

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ СТЕКЛОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ

Стеклокремнеземистая керамика (СК-керамика) представляет собой материал, который получают спеканием композиции, содержащей стекло и кварцевый песок [1].

Скорость процесса ее спекания, как любой реакции твердых веществ, зависит не только от состава композиции и температуры спекания, но и от большого числа других параметров [2, 3], например от величины удельной поверхности, дефектов кристаллической решетки, наличия посторонних примесей, степени старения, определяемого временем хранения измельченного кварцевого песка, и т. д. Многие факторы трудно учесть. Поэтому в результате одновременного влияния нескольких переменных величин нередко оказывается невозможным выявить влияние одного какого-либо фактора на скорость процесса. При спекании СК-керамики имеет место поверхностная обусловленность протекания процесса. Поэтому следует ожидать активного действия на спекание тонкого измельчения кварцевого песка.

Примеры кинетики термического разложения солей [4] показывают, что диспергирование исходного твердого вещества, т. е. изменение его удельной поверхности, оказывает существенное влияние на величину кинетических параметров m и n в уравнении Колмогорова--Ерофеева $1 - \alpha = \exp(-m \tau)^n$.

Полученный нами экспериментальный материал по спеканию СК-керамики во времени подтверждает важную роль измельчения кварцевого песка в скорости формирования структуры и свойств спекшегося керамического материала.

В табл. 1 приведены результаты исследования кинетики спекания при 850°C СК-керамики, содержащей 30% стекла, в зависимости от удельной поверхности кварцевого песка.

Данные табл. 1 показывают, что закономерность изменения кажущейся плотности, водопоглощения, воздухопроницаемости и прочности керамики во времени зависит от степени измельчения кварцевого песка.

Между кажущейся плотностью, водопоглощением и пределом прочности при сжатии СК-керамики, полученной из кварцевого песка различной степени помола, нет прямой зависимости, которая наблюдалась во взаимосвязи свойство-температура [5]. Следовательно, такой фактор, как дисперсность кварцевого песка, оказывает совсем иное действие, чем температура.

Таблица 1

Свойства СК-кера- мики	Удельная по- верхность кварцевого песка $S, \text{см}^2/\text{г}$	Время выдержки, мин					
		0	30	60	120	180	300
Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	1000	1,78	1,81	1,87	1,92	1,95	1,99
	2000	1,71	1,75	1,82	1,90	1,95	2,01
	3000	1,65	1,73	1,80	1,87	1,92	1,96
	5000	1,59	1,68	1,77	1,88	1,93	1,99
Водопогло- щение $W, \%$	1000	14,2	8,8	5,0	0,0	0,0	0,0
	2000	16,1	10,0	5,2	0,0	0,0	0,8
	3000	15,9	10,3	4,8	0,0	0,0	2,1
	5000	21,1	17,5	14,1	6,2	3,4	3,4
Воздухо- проницае- мость $b \cdot 10^5, \text{см}^3/\text{мм вод. ст. с}$	1000	39,6	50,5	56,7	67,0	71,2	76,3
	2000	22,7	34,5	40,5	44,0	50,5	57,5
	3000	15,3	20,0	26	32,3	40,5	43,2
	5000	1,7	4,7	7,8	12,7	17,3	21,3
Предел проч- ности при сжатии $\sigma, \text{кгс/см}^2$	1000	65	110	175	260	305	350
	2000	240	305	350	415	450	455
	3000	430	475	510	555	560	550
	5000	585	650	705	740	735	710
$\lg \lg \frac{\rho_k - \rho_n}{\rho_k - \rho}$	1000	-0,64	-0,58	-0,50	-0,42	-0,37	-0,31
	2000	-0,77	-0,68	-0,56	-0,44	-0,37	-0,28
	3000	-0,91	-0,73	-0,61	-0,49	-0,42	-0,37
	5000	-1,08	-0,83	-0,65	-0,47	-0,39	-0,31

Увеличение дисперсности кварцевого песка обеспечивает материалу мелкозернистую и мелкопористую структуру, которая отличается более высокой механической прочностью и пониженной воздухопроницаемостью. Однако при этом в отличие от традиционной керамики заметно замедляется уплотнение материала, в связи с чем при одной и той же длительности спекания несколько снижается кажущаяся плотность и повышается водопоглощение. Такая аномалия в изменении плотности СК- керамики в зависимости от плотности кварцевого песка объяснима с точки зрения модификационного перерождения кварцевых зерен. Известно, например, что с уменьшением размера кварцевых зерен заметно возрастает их кристобалитизация, в результате чего снижается плотность материала. Таким образом, при спека-

нии мелкозернистых стеклокремнеземистых масс на процесс уплотнения материала за счет открытых межзеренных пор под действием сил поверхностного натяжения накладывается явление снижения плотности частиц кварцевого песка вследствие их модификационного превращения. Поэтому уплотнение керамики на мелкодисперсном песке отличается замедленным темпом. Изменения свойств керамики во времени более значительны в начальной стадии спекания при выдержке до 1—2 ч и мало заметны при более длительной выдержке.

Кинетический анализ процесса уплотнения СК-керамики при различной степени дисперсности кварцевого песка производился по уравнению

$$\ln \frac{\rho_k - \rho_n}{\rho_k - \rho} = m\tau^n.$$

Это уравнение принято, исходя из условий изменения исходных переменных величин $\rho_n \leq \rho \leq \rho_k$ и $0 \leq \tau \leq \infty$ [6].

Если степень изменения кажущейся плотности выразить в долях единицы α , то вышеприведенное уравнение преобразуется в уравнение Колмогорова-Ерофеева, которое применимо к описанию кинетики топохимических реакций: $-\ln(1 - \alpha) = m\tau^n$.

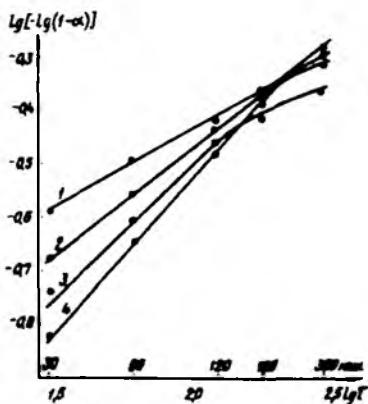


Рис. 1. Зависимость $\lg [-\lg (1-\alpha)] = \lg (0,4343 m) + n \lg \tau$ при различной удельной поверхности кварцевого песка: 1—1000; 2—2000; 3—3000; 4—5000 $\text{см}^2/\text{г}$.

На рис. 1 представлена графическая зависимость между кажущейся плотностью керамики и длительностью спекания при температуре 850°C , выраженная уравнением

$$\lg [-\lg (1-\alpha)] = \lg (0,4343 m) + n \lg \tau.$$

Здесь $\alpha = \frac{\rho - \rho_n}{\rho_k - \rho_n}$ представляет собой долевую величину изменения кажущейся плотности $\rho - \rho_n$ в данный момент времени τ от общего изменения плотности $\rho_k - \rho_n = 2,25 - 1,45 = 0,8 \text{ г/см}^3$. Начальное ρ_n и конечное ρ_k значения кажущейся плотности материала получены экспериментальным путем. О том, что процесс спекания СК-керамики удовлетворительно описывается вышеуказанным уравнением, можно судить по прямолинейному ходу графиков рис. 1. Прямые имеют различный наклон. Чем выше дисперсность кварцевого песка, тем больше угол наклона прямых, а следовательно, больше величина кинетического параметра n . Это обстоятельство находится в прямой противоположности с известным положением о том, что с увеличением внешней поверхности, т. е. с уменьшением размера частиц, возрастает начальная скорость реакции [2--4], что сопровождается уменьшением показателя степени n [7]. Значения m и n , вычисленные графическим путем из экспериментальных данных (рис. 1) и соответствующие различной степени дисперсности кварцевого песка, представлены в табл. 2.

Количественный учет влияния отдельных факторов на кинетические характеристики n и m стал возможным после того, как была установлена "компенсационная" зависимость [8], выражающаяся уравнением

$$\lg m = a - bn,$$

где a и b -- новые константы компенсационной зависимости; m и n -- постоянные в топокинетическом уравнении.

Открытие этой зависимости позволило учесть влияние удельной поверхности кварцевого песка на кинетические характеристики m и n . Зависимость между $\lg m$ и n изображена в виде прямой линии на рис. 2. По углу наклона прямой была вычислена константа $b = 2,26$. Экстраполяцией компенсационной прямой на $n = 0$ получена константа a , значение которой оказалось равным нулю. Следовательно, для случая кинетики спе-

Таблица 2

$S, \text{см}^2/\text{г}$	1000	2000	3000	5000
$\lg S$	3,000	3,301	3,477	3,699
$\lg m$	-0,616	-0,912	-1,135	-1,321
m	0,242	0,122	0,073	0,048
n	0,27	0,40	0,50	0,58

кания СК-керамики при различной степени дисперсности кварцевого песка "компенсационная" зависимость выражается формулой

$$\lg m = - 2,26 n.$$

Взаимосвязь кинетических параметров m и n в уравнении $\alpha = 1 - \exp(-m \tau^n)$ с удельной поверхностью кварцевого песка изображена графически на рис. 3. Как видно из графика, между константами $\lg m$ и n с одной стороны, и $\lg S$ с другой, существует прямопропорциональная зависимость.

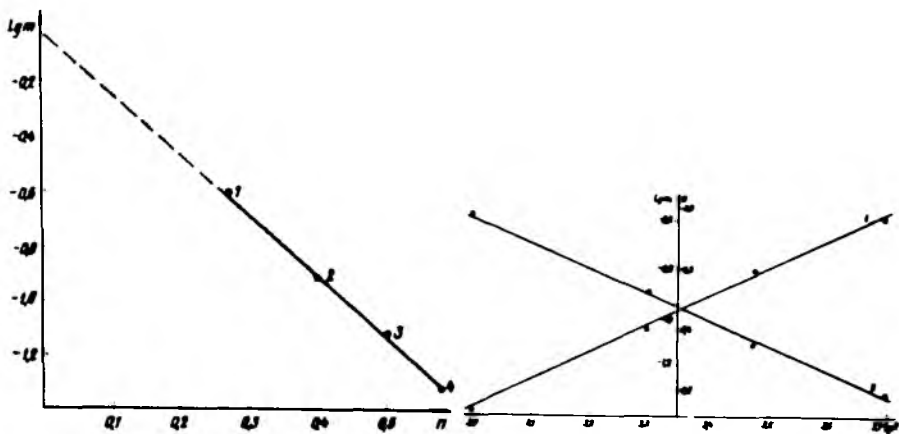


Рис. 2. Компенсационная взаимосвязь кинетических параметров m и n в уравнении $-\ln(1-\alpha) = m \tau^n$: 1 -- 1000; 2 -- 2000; 3 -- 3000; 4 -- 5000 $\text{см}^2/\text{г}$.

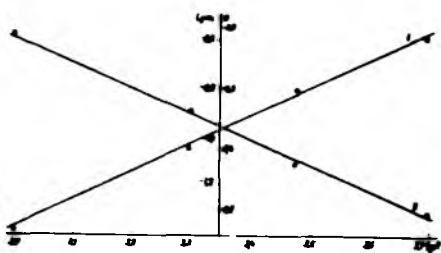


Рис. 3. Взаимосвязь кинетических параметров m (2) и n (1) с удельной поверхностью ($S \text{ см}^2/\text{г}$) кварцевого песка.

Отсюда вытекает физический смысл кинетических параметров m и n . Они отражают относительную меру дисперсности кварцевого песка.

Таким образом, кинетический анализ спекания СК-керамики позволил установить своеобразный характер процесса уплотнения материалов в зависимости от степени измельчения кварцевого песка. В этом случае необходимо учитывать дефектность кристаллической структуры кварцевого песка, так как многие свойства, в том числе спекаемость, плотность и прочность, относятся к структурно-чувствительным. Нарушения идеальной структуры в реальных кристаллах всегда имеют место и существенно сказываются на свойствах твердых тел.

Известно, что измельчение оказывает положительное влияние на процессы рекристаллизации, спекания, полиморфных превращений, химического взаимодействия в кристаллических телах [2], поскольку указанные физико-химические процессы развиваются прежде всего на поверхности зерен твердого тела, зависят от поверхностной энергии и связаны с ее изменением. С другой стороны, измельчением вещества достигается возрастание дефектности кристаллической решетки, при этом увеличивается разница в энергии решетки реального и идеального кристалла. Рост активной поверхности частиц кварцевого песка ускоряет перерождение кварца в кристобалит и тридимит, что в свою очередь оказывает существенное влияние на кинетику спекания СК-керамики и изменение кинетических параметров m и n в уравнении $-\ln(1 - \alpha) = m \tau^n$.

Л и т е р а т у р а

1. Конопелько И. А., Крюк Л. В. Исследование структуры стеклокремнеземистой керамики. — В сб.: Вопросы технологии и товароведения изделий легкой промышленности. Минск, 1971.
2. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. М., 1965.
3. Эйтель В. Физическая химия силикатов. Пер. с англ. М., 1962.
4. Павлюченко М. М., Продан Е. А. О механизме реакций термической диссоциации твердых веществ. — В сб.: Гетерогенные химические реакции. Минск, 1965.
5. Крюк Л. В., Конопелько И. А. Исследование некоторых свойств стеклокремнеземистой керамики. — В сб.: Стеновые и теплоизоляционные материалы и изделия. Минск, 1969.
6. Конопелько И. А. Теоретическое обоснование метода математического анализа экспериментальных данных. — В сб.: Товароведение и легкая промышленность. Минск, 1974.
7. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1969.
8. Проташик В. А. Новые закономерности в топочимии. М., 1974.