

7. Столбов В. И. Сварочная ванна. Тольятти : ТГУ, 2007.

8. Пентегов И. В., Стемковский Е. П., Легостаев В. А. Модулирование сварочного тока при помощи индуктивных накопителей энергии // Автоматическая сварка. 1987. № 11. С. 35–40.

9. Запольских С. Н. Импульсные электромеханические системы с магнитными накопителями энергии : автореф. дисс. ... канд. техн. наук : 05.09.01. Екатеринбург. 2007.

10. Резанов Ю. К. Основы силовой преобразовательной техники. М. : Энергия, 1979.

R. A. Meister, M. A. Lubnin, S. A. Gotovko, A. R. Meister, A. N. Grigoryew

#### EVALUATION OF BURNING ARC STABILITY ON SMALL CURRENTS

*Oscillogram's waveforms of voltages and currents are shown when connecting single-phase welding rectifier for resistive load. Ripple of current and voltage decreases when connecting capacitors and inductors, which allows to weld end connections with thickness of 0,1–0,2 mm.*

*Keywords: oscillography, current, voltage, thickness of 0,1–0,2 mm, tungsten inert gas welding (TIG).*

© Мейстер Р. А., Лубнин М. А., Готовко С. А., Мейстер А. Р., Григорьев А. Н., 2011

УДК 620.22:621.763

Э. М. Никифорова, Р. Г. Еромасов, В. Ю. Таскин, В. И. Аникина

#### ВЛИЯНИЕ ТЕРМОРЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ СТРУКТУР

*Приведены результаты исследований кинетических параметров спекания керамических масс в зависимости от реологических свойств минерализаторов.*

*Примененный метод определения кинетических параметров при двух неизотермических экспериментах позволил количественно оценить эффективность минерализаторов по энергии активации процесса спекания керамических масс с минерализующими добавками. Выявлен ряд активности минерализаторов, отражающий закономерность улучшения физико-механических свойств и снижения энергии активации со снижением вязкости и поверхностного натяжения.*

*Ключевые слова: спекание керамических материалов, уплотнение, температура спекания, вязкость, эвтектика.*

Спекание керамических материалов характеризуется упрочнением и уплотнением материала (усадкой), определяющими важнейшие технические свойства продукта. Количество жидкой фазы, образующееся в суглинках, широко используемых в керамической технологии, весьма незначительно, и спекание в основном связано с реакциями в твердом состоянии. Интенсификация процесса спекания керамических масс путем использования минерализующих добавок является важным энергосберегающим решением, ускоряющим процессы формирования структуры черепка и повышающим качественные показатели изделий.

Активизирующее действие минерализаторов отмечено уже в процессах дегидратации глинистых минералов и далее – в процессе разрушения кристаллической решетки минералов и образования новых кристаллических фаз, эвтектик и расплавов. Под воздействием минерализаторов происходит повышение реакционной способности кремнезема (кварца) путем разрушения его кристаллической решетки, а также образования эвтектик между кремнеземом и минерализатором и соответствующих расплавов пониженной

вязкости и повышенной кристаллизационной способности.

Исследование изменения кинетических параметров спекания керамических масс в зависимости от реологических свойств минерализаторов позволяет обоснованно оценивать эффективность действия минерализаторов и активно воздействовать на свойства изделий.

Расчет кинетических параметров спекания осуществлялся дифференциальным методом неизотермической кинетики на основе исследований керамических масс в неизотермических условиях с различными темпами нагрева (5 и 10 град/мин) и регистрацией на дериватографе Ф. Паулик, И. Паулик и Д. Эрдей, с синхронизированной дилатометрической приставкой зависимостей относительной усадки и температуры от времени процесса спекания. Исследование динамической вязкости осуществлялось методом тела, вращающегося в расплаве на ротационном вискозиметре. Рентгенофазовый анализ исходных веществ и спеченных смесей осуществлялся на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000 [1–3].

До последних лет кинетические расчеты производили исключительно для изотермических условий, однако процессы химической технологии в большинстве случаев протекают в условиях переменной температуры, определяемой теплофизическими свойствами нагреваемых объектов и тепловым режимом технологического агрегата, в частности, в процессах спекания в керамической промышленности, где само понятие режима обжига предполагает изменение температуры во времени [4].

Поэтому определение кинетических констант по изотермической методике, созданной на основе феноменологической теории В. А. Ивенсена [5], связано с погрешностями, возникающими из-за периода нагрева образцов до температуры спекания, которые в ряде случаев могут быть значительными. Эти погрешности исключаются при использовании неизотермической методики [5], обладающей высокой удельной информативностью и гарантирующей работоспособностью кинетических параметров в исследованном диапазоне скоростей нагрева.

Последнее имеет существенное значение при расчете процессов спекания керамических материалов, протекающих в промышленных условиях, как правило, в неизотермических условиях [4] либо при их значительном влиянии. Кинетическое уравнение термически активируемых физико-химических процессов в достаточно общем виде представлено выражением:

$$Z' = KF,$$

где  $Z' = \frac{dz}{d\tau}$  – скорость процесса;  $K = K_0 T^m \exp(-\frac{E}{RT})$  – константа скорости процесса, выраженная модифицированным уравнением Аррениуса;  $F = f(Z)$  – функция, вид которой зависит от механизма процесса;  $Z$  – параметр, изменение которого характеризует ход процесса (усадка, плотность материала, размер зерен, степень превращения и т. д.);  $\tau$  – время;  $T$  – температура;  $E$  – энергия активации;  $K_0, m$  – константы, величины которых зависят от конкретного процесса;  $R$  – газовая постоянная. Величина  $m$  для механизма вязкого течения при спекании с жидкой фазой равна нулю [3].

С учетом уравнения Аррениуса кинетическое уравнение может быть записано в виде

$$Z' = K_0 \exp(-\frac{E}{RT}) F.$$

Исходным положением расчетов неизотермической кинетики является справедливость кинетического уравнения при произвольно изменяющейся во времени температуре  $T = T(\tau)$ , т. е. для неизотермических условий. Рассмотрены системы «полимнеральная глина – минерализующие добавки» с различными реологическими характеристиками в интервале спекания керамических масс: KCl, NaF, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, BaCl<sub>2</sub>, шламы алюминиевого производства с вязкостью  $\eta = 0,70-4,9$  Па·с и стеклобой с вязкостью  $\eta = 10^9-10^6$  Па·с. Содержание добавок соответствует

эквивалентному количеству (1 масс. % по катион-кислородному компоненту) минерализующего компонента в исследуемых массах 1–8 (табл. 1, рис. 1–3). Исследование керамических масс проводили на дериватографе, регистрируя зависимость  $Z(\tau)$  (рис. 1), а также  $T(\tau)$  (рис. 3).

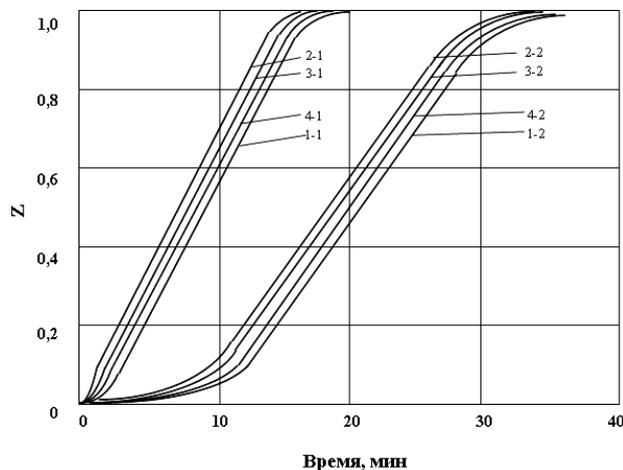


Рис. 1. Изменение относительной линейной усадки во времени для масс 1–4 при разных скоростях нагрева: 1–1, 2–1, 3–1, 4–1– скорость нагрева 10 град/мин; 1–2, 2–2, 3–2, 4–2– скорость нагрева 5 град/мин

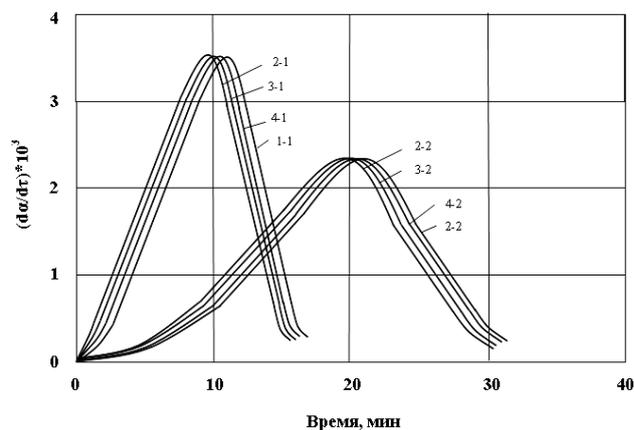


Рис. 2. Изменение скорости процесса спекания во времени для масс 1–4 при разных скоростях нагрева: 1–1, 2–1, 3–1, 4–1– скорость нагрева 10 град/мин; 1–2, 2–2, 3–2, 4–2– скорость нагрева 5 град/мин

Исходя из рассмотренных зависимостей, определена скорость процесса спекания  $Z'$  (рис. 2), фиксирующаяся в каждый момент времени:

$$Z'_1 = \left(\frac{dz}{d\tau}\right)_1 = K_1 F_1; K_1 = K_0 T^m \exp(-\frac{E}{RT_1});$$

$$Z'_2 = \left(\frac{dz}{d\tau}\right)_2 = K_2 F_2; K_2 = K_0 T^m \exp(-\frac{E}{RT_2}).$$

При условии  $Z_1 = Z_2 = \dots Z_i$  и  $F_1 = F_2 = \dots F_i$  система уравнений решается относительно  $E$ :

$$E = R \ln \frac{Z'_1}{Z'_2} \Big/ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}.$$

Рассчитанные по данному уравнению значения энергии активации спекания масс представлены в табл. 1. Действие на процесс спекания минерализующих добавок с различными реологическими характеристиками в исследованном температурном интервале прослежено по характеру изменения кинетических параметров, в частности, энергии активации и таких свойств, как прочность при сжатии и изгибе, водопоглощение, кажущаяся плотность, отражающих изменение структуры материала.

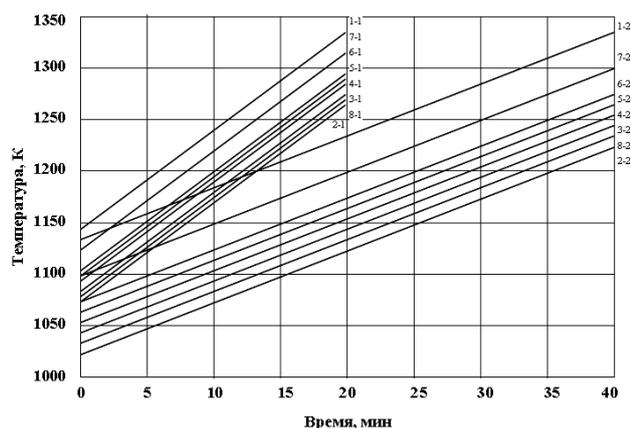


Рис. 3. Изменение температуры спекания во времени для масс 1–8 при разных скоростях нагрева: 1–1, 2–1, 3–1, 4–1, 5–1, 6–1, 7–1, 8–1 – скорость нагрева 10 град/мин; 1–2, 2–2, 3–2, 4–2, 5–2, 6–2, 7–2, 8–2 – скорость нагрева 5 град/мин

Процесс спекания как для чистой глины, так и с минерализующими добавками начинается на 25°–40° раньше при скорости нагрева 5 град/мин. Перевод начала спекания в область более низких температур связан также с действием минерализаторов. Так, добавка KCl приводит к снижению энергии активации процесса спекания на 52 % и температуры начала спекания на 85 °С, что связано с появлением в интервале температур 747–793 °С жидкой фазы из расплава минерализатора

(температура плавления KCl 768 °С). Более раннее начало спекания в массах с NaF объясняется появлением в интервале температур 795–827 °С жидкой фазы за счет эвтектических расплавов в системе NaF–CaCO<sub>3</sub>. Это подтверждается снижением вязкости данной системы в целом, начиная с 810 °С, и достижением ее минимальных значений при 900 °С, а также эндотермическим эффектом при 810 °С, соответствующим появлению жидкой фазы. Начиная с 997 °С появление расплава происходит за счет плавления минерализатора.

Добавка шлама к гидрослюдисто-каолиновому суглинку Садового месторождения (Красноярский край) приводит к снижению энергии активации на 48 % и температуры начала спекания на 80 °С, соответствующей для этой массы 800 °С за счет эвтектических расплавов минерализующих компонентов как друг с другом, так и с компонентами шихты.

Так, CaF<sub>2</sub> образует при 810 °С эвтектику с NaF, криолит Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> образует эвтектику с хиолитом Na<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>F<sub>18</sub> при температуре 685 °С, а NaF образует эвтектику с CaCO<sub>3</sub> при 400–600 °С, что подтверждается снижением вязкости данной системы в целом, начиная с 805 °С, и достижением минимальных значений при 880 °С. Процесс снижения вязкости по температуре совпадает с интенсивным плавлением Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащихся в шламе. Добавка стеклобоя снижает энергию активации на 14 % и температуру начала спекания на 27 °С, соответствующей для этой массы 855 °С.

Раннее начало спекания в массе, содержащей стеклобой, объясняется появлением жидкой фазы за счет дополнительных эвтектических расплавов щелочей стекла с компонентами шихты, что подтверждается снижением вязкости данной системы в целом, начиная с 860 °С, и достижением ее минимальных значений при 925 °С, а также эндотермическим эффектом на термограмме массы садовой глины со стеклобоя при 840 °С, соответствующим образованию жидкой фазы.

Таблица 1

Физико-технические свойства образцов на основе садовой глины

Номер массы	Содержание минерализатора, масс. %	Вязкость минерализатора в интервале спекания, Па·с	Энергия активации (средняя), кДж/моль	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>
1	Без минерализатора	–	319,11	20,4	29,8	16,7	1,7
2	KCl – 0,8	0,83–0,70	152,09	39,8	60,5	14,0	1,98
3	NaF – 0,7	1,90	183,90	36,4	50,6	14,6	1,94
4	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> – 3,4	2,83	207,17	32,5	42,7	14,9	1,90
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 1,7	4,10–3,20	216,53	30,8	40,4	14,9	1,88
6	BaCl <sub>2</sub> – 1,4	3,70	230,35	30,0	36,6	14,9	1,87
7	Стеклобой – 6,6	10 <sup>9</sup> –10 <sup>6</sup>	274,08	22,6	30,5	15,5	1,76
8	Шлам – 6,3	4,90–1,90	162,76	37,9	59,04	14,5	1,90

По активности своего воздействия на кинетические параметры спекания (рис. 1–3, табл. 1), в частности, на энергию активации, температуру начала спекания, а также на улучшение физико-технических свойств, рассмотренные минерализаторы могут быть расположены в следующий ряд (в скобках указана динамическая вязкость добавок при температуре спекания, Па·с): KCl (0,83–0,70) > шлам (4,90–1,90) > NaF (1,90) > Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (2,83) > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4,10–3,20) > BaCl<sub>2</sub> (3,70) > стеклобой (10<sup>9</sup>–10<sup>6</sup>).

Исходя из данного ряда, представляется возможным объяснить степень влияния минерализаторов на кинетические параметры спекания керамических масс и ее физико-механические свойства в зависимости от реологических свойств минерализаторов, в частности, их динамической вязкости и поверхностного натяжения в интервале температур спекания.

С увеличением вязкости и поверхностного натяжения расплава минерализатора уменьшается его влияние на улучшение физико-механических показателей спеченных масс, повышается энергия активации спекания и температура начала данного процесса. Так, энергия активации процесса спекания массы с KCl является минимальной (125 кДж/моль) при минимальной вязкости из числа исследованных минерализаторов  $\eta_{KCl} = 0,7$  Па·с, а энергия активации массы со стеклобоем является максимальной (274 кДж/моль) при максимальной вязкости  $\eta_{стеклобоя} = 10^6$ – $10^9$  Па·с.

Как следует из представленного ряда, действие шламов алюминиевого производства, содержащих в своем составе комплекс исследованных минерализаторов в виде NaF, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, более эффективно в сравнении с действием отдельных минерализаторов, что связано с образованием между минерализующими компонентами эвтектических расплавов с более низкой вязкостью ( $\eta = 1,90$  Па·с).

Выявленные закономерности снижения энергии активации процессов спекания керамических масс с уменьшением вязкости минерализующего компонента были учтены при разработке составов и технологических параметров получения облицовочных керамических масс на основе кварцосодержащих отходов промышленности.

Для решения поставленных задач перспективным является направление по созданию стеклокристаллических структур, основанное на сочетании в керамической массе тугоплавкого или огнеупорного силикатного материала (наполнителя) и легкоплавкого компонента в комплексе с технологической связкой. Для создания каркасно-армированной и менее склонной к усадке и деформации структуры керамического материала целесообразно использование кварцосодержащего основного компонента. Качественные показатели облицовочных керамических материалов неразрывно связаны с их усадкой при обжиге, обуславливающей деформацию материалов в процессе спекания. Перспективным техногенным продуктом взамен традиционному кварцевому сырью являются кварц-полевощпатовые отходы Сорского молибденового комбината, минералогически представленные комплексом полезных соединений – кварца, полевых натриево-калиевых шпатов с соответствующей подшивочной глиной и разнообразными плавнями.

В процессе исследований выявлено, что область изменения соотношения SiO<sub>2</sub>/Σ плавней находится в пределах 3–4 и менее. Химический состав исходных сырьевых материалов представлен в табл. 2.

Химический и вещественный состав шихт при различном соотношении SiO<sub>2</sub>/Σ плавней представлен в табл. 3.

Высокое содержание стеклобоя как легкоплавкого компонента требует повышения его активности за счет снижения вязкости и поверхностного натяжения в интервале температур обжига керамики.

С учетом проведенных исследований наиболее перспективным выбрано направление использования комплексных минерализующих добавок, сочетающих в себе компоненты с низкой температурой размягчения (стеклобой) и низкой динамической вязкостью в интервале температур обжига керамики.

Результаты исследований реологических свойств комплексных добавок минерализаторов (рис. 4) свидетельствуют о возможности снижения температуры плавления расплава путем сочетания минерализующих добавок с различными реологическими свойствами.

Таблица 2

Химический состав исходных компонентов шихты

Наименование материала	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO + MgO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Сорские «хвосты»	62,05	16,52	4,18	6,73	8,12	–
Стеклобой	71,45	2,34	0,18	10,26	29,28	0,19
Глина компановская	66,8	18,03	3,53	2,45	1,55	0,03

Таблица 3

Вещественный и химический состав шихты

Вещественный состав шихты	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO + MgO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Шихта с соотношением SiO <sub>2</sub> /Σ плавней 3,0 (55 % сорских «хвостов», 25 % стеклобоя, 18 % глины компановской, 2 % минерализатора по катионкислородному компоненту)	65,125	13,746	3,159	6,577	11,344	0,048

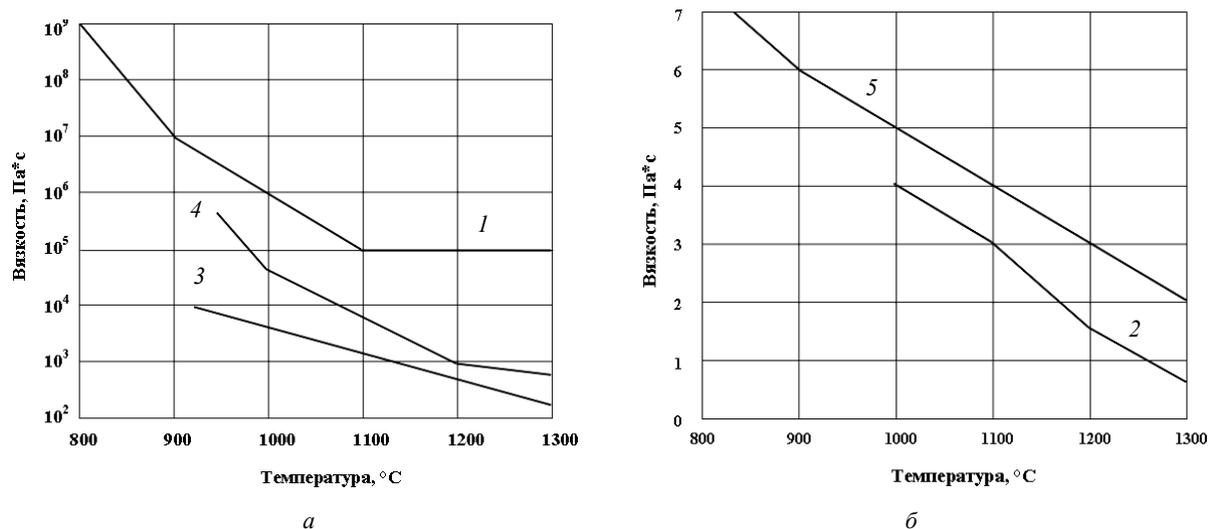


Рис. 4. Зависимость вязкости комплексной добавки «стеклобой – NaF» от температуры и состава (масс. %): а – 1 – стеклобой 100; 3 – стеклобой 50, NaF 50; 4 – стеклобой 75, NaF 25; б – 2 – NaF 100; 5 – стеклобой 25, NaF 75

Весьма эффективна комбинированная минерализующая добавка, сочетающая низковязкую добавку NaF ( $\eta_{1000\text{ °C}} = 2$  Па·с) и высоковязкую добавку стеклобой ( $\eta_{800\text{ °C}} = 10^9$  Па·с), образующая расплав при температуре на  $130\text{ °C}$  ниже температуры плавления NaF. В то же время вязкость комбинированного минерализатора приближается к вязкости NaF ( $\eta_{870\text{ °C}} = 4$  Па·с).

В соответствии с установленными закономерностями очевидна возможность активации отдельных высоковязких добавок, характеризующихся началом размягчения в области достаточно низких температур  $575\text{--}875\text{ °C}$  (рис. 2) (эрклез, борат кальция, стеклобой, фритта, цеолит) уже в данном температурном интервале.

Жидкая фаза, образующаяся в керамической массе с добавкой стеклобоя, ввиду высокой вязкости не обеспечивает полного охвата стеклофазой реагирующих компонентов шихты, в связи с чем для осуществления процесса спекания требуется значительно большая энергия активации (на  $25\text{--}30\%$ ). Увеличение количества стеклодобавки для обеспечения наиболее полного охвата компонентов шихты приводит к резкому возрастанию между ними толщины стекловидной фазы и, как результат, уменьшению ее эластичности и механической прочности керамического черепка.

С введением минерализаторов фазовый состав спеченных образцов изменяется в основном за счет превращений кремнезема. Так, введение  $2$  масс. % минерализующего компонента приводит к полному отсутствию в составе обожженных образцов кристобалита и значительному снижению содержания кварца. Механизм кварцевых превращений в кварцсодержащих облицовочных массах представляется следующим образом. В процессе нагревания опытных масс (табл. 3) при относительно низких температурах возможно образование жидкой фазы из расплавов минерализаторов и наиболее легкоплавких эвтектических смесей. Продукты распада глинистых минералов, находящиеся в тонкодисперсном состоянии, обладают большой удельной поверхностью соприкосно-

вения с расплавом. При этом расплавы низковязких минерализаторов обладают низкой вязкостью  $0,60\text{--}3,0$  Па·с и поверхностным натяжением  $(59\text{--}160)\cdot 10^{-3}$  Н/м, хорошей смачиваемостью относительно кремнезема и высокой растворимостью. Все это обуславливает интенсивное растворение свободного кварца, содержащегося в многокварцевых облицовочных массах в расплаве минерализатора, о чем свидетельствует значительное снижение рефлексов кварца  $d/n = 0,334$  нм. Избыточный аморфный кремнезем после муллитизации при обжиге керамических масс, в результате кристаллизации образующий основное количество кристобалита, также растворяется в расплаве, о чем свидетельствует существенное снижение рефлексов кристобалита, фиксирующееся пиком  $d/n = 0,407$  нм [3; 6].

Таким образом, установлено, что для регулирования процесса спекания низкосортного глинистого сырья целесообразно введение в керамические массы количественно небольших минерализующих добавок, обладающих повышенной реакционной способностью за счет низковязких и высокоподвижных расплавов, обеспечивающих по всему объему образование тонких спаек между реагирующими компонентами шихты.

Примененный метод определения кинетических параметров при двух неизотермических экспериментах позволил количественно оценить эффективность минерализаторов по энергии активации процесса спекания керамических масс с минерализующими добавками.

Выявлен ряд активности минерализаторов, отражающий закономерность улучшения физико-механических свойств и снижения энергии активации со снижением вязкости и поверхностного натяжения.

Выявлены наиболее эффективные минерализующие добавки в виде KCl, NaF и шлама алюминиевого производства, обладающие низкой динамической вязкостью и поверхностным натяжением в температурном интервале спекания, что способствует их быстрому проникновению в глинистую массу благодаря капиллярности и пористости вещества, наиболее пол-

ному охвату всех компонентов шихты и, как следствие, снижению энергии активации на 40–50 %.

Как следует из представленных результатов исследований, применение дифференциального метода неизотермической кинетики при изучении кинетических параметров спекания керамических масс экспериментально подтвердило взаимосвязь энергии активации процесса спекания с реологическими характеристиками минерализаторов в интервале температур обжига керамики. Выявленные закономерности снижения энергии активации процесса спекания керамических масс с уменьшением вязкости минерализующего компонента позволяют осуществлять направленный выбор минерализаторов с целью регулирования физико-технических и эксплуатационных свойств керамических материалов широкой номенклатуры.

#### Библиографические ссылки

1. Никифорова Э. М. Минерализаторы в керамической промышленности : монография / ГУЦМиЗ. Красноярск, 2004.

2. Никифорова Э. М. Исследование параметров спекания глинистых систем с минерализующими добавками дифференциальным методом неизотермической кинетики // Эффективные строительные материалы на базе местного сырья : тр. / Красноярский Промстройиниипроект. Красноярск. 1989. С. 6–13.

3. Никифорова Э. М., Никифоров А. И. Влияние реологических свойств минерализаторов на процессы превращений кремнезема // Перспективные материалы : материалы Всерос. науч.-техн. конф. Вып. 7 / ГАЦМиЗ. Красноярск. 2001. С. 72–75.

4. Гропянов В. М., Аббакумов В. Г. Неизотермический метод исследований кинетики спекания материалов, контролируемый двумя механизмами // Порошковая металлургия. 1976. № 7. С. 36–41.

5. Ивенсон В. А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. М. : Металлургия, 1971.

6. Никифорова Э. М., Ефимов А. И. Эффективность действия минерализующих добавок // Строительные материалы. 1984. № 7. С. 24–25.

E. M. Nikiforova, R. G. Eromasov, V. Yu. Taskin, V. I. Anikina

#### INFLUENCE OF THERMORHEOLOGICAL PROPERTIES OF MINERALIZERS ON CERAMIC STRUCTURES FORMATION

*The work contains results of study of kinetic parameters of ceramic mixtures sintering depending on rheological properties of mineralizers.*

*The applied method of defining of kinetic parameters in two non-isothermal experiments enabled to make quantitative assessment of mineralizers efficiency basing on the value of activation energy of sintering the ceramic mixtures with mineralizing additives. The study provided for compiling a sequence of mineralizers efficiency that reflects the pattern of physicomechanical properties improvement and activation energy reduction as the viscosity and surface tension decrease.*

*Keywords: sintering of ceramic materials, compaction, sintering temperature, viscosity, eutectics.*

© Никифорова Э. М., Еромасов Р. Г., Таскин В. Ю., Аникина В. И., 2011