

АСПЕКТЫ АКТИВИРОВАНИЯ СИНТЕЗА КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ ИЗ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ

В работе представлены результаты анализа способов активирования спекания монтмориллонит содержащей глины. Рассмотрены возможности активирования процесса спекания за счет обогащения исходного глинистого сырья при получении шихты. Приведены коэффициенты, характеризующие степень активации синтеза керамики из монтмориллонит содержащей глины.

Ключевые слова: синтез, монтмориллонит содержащая глина, дисперсность, седиментация, фракция.

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.

Монтмориллонит содержащие глины Оренбуржья являются перспективным сырьем для получения кремнеземистой керамики с широким спектром свойств. Одним из самых распространенных технологических приемов активирования спекания является обогащение природных глин – рассев, промывка и использование для затворения шихты воды с различными значениями рН. Поэтому актуально исследование влияния вариации внутренних параметров шихты природной глины – дисперсного состава частиц, рН воды затворения и содержания водорастворимых солей – на кинетику спекания.

Материалы и методы

На первом этапе были определены химический и фазовый состав монтмориллонит содержащей глины [1-3]. Ситовый анализ показал, что материал относится к среднедисперсной группе легкоплавкого глинистого сырья. Содержание фракций с размерами частиц менее 40 мкм и более 630 невелико (около 2%).

Для исследования выделены 2 наиболее представительные фракции А и В с размерами частиц (630-160) мкм и (160-40) мкм, содержание которых составляет 68 и 30% соответственно. Проведен дисперсионный анализ обеих фракций методами оптической микроскопии и элект-

рофотоседиментации [4-5] с помощью колориметра типа КФК-2 и оптического микроскопа МИМ-8 с адаптированным к компьютеру окуляром. Считая, что частицы имеют сферическую форму, оценили их эффективные диаметры. Дисперсионная среда – 10% (масс.) водный раствор NaCl – обеспечивала оптимальную скорость седиментации частиц. Число Рейнольдса Re составило около 0,06 и для оценки размеров частиц использовали формулу Стокса:

$$\vartheta = 2R^2 g(\rho_1 - \rho) / 9\eta,$$

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

В. А. Лотовым [6] предложена методология описания взаимосвязи изменений линейных размеров dV/V , плотности твердофазного каркаса ρ и пористости керамических образцов W с интенсивностью физико-химических процессов, протекающих при спекании. Относительное изменение абсолютного объема пор в процессе спекания характеризует параметр n :

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

где ρ_1, ρ_2 – кажущиеся плотности исходного и конечного состояния образца; $\rho_2 = \rho_1(1 + \alpha)$, $\alpha = (\rho_2 - \rho_1) / \rho_1$ – параметр, определяющий степень перестройки структуры в результате сокращения первоначального объема пор. Поэтому второй этап включал в себя эксперименты по определению параметров физических – удельной теплоемкости C , плотности ρ , открытой пористости, и технологических – коэффициента спекания n , степени перестройки структуры α и константы скоростей уплотнения K . Чтобы оценить влияние температуры и времени обжига на значения C и n , образцы, полученные полусухим прессованием из частиц фрак-

ций А и В, обжигали по 4-м режимам: 850 °С, 1 и 3 часа; 900 °С, 1 и 3 часа.

Результаты и обсуждение

Установлено, что частицы диаметрами 50 мкм проходят путь 1 см за 20 минут. Более мелкие частицы остаются во взвешенном состоянии и составляют для обеих фракций около 15-20% по массе. Авторами работы [4] получены средние значения эффективных диаметров частиц и их массовые доли во фракциях А и В (таблица 1).

Методом седиментации установлено, что частицы фракции А делятся 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 седиментация оказывается более чувствительным и статистически достоверным способом исследования распределения отдельных групп частиц внутри фракции.

Изучено влияние обжигов при температурах 500, 700 и 900 °С, 2 часа, на дисперсные составы порошков обеих фракций. Во фракции А уже при 500 °С наблюдается дезагломерация крупных частиц (600 мкм); частицы выравниваются по размерам. Минимальные средние размеры частиц отмечены после обжига при 700 °С. Частицы, составляющие фракцию В, с увеличением температуры обжига также становятся более однородными, оставаясь примерно в 1,5-2 раза меньше частиц фракции А.

По приведенным выше данным рассчитаны значения удельных поверхностей частиц $S_{уд}$ во фракциях А и В (рис.1). Видно, что во всех

случаях значения $S_{уд}(B)$ остаются выше в 1,5-2 раза. Этот эффект должен наследоваться при процессах спекания керамических образцов, существенно отличающихся от обжигов дисперсных систем. Максимального значения $S_{уд}(A)$ достигает при 700 °С, а $S_{уд}(B)$ – при 500 °С.

Кинетику синтеза можно проследить по физическому и технологическому макропараметрам: удельной теплоемкости C и коэффициенту спекания n (рис.2, а). Значения C для крупных частиц с увеличением времени спекания t от 1 до 3 часов убывают (снижается активность процессов спекания), для мелких – не изменяются (процесс спекания стабильный), но 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 с повышением температуры с 850 до 900 °С на 20-25% и не зависят от времени обжига.

Для образцов, полученных из частиц фракции В, при обжиге 850 °С, 1 ч значение коэффициента $n < 1$ (0,75), вместо усадки наблюдается увеличение линейных размеров, спекания не происходит. Для этой керамической массы с увеличением времени спекания значения коэффициентов n вырастают на 50 и 20% соответственно при 850 и 900 °С 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 технологического параметра – коэффициента спекания n – для анализа кинетики процессов синтеза кремнеземистой керамики.

Различиях в кинетике синтеза образцов, состоящих из частиц фракций А и В, наследу-

Таблица 1. Дисперсный состав монтмориллонит содержащей глины

Т, °С	20	500	700	900
Фракция А (0,63 – 0,16 мм)				
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
Фракция В (160 – 40 мкм)				
Диаметры частиц, мкм	150:90	130:90	140:80	150
Содержание частиц, (%)	60:40	40:60	70:30	100

ются в их конечных свойствах: плотности и открытой пористости (рис.2, б). Кажущаяся плотность керамики из частиц фракции В растет пропорционально температуре и времени обжига, а плотность керамики из частиц фракции А снижается с увеличением времени обжига. Для всех режимов открытая пористость образцов партий А и В в пределах погрешности одинакова. Для образцов партии В рост коэффициентов n соответствует увеличению плотности ρ . Отсутствие такой корреляции для образцов, состоящих из частиц фракции А, можно объяснить большим количеством изолированных пор.

Считается [6], 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 рис. 3. 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, где $K_B = 0$) 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:

$$E / RT = \ln Z ,$$

где $Z = 1 - (dV/V_1)/(dV/V_2)$, здесь dV/V_1 , dV/V_2 – объемные усадки при температурах 850 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 уве-

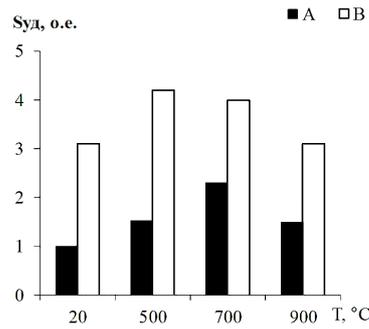


Рисунок 1. Изменение значений $S_{уд}$ для фракций А и В после обжигов.

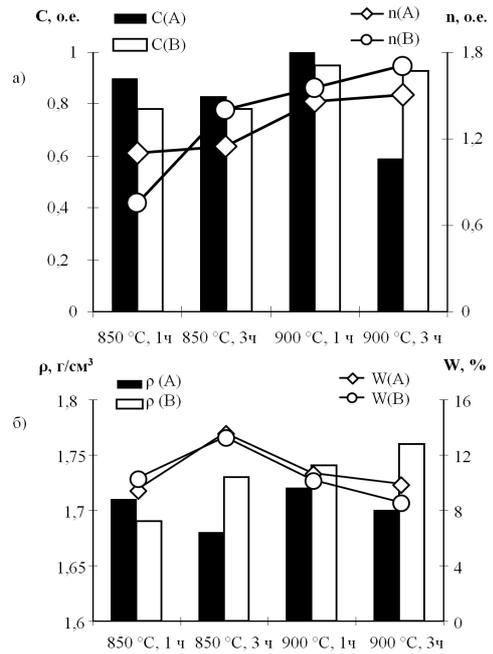


Рисунок 2. Значения удельной теплоемкости C и коэффициентов спекания n (а); кажущейся плотности ρ и открытой пористости W (б) для керамических образцов, синтезированных из фракций А и В при различных режимах обжига

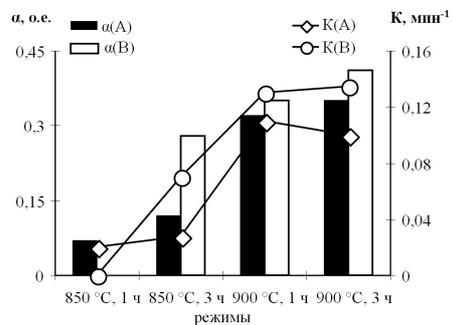
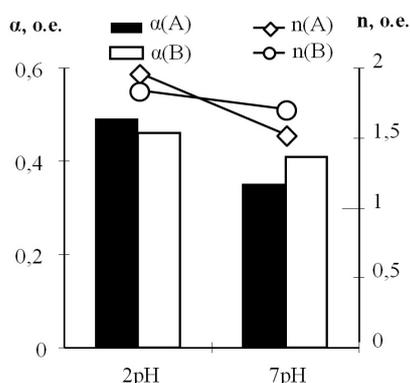


Рисунок 3. Степени перестройки структуры α и константы скоростей уплотнения K для образцов, спеченных из фракций А и В

Таблица 2. Параметры спекания при 900 °С для образцов с различным содержанием водорастворимых солей

время, час	Шихта с водорастворимыми солями				Шихта без водорастворимых солей			
	п, о.е.	α , %	Е, кДж/моль	К, мин ⁻¹	п, о.е.	α , %	Е, кДж/моль	К, 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

Рисунок 4. Коэффициенты спекания n и α для образцов, спеченных из частиц фракций А и В

личением температуры и времени спекания понижается.

Дополнительным средством активации процесса синтеза образцов керамики из фракций А и В может стать понижение рН воды затворения от 7 (дистиллированная вода) до 2рН (кислая среда). Согласно [7], от рН сильно зависят превращения коллоидного раствора $Si(OH)_4$: скорость полимеризации и образование геля кремнезема минимальны при рН=2, а быстрое образование геля – при рН>5. Предварительные эксперименты показали, что после обжига образцов из частиц фракции А при 900 °С, 3 ч, значения коэффициента спекания n вырастают в среднем на 20%, а α – на 10%. Для мелкозернистых образцов влияние ионного состава воды затворения практически не заметно (рис.4).

Последним из изученных способов активирования процессов спекания кремнеземистой керамики является удаление водорастворимых солей из керамической массы путем многократной промывки глинистого сырья. Обе партии образцов

(из отмученной и непромытой глины) обжигали при 900 °С, 1, 2 и 3 часа. Результаты исследований приведены в таблице 2. Промывка глины дезактивирует процесс спекания, особенно вначале: коэффициенты спекания n и доля перестроенной структуры α выше в образцах, содержащих водорастворимые соли. Однако, судя по изменениям значений K , процесс спекания в них идет менее равномерно. Высокая скорость перестройки структуры в первые 2 часа обусловлена быстрым образованием легкоплавкой стеклофазы, содержащей в твердом растворе оксиды натрия и калия. Спекание промытых образцов идет с постоянной скоростью ($K=0,08$ мин⁻¹). В результате таких существенных различий в кинетике спекания в твердофазных каркасах формируются различные микроструктуры. 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 снижает интенсивность фазовых превращений при синтезе керамики.

Выводы

Оптимальный вариант активирования процесса синтеза керамики из монтмориллонит содержащей глины заключается в использовании мелкодисперсных частиц глинистых минералов с вымыванием водорастворимых солей.

Анализ физико-химических процессов, протекающих при синтезе, с помощью коэффициентов n , α и K позволяет качественно оценить различия в кинетике процессов.

25.02.2012

Список литературы:

1. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Лазарев Д.А., Сальникова Е.В. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья // Вестник ОГУ.-2010.-№6(112).-С.113-118.
2. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г. Структурные превращения при активированном спекании керамического композиционного материала // Материаловедение. – 2011. – №6. – С. 44-49.
3. Анисина И.Н. Фазовые превращения в бентонитовой глине Оренбуржья при высоких температурах // Материаловедение. – 2011. – №10. – С. 51-55.

4. Каныгина О.Н., Кравцова О.С., Анисина И.Н., Четверикова А.Г., Сальникова Е.В. и др. Дисперсионный анализ монтмориллонитосодержащей глины Оренбуржья. / Материалы V Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы экологии Южного Урала», 18-19 октября 2011 г., Россия, г. Оренбург // Вестник ОГУ. – 2011. – №12. – С.??
5. Каныгина О.Н., Кравцова О.С., Четверикова А.Г., Кулеева А.Х., Сальникова Е.В. и др. Фракционные составы кирпичных глин Оренбуржья. / Материалы V Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы экологии Южного Урала», 18-19 октября 2011 г., Россия, г. Оренбург // Вестник ОГУ. – 2011. – №12. – С.??
6. Лотов В.А. Взаимосвязь изменений линейных размеров и объемного фазового состава керамики при спекании. // Стекло и керамика.– 2005.– №1. – С.19-22.
7. Айлер Р. Химия кремнезема.-М.: Мир.-1982.– ч.1,2.

Сведения об авторах:

Анисина Инга Николаевна, аспирант кафедры общей физики

Оренбургского государственного университета, e-mail: anisina-inga@yandex.ru

Четверикова Анна Геннадьевна, доцент кафедры общей физики Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент, e-mail: KR-727@mail.ru
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд.1302; тел.: (3532)372439

Каныгина Ольга Николаевна, декан физического факультета Оренбургского государственного университета, профессор, доктор физико-математических наук
460018, г. Оренбург, Шарлыкское шоссе, 5, ауд. 14308; тел.: (3532)372508, e-mail: onkan@mail.ru

UDC 539.216; 539.22; 538.91-405; 548; 620.18

Anisina I.N., Chetverikova A.G., Kanygina O.N.

ACTIVATION ASPECTS OF SILICEOUS CERAMICS SYNTHESIS FROM MONTMORILLONITE CONTAINING CLAY

Results of the analysis of activation ways of montmorillonite containing clay sintering are presented in the work. Possibilities of process activation of sintering at the expense of initial clay raw materials enrichment at batch mixture reception are considered. The factors characterizing degree of activation of ceramics synthesis from montmorillonite containing clay are resulted.

Key words: the synthesis, montmorillonite containing clay, dispersion, sedimentation, fraction

Bibliography:

1. Kanygina O.N., Chetverikova A.G., Lazarev D.A., Sal'nikova E.V. High-temperature phase changes in ferruginous clays from Orenburzhye // Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2010.– №6 (112).-P.113-118.
2. Kanygina O.N., Chetverikova A.G., Structural transformations at the activated sintering of a ceramic composite material // Materialovedenie. – 2011. – №6. – S. 44-49.
3. Anisina I.N. Phase transformations in bentonite clay of Orenburzhye at high temperatures // Materialovedenie. – 2011. – №10. – S. 51-55.
4. Kanygina O.N., Kravtsova O.S., Anisina I.N., Chetverikova A.G., Salnikova E.V., etc. Dispersive analysis montmorillonite-bearing of clay of Orenburzhye. / Materialy V Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferencii «Problemy ekologii Yuzhnogo Urala», 18-19 oktyabrya 2011 g., Rossiya, g. Orenburg // Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2011. – №12. – S.??
5. Kanygina O.N., Kravtsova O.S., Chetverikova A.G., Kuleeva A.H., Salnikova E.V., etc. Fractional structures of brick clays from Orenburzhye. / Materialy V Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferencii «Problemy ekologii Yuzhnogo Urala», 18-19 oktyabrya 2011 g., Rossiya, g. Orenburg // Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2011. – №12. – S.??
6. Lotov V.A. Correlaton between changes in linear dimensions and volumetric phase composition of ceramic sintering. // Glass and ceramics.– 2005.– №1. – P.19-22.
7. Ailer R. Chemistry of siliceous.– М.: Mir.-1982.– ch.1,2.