

И. А. Конопелько, Л. В. Крюк

ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СТЕКЛОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ

Большинство природных и искусственных материалов характеризуется пористым строением, благодаря которому они способны поглощать и пропускать жидкости и газы. К числу таких материалов относится и керамика. Некоторые виды керамических изделий (фарфоровая посуда, тонкокаменный товар и другие) по условиям эксплуатации должны иметь плотный спекшийся черепок, непроницаемый для воды и газов. Для других изделий (керамические фильтры, строительный кирпич) пористая структура материалов является желательной, определяющей возможность их применения для определенных целей. Поэтому изучение закономерностей формирования пористой структуры материалов представляет большой теоретический и практический интерес.

В настоящей работе представлены результаты изучения пористой структуры стеклокремнеземистой керамики, синтезированной на принципе спекания двухкомпонентных смесей, состоящих из кварцевого песка и боя оконного стекла.

С пористой структурой неразрывно связаны свойства стеклокремнеземистой керамики. Факторы, влияющие на пористую структуру, изменяют одновременно и свойства керамики. О пористой структуре стеклокремнеземистых материалов можно судить по данным водопоглощения, объемного веса, истинной, закрытой

и открытой пористости, водо- и воздухопроницаемости.

Изучение указанных свойств проводилось на образцах-цилиндриках размером $d = h = 10$ мм, полученных из мелкодисперсных масс полусухим прессованием и последующим их спеканием при соответствующих температурах (в пределах 750—1000°C). Содержание стекла в массах изменялось от 10 до 50% (через 10%). Песок и стекло измельчались до удельной поверхности, равной 3000 см²/г.

Водопоглощение ($W, \%$) определялось согласно ГОСТу 7025—67 "Материалы стеновые и облицовочные. Методы определения водопоглощения и морозостойкости".

Объемный вес ($\gamma_{об}, \text{г/см}^3$) рассчитывался по весу и объему образцов.

Пористость вычисляли, исходя из данных водопоглощения, удельного и объемного весов по формулам:

$$P_{и} = \left(1 - \frac{\gamma_{об}}{\gamma_{уд}} \right) 100 \% ;$$

$$P_{о} = W \gamma_{об} ;$$

$$P_{з} = P_{и} - P_{о} .$$

Водопроницаемость определялась по количеству прошедшей через образец воды через каждые 5 мин. в течение 1 ч. Коэффициент водопроницаемости B рассчитывался как тангенс угла ($tg \alpha$) наклона прямой (рис. 1), выражающей пропорциональную зависимость между количеством воды и временем ее истечения через образец. Уровень воды над образцом поддерживался постоянным (1000 мм).

Воздухопроницаемость стеклокремнеземистой керамики изучалась по методике, разработанной на кафедре товароведения промышленных товаров БИНХ им. В.В. Куйбышева. Изучение закономерностей воздухопроницаемости стеклокремнеземистой керамики

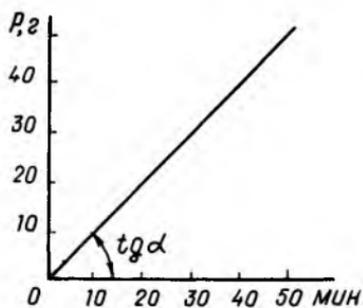


Рис. 1. Зависимость количества прошедшей через образец воды ($P, г$) от времени ее истечения.

проводилось при непрерывном снижении перепада давления, что соответствует условиям эксплуатации многих изделий. Фиксировалось время истечения воздуха через образец при определенном избыточном давлении воздуха в системе. Кинетика истечения воздуха через пористый материал подчиняется зависимости, выражаемой уравнением

$$\lg \frac{P_{u(0)}}{P_{u(t)}} = \alpha t,$$

где t — время истечения воздуха через пористый материал, сек; $P_u(t)$ — величина избыточного давления воздуха в системе постоянного объема в момент времени t , мм вод.ст.; $P_{u(0)}$ — начальное избыточное давление ($t=0$), мм вод.ст.; α — коэффициент, зависящий как от пористой структуры образца, так и от объема системы прибора.

Коэффициент воздухопроницаемости (b , см³/сек), не зависящий от объема системы, рассчитывали по формуле

$$b = \alpha V^{0,85} = \frac{V^{0,85}}{t} \lg \frac{P_{u(0)}}{P_{u(t)}},$$

где V — объем системы, см³.

Значения свойств, характеризующих пористую структуру стеклокремнеземистой керамики, даны в табл. 1.

Таблица 1

Стекло, %	Температура обжига, °С	ζ , г/см ³	W, %	Пористость, %			В, см ³ /мин	Воздухопроницаемость, см ³ /сек $\alpha \cdot 10^5$	
				П _и	П _о	П _з		а	б
10	850	1,45	26,0	44,8	37,7	7,1	0,30	3,7	1,89
	900	1,44	26,1	45,1	37,6	7,5	0,54	3,9	2,00
	950	1,55	21,0	40,9	32,6	8,3	0,32	4,5	2,30
	1000	1,53	22,8	41,7	33,9	7,8	0,50	4,1	2,10
20	850	1,51	20,0	41,9	30,2	11,7	0,32	3,7	1,92
	900	1,50	20,6	42,3	30,9	11,4	0,52	5,1	2,61
	950	1,56	21,1	40,0	32,9	7,1	0,20	7,5	3,81
	1000	1,55	21,7	40,4	33,6	6,8	0,44	8,0	4,11
30	750	1,53	23,0	40,5	35,2	5,3	0,32	2,9	1,51
	800	1,62	17,6	37,1	28,5	8,6	0,36	5,2	3,19
	850	1,73	11,8	32,8	20,5	12,3	0,26	4,8	2,46
	900	1,69	14,2	34,4	23,0	10,5	0,36	7,8	3,78
40	750	1,60	18,8	37,3	30,1	7,2	0,22	2,4	1,02
	800	1,83	8,6	28,2	15,7	12,5	0,06	2,4	1,02
	850	2,16	4,9	15,2	10,6	4,6	0,00	1,3	0,67
	900	1,84	5,9	17,8	10,9	7,9	0,00	0,9	0,15
50	750	1,68	15,0	34,1	25,2	8,9	0,04	5,6	2,87
	800	2,15	5,1	15,7	10,9	4,8	0,00	2,4	0,72
	850	2,18	1,9	14,1	4,1	10,0	0,00	0,5	0,31
	900	2,08	3,9	19,4	8,1	11,3	0,00	0,6	0,43

Данные таблицы отражают зависимость водопоглощения, объемного веса, пористости, водо- и воздухопроницаемости от количества стеклосвязки и температуры обжига образцов.

Рассматривая зависимость водопоглощения от указанных факторов, можно отметить, что с повышением в составе стеклокремнеземистых масс стекла наблюдается значительное снижение водопоглощения образцов. Так, для образцов, обожженных при температуре 850°С, с увеличением стеклосвязки от 10 до 50% во-

допоглощение падает с 26 до 1,9%. Наиболее резкое падение водопоглощения наблюдается для составов, обожженных при более высоких температурах. Это объясняется тем, что при низкой температуре степень развития жидкой фазы не обеспечивает полного спекания масс. С повышением температуры обжига более легкоплавкая стеклосвязка сообщает материалу лучшее спекание и одновременно меньшее водопоглощение. Оптимальная температура обжига, при которой обеспечивается минимальное водопоглощение образцов, соответствует 850°C .

Поглощение материалом жидкости происходит через открытые поры. Результаты исследования показывают, что водопоглощение находится в прямой зависимости от открытой пористости. Данная зависимость представлена графически на рис. 2. С уменьшением пористости вообще и открытой в частности водопоглощение опытной керамики снижается.

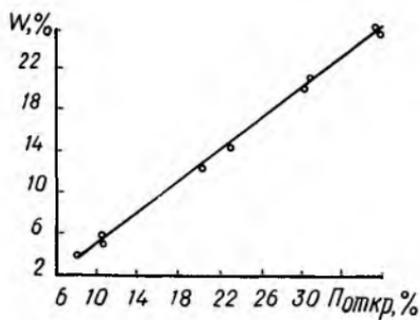


Рис. 2. Зависимость водопоглощения (W) от открытой пористости ($P_{откр}$).

Количество и размеры открытых пор зависят от температуры обжига. С повышением температуры в материале становится меньше открытых пор, зато увеличивается одновременно количество закрытых пор. Данное явление связано с развитием при обжиге жидкой фазы, ее вязкостью, текучестью и смачиваемостью. Жидкая фаза по мере повышения температуры

становится менее вязкой, более подвижной, способствует уплотнению материала и удалению из него пор; вместе с тем происходит оплавление некоторых открытых пор и превращение их в закрытые. Степень уплотнения стеклокремнеземистого материала с увеличением в составе масс количества стекла и повышением температуры обжига образцов можно проследить также по данным объемного веса. Зависимость объемного веса от указанных факторов представлена на рис. 3, а взаимосвязь водопоглощения и объемного веса на рис. 4. С повышением в массе количества стекла величина объемного веса непрерывно возрастает,

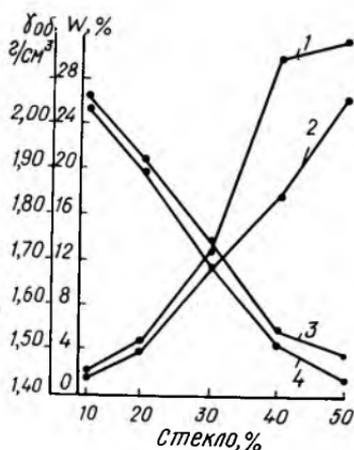


Рис. 3. Зависимость водопоглощения и объемного веса от количества стекла: 1 — $\gamma_{об}$ = 850°C; 2 — $\gamma_{об}$ = 900°C; 3 — W = 1000°C; 4 — W = 850°C.

а водопоглощения соответственно снижается. Максимальные значения объемного веса и минимальные водопоглощения принадлежат составам с наибольшим количеством стекла. Что касается влияния температуры обжига на свойства стеклокремнеземистой керамики, то наблюдается некоторое снижение объемного веса и увеличение водопоглощения материала, обожженного при 1000°C и выше. Это объясняется тем, что при указанных температурах происходят полиморфные превраще-

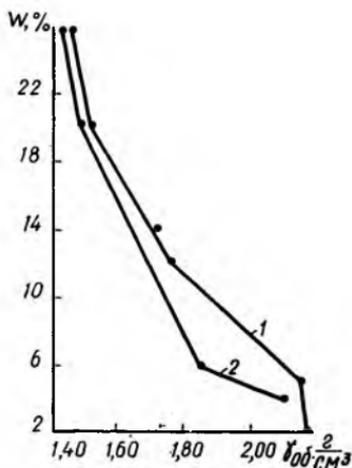


Рис. 4. Взаимосвязь водопоглощения (W) и объемного веса ($\gamma_{об}$): 1 — $W = 850^{\circ}\text{C}$; 2 — $W = 900^{\circ}\text{C}$.

ния α -кварца в α -тридимит (870°C) и α -кварца в α -кристобалит (1000°C), связанные с изменением объема соответственно на 16 и 15,4%. Объемные изменения обуславливают снижение объемного веса образцов и приводят к возникновению в процессе охлаждения материала микроскопических трещин, из-за которых в некоторой степени возрастает водопоглощение.

К числу важнейших показателей, характеризующих пористую структуру материалов, относится их проницаемость. Жидкость и газы могут проходить через материал только при наличии открытой пористости. Казалось бы, что между открытой пористостью и проницаемостью материалов всегда должна быть прямая зависимость. Однако такая зависимость не всегда наблюдается, что подтверждается исследованиями ряда авторов. Так, Гоу и Гудсон, изучая проницаемость огнеупоров, пришли к выводу, что между открытой пористостью и проницаемостью материалов нет заметной прямой зависимости, в то время как при изменении размеров зерен исходных компонентов проницае-

мость может изменяться в широких пределах [1]. Такая несогласованность между проницаемостью и открытой пористостью материала подтверждается также исследованиями Беркмана и Мельниковой [2]. Что касается стеклокремнеземистой керамики, то ее проницаемость также не всегда зависит от открытой пористости. Это заметно при сравнении образцов с пониженным содержанием стеклосвязки (10—30%), для которых при одинаковой открытой пористости наблюдается большая разница в водо- и воздухопроницаемости. Отсюда вытекает, что характеризовать проницаемость по открытой пористости нельзя. Дело в том, что общая открытая пористость характеризуется открытыми порами разной формы: каналобразными, открытыми с обоих концов, и тупиковыми, закрытыми с одного конца и открытыми с другого. Тупиковые поры увеличивают значения открытой пористости, но не влияют на проницаемость материалов. Каналообразные поры могут быть различной конфигурации: прямолинейными, извилистыми или червеобразными и петлеобразными. Последние — в меньшей степени участвуют в проницаемости. Структура проницаемой стеклокремнеземистой керамики представляет собой сочетание всех указанных типов пор. Вследствие возможного разнообразия форм и размеров пор создаваемые ими поровые каналы имеют весьма сложное строение с изменяющейся по длине каналов площадью сечения с большей или меньшей их извилистостью.

В отличие от идеальной структуры поровые каналы в реальном материале не имеют упорядоченного расположения и какого-либо определенного направления. Они обычно беспорядочно пронизывают изделие во всех направлениях, переплетаются друг с другом и сообщаются между собой. Вследствие этого газ или жидкость, проходящие через пористую керамику (при наличии на концах пор разности давлений), перетекают при своем движении из одного капилляра в другой, стремясь найти кратчайший путь от одной поверхнос-

ти образца к другой. Сложное строение поровых каналов влияет на условия течения газа или жидкости и на коэффициент проницаемости материалов. Это находит свое выражение прежде всего в том, что на концах некоторых пор из-за их произвольного расположения не возникает разности давлений, поэтому они являются непроницаемыми для воды и воздуха. Количество эффективной пористости, обуславливающей проницаемость материалов, зависит от температуры обжига. При повышении температуры обжига опытных образцов от 750 до 850⁰С уменьшается их открытая пористость, вместе с тем происходит существенное изменение в форме каналов. Вследствие снижения вязкости и увеличения подвижности стеклосвязки при высокой температуре происходит оплавление пор с образованием закрытых округлых пор, а также заплывание их концов, в связи с чем количество тупиковых пор увеличивается. Стеклосвязка проникает также во внутрь каналов и перерезает их, образуя из открытых каналообразных пор тупиковые, которые не участвуют в проницаемости воды и воздуха.

Результаты исследования водо- и воздухопроницаемости стеклокремнеземистой керамики представлены в табл. 2.

Данные таблицы указывают на значительное снижение водо- и воздухопроницаемости стеклокремнеземистых материалов с увеличением дисперсности песка от 1500 до 6000 см²/г. Наибольшее уменьшение водо- и воздухопроницаемости характерно для составов, содержащих 10—30% стекла, при изменении удельной поверхности кварцевого песка от 1500 до 3600 см²/г. Дальнейшее увеличение степени измельчения кварцевого песка до 6000 см²/г малоэффективно.

Обращают на себя внимание образцы, изготовленные из мелкодисперсных масс с повышенным содержанием стекла (40—50%). Они оказались водонепроницаемыми, но проницаемыми для воздуха. Это ука-

Таблица 2

Номер соста- ва масс	Удель- ная по- верх- ность песка, см ² /г	Содер- жание стекла, %	850°С		900°С	
			$V_{\text{в}}$ см/ мин	$b_{\text{в}}$ см/ сек	$V_{\text{в}}$ см/ мин	$b_{\text{в}}$ см/ сек
1	1500	10	1,90	14,42	2,00	13,41
2	3600	10	0,50	2,89	0,54	2,00
3	6000	10	0,30	0,84	0,52	1,08
4	1500	20	1,80	14,37	1,74	11,05
5	3600	20	0,32	1,92	0,52	2,61
6	6000	20	0,00	0,68	0,02	0,85
7	1500	30	0,70	11,42	0,60	10,41
8	3600	30	0,37	1,46	0,36	3,77
9	6000	30	0,26	0,64	0,36	1,83
10	1500	40	0,18	2,30	0,00	0,49
11	3600	40	0,00	0,67	0,00	0,35
12	6000	40	0,00	0,18	0,00	0,14
13	1500	50	0,00	0,31	0,00	0,43
14	3600	50	0,00	0,31	0,00	0,43
15	6000	50	0,00	0,18	0,00	0,34

зависит на незначительный размер пор, внутри которых действует большое капиллярное давление. В том случае, когда величина капиллярного давления равна или превышает давление столба воды над образцом, последний становится водонепроницаемым. Пользуясь формулой капиллярности $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$, рассчитываем оптимальный диаметр пор, при котором давление столба воды над образцом уравнивается капиллярным давлением, а следовательно, прекращается просасывание воды через образец:

$$d = \frac{4\sigma}{\Delta p} = \frac{4 \cdot 72,8}{1000 \cdot 98,1} \approx 0,002968 \text{ см или } 30 \text{ мк.}$$

Здесь 72,8 — поверхностное натяжение воды при 20°С, дин/см; 1000 — давление, создаваемое столбом

воды над образцом, мм вод.ст.; 98,1 — числовой коэффициент перевода выражения давления (1 мм вод.ст. = 98,1 дин/см²).

Таким образом, образцы из мелкодисперсных масс с повышенным содержанием стекла характеризуются микропористой структурой. Для них максимальный диаметр сквозных пор не превышает 30 мк.

В ы в о д ы

1. В работе исследована зависимость основных показателей (объемного веса, пористости и проницаемости) пористой структуры стеклокремнеземистой керамики, синтезированной из смеси кварцевого песка и боя оконного стекла, от состава, дисперсности масс и температуры обжига.

2. Установлено, что увеличение температуры обжига от 750 до 1000°С приводит к заметному уплотнению стеклокремнеземистых масс. При этом возрастает объемный вес и падает водопоглощение, общая пористость и проницаемость обожженного материала.

3. Максимальное уплотнение материала достигается в процессе обжига при 850°С. При дальнейшем увеличении температуры обжига показатели пористой структуры керамики несколько ухудшаются вследствие образования микротрещин, обусловленных превращением кремнезема при температурах выше 850°С.

4. С увеличением в составе содержания стекла от 10 до 50% плотность материала возрастает. Особенно значительное увеличение объемного веса и снижение водопоглощения наблюдается при изменении содержания стекла в массах до 40%. При избыточном количестве стекла (50%) с увеличением температуры обжига возрастает закрытая пористость за счет оплавления открытых пор.

5. Установлена прямая взаимосвязь водопоглощения от открытой пористости керамики. Такой зависимости от открытой пористости не наблюдается для водо- и воз-

духопроницаемости, на значения которых большое влияние оказывает физическая природа открытых пор (их форма, размер и характер расположения).

6. Одним из важнейших факторов формирования пористой структуры стеклокремнеземистой керамики является дисперсность масс, с увеличением которой обеспечивается лучшее уплотнение образцов при их обжиге.

7. Образцы из мелкодисперсных масс с повышенным содержанием стекла характеризуются мелкопористой структурой; их водопоглощение определяется величиной капиллярного давления, создаваемого в порах.

Л и т е р а т у р а

1. Howe W. Z. and Hudson C. J. — Am. Ceram. Soc . , 1927, 10, 443.
2. Беркман А. С., Мельникова И. Г. Пористая проницаемая керамика. Л., 1969.