

УДК 539.2:666.3

## ГРАДАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЖИГА СИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

© Е. С. Савинкова\*, О. Н. Каныгина

Оренбургский государственный университет  
Россия, г. Оренбург, пр. Победы, 13.

Тел.: +7 (953) 456 78 13.

\*Email: fragrance.essential@gmail.com

В работе изложена попытка управления процессами синтеза с помощью внешних параметров, в частности, путем сушки образцов при помощи микроволнового излучения и изменения режима обжига.

**Ключевые слова:** нативная глина, кинетика спекания, СВЧ-излучение, ступенчатый обжиг, плотность силикатной керамики.

## Введение

Оренбургская область обладает огромными запасами нерудных полезных ископаемых, в том числе глин. Полноценному использованию этого сырья и привлечению инвестиций препятствует высокая себестоимость керамических изделий, обусловленная недостатком контролируемости физических процессов синтеза. Современные исследователи пытаются расширить диапазон и улучшить функциональные свойства керамических изделий воздействием на внутренние параметры (состав керамической массы) например добавлением бишофита, карбида, жильного кварца, кварцитов, вспученного перлита [1, 2].

В заявленной работе описан другой подход к разработке физических принципов модифицирования структуры керамической (природной) массы для получения широкого спектра структур кремнеземистой керамики в рамках импортозамещения: от пористых фильтров и теплоизоляторов до высокоплотных прочных изделий, используемых в литейном производстве.

Авторами рассмотрены эффекты влияния воздействия микроволнового излучения на процессы и время спекания образцов, зафиксированы особенности в формировании структуры образцов подверженных микроволновому излучению, по отношению к традиционной сушке в муфеле и влияния градационного (ступенчатого) обжига на плотность и свойства керамики. Известно, что разогрев в СВЧ-печи происходит не только с поверхности разогреваемого тела, но и в его объеме, содержащему полярные молекулы (например, воды) так как радиоволны данной частоты проникают и поглощаются на глубине примерно 2.5 см. Это сокращает время разогрева по сравнению с муфелем.

## Изготовление образцов

Образцы из монтмориллонит содержащей нативной глины (табл. 1) фракцией не более 640 мкм

и воды ( $ph = 7$ ) 1:1 получены методом полусухого прессования в форме дисков размерами  $d=21$  и  $h=10$  мм. Сушка образцов производилась на воздухе 72 часа при комнатной температуре  $24^\circ\text{C}$ , потеря массы при этом составила 45%.

## Эксперимент

Производили сушку первой партии (I) образцов в муфельном шкафу при температуре  $160^\circ\text{C}$ , 2 часа. Потеря массы составила 1.74% (табл. 2). Сушку второй партии (II) образцов проводили в микроволновой печи в течение 40 минут при увеличении мощности от 20–100%,  $N_{max}=750$  Вт; потеря массы составила 3.43%.

Образцы обжигали в электропечи типа ПЛ 5/12.5 последовательно при температурах: 300, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200  $^\circ\text{C}$ . Выдержка при каждой температуре составляла два часа; скорость нагрева 30 К/мин. После каждого обжига образцы охлаждали вместе с печью. Суперпозиция режимов обжигов образцов представлена на рис. 1.

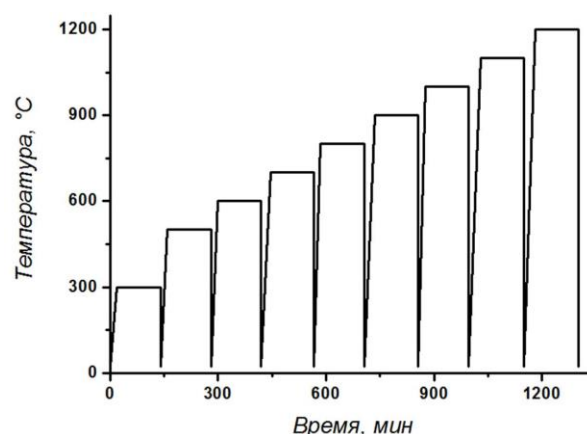


Рис. 1. Градационный обжиг образцов силикатной керамики.

Таблица 2

Таблица 1

Химический состав нативной глины [3]									
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ППП, %	Σ, %
55.9	9.51	0.86	18.63	0.72	2.05	1.9	3.24	7.08	99.89

Сравнение методов сушки Муфель / СВЧ		
Параметры	СВЧ (сушка)	Муфель (сушка)
Температура, °С	120	160
Время, мин	40	120
Усадка, %	1.1	0.7
Потеря массы, %	3.43	1.74
Энергозатраты, ое	1	9

### Результаты и их обсуждение

Серия последовательных обжигов позволяет зафиксировать удаление остаточной воды при температуре 500 °С для первой партии (рис. 2), при температуре 120 °С для второй партии образцов. Очевидно, что количество остаточной воды составляло около 1.5%. наблюдается значительное различие между сушкой в муфеле и СВЧ: смещение пика от температуры 500 °С к 120 °С. Это объясняется удалением остаточной воды в микроволновой печи и для этого процесса достаточна температура 120±20 °С. При традиционной сушке разогрев внутри образца достигается при температуре 500 °С. Этот процесс в 9 раз более энергозатратен.

Общая потеря массы первой и второй партии в процесса высокотемпературной обработки образцов составила 11.2%. При 700 °С происходит разложение и удаление оксидов  $Na_2O$ ,  $K_2O$  [4], что соответствует потере массы представленной на рис. 2.

Известно, что при температурах 300–600 °С выгорает ППП 7%, дальнейшая потеря массы (600–1200 °С, 3%) связана с удалением легкоплавких компонентов из образцов.

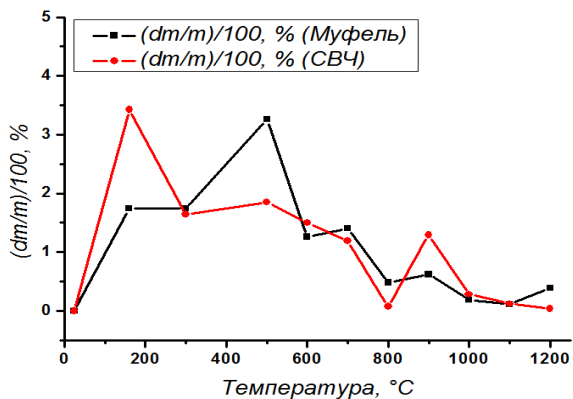


Рис. 2. Температурные зависимости потери массы для образцов, высушенных в муфельной печи (I) и в микроволновой печи (II).

Однако потеря массы не является самым чувствительным параметром, характеризующим кинетику и интенсивность спекания, поэтому проведен анализ изменения объемов в зависимости от температуры выдержки. Результаты анализа представлены на рис. 3.

Начало процесса спекания по жидкофазному механизму фиксируется при температуре 900 °С (для второй партии образцов проходит в 2 раза интенсив-

нее). Процесс спекания с образованием твердофазного каркаса завершается при температурах 1000 и 1100 °С для первой и второй партии соответственно.

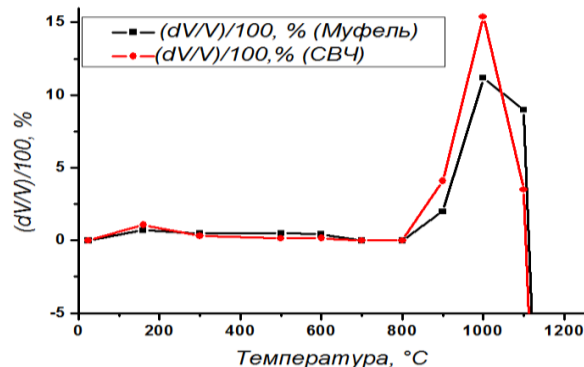


Рис. 3. Температурная зависимость усадки для образцов, высушенных в муфельной (I) и микроволновой печи (II).

При температурах 1000 °С для первой партии образцов и 900 °С для второй, партии наблюдается интенсивная объемная усадка (рис. 3) и при минимальной потере массы (рис. 2).

Градационный ступенчатый обжиг позволяет процессам, протекающим при спекании керамики, таким как удаление связанной воды, выгорание органических компонентов, термическое разложение кристаллических соединений (карбонатов, сульфатов) завершаться в соответствии с температурой градационного обжига. Каждый процесс, который привязан к определенной температуре при выдержке 2 часа, осуществляется в полном объеме. При таком режиме ступенчатого обжига доминирующий процесс выделяется среди других, нет эффекта «бульона». При традиционном спекании все процессы бурлят одновременно, что приводит к неоднородности спекаемого образца.

Градационный режим обжига позволил увеличить температурный предел эксплуатации легкоплавкой красножгущей глины с 950 °С до 1100 °С, при этом сохраняется цилиндрическая форма образца, отсутствуют признаки пережога, нет распухания образцов с образованием высокоплотной структуры.

Максимальная усадка достигается при 1000 и 1100 °С и обусловлена активным процессом спекания по твердожидкофазному механизму, при этом регистрируется минимальная пористость образца.

При температуре 1200 °С объем образцов увеличивается на 60%. Характерное изменение плотности образцов сопровождается изменением цвета и размера. При температуре 1200 °С достигается максимальная пористость и происходит процесс самоглазурирования.

### Выводы

Серия градационных последовательных обжигов позволяет проследить изменения в кинетике спекания и провести анализ этих изменений в процес-

сах спекания, целенаправленно регулировать свойства силикатной керамики с помощью многоступенчатых обжигов.

При облучении глинистых образцов микроволнами в процессе обжига допустимо сократить температурный режим до 1000°C для снижения энергозатрат. Облучение образцов микроволнами из монтмориллонит содержащей глины, возможно, позволит сократить энергозатраты во время сушки и уменьшить количество ступенчатых обжигов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Айвазов М. И. и др. Патент РФ, С 04 В 35/14, 2124488.1999 г.
2. Модин С. Ю., Житнюк С. В., Евтеев А. А. Синтез керамики на основе карбида кремния методом химического осаждения // Успехи в химии и химической технологии, выпуск №8 (157), том 28/2014.
3. Каныгина О. Н., Четверикова А. Г., Лазарев Д. А., Сальникова Е. В. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья // Вестник Оренбургского государственного университета, выпуск 6 (112)/2010.

*Поступила в редакцию 19.05.2017 г.*

## GRADATION OF SILICATE CERAMICS FIRING PROCESSES

© E. S. Savinkova, O. N. Kanygina

*Orenburg State University  
13 Pobedy Avenue, 460018 Orenburg, Russia.*

*Phone: +7 (953) 456 78 13.  
\*Email: fragrance.essential@gmail.com*

In the paper, an attempt to control synthesis processes using external parameters, in particular, application of microwave radiation and change of firing mode is considered. The authors studied the impact of microwave radiation on processes and duration of sintering. The samples exposed to microwave treatment were compared to ones obtained by traditional drying in the muffle and by graded (stepped) firing. Distinctive features of the formation of the structure of samples were noted; the influence of the firing process on the density and properties of ceramics was considered. Graded stage firing allows the processes occurring during sintering of ceramics, such as the removal of bounded water, burning of organic components, the thermal decomposition of crystalline compounds (carbonates, sulfates), be completed in accordance with the graded firing temperature. Each process that is tied to a certain temperature with exposure time of two hours is carried out in full. In this mode, the process dominant for the firing step stands out among the others. In traditional sintering, all processes take place simultaneously, which leads to heterogeneity of the structure of sintered sample. The grading mode of firing increased the temperature limit of exploitation low-melting red-burning clay from 950 °C to 1100 °C. While the cylindrical shape of the sample remains, there are no signs of overheating and no swelling of the samples with the formation of a high-density structure. At 1200 °C, the sample volume is increased by 60%. A characteristic change in the density of the samples is accompanied by a change in color and size. At this temperature, the maximum porosity is reached and self-glazing occurs.

**Keywords:** native clay, ceramics, density, sintering kinetics, microwave radiation, grading mode of firing.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Aivazov M. I. i dr. Patent RF, Pp. 04 V 35/14, 2124488.1999 g.
2. Modin S. Yu., Zhitnyuk S. V., Evteev A. A. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*, vypusk No. 8 (157), tom 28/2014.
3. Kanygina O. N., Chetverikova A. G., Lazarev D. A., Sal'nikova E. V. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, vypusk 6 (112)/2010.

*Received 19.05.2017.*