

РАЗДЕЛ III. СИЛИКАТЫ

И.М. Римкевич, Н.И. Мартинович,
Л.В. Хартанович

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ КЕРАМИКИ

Эксплуатационные качества керамики, ее теплофизические свойства находятся в прямой зависимости от характера пористой структуры, формирование которой в значительной мере зависит от процесса термической обработки. Принято считать, что повышение температуры обжига снижает общую пористость изделия, изменяет соотношение мелких и крупных пор. Это изменение характера пористости материала сказывается на распределении пор по радиусам [1].

В настоящее время существует довольно большое число методов исследования пористости различных материалов, однако немногие из них оказываются эффективными для исследования микро- и переходных пор [2]. В этом смысле представляет интерес метод капиллярной конденсации [3]. Метод основан на том, что в хорошо смачиваемых водой капиллярах небольшого радиуса давление насыщенного пара над искривленной поверхностью ниже, чем над плоской поверхностью. В результате в узких капиллярах жидкость конденсируется (или испаряется) при давлениях, отличных от давления насыщенного пара над плоской поверхностью. Так как в реальных телах, как правило, содержатся поры и капилляры разных радиусов, то их заполнение в процессе конденсации или, наоборот, испарения жидкости будут происходить при изменении давления газа постепенно по возрастающим или убывающим радиусам. Соотношение между радиусом капилляра и давлением насыщенного пара в нем определяется известным уравнением Томсона.

Изменяя влажность воздуха при постоянной температуре, можно получить зависимость между равновесной влажностью образца и относительным давлением пара. Графическое изображение этой зависимости дается в виде изотерм (сорбции или десорбции - в зависимости от того, каким путем достигнуто равновесие). На основании полученных изотерм, а также зави-

симости между радиусом капилляра и относительным давлением пара, полученной с помощью уравнения Томсона [4], можно подсчитать процентное содержание (от объема изделия) пор данного и меньшего радиуса. Если по оси ординат откладывать объем пор в единице объема изделия, а по оси абсцисс — радиусы, то получается интегральная кривая распределения пор по радиусам. На основании этой кривой, используя методику Блантера [5], можно легко построить так называемую дифференциальную кривую распределения, каждая точка которой дает процентное содержание пор данного радиуса.

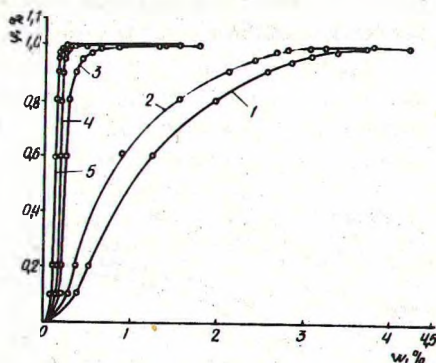


Рис. 1. Изотермы десорбции керамики, обожженной при различных температурах: 1 - 973; 2 - 1073; 3 - 1173; 4 - 1273; 5 - 1373 К.

В качестве объектов исследования выбрана керамика на основе глины месторождения "Ляховичи" Минской области. Образцы в форме дисков диаметром $5 \cdot 10^{-2}$ м и толщиной $7 \cdot 10^{-3}$ м готовились методом пластического формования, высушивались в естественных условиях и обжигались в силитовой печи при температурах 973 К, 1073, 1173, 1273, и 1373 К. Использование в работе метода десорбции требовало предварительного насыщения образцов водой. Для этой цели применен метод кипячения [6].

После насыщения взвешенные с точностью до 10^{-7} кг образцы закладывались в бюксы и помещались в эксикатор с давлением водяного пара, близким к давлению насыщенного пара. Эксикатор помещался в термостат с температурой 293 К и выдерживался в нем до наступления равновесия. Время выдержки контролировалось повторным взвешиванием и составляло 15 - 20 дней. После этого образцы помещались в эксикатор с меньшим давлением водяных паров, которое достигалось с помощью раствора серной кислоты определенной концентрации [4]. Описанная операция продолжалась до достижения равновесного сос-

тояния в эксикаторе с концентрированной серной кислотой. После этого образцы дополнительно высушивались в сушильном шкафу при температуре 393°K до постоянной массы.

По результатам измерений были построены изотермы десорбции для исследуемых образцов (рис. 1). Как видно из рисунка, изотермы всех исследуемых образцов имеют S-образный вид, что позволяет отнести образцы к капиллярно-пористым телам с различной формой связи влаги [7]. Для всех кривых характерным является наличие выпуклости, обращенной к оси влагосодержания в интервале влажности воздуха (φ) от 0 до 0,1%. Эта характерная для мономолекулярной адсорбции выпуклость наиболее выражена для слабообожженных образцов

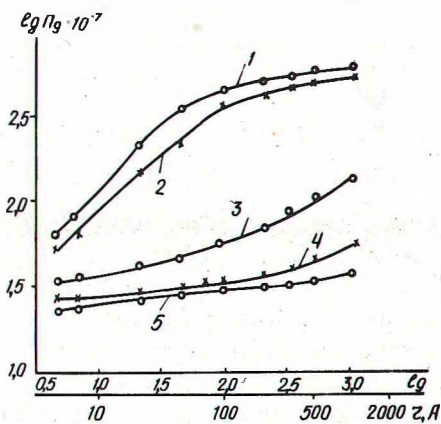


Рис. 2. Интегральные кривые распределения пор в керамике, обожженной при различных температурах: 1 - 973°K ; 2 - 1073°K ; 3 - 1173°K ; 4 - 1273°K ; 5 - 1373°K .

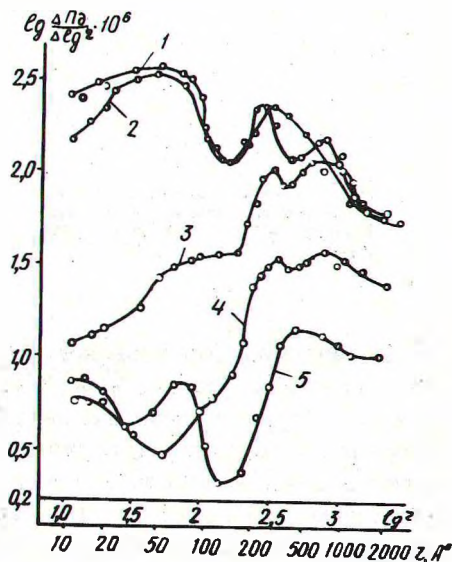


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам в керамике, обожженной при различных температурах: 1 - 973°K ; 2 - 1073°K ; 3 - 1173°K ; 4 - 1273°K ; 5 - 1373°K .

(кривые 1,2). С увеличением влажности воздуха ($\varphi > 0,1\%$) участки изотерм выпуклостью обращены к оси влажности воздуха, что присуще полимолекулярной адсорбции, вследствие которой происходит постепенное заполнение мелких пор. Соответствующие участки изотерм образцов, обожженных при температурах, больших 1173°K , почти параллельны оси ординат. Заметное увеличение влагосодержания этих образцов обнаруживается

только при $\varphi > 0,9 - 0,95\%$, что соответствует в основном капиллярной влаге. Имеющее место различие в изотермах для образцов различной температуры обжига позволяет говорить о различии в характере их пористой структуры.

Это предположение хорошо подтверждается построенными на основании изотерм десорбции интегральными (рис. 2) и соответствующими им дифференциальными (рис. 3) кривыми распределения пор по радиусам. Видно, что интегральные кривые керамики, обожженной при разных температурах, отличаются друг от друга формой и протяженностью, а максимумы соответствующих им дифференциальных кривых не совпадают. Керамика, обожженная при температурах 973 и 1073°K (кривые 1 и 2 на рис. 2 и 3), характеризуется высокой дисперсностью пор. Большая их часть имеет радиусы, близкие к размерам пор сорбентов. Максимумы этих кривых почти совпадают и приходятся на радиусы 10^{-8} м - 10^{-9} м и $(2,5-5) \cdot 10^{-8}$ м. Изменение температуры обжига на 100°K привело к незначительному уменьшению доли мелких пор и столь же небольшому увеличению содержания пор большего радиуса. Иная картина наблюдается у образцов, обожженных при 1173 и особенно 1273 и 1373°K (кривые 3, 4, 5 рис. 2 и 3). Максимум кривой 3 (см. рис. 3) приходится на диапазон пор $2,5 \cdot 10^{-8}$ м - 10^{-7} м и несколько меньше по величине, чем у кривых 1 и 2. Количество пор радиусом, меньшим $2 \cdot 10^{-8}$ м, незначительно. Дальнейшее увеличение температуры обжига (кривые 4, 5 рис. 2 и 3) смещает максимум в область больших радиусов, что свидетельствует об увеличении процентного содержания более крупных пор.

Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. При температурах 973-1073°K только начинается процесс спекания черепка [8]. Поры и трещины всевозможных радиусов, образованные в процессе удаления воды затворения и усадки глиняной связки, начинают постепенно заполняться стеклом, которое образуется при плавлении флюсующих веществ (щелочи, окислы щелочноземельных металлов, окислы железа). В первую очередь идет заполнение пор меньших радиусов. Общий объем заполненных стеклом пор зависит от температуры обжига, увеличение которой приводит к увеличению содержания стекловидной фазы. Именно этим можно объяснить (см. рис. 2) уменьшение общего количества микро- и переходных пор, а также общей пористости изделий. Последняя, по нашим данным, составила для образцов, обожженных при температурах 973°K, 1073, 1173, 1273 и 1373°K, соответственно 35%, 33, 31, 27 и 24%.

Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися литературными данными по зависимости пористости от температуры обжига керамики.

Л и т е р а т у р а

1. Беркман А.С., Мельникова И.Г. Структура и морозостойкость стеновых материалов, М., 1962.
2. Дубинин М.М. Поверхность и пористость адсорбентов. - В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции. М., 1970.
3. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. М., 1935.
4. Лыков А.В. Теория сушки. М., 1968.
5. Блантер М.Е. Методика исследования металлов и обработка опытных данных. М., 1952.
6. Дударев Г.Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. М., 1958.
7. Лыков А.В. Теоретические основы строительной теплофизики. Минск, 1961.
8. Будников П.П. Керамическая технология, ч. 1. М., 1932.

И.А. Конопелько

ТЕРМОДИНАМИКА ТЕПЛОвого РАСШИРЕНИЯ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

Для процесса теплового расширения кварцевого песка, протекающего при постоянном давлении, первый закон термодинамики будет выражаться в виде следующего уравнения [1-3]:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta v, \quad (1)$$

где ΔH - приращение энтальпии, или полная теплота процесса (при $p = \text{const}$ $\Delta H = \Delta Q$; ΔU - приращение внутренней энергии при $v = \text{const}$; Δv - приращение объема в результате теплового расширения тела при $p = \text{const}$).

Итак, при нагревании кварцевого песка, как и любого твердого тела, поглощаемое тепло идет на увеличение внутренней энергии ΔU при $V = \text{const}$, а следовательно, и теплоемкости в соответствии с соотношением $C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v$, а

также на работу теплового расширения, равную $P \Delta v$.