергия, выделяющаяся при полиморфных превращениях в частицах SiC , при 1000 °C резко активизирует этот процесс и обеспечивает высокую пористость и низкую плотность образцов. Результаты анализа параметров усадки коррелируют со значениями плотности.

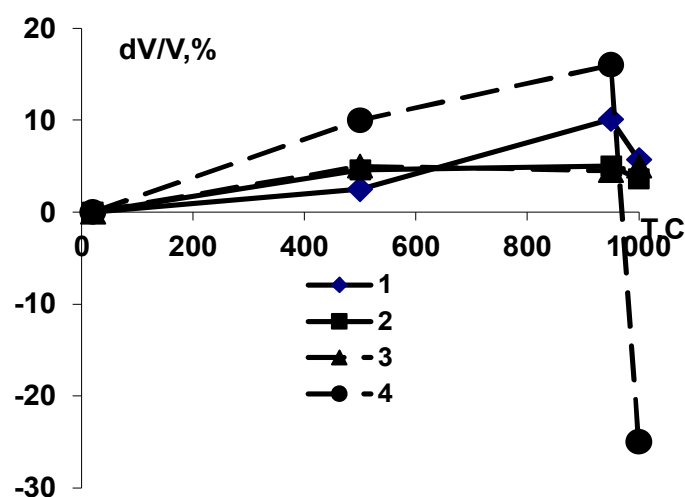


Рисунок 2. Зависимость усадки от температуры обжига и составов керамической массы; 1,2,3,4 – партии образцов.

Полезную информацию о кинетике спекания дает оценка потери массы за время обжига. Результаты ее измерений приведены на рисунке 3. Керамические массы, не содержащие карбидных частиц, теряют от 11 до 9% исходной массы; добавка SiC снижает потери массы в 2 раза – до 5%.

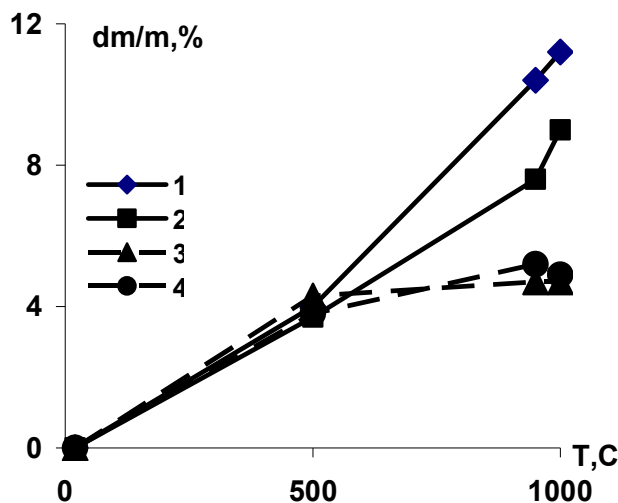


Рисунок 3. Зависимость потери массы от температуры обжига и составов керамической массы; 1,2,3,4 – партии образцов.

При 950 и 1000 °C удаляется кристаллизационная вода в массе состава №1, разлагается карбонат кальция в массе состава №2. В армированных массах влага полностью удаляется при 500 °C, при высокотемпературных обжигах масса не уменьшается.

Проведенные экспериментальные исследования позволяют сделать следующее заключение:

- функциональную керамику можно получать из смеси природных каолинит и монтмориллонит содержащих глин Оренбуржья в стандартных резистивных печах типа СНОЛ после детальной разработки технологических операций;
- плотную керамику ($q=1,78 \text{ г/мм}^3$) для элементов оснастки в литейном производстве можно получить из керамической массы состава 60%М+40%К+20%SiC в результате обжигов при 1000 °С с промежуточной выдержкой при 500 °С;
- для изготовления теплоизоляторов, керамики с минимальной плотностью ($q < 1,3 \text{ г/мм}^3$), можно использовать смесь состава 40%М+60%К;
- карбидные частицы SiC, в которых при 1000 °С происходят полиморфные превращения с экзотермическим эффектом, усиливают влияние различий в составах глиняных смесей и способствуют формированию керамики структур с резко различающимися параметрами.

Список литературы

1. Монтмориллонит содержащая глина как сырье для функциональных материалов / Каныгина О.Н., Анисина И.Н., Четверикова А.Г., Сальникова Е.В. // Вестник Оренбургского государственного университета. - 2013. - № 10, октябрь. - С. 354-356.
2. Анисина И.Н. Разработка перспективной керамики из монтмориллонитосодержащей глины путем вариации дисперсного состава / И.Н. Анисина, О.Н. Каныгина // Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений : VI Всерос. молодежная науч. конф., 26 сентября-1 октября 2011 г. : сб. конкурсных докл. – Тольятти, 2011. – С. 3-7. ISBN 978-5-8259-0615-7.
3. 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.
4. Четверикова А.Г., Маряхина В.С. Исследования полиминеральной глины, содержащей трехслойные алюмосиликаты физическими методами // Вестник Оренбургского государственного университета. - 2015. - №1(176)/январь. - С. 250 - 255.
5. Дисперсионный анализ монтмориллонитосодержащей глины Оренбуржья / Каныгина О.Н., Кравцова О.С., Анисина И.Н., Четверикова А.Г., Сальникова Е.В., Достова Т.М., Ткаченко А.А. // Вестник Оренбургского государственного университета. - 2011. - № 12, декабрь. - С. 393-395.
6. Анисина, И.Н. Синтез кремнеземистой керамики. Анализ физико-химических процессов в производстве керамики из монтмориллонитовой глины : монография / И.Н. Анисина, О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова. - [LAP LAMBERT Academic Publishing](http://lap.lambert-publishing.com) (2012-12-20) - ISBN: 978-3-8454-2805-5.
7. Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Дубов И.В. Расчеты в технологии керамики. - М.: Стройиздат, 1984. - 198с.
8. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под общ. ред. П.П. Будникова и Д.Н. Полубоянинова. – М.: Стройиздат, 1972. - 551с.

9. Лотов, В.А. Параметр для оценки спекания керамических материалов / В.А. Лотов, Ю.И. Алексеев // *Стекло и керамика*. – 1998. - №7. - С. 26-30.
10. Лотов, В.А. Контроль процесса формирования структур в технологии керамических и силикатных материалов // *Стекло и керамика*. - 1999. - №5. - С. 21-23.
11. 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.