

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ
МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Практическое использование керамики требует изучения характера поровой структуры, и в первую очередь слабоисследованной области - микро- и переходных пор [1]. Определяющим фактором при формировании поровой структуры, по-видимому, являются режим и температура обжига. При температурной обработке до 773-873 К из "глинистых частиц" удаляется кристаллизационная вода - происходит разрушение водных алюмосиликатов [2,3]. Дальнейшее повышение температуры ведет к оплавлению поверхности частиц за счет находящихся на ней катионов Na, K, Ca. Появившаяся на поверхности псевдоглинистых частиц стекловидная фаза склеивает их, образуя цементирующую часть пористого искусственного камня.

При повышении температуры до 1273 К возможно постепенное заполнение мелких пор образовавшейся в большом количестве жидкой фазой, что сказывается на величине общей пористости и приводит к изменению количественного соотношения мелких и крупных пор.

Для исследования области микро- и переходных пор эффективным является метод капиллярной конденсации [4, 5]. Изменяя влажность воздуха при постоянной температуре, можно получить зависимость между равновесной влажностью образца и относительным давлением водяных паров. Графическое изображение этой зависимости дается в виде изотерм десорбции или сорбции. На основании изотерм, а также используя зависимость между радиусом капилляра и относительным давлением водяных паров, полученную с помощью известного уравнения Томсона [6], возникает возможность построения интегральных и дифференциальных кривых распределения пор по радиусам.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы керамики на основе глин месторождений "Гулы" Брестской и "Журжево" Витебской областей. Образцы, имеющие форму дисков диаметром 5×10^{-2} м и толщиной 7×10^{-3} м, готовились методом пластического формования, высушивались в естественных условиях в течение месяца и обжигались в силитовой

печи при температурах 973, 1073, 1173, 1273 и 1373 К. В процессе обжига скорость подъема температуры составляла 50 К, а выдержка при конечной температуре – 3 ч.

Водонасыщение образцов производилось по методике, принятой в качестве стандартной при испытаниях огнеупорных материалов (ГОСТ 2409-44). Насыщенные образцы взвешивались на аналитических весах с точностью до 10^{-7} кг, закладывались в бюксы и помещались в эксикатор, в котором поддерживалось известное давление водяных паров (φ). Эксикатор с образцами устанавливали в термостате с температурой 293 К и выдерживали в нем до наступления равновесия (15-20 дней).

Изменение равновесной влажности образцов (w), производилось при последовательном помещении образцов в эксикатор с убывающим давлением водяных паров, которое регулировалось раствором серной кислоты определенной концентрации [6]. Для получения сухих образцов они выдерживались в эксикаторе над концентрированной серной кислотой и дополнительно высушивались в сушильном шкафу при температуре 393 К.

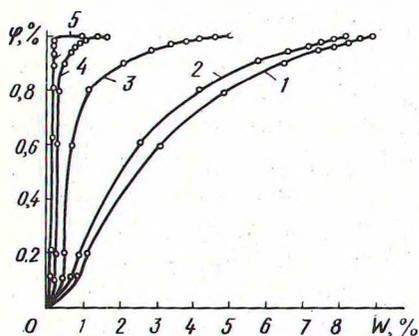


Рис. 1. Изотермы десорбции для керамики на основе глины месторождения "Гулы". $T_{\text{обжига}}$: 1 – 973 К; 2 – 1073; 3 – 1173; 4 – 1273; 5 – 1373 К.

По результатам измерений были построены изотермы десорбции для исследуемых образцов (рис. 1,2). Выяснено, что все изотермы имеют S-образную форму. Это позволяет отнести их к капиллярно-пористым телам с различной формой связи влаги [7].

Для всех построенных изотерм десорбции отличительным является наличие выпуклости, обращенной к оси влагосодержания в интервале относительного давления водяных паров 0-0,1%. Эта выпуклость характерна для мономолекулярной адсорбции. Она наиболее выражена для слабообожженных образцов (кр. 1, 2, рис. 1 и 2). С увеличением влажности воздуха ($\varphi > 0,1\%$) участки изотерм обращены выпуклостью к оси относительного

давления, что характеризует полимолекулярную адсорбцию, вследствие которой происходит постепенное заполнение мелких пор. Соответствующие участки изотерм образцов, обожженных при температурах 1273 и 1373 К (кр. 4, 5, рис. 1 и кр. 4, рис. 2), почти параллельны оси ординат. Заметное увеличение влагосодержания этих образцов обнаруживается только при $\varphi > 0,90-0,95\%$, что соответствует в основном капиллярной влаге. Различие в изотермах десорбции для образцов различной температуры обжига говорит о неоднородном характере их поровой структуры. С повышением данной температуры уменьшается общее количество микро- и переходных пор. Следствием этого является уменьшение общей пористости образца (табл. 1).

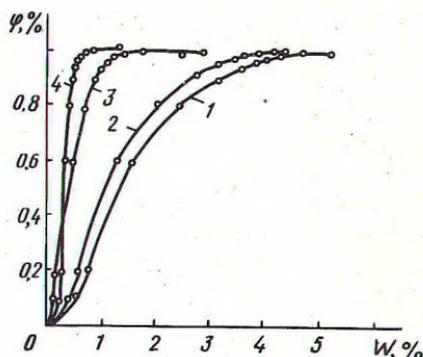


Рис. 2. Изотермы десорбции для керамики на основе глины месторождения "Журжево". $T_{\text{обжига}}$: 1 — 973 К; 2 — 1073; 3 — 1173; 4 — 1273 К.

Изменение характера пористости керамики соответственно сказывается на распределении пор по радиусам. Это видно из дифференциальных кривых распределения пор (рис. 3, 4). Из рисунков следует, что максимумы дифференциальных кривых керамики на основе глины определенного месторождения, обожженной при различных температурах, не совпадают. Керамика, обожженная при температурах 973 и 1073 К (кр. 1, 2, рис.

Таблица 1. Результаты измерения общей пористости исследуемых образцов

Месторождение	Общая пористость (в % от объема образца) для керамики, обожженной при				
	973 К	1073 К	1173 К	1273 К	1373 К
Гулы"	32	29	27	23	19
"Журжево"	30	26	21	19	-

3,4), характеризуется высокой дисперсностью порового пространства. Большая часть пор имеет радиусы, близкие к размерам пор сорбентов. Максимумы этих кривых почти совпадают и приходятся на радиусы 10^{-8} - $4 \cdot 10^{-9}$ м и $(2 - 5) \cdot 10^{-8}$ м для керамики на основе глины месторождения "Гулы" (кр. 1,2, рис. 3) и на радиусы $(4 \cdot 10^{-8})$ м и $(2 - 4) \cdot 10^{-8}$ м для керамики на основе глины месторождения "Журжево" (кр. 1,2, рис. 4).

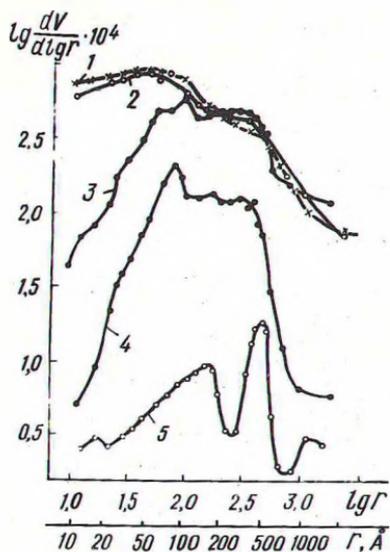


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам для керамики на основе глины месторождения "Гулы". Температуру обжига см. на рис. 1.

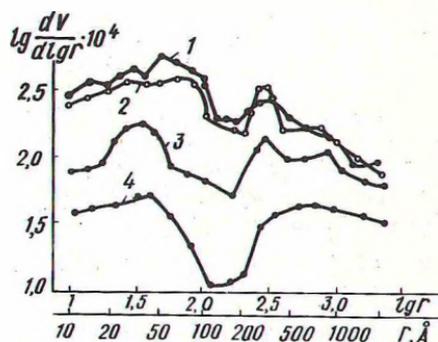


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам для керамики на основе глины месторождения "Журжево". Температуру отжига см. на рис. 2.

Изменение температуры обжига на 100°K привело к незначительному увеличению содержания пор большего радиуса. Иная картина наблюдается у образцов, обожженных при 1173 K . Главный максимум кривой 3 (рис. 3) приходится на диапазон пор $(10^{-8} - 10^{-7})$ м и меньше по величине, чем для кривых 1 и 2. Количество пор радиусом менее $3 \cdot 10^{-9}$ м незначительно. У керамики же на основе глины месторождения "Журжево" (кр. 3, рис. 4) в области пор радиусом, меньшим 10^{-8} м, имеются хорошо выраженный максимум и два незначительных максимума в области более крупных пор. Дальнейшее повышение $T_{\text{обж}}$ (кр. 4 и 5, рис. 3 и кр. 4, рис. 4) смещает главные макси-

мумы дифференциальных кривых в область больших радиусов. Это свидетельствует об увеличении процентного содержания более крупных пор.

Полученные результаты можно объяснить тем, что стекловидная масса, образующаяся в результате плавления флюсующих веществ при обжиге керамики, заполняет в первую очередь мелкие поры. Общий объем заполненных пор зависит от температуры обжига, увеличение которой приводит к повышению содержания стекловидной фазы. Этим можно объяснить имеющиеся место уменьшение общего количества микро- и переходных пор, общей пористости образцов, а также увеличение процентного содержания более крупных пор и повышение температуры обжига.

Характер распределения микро- и переходных пор по радиусам находится в прямой зависимости от температуры обжига изделия.

Повышение температуры обжига смещает главные максимумы дифференциальных кривых распределения пор по радиусам в область больших радиусов, что свидетельствует об увеличении процентного содержания более крупных пор.

При одной и той же температуре обжига характер поровой структуры зависит от минералогического состава исходного глинистого сырья.

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. Петров Л.К., Ткачев Л.И. Электронно-микроскопическое исследование процесса спекания легкоплавких глин. - Сборник научных работ. Вып. УП. Мат-лы научн. сессии НИИСМ БССР. Минск, 1958.
3. Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М., 1971.
4. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. Л., 1935.
5. Дубинин М.М. Поверхность и пористость адсорбентов. - В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции. М., 1970.
6. Лыков А.В. Теория сушки. М., 1968.
7. Лыков А.В. Теоретические основы строительной теплофизики. Минск, 1961.