

УДК 539.216; 539.22; 538.91-405; 548; 620.18 (575.2) (04)

ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ ПРИ УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.Г. Четверикова, О.Н. Каньгина, А.Х. Кулеева

Определены значения удельной теплоемкости керамических материалов при умеренных температурах. Обнаружены зависимости времени нагрева единицы массы шихты от фракционного и керамических образцов от фазового составов. Показана возможность сопоставления термодинамической устойчивости со значениями удельной теплоемкости кремнеземистой керамики.

Ключевые слова: глины; фазовые превращения; теплоемкость; обжиг.

Удельная теплоемкость керамического материала является важным информационным сигналом о его состоянии, термодинамической устойчивости и в соответствии с этим следует варьировать внешние и внутренние управляющие параметры технологических процессов. В большинстве случаев, в керамической шихте для кремнеземистой керамики изменения внутренних параметров связаны с фракционными составами и водой затворения. К основным внешним управляющим параметрам относят режимы спекания (скорость нагрева, температуру и время выдержки при спекании).

Традиционные, разрушающие способы определения теплоемкости керамических материалов, требуют большого количества образцов (по массе) и не позволяют за одну серию экспериментов проследить кинетику изменения теплоемкости. Экспериментальное определение теплофизических свойств материалов довольно трудоемко, поскольку для интерпретации результатов необходима большая статистическая выборка, которую далеко не всегда можно обеспечить.

В данной работе описан неразрушающий способ определения теплоемкости для образцов из кремнеземистой керамики. Анализ результатов измерений теплоемкости позволяет связывать их с данными о структурных состояниях керамики, полученными независимыми методами.

Материалы и методы. Для определения теплоемкости испытуемых образцов в интервале температур от 70 до 120°C с погрешностью около 15% использовалась установка ЛКТ–8, изготовленная научно-техническим центром “Владис” (Москва) [1]. Печь-термостат состоит из плиты, окруженной теплоизолирующим кожухом. В плиту встроены два тепловыделяющих элемента (ТВЭЛ) и датчик температуры. Температура печи в диапазоне 20–120°C измеряется с разрешением 1°C.

В начале эксперимента определяли мощность тепловых потерь калориметра по графику линейной зависимости температуры печи от времени $T(t)$ с интервалом 20 °C при фиксированных мощностях нагрева W_1 и W_2 (20 и 30 Вт соответственно); рабочая мощность составляла 25 Вт. Приняв, что для одного и того же интервала температур ΔT мощность потерь W' практически одинакова, получили [2]:

$$(W_1 - W')\Delta t_1 = C_0\Delta T; (W_2 - W')\Delta t_2 = C_0\Delta T,$$

где Δt_1 и Δt_2 – интервалы времени, за которые система проходит интервал температур ΔT при первом и втором нагреве. Мощность потерь W' и теплоемкость системы (калориметра) C_0 оценивали по формулам:

$$W' = (W_1\Delta t_1 - W_2\Delta t_2) / (\Delta t_1 - \Delta t_2); C_0 = (W_2 - W_1)\Delta t_1\Delta t_2 / (\Delta T(\Delta t_1 - \Delta t_2)).$$

Результаты и их обсуждение. Экспериментальные исследования основаны на методе эталона. Эталон служил алюминиевый тигель массой 0,063 кг и теплоемкостью 950 Дж/кг·К. В него помещали образцы в виде полидисперсных порошков природной и обожженной при 900°C, 2 ч кирпичной (К) (диаметр частиц ≤ 1 мм) и монтмориллонитовой (М) (диаметр частиц $\leq 0,63$ мм) глин. Дополнительно исследовали при различных режимах синтезированные из К-глины керамические образцы в форме дисков размерами $\varnothing 25 \times 10$ мм, общей массой в среднем 0,03–0,04 кг. Химические и фазовые составы обеих глин приведены в табл. 1, 2 [2].

Таблица 1

Химические составы глинистых материалов

Глина	п.п.п.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ, %
М	7,08	55,90	9,51	0,86	18,63	0,72	2,05	1,90	3,24	99,89
К	9,61	57,46	4,90	0,53	11,00	8,21	2,93	2,04	3,04	99,72

Обе глины наполовину состоят из кварца SiO₂; основные различия связаны с высоким содержанием оксида CaO в кирпичной глине и большим содержанием Fe₂O₃ в монтмориллонитовой.

Таблица 2

Фазовые составы глин

Кирпичная глина		Монтмориллонитовая глина	
Компонент	Объем. доля, %	Компонент	Объем. доля, %
β-кварц, SiO ₂	61	β-кварц, SiO ₂	54
Кальцит, CaCO ₃	17	Монтмориллонит (Al ₂ [OH] ₂ {Si ₄ O ₁₀ }·nH ₂ O)	21
Каолинит, Al ₂ [OH] ₄ {Si ₂ O ₅ }	8	Хлорит (Mg,Fe) _{6-2x} (Al,Fe) _{2x} [OH] ₈ {Si _{4-2x} Al _{2x} O ₁₀ }	9
α-корунд, Al ₂ O ₃	7	Кристаллит, SiO ₂	9
		α-корунд, Al ₂ O ₃	7

В монтмориллонитовой (М) глине в 2,5 раза больше пластичной высокодисперсной фазы (монтмориллонита), чем в кирпичной К (каолинита), меньше свободного кварца, поэтому лиофильность М-глины – способность задерживать воду – должна быть выше [3].

Теплоемкость системы Q складывается из теплоемкости образца Q₀ и тигля Q_т. Первая серия измерений была проведена для пустого тигля; по результатам вспомогательных экспериментов составлена поправочная таблица (табл. 3).

Таблица 3

Поправочная таблица [2]

T, оС	Мощность потерь, W _x , Вт	Реальная мощность, (W-W _x), Вт	Тепло, потребляемое тиглем, Q _т , Дж
60	7,2	17,8	90
80	8	17	145
100	8,7	16,3	185
120	9,3	15,7	230

Удельные теплоемкости керамических образцов можно определить по соотношению:

$$c = \{[(W-W_x)\Delta t]/\Delta T - Q_t\}/m.$$

Относительная погрешность оценки теплоемкости $\Delta c/c \leq 15\%$ (в том числе $\Delta W/W=2\%$; $\Delta t/t=1\%$; $\Delta T/T=3\%$; $\Delta m/m=1\%$; $\Delta Q_t/Q_t=7\%$). Теплоемкость определяли в диапазоне температур 60 – 120°С с постоянным интервалом 20°С. Для каждого образца проводили не менее трех испытаний.

Удельная теплоемкость образцов природной глины, подготовленных при одних и тех же условиях, составляет 860 ± 70 Дж/кг·К, что согласуется со стандартными значениями для природных глин (900 Дж/кг·К для сухой глины и 2000 Дж/кг·К – для влажной) [4, 5].

Показано, что в рассматриваемых температурных диапазонах 60–120°С времена нагрева единицы массы материала нелинейно растут с повышением температуры. Построение кривых t/m (Т) позволяет получать информацию о содержании воды в глине. Поскольку каждое месторождение глины имеет особенности в химическом и фазовом составе, такие кривые могут быть построены для каждого случая.

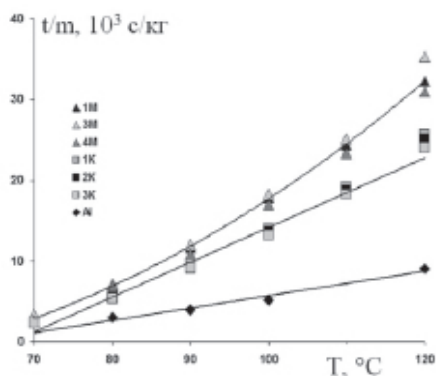


Рис. 1. Время нагрева единицы массы для алюминия, кирпичной (К) и монтмориллонитовой (М) глин

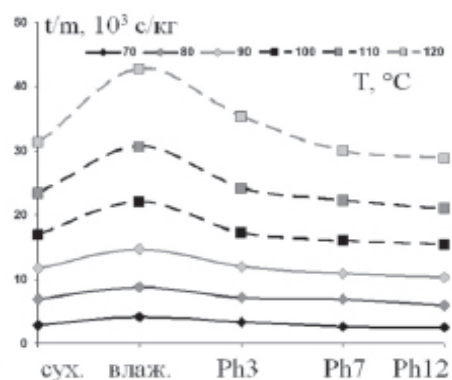


Рис. 2. Время нагрева единицы массы (М) глины с различной влажностью и водой затворения

Выбор в качестве фиксированного параметра $\Delta T=10^\circ\text{C}$ для оценки фактора t/m сделан после предварительных экспериментов с порошками глины. На рис. 1 показаны зависимости параметра нагрева t/m от температуры для алюминиевого тигля (эталона), проб малопластичной красной (1К, 2К, 3К) глины и высокодисперсной пластичной монтмориллонитовой (1М, 3М, 4М) глины, полученных с разных участков месторождения. Видно, что при 80°C значения удельных теплоемкостей материалов близки, но повышение температуры до 100°C и выше существенно дифференцирует процессы нагрева. При 120°C факторы t/m для Al, К и М соотносятся как 1:2.7:3.9 соответственно. Резкое увеличение значений t/m с температурой можно связать с содержанием в глинах воды, нагрев и испарение которой является весьма энергоемким процессом, а также с различиями в химических и фазовых составах глин. Проследить влияние содержания воды на теплоемкость можно на примере лиофильной монтмориллонитовой глины (рис. 2). На рисунке показаны 6 значений теплоемкостей, полученных для образцов природной глины (сух.), образцов, содержащих 70% воды (влаж.) и высушенных образцов с добавлением 20% воды с Ph3, Ph7 и Ph12. Повышение содержания воды на 50% увеличивает значение удельной теплоемкости в 1,4 раза; при этом относительный рост фактора t/m существенно увеличивается в интервале $100\text{--}120^\circ\text{C}$.

Обжиг глины при температуре 900°C приводит к изменению химического (испаряется кристаллизационная вода, выгорают органические компоненты) и фазового (увеличивается доля свободного кварца до 80% с теплоемкостью $750\text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$ [2]) составов. Эти три фактора вызывают уменьшение значений теплоемкости в 1,3–1,5 раза при всех температурах измерения (рис. 3), и выделить главный из них без дополнительных исследований невозможно.

Полезную информацию для оптимизации состава керамической массы можно получить, измеряя теплоемкость порошков различной дисперсности, после ситового анализа. На рис. 4 приведены значения удельной теплоемкости для четырех фракций частиц глины К. Наименее термодинамически устойчивы смешанные полифракционные составы ($d\leq 1000\text{ мкм}$), самой устойчивой можно считать фракцию $160\text{--}500\text{ мкм}$, для которой значения теплоемкости при 80°C в два раза меньше (1050 и $530\text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$ соответственно). Фракции различаются не только размерами и формами частиц, но и химическими составами. Это имеет существенное значение для оптимизации режимов обжигов.

Для синтезированных керамических образцов, представляющих собой твердофазный каркас, содержащий определенный объем газовой фазы (поры), основными факторами, влияющими на величину удельной теплоемкости, являются химический и фазовый составы. В работе исследованы образцы, полученные из кирпичной глины. Для твердых тел при малых температурах (в пределах отношения $T/\Theta\leq 0,6$, где Θ – температура Дебая) выполняется зависимость $C_v(T)\approx\text{const}\cdot T^3$ [6, 7]. Температура Дебая Θ , характеризующая предел устойчивости кристаллических решеток в твердом теле, в рамках приближения сплошной среды зависит от скорости звука v , величины волнового вектора k , числа осцилляторов N и размеров кристаллита L :

$$\Theta = [(v\hbar/k)(6N^3\pi^2/L^3)]^{1/3}.$$

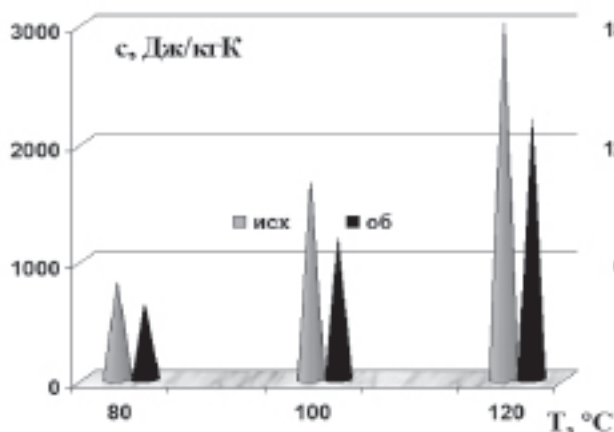


Рис. 3. Значения удельной теплоемкости для природной и обожженной при 900 °С (К) глины

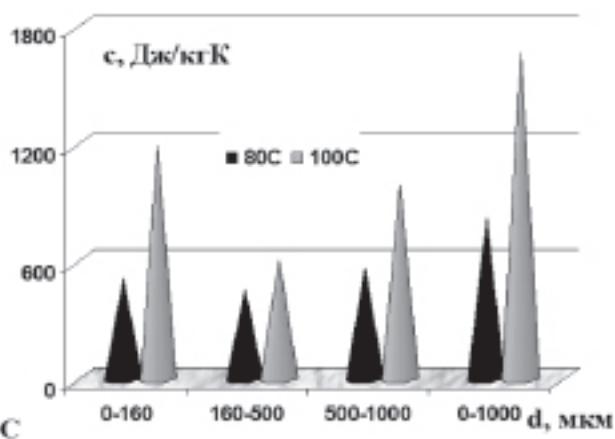


Рис. 4. Зависимость удельной теплоемкости от фракционного состава (К) глины

Применимость такой модели к пористым многофазным структурам до конца не изучена. Необходимо проводить экспериментальные оценки скорости звука и размеров кристаллитов в керамических образцах одного и того же исходного состава, но полученных в разных режимах спекания. Выполнимость зависимости $C_v(T) \approx \text{const} \cdot T^3$, характерной для твердых тел, для керамических образцов в выбранном диапазоне температур $C_{80}:C_{100}:C_{120}=1:1,95:1,37$ в общем случае выполняется, хотя значения рассеиваются за пределы погрешности эксперимента (20%). Это может быть связано с мезоструктурными параметрами образцов (характером распределения пор по размерам, соотношением открытых и закрытых пор; формой и степенью однородности размеров кристаллитов), что в модели сплошной среды не учитывается. О влиянии характера мезоструктуры на теплопроводность можно судить по рис. 5. Линия, соответствующая обожженной при 900 °С порошковой глине (900 г), лежит ниже остальных. Время нагрева единицы массы в керамических образцах, по-видимому, в значительной мере определяются параметрами мезоструктуры. Это предположение требует дополнительного исследования. Большой угол наклона ломаной линии для образцов, обожженных при 1100 °С, возможно, свидетельствует о развитии существенных структурных перестроек: образовании кластеров из отдельных пор,

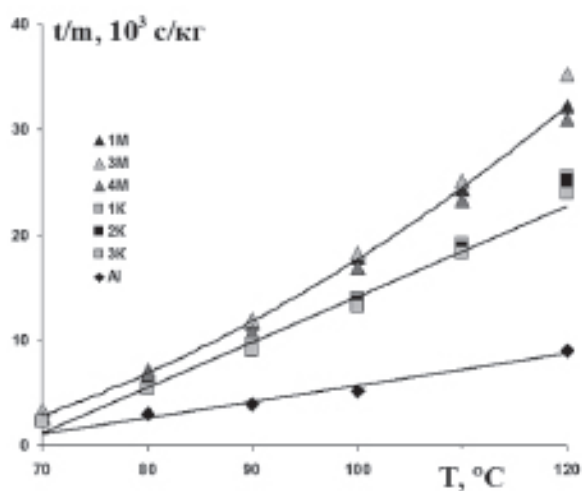


Рис. 5. Температурная зависимость параметра нагрева обожженных образцов

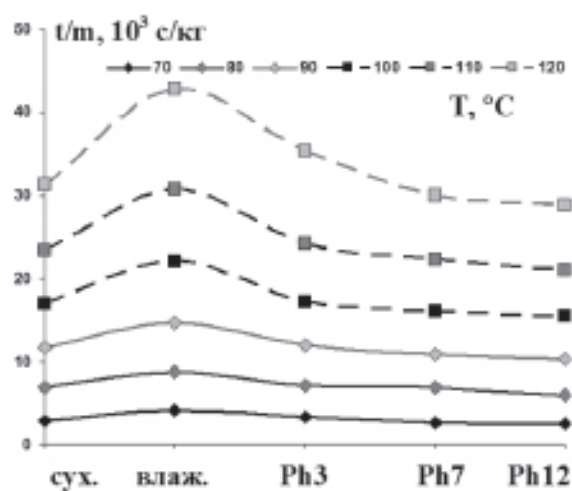


Рис. 6. Значения удельной теплоемкости керамических образцов, обожженных при различных температурах

появлении локальных жидкофазных микрообластей, образовании стеклофазы, фазовых превращений в кристаллических модификациях и общей аморфизации твердой фазы. Все эти процессы остались незавершенными, структура термодинамически не устойчива.

Наиболее важной проблемой в повышении качества многокомпонентных керамик, к которым относится и кремнеземистая, является установление связей между их физическими свойствами и структурными параметрами. Результаты поисков такой связи приведены ниже. На рис. 6 показаны значения теплоемкостей для керамических образцов, обожженных при различных температурах. Скорость нагрева была высокой (28 К/мин), время выдержки – 1 час; такой режим оптимален для формирования неоднородных по типу структур. Определяли значения теплоемкости при 80, 100 и 120°C. Пунктиром показаны средние значения теплоемкостей. Минимальная теплоемкость (700°C) обусловлена началом экзотермического разложения каолинита. Максимальные значения наблюдались для образцов после сушки при 200°C и обжига при 750°C. В первом случае высокая теплоемкость обусловлена физически связанной водой, находящейся в капиллярах, а во втором – началом эндотермических процессов удаления сильно связанной и кристаллизационной воды, входящей в слоистые структурные ячейки силикатов. Высокие значения удельной теплоемкости сохраняются до 900–1000°C из-за развития нового фазового эндотермического процесса – диссоциации карбоната кальция. Протекающие в это же время полиморфные превращения $\alpha \leftrightarrow \beta$ -кварц завершаются образованием достаточно выраженных текстур типа [100]. Интенсивность линий с индексами (100) и (200) превышает стандартную более чем в два раза. Можно считать, что повышение термодинамической стабильности (снижение теплоемкости) при 1050°C обусловлено дополнительной диссипацией, структурой энергии на образование текстуры кристаллитами кварца. Повышение удельной теплоемкости образцов, обожженных при 1100°C, свидетельствует о начале образования жидкой стеклофазы, повышении доли аморфных фаз. Известно [8], что теплоемкость соединения тем выше, чем больше в нем доля ионной связи и чем меньше доля ковалентной. Твердость минералов обратно пропорциональна их теплоемкости. Следовательно, и температура Дебая будет выше для тех образцов, где больше кристаллических компонентов с ковалентными связями. Несложный расчет показывает, что минимальную температуру Дебая $\theta = 230^\circ\text{C}$ имеют образцы, обожженные при 750°C, где реализованы только процессы, обусловленные поверхностной диффузией. Обжиги при 1050 и 1100°C приводят к появлению новых более симметричных и прочных кристаллических решеток, в частности, анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, и значение θ увеличивается в 1,55–1,52 раза (до 360–350°C), что неплохо согласуется с результатами расчетов для оксидов [7].

Выводы. Новый неразрушающий способ определения удельной теплоемкости при умеренных температурах 70–120°C позволяет производить качественную оценку термодинамической устойчивости керамики или дисперсных систем, из которых готовится керамическая шихта для спекания. Сравнительный анализ отношений теплоемкостей после различных технологических операций позволяет прогнозировать тенденцию изменения свойств керамических материалов и оптимизировать технологические процессы в целом.

Литература

1. Кулеева А.Х., Четверикова А.Г. Использование метода определения теплоемкости для выполнения учебной работы в образовательной программе бакалавров // Актуальные проблемы реализации образовательных стандартов нового поколения в условиях университетского комплекса: Мат-лы всерос. научн.-метод. конф. / Оренбургский гос. ун-т. Оренбург: ОГУ, 2011. С.379–383.
2. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Лазарев Д.А., Сальникова Е.В. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья // Вестник Оренбургского гос. ун-та. 2010. № 6 (112). С.113–118.
3. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967. 534 с.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. Т. 1–4. 3-е изд. М.: Наука, 1978–1982.
5. Королева О.Н., Ходаковский И.Л. Термодинамические свойства безводных силикатов и их стекол: системы O-Si-Me (где Me = Li, Na, K) // Электронный научн.-информ. журн. Вестник Отделения наук о Земле РАН. №1 (25), 1–3 (2007).
6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 790 с.
7. Кутолин С.А. Избранные научные труды. Новосибирск: Изд-во Chem-lab.NCD, 1999. 298 с.
8. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. М.: Мир, 1988. 608 с.