

КАЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОБРАЗЦЕ ИЗ ПРИРОДНОЙ ГЛИНЫ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Савинкова Е.С., Каныгина О.Н.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Природная глина является основным веществом для производства алюмосиликатной керамики. Синтез алюмосиликатов осуществляется с помощью двух видов температурного воздействия: сушки и обжига. Сушка производится при невысоких температурах, в течение длительного времени для удаления остаточной воды из образца. Обжиг производится в интервале температур 900–1200°C, 2 часа. При сушке и обжиге происходят структурные превращения на мезо– и микроуровнях. В данной работе представлена качественная модель таких превращений.

При давлении 50 МПа из природной необогащенной глины, химический состав которой приведен в таблице 1, получены образцы методом полусухого прессования в форме дисков размерами $d=21$ и $h=10$ мм, размеры частиц глинистых минералов не превышали 630 мкм. Керамическая масса имела состав: 50% (масс.) частицы глинистых минералов + 50% воды затворения.

Таблица 1. Химический состав нативной глины [1].

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

Первоначальная сушка образцов производилась на воздухе 72 часа при комнатной температуре, потеря массы при этом составила 45%. В дальнейшем образцы были разделены на 2 партии. Первая (I) партия проходила сушку в муфельной печи, вторая (II) партия – в микроволновой печи. Обе партии образцов обжигались при температурах 300, 500, 700, 1000 и 1200°C, при скорости нагрева 30 К/мин.

Образцы первой (I) партии сушили в муфельной печи при температуре 160°C 2 часа. Качественная модель процесса испарения воды во время сушки представлена на рисунке 1. Испарение воды начинается в поверхностных слоях образца, в соответствии с направлением температурного фронта. После сушки в центре образца часто формируется водяная линза (рисунок 1в), определить наличие которой весьма затруднительно.

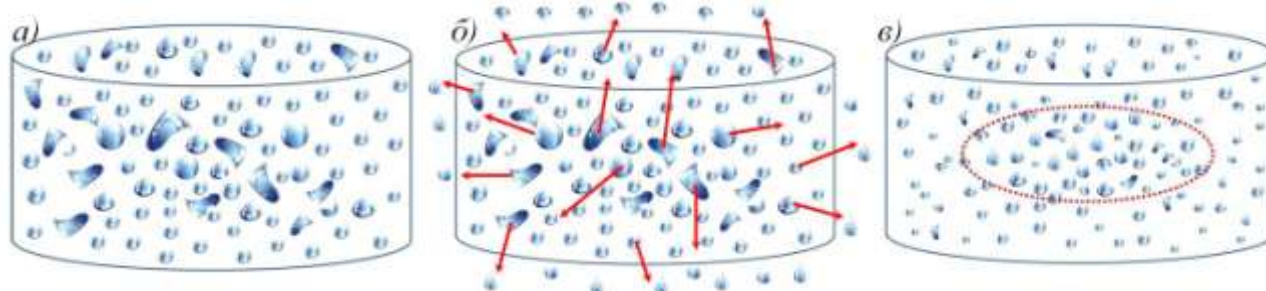


Рисунок 1. Распределение воды в образце, высушенном в муфельной печи: а) до сушки, б) во время сушки, в) после сушки.

Наличие водяной линзы приводит к разрыву образцов при высоких температурах, необходимых для синтеза керамики.

Сушка второй (II) партии образцов производилась в микроволновой печи, ($W_{max}=750$ Вт) при следующем режиме:

- 15 минут при 20% от максимальной мощности печи (188 Вт);
- 10 минут при 40% (300 Вт);
- 10 минут при 60% (450 Вт);
- 5 мин при 80 % (600 Вт);
- 5 минут при 100% (750 Вт.).

Качественная модель перераспределения воды в образце при указанном режиме сушки представлена на рисунке 2.

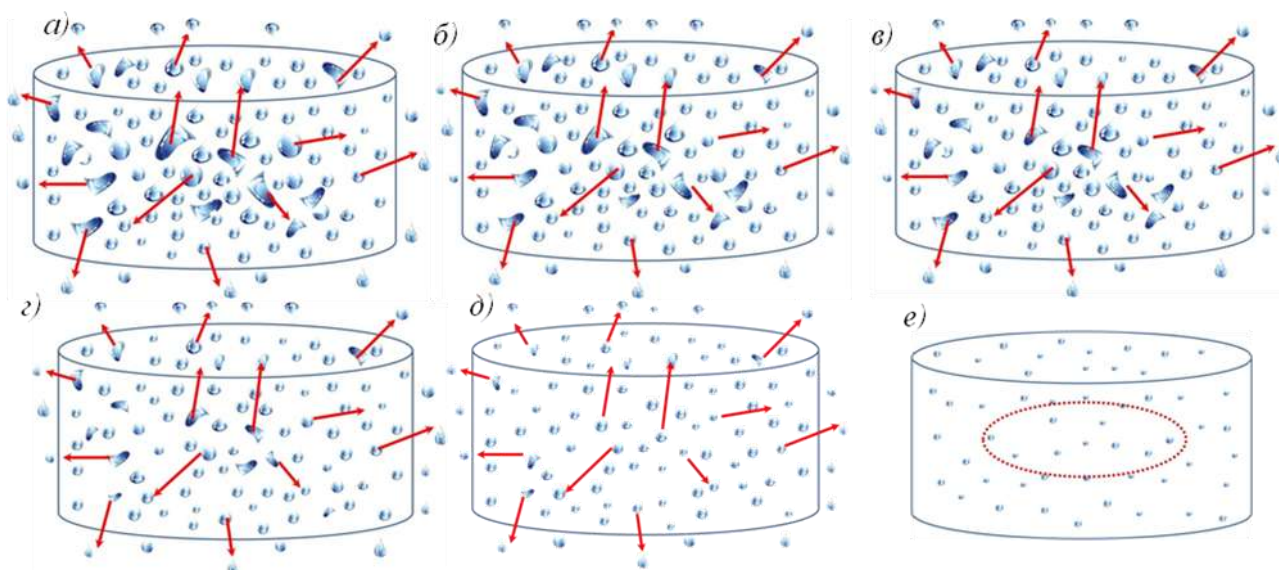


Рисунок 2. Испарение воды в образце при сушке в микроволновой печи: а) 20%, б) 40%, в) 60%, г) 80%, д) 100% (750 Вт), е) образец после сушки в СВЧ. Нагрев в микроволновой печи начинается в центре образца, что обеспечивает равномерное удаление воды по всему объему. При использовании СВЧ-излучения наблюдается большая потеря массы (таблица 2), что объясняется более полным удалением воды, отсутствием водяной линзы (рисунок 3е). Полностью испаряется капиллярная вода, остается прочносвязанная и кристаллизационная.

Различия в технологиях сушки представлены в таблице 2.

Таблица 2. Сравнение методов сушки муфель / СВЧ-излучения.

Параметры	СВЧ-излучение; $W=0,75$ кВт	Муфель; $W=2$ кВт
Температура, °С	120	160
Время, мин	40	120
Усадка, %	1,1	0,7
Потеря массы, %	3,43	1,74

При использовании микроволновой печи в процессе сушки энергозатраты уменьшаются (рисунок 3) в 15 раз.

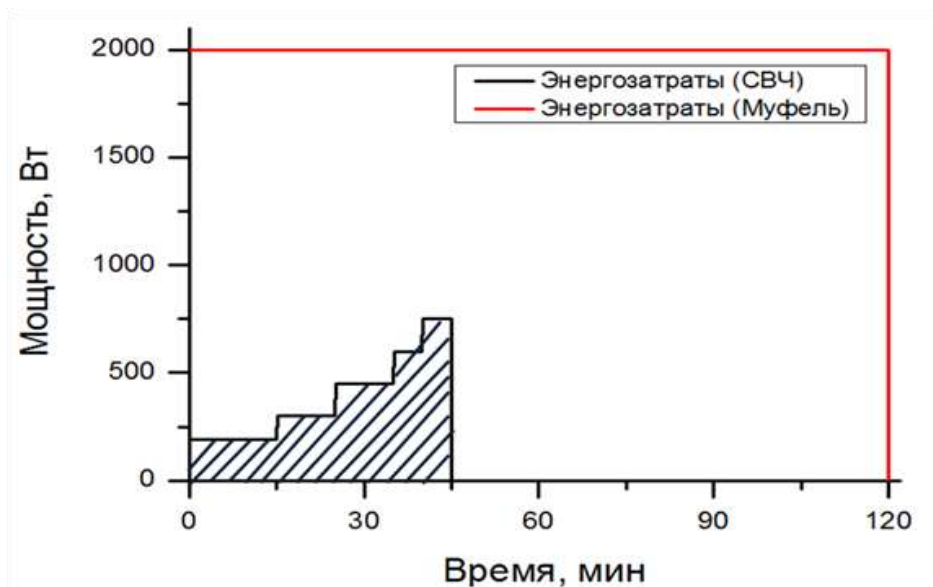
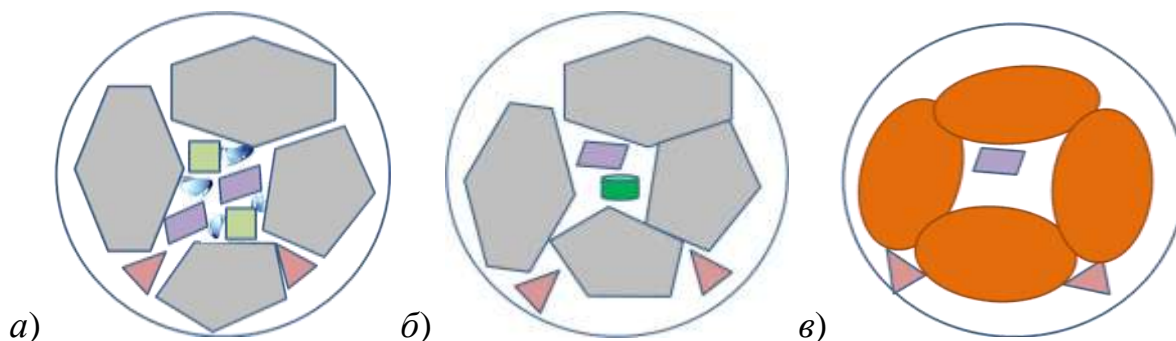


Рисунок 3. Энергозатраты при сушке в муфелье и в СВЧ–излучении.

Качественная модель начала процесса спекания по твердожидкофазному механизму представлена на рисунке 4. При обжиге 300°C активируется процесс поверхностной диффузии: возникают и начинают развиваться контактные области между поверхностями частиц (рисунок 4 а). В образцах присутствуют частицы воды в структурах монтмориллонита.

При 500°C начинается «межчастичное связывание» – образование и рост «шеек» (рисунок 4 б); потеря массы здесь связана с удалением органики и легкоплавких компонентов. С повышением температуры обжига до 700°C частицы приобретают глобулярную форму в результате активной поверхностной диффузии; расширяются контактные области между глинистыми частицам («шейки») за счет развития процессов объемной диффузии. Результатом роста шеек является закрытие сквозной пористости (рисунок 4 в). Перемещение диффундирующего вещества в область межчастичных контактов приводит к развитию процесса сфероидизации пор (рисунок 4 г).

При температурах выше 900°C начинается процесс жидкофазного спекания, сопровождающийся усадкой изолированных пор и заполнением их вязкой жидкостью – стеклофазой (рисунок 4 д). Образцы уменьшаются в объеме на 10–20%. В твердофазном каркасе произошли фазовые и полиморфные превращения (рисунок 4 г), химические реакции.



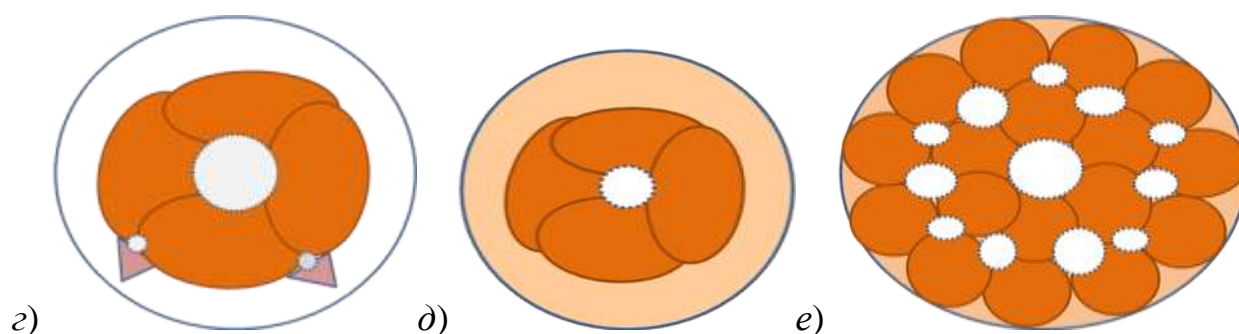


Рисунок 4. а) Развитие и возникновение связей (300°C). б) образование и рост «шеек» (500°C); в) закрытия сквозной пористости в порошковом теле (700 °C); г) сфероидизация пор (800°C), д) уплотнения порошкового тела за счет усадки изолированных пор (1000°C), е) укрупнения (коалесценция) пор (1200°C).

– монтмориллонит, – алюмосиликат, – железо,
 – органика, – легкоплавкие компоненты,
 – частица воды в структуре монтмориллонита.

Заключительной стадией спекания – при 1000 и 1200 °C является коалесценция – укрупнения пор (рисунок 4 д), резкое увеличение доли жидкой стеклофазы, образование твердого раствора – «желтого стекла» за счет растворения железа, сопровождающееся высокими значениями усадки.

При 1200°C образцы увеличиваются в объеме (разбухают) за счет образования крупных пор в большом количестве стеклофазы, что свидетельствует о процессах, аналогичных кипению. Пористость образца превышает 50%. (рисунок 4 е).

Качественная модель структурных превращений в образцах алюмосиликатной керамики при температурном воздействии построена с помощью значений экспериментально определенных макро–мезо–и технологических параметров (dl , dm , dV/V , ρ). Она позволяет проследить смену физико-химических процессов, протекающих в природных алюмосиликатах, определить доминирующие процессы, происходящие в двух основных фазах керамического образца – в поровом пространстве и твердофазном каркасе в различных температурных диапазонах. Модель структурных превращений в образцах позволяет сопоставить ее с реальными процессами синтеза керамики и прогнозировать вероятность получения необходимых или заданных свойств.

Список использованных источников

1. Каныгина О.Н. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Д.А. Лазарев, Е.В. Сальникова // Вест. Оренбург. гос. ун-та. – 2010. – № 6.
2. Каныгина О.Н., Монтмориллонит содержащая глина Оренбуржья как сырье для функциональных материалов. / О.Н. Каныгина, И.Н. Анисина, А.Г. Четверикова, Е.В. Сальникова Вест. Оренбург. гос. ун-та. – 2010. – № 6. С. 316–318

