

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КИРПИЧНЫХ ГЛИН ОРЕНБУРЖЬЯ

**Определены коэффициенты теплопроводности кремнеземистой керамики, синтезированной из кирпичной глины. Установлена их зависимость от дисперсного состава и режима обжига. Ключевые слова: теплопроводность, кирпичная глина, фракции, спекание, керамика.**

В Оренбургской области глины распространены повсеместно; около 60% из них относятся к кирпичным глинам с общими балансовыми запасами 101,4 млн.куб.м. [1] Однако возможность их использования в производстве не строительной, а функциональной керамики однозначно не установлена. В связи с этим, необходимо оптимизировать состав шихты и режим термообработки для улучшения эксплуатационных свойств, в частности теплофизических.

Дисперсный состав частиц существенно влияет на формирование мезоструктуры будущей керамики через кинетику фазовых превращений при высокотемпературном синтезе. Считается, что повышение дисперсности частиц улучшает спекаемость и в целом повышает качество изделий [2].

Ключевым процессом в производстве керамики является термообработка. Совокупность условий и процессов, при которых она проводится, называется режимом. Завершающей стадией высокотемпературной обработки является обжиг – наиболее энергоемкий процесс. Оптимизация режима синтеза керамики осложняется недостаточной изученностью процессов теплопереноса, фазовых и химических превращений в обжигаемых изделиях; отсутствием надежных данных по теплофизическим свойствам материалов и их изменению в процессе обжига. [3] Наиболее существенным термическим параметром для керамических материалов является коэффициент теплопроводности  $k$ , он наиболее полно характеризует теплоизоляционные (теплопроводящие) свойства материала. В связи с этим материалы делят на три группы: проводники тепла –  $k \geq 5,8$  Вт/м/К, полупроводники тепла –  $k = (1,2 - 5,8)$  Вт/м/К и теплоизоляторы –  $k < 1,2$  Вт/м/К. Керамические материалы относятся, в основном, ко второй и третьей группам [4].

Теплопроводность характеризуется коэффициентом, определяющим количество тепла

$Q$ , проходящего при равномерном тепловом потоке через единицу площади слоя материала  $S$  толщиной в единицу длины  $h$  в течение единицы времени  $t$  при разности температур поверхностей слоя  $(t_1 - t_2) = 1$  К:

$$k = \frac{Qh}{(t_1 - t_2)\pi S} \quad (1)$$

Средняя теплопроводность для двухфазных систем, к которым относятся пористые материалы, равна [4]:

$$k_{cp} = V_1 k_1 + V_2 k_2, \quad (2)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемные доли твердой и газообразной фаз,  $k_1$  и  $k_2$  – соответственно коэффициенты теплопроводности.

Общая теплопроводность определяется твердой фазой, поскольку  $k_1 \gg k_2$  т.е.  $k_{cp} \approx V_1 k_1$ , а коэффициент теплопроводности  $k_1 \approx k_{cp} / V_1$ .

Согласно современным представлениям [3], [5]-[8], поры в керамике существенно влияют на теплопроводность при высоких температурах, являясь хорошим препятствием для переноса тепла. На теплопроводность зернистых керамик влияет и размер зерен: мелкие частицы увеличивают число контактов и тем самым теплопроводность. Однако проследить эффект влияния размеров зерен на теплопроводность можно только на монодисперсных системах, что реализуется крайне редко. В полидисперсных керамиках большое значение имеют степень однородности зерен и характер их распределения. В этих случаях альтернативы экспериментальным измерениям теплопроводности нет.

Цель настоящей работы – определение влияния дисперсности частиц глинистых минералов и температуры обжига на теплопроводность керамики, синтезированной из кирпичных глин Оренбуржья.

**Материалы и методы исследования**

В качестве материала для исследования выбраны две представительные фракции – А (0,63...0,16) мм и В (0,16...0,04) мм – кирпичной глины. Химический и фазовый составы кирпичной глины приведены в таблице 1 [3].

Образцы керамики для исследований получали по традиционной технологии: готовили керамическую массу (шихту), добавляя в глину до 20% дистиллированной воды, производили полусухое прессование образцов в форме дисков диаметром 50 мм и высотой 10 мм. Сушили образцы сутки на воздухе при комнатной температуре, затем 4 часа – в сушильном шкафу при 160 °С. В интервале температур (100-120) °С [1] происходит испарение физической или слабосвязанной воды, количество которой рассчитывали по потере массы. Она составила для кирпичной глины 1,5%. В работе исследовали образцы, обожженные при температурах 900, 1000, 1100 °С с двухчасовой выдержкой, охлажденные вместе с печью. Для оценки элементов мезоструктуры и порового пространства использовали методы оптической микроскопии.

Экспериментальные измерения коэффициентов теплопроводности проведены методом стационарной теплопроводности. Печь-термостат (рисунок 1, а) состоит из плиты 3, установленной на основании прибора 6 на ножках 5, и окруженной теплоизолирующим кожухом 1. В плиту встроены два тепловыделяющих элемента 4 и датчик температуры. Плита может охлаждаться вентилятором 7. Для определения теплопроводности диэлектриков используется балластный калориметр (рисунок 1, б) [9]. Он содержит алюминиевый цилиндр 1, датчик температуры 2 и теплоизолирующий кожух 3. Датчик с помощью разъема 4 подключается ко входу Д2 блока ИСТ-4К.

Печь термостатировали при температуре 70 °С. Далее устанавливали образец, прижимая его сверху торцом холодного балластного калориметра, и измеряли зависимость температуры калориметра от времени с интервалом 60 с, контролируя также температуру плиты. При переходе к следующему образцу охлаждали калориметр до исходной температуры и повторяли эксперимент. Теплопроводность определяли с учетом скорости нагрева калориметра и его известной теплоемкости *c* по формуле:

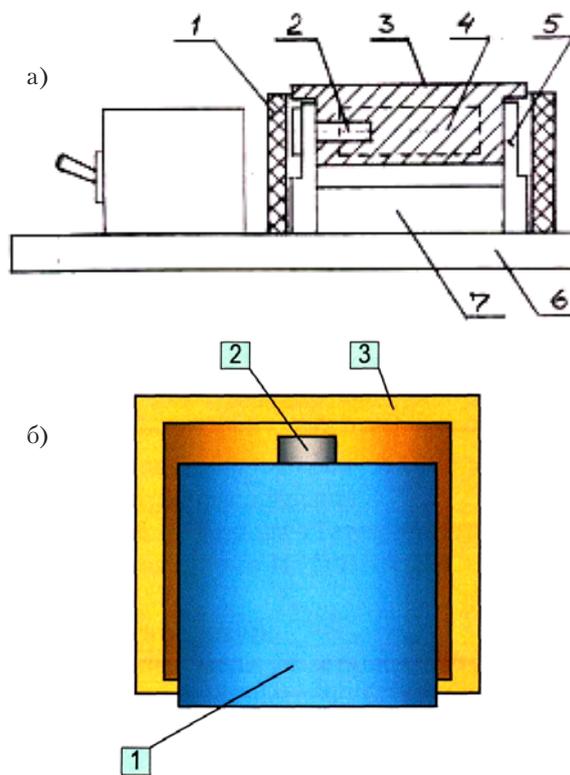
$$k = \frac{C(dT_2/dt)h}{S(T_1 - T_2)}, \quad (2)$$

где  $T_1, T_2$  – температура печи и калориметра,  $h, S$  – толщина и площадь исследуемого образца,  $C = 125$  Дж/К – теплоемкость калориметра.

Погрешность результатов эксперимента составила около 10%.

Таблица 1 – Химический и фазовый состав глины

Химический состав		Фазовый состав	
Компонент	Масс. %	Компонент	Объем. доля, %
SiO <sub>2</sub>	57,46	β-кварц, SiO <sub>2</sub>	60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,90	кальцит, CaCO <sub>3</sub>	20
TiO <sub>2</sub>	0,53	каолинит, Al <sub>2</sub> [OH] <sub>4</sub> {Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> }	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,0	α-корунд, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
CaO	8,21		
MgO	2,93		
Na <sub>2</sub> O	2,04		
K <sub>2</sub> O	3,04		



а – печь-термостат; б – балластный калориметр

Рисунок 1 – Установка для определения коэффициента теплопроводности

**Результаты и их обсуждение**

На рисунке 2 представлены значения коэффициентов теплопроводности для образцов, полученных из фракций А и В, обожженных при различных температурах.

Для образцов, полученных из фракции А, коэффициент теплопроводности достигает максимального значения при температуре обжига 900 °С, незначительно уменьшается для образцов, обожженных при 1100 °С и достигает минимума при отжиге 1000 °С. В случае фракции В значения коэффициента теплопроводности ниже и уменьшаются при вариации температу-

ры обжига 1000 °С – 1100 °С – 900 °С, что определяется изменениями в мезоструктуре, фазовым составом кинетикой спекания и температурой обжига.

О кинетике спекания можно судить по линейной усадке, потере массы, плотности и открытой пористости (водопоглощению) (таблица 2) и однородности мезоструктуры по сечению образцов (рисунок 3).

Усадка определяется температурой обжига и для всех партий образцов невелика, ее значения не превышают 7%. Для образцов из фракции А усадка выше и максимальна при 1000 °С.

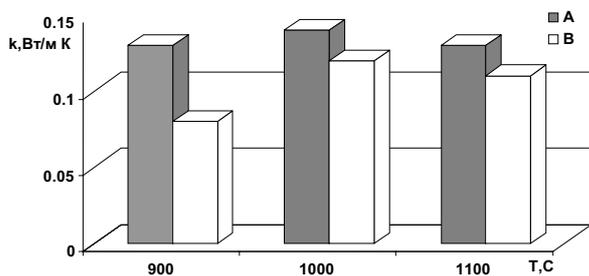


Рисунок 2. Значения коэффициентов теплопроводности для образцов, синтезированных при разных температурах

Таблица 2. Макропараметры керамических образцов

Макропараметры	900 °С, 2 ч		1000 °С, 2 ч		1100 °С, 2 ч	
	А	В	А	В	А	В
Усадка, %	4	3	7	6	5	3
Потеря массы, %	9,6	11	8,5	9,4	10,1	11,5
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1210	1460	2140	2010	1750	1760
Водопоглощение, %	21	23	22	21	20	22

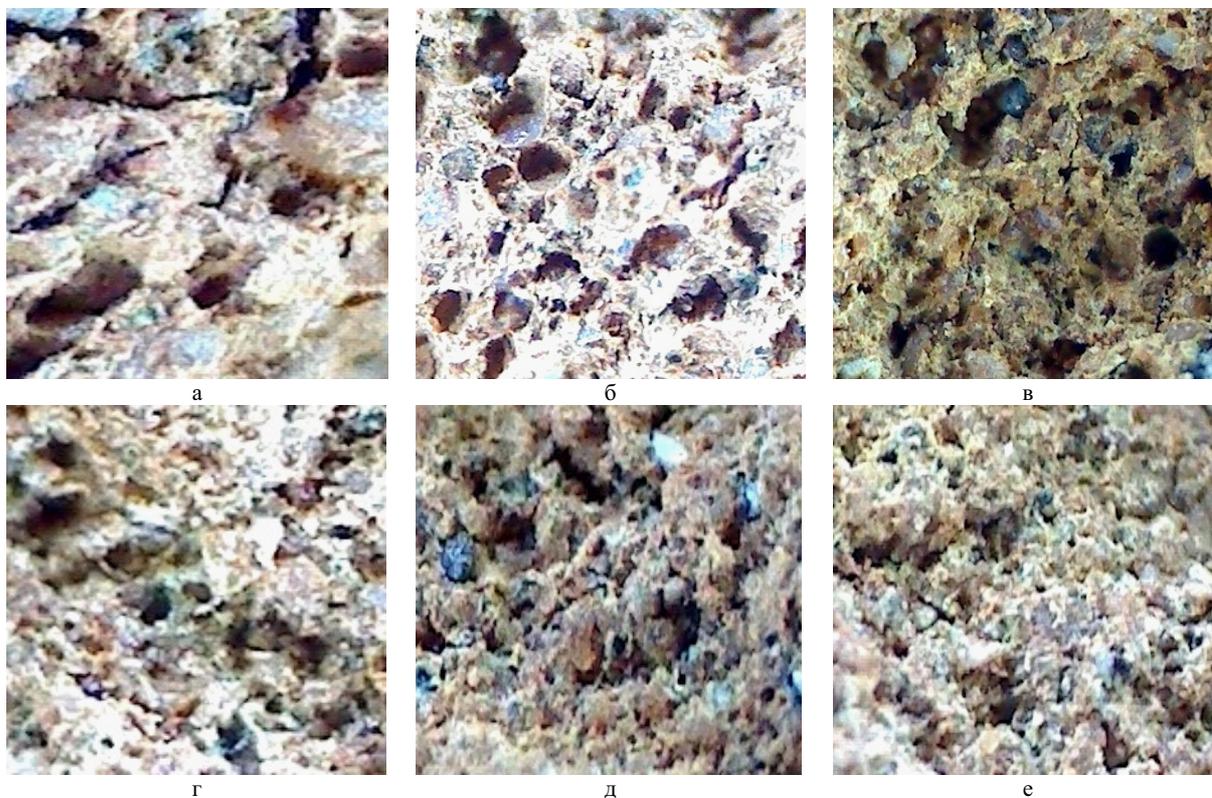


Рисунок 3. Оптические изображения сечений образцов: а, б, в – фракция А, температуры спекания – 900 °С, 1000 °С, 1100 °С соответственно; г, д, е – фракция В, температуры спекания – 900 °С, 1000 °С, 1100 °С. х 100

Соотношение значений усадки для образцов из фракции В имеет вид: 1(900 °С) : 2 (1000 °С) : 1(1100 °С). Высокая открытая пористость (рисунок 3) всех образцов обусловлена большим содержанием в природной кирпичной глине оксида СаО, способствующего порообразованию [4]. Следовательно, размер пор в этих материалах должен особенно тщательно контролироваться: чтобы теплопроводность была минимальной, нужно иметь мелкие и сообщающиеся между собой поры.

Между коэффициентом теплопроводности и плотностью образцов наблюдается явная корреляция, представленная на рисунке 4.

Согласно результатам количественной оптической микроскопии, партия А состоит из частиц размерами 700, 300 и 150 мкм, ( $\pm 30$  мкм), доля которых составляет соответственно 40, 30 и 30 % ( $\pm 5\%$ ) объему. Партия из фракции В содержит частицы с размерами от 250 до 100 мкм. Крупные частицы ( $250 \pm 20$  мкм) составляют 50 %. Соотношение интегральных удельных поверхностей фракций А и В в них  $S_{уд}(A):S_{уд}(B)=1:4,3$ . Следовательно, образцы из фракции В должны спекаться более интенсивно, однако усадка при всех режимах обжига больше для партии А. Максимальная усадка (7 %) при температуре спекания 1000 °С, соответствует наибольшей плотности ( $2140 \text{ кг/м}^3$ ) и максимальному коэффициенту теплопроводности.

Соотношение кажущихся плотностей образцов из фракций А и В имеет вид:  $r_A/r_B=1,07$ , а соотношение коэффициентов теплопроводности –  $k_A/k_B=1,17$ .

Теплофизические процессы, протекающие в образцах при спекании, оказывают существенное влияние на получаемую структуру. Степень фазовых превращений обусловлена тепловыми эффектами, а гомогенность структуры и свойств – градиентами температуры по сечению образца [3], [7]. При температуре спекания 1000 °С в образцах фракции В образуется недостаточно жидкой фазы для равномерного смачивания зерен, т.к.  $S_{уд}(B) > S_{уд}(A)$ . Очевидно, что в образцах из фракции А наличие более крупных зерен и более высокая теплопроводность изменяет кинетику продвижения температурного фронта и способствует получению более однородной и прочной структуры. Подтверждением эффекта зависимости теплопроводности от дисперсности образцов является

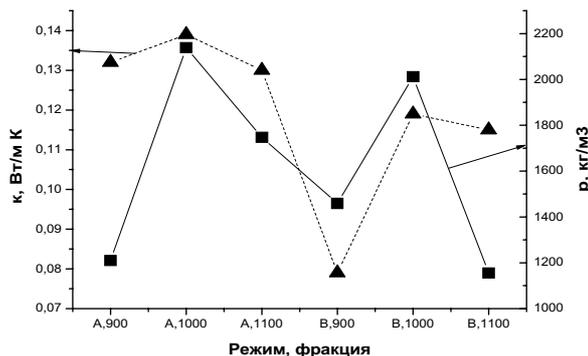


Рисунок 4. Корреляция плотности и коэффициентов теплопроводности для образцов, полученных из фракций А и В

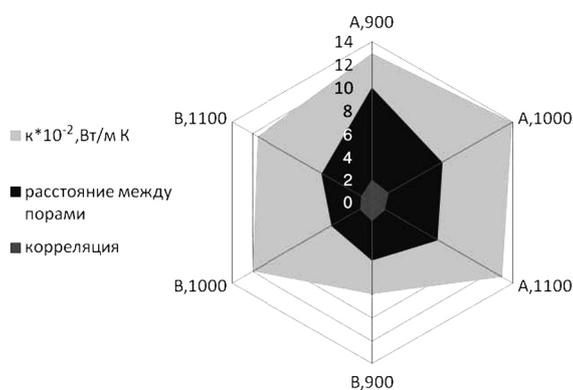


Рисунок 5. Корреляция коэффициентов теплопроводности и расстояний между порами

соотношение коэффициентов теплопроводности фракций А и В ( $k_A:k_B=1:1,6$ ) при температуре обжига 900 °С, когда происходит только твердофазное спекание (рисунок 5). Этот факт подтверждается результатами стереографического анализа мезоструктуры, представленными на рисунке 3. Значения среднего расстояния от одной поры до другой хорошо коррелируют со значениями коэффициента теплопроводности.

### Выводы:

Значения коэффициентов теплопроводности для образцов, синтезированных из частиц фракции А (630-160 мкм) выше, чем для образцов, полученных из фракции В (160–40 мкм). Максимальное отличие коэффициентов теплопроводности наблюдается при температуре обжига 900 °С, когда основным механизмом является твердофазное спекание ( $k_A:k_B=1:1,6$ ). Средние расстояния между порами в образцах коррелируют с коэффициентами теплопроводности.

9.12.2013

**Список литературы:**

1. Каныгина, О.Н., Монтмориллонит содержащая глина Оренбуржья как сырье для функциональных материалов / Каныгина О.Н., Анисина И.Н., Четверикова А.Г., Сальникова Е.В. // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. – № 10 (159). – С. 315 – 318.
2. 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.
3. Четверикова, А.Г. Влияние тепловых параметров на формирование градиентных структур кремнеземистой керамики керамики : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Четверикова Анна Геннадьевна. – Бишкек, 2000. – 25 с.
4. Кингери, У.Д. Введение в керамику: пер. с англ./ У.Д. Кингери – М.: Стройиздат, 1967. – 409с.
5. Каныгина, О.Н. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Д.А. Лазарев, Е.В. Сальникова // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2010. – № 6 (112). – С. 113 – 117.
6. Кайрыев, Н.Ж. Температурные поля в спекаемой кремнеземистой керамике, армированной частицами SiC / Н.Ж. Кайрыев, О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Т. А. Котляр // Проблемы моделирования и развития технологии получения керамики : Материалы международного семинара. – Бишкек, 2005. – С.63-66. ISBN 9967-05-155-3
7. Четверикова, А.Г. Анализ температурных градиентов в спекаемой кремнеземистой керамике комплексным методом / А.Г. Четверикова, А.С. Лелюхин // Современные технологии в науке, образовании и практике: материалы пятой Всероссийской научно-практической конференции (с международным Участием). – Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2006. – С.184-188. – ISBN 5-7410-0559-3
8. Каныгина, О.Н. Физические аспекты термостойкости оксидной керамики / Кыргызско-Российский Славянский университет. – Бишкек, 2003. – 192 с.
9. Паспорт и техническое описание к лабораторному комплексу ЛКТ-8 № 29 – Свойства твердого тела: Научно-технический центр Владис.– Москва, 2006.

Сведения об авторе:

**Каныгина Ольга Николаевна**, декан физического факультета

Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор  
460018, г. Оренбург, Шарлыкское шоссе, 5, ауд. 14309. Тел.: (3532) 372508, e-mail: onkan@mail.ru

**Четверикова Анна Геннадьевна**, заведующий кафедрой общей физики

Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент,  
e-mail: KR-727@mail.ru

**Огерчук Альбина Алиевна**, доцент кафедры общей физики

Оренбургского государственного университета, кандидат педагогических наук  
460018, г. Оренбург, пр-т Победы 13, ауд. 1302. Тел.: (3532) 372439, e-mail: ogerchuk@yandex.ru