

### 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.

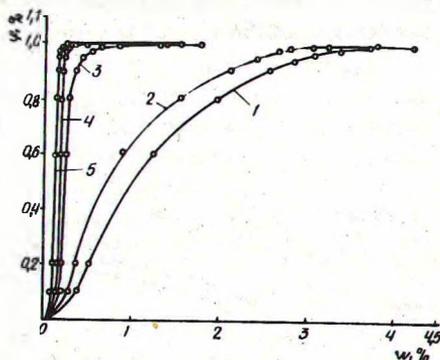


Рис. 1. Изотермы десорбции керамики, обожженной при различных температурах: 1 - 973; 2 - 1073; 3 - 1173; 4 - 1273; 5 - 1373 К.

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  $393^{\circ}\text{K}$  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 ( $\varphi$ ) от 0 до 0,1%. Эта характерная для мономолекулярной адсорбции выпуклость наиболее выражена для слабообожженных образцов

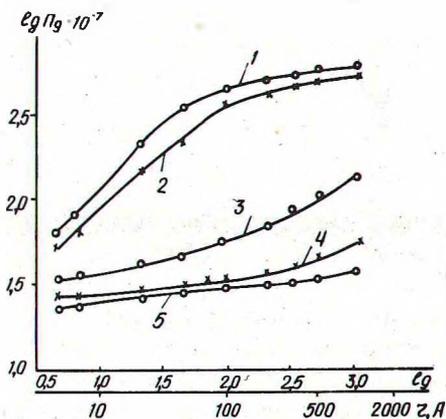


Рис. 2. Интегральные кривые распределения пор в керамике, обожженной при различных температурах: 1 -  $973^{\circ}\text{K}$ ; 2 -  $1073^{\circ}\text{K}$ ; 3 -  $1173^{\circ}\text{K}$ ; 4 -  $1273^{\circ}\text{K}$ ; 5 -  $1373^{\circ}\text{K}$ .

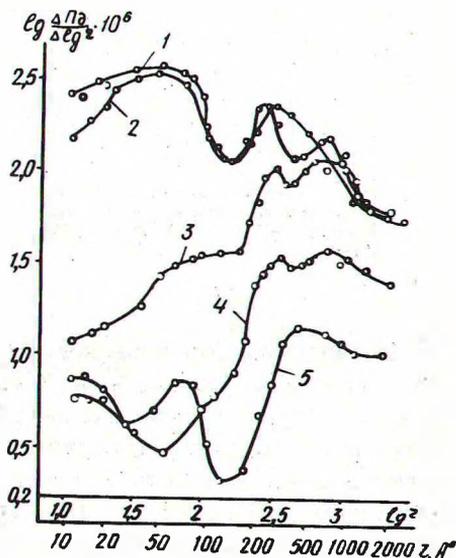


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам в керамике, обожженной при различных температурах: 1 -  $973^{\circ}\text{K}$ ; 2 -  $1073^{\circ}\text{K}$ ; 3 -  $1173^{\circ}\text{K}$ ; 4 -  $1273^{\circ}\text{K}$ ; 5 -  $1373^{\circ}\text{K}$ .

(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  $1173^{\circ}\text{K}$ , 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  $1073^\circ\text{K}$  (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  $10^{-8}\text{ м}$  -  $10^{-9}\text{ м}$  и  $(2,5-5) \cdot 10^{-8}\text{ м}$ . Изменение температуры обжига на  $100^\circ\text{K}$  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  $1373^\circ\text{K}$  (кривые 3, 4, 5 рис. 2 и 3). Максимум кривой 3 (см. рис. 3) приходится на диапазон пор  $2,5 \cdot 10^{-8}\text{ м}$  -  $10^{-7}\text{ м}$  и несколько меньше по величине, чем у кривых 1 и 2. Количество пор радиусом, меньшим  $2 \cdot 10^{-8}\text{ м}$ , 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  $973-1073^\circ\text{K}$  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  $973^\circ\text{K}$ ,  $1073$ ,  $1173$ ,  $1273$  и  $1373^\circ\text{K}$ , 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 ТЕПЛОГО 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  $\Delta H$  - приращение энтальпии, или полная теплота процесса (при  $p = \text{const}$   $\Delta H = \Delta Q$ ;  $\Delta U$  - приращение внутренней энергии при  $v = \text{const}$ ;  $\Delta v$  - 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  $\Delta U$  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  $P \Delta v$ .