

ТЕРМОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛИЗАТОРОВ В КЕРАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Еромасов Р. Г., Никифорова Э. М., Васильева М. Н., Симонова Н. С., Таскин В. Ю.

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

Минерализующие добавки в керамических системах условно разделены на две группы по показателю их динамической вязкости в интервале температур обжига керамики. Установлено, что в диапазоне низкой вязкости минерализующего компонента обеспечивается наиболее низкое межфазное натяжение и когезия расплава минерализатора. Установлена зависимость уменьшения краевых углов смачивания добавок с уменьшением поверхностного натяжения и вязкости минерализаторов. Исследованы процессы растекания минерализаторов в зависимости от времени при температуре обжига. Изучение кинетических особенностей смачивания минерализаторами керамической подложки показало, что скорость смачивания больше для расплавов с меньшей вязкостью и поверхностным натяжением. Удельная растекаемость больше для расплавов с меньшей вязкостью и поверхностным натяжением и изменяется в зависимости от типа подложки в одних и тех же пределах.

Ключевые слова: керамические материалы, минерализатор, вязкость, растекаемость.

THERMORHEOLOGICAL PROPERTIES OF MINERALIZERS IN CERAMIC SYSTEMS

Eromasov R. G., Nikiforova E. M., Vasileva M. N., Simonova N. S., Taskin V. Yu.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia (660041, Krasnoyarsk, Svobodny Prospect, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

Mineralizing additives in ceramic systems are divided into two groups in terms of their dynamic viscosity in the temperature range of firing ceramics. Found that in the range of low-viscosity component of the mineralizing provided the lowest interfacial tension and cohesion of the melt mineralizer. The dependence of the decrease in contact angles of wetting additives to decrease the surface tension and viscosity of mineralizers. The processes of spreading of mineralizing a function of time at a temperature of firing. The study of the kinetic characteristics of the ceramic substrate wetting mineralizer showed that the rate of wetting greater for melts with lower viscosity and surface tension. Specific fluidity greater for melts with lower viscosity and surface tension, and varies depending on the type of substrate in the same range.

Keywords: ceramics, mineralizer, viscosity, spreadability.

Введение

Применение минерализующих добавок является эффективным мероприятием интенсификации процессов спекания керамических масс, однако, их выбор чаще всего сводится к эмпирическому подбору состава ускорителя спекания и условий его применения. Признается определенная роль минерализаторов в уменьшении вязкости силикатного расплава за счет ослабления в нем структурных связей, снижения температуры начала плавления системы и увеличения подвижности расплава [1,2]. И лишь в немногочисленных исследованиях указывается на необходимость повышенной химической активности и реакционной

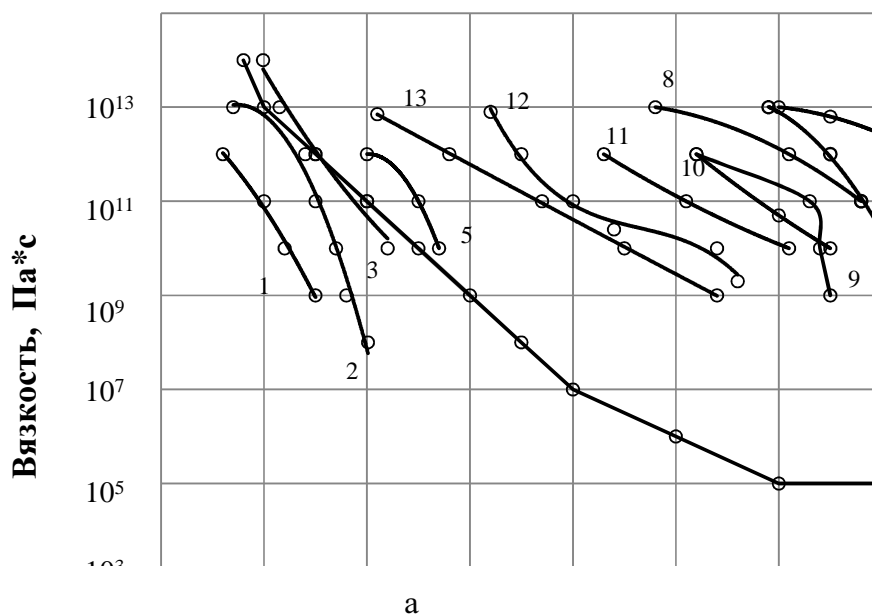
способности собственно минерализующего компонента. Практически отсутствуют исследования по оценке реологических свойств минерализующих добавок (степени вязкости, поверхностного натяжения, смачивающей способности) в температурном интервале обжига изделий.

Материалы и методы исследований

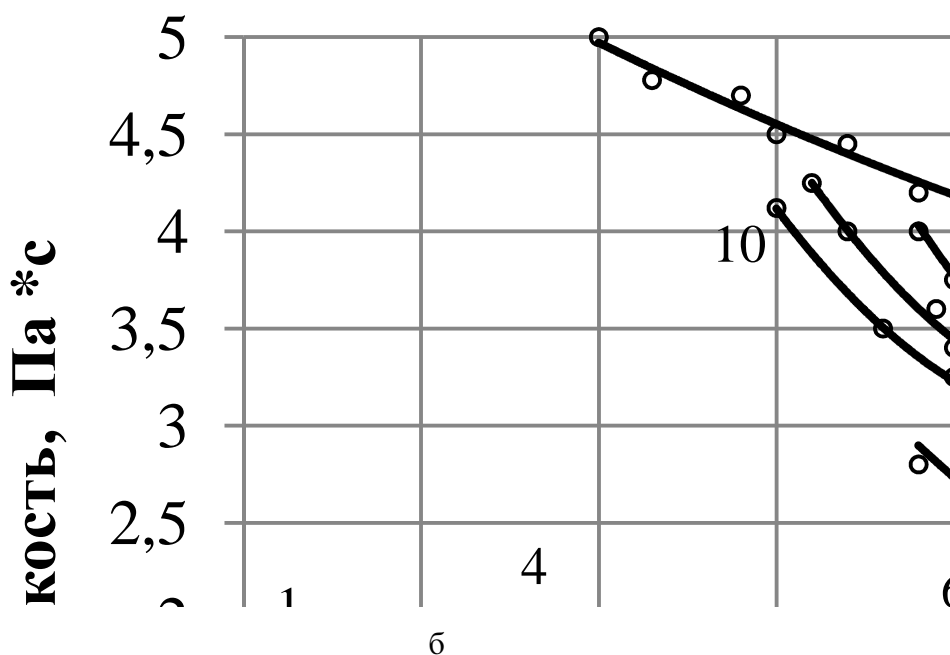
Исследование динамической вязкости осуществляли методом тела, вращающегося в расплаве на ротационном вискозиметре. Краевой угол смачивания расплавов минерализаторов определяли на керамической сырцовой подложке на воздухе при температуре 700–1100 °С по методу сидячей капли.

Результаты исследований и их обсуждение

На рисунке 1 а, б приведены зависимости вязкости минерализующих добавок от изменения температуры в интервале 500–1600 °С. Минерализующие добавки, характеризующиеся широким диапазоном вязкости $\eta=0,6 \text{ Па}\cdot\text{с}-10^{14} \text{ Па}\cdot\text{с}$ условно разделены на две группы: высоковязкие добавки с $\eta = (10-10^{14}) \text{ Па}\cdot\text{с}$ (группа 1) и низковязкие добавки с $\eta=(0,6-6) \text{ Па}\cdot\text{с}$ (группа 2) (таблица 2.1).



1 – эрклез, 2 – борат кальция, 3 – тарный стеклобой, 4 – оконный стеклобой, 5 – фритта, 6 – тальк, 7 – шлак назаровский, 8 – пегматит, 9 – нефелиновый сиенит, 10 – шлак пермский, 11 – перлит, 12 – цеолит, 13 – шлак бурштынский



1 – LiCl; 2 – KCl; 3 – NaCl; 4 – MgCl₂; 5 – KF; 6 – NaF; 7 – Na₃AlF₆; 8 – BaCl₂;
 9 – Na₂SO₄; 10 – Na₂CO₃; 11 – CaCl₂; 12 – CaF₂.

Рисунок 1. Изменение вязкости природных (а) и искусственных (б) плавней от температуры

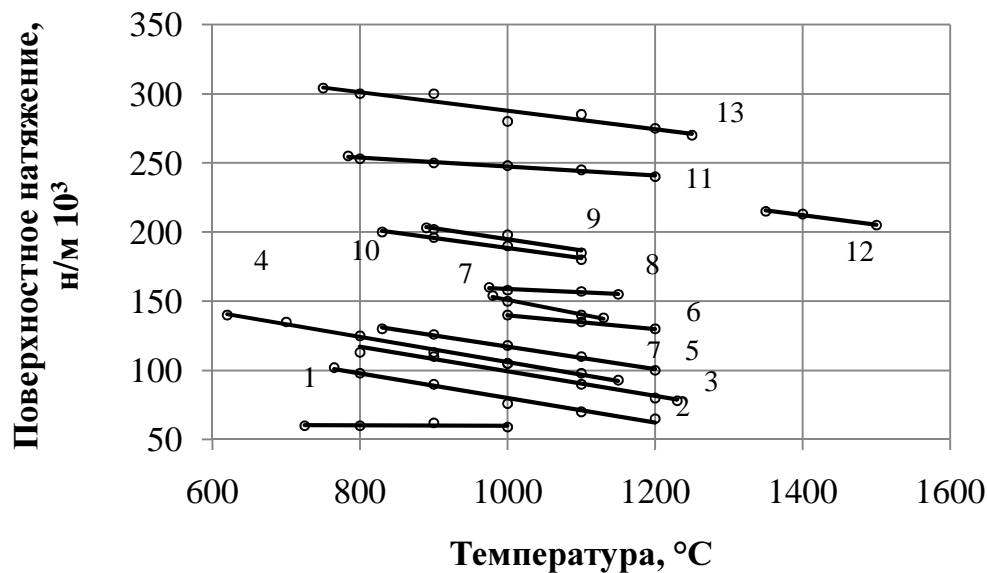


Рисунок 2. Зависимость поверхностного натяжения исследуемых добавок от температуры: 1 – KF ; 2 – KCl ; 3 – NaCl ; 4 – MgCl₂; 5 – LiCl ; 6 – NaF ; 7 – Na₃AlF₆;
 8 – BaCl₂; 9 – Na₂SO₄; 10 – Na₂CO₃; 11 – CaCl₂; 12 – CaF₂; 13 – стеклобой

Для минерализаторов характерно падение вязкости и поверхностного натяжения их расплавов с ростом температуры вследствие усиления броуновского движения, ослабления и

разрыва связей между структурными группами и распада ассоциаций, определяющих активацию вязкого течения. Низковязкие минерализаторы характеризуются быстрым появлением на реологической кривой эффекта инвариантности вязкости при дальнейшем увеличении температуры. Основные термореологические характеристики низковязких минерализующих добавок представлены в таблице 1 и 2. Экспериментальная температура растечения соответствует температуре, превышающей на 50 ° температуру начала плавления. Как следует из таблицы 1, в диапазоне низкой вязкости минерализаторов обеспечивается наиболее низкое межфазное натяжение $\sigma_{ж}$ и когезия расплава W_k минерализаторов, что обуславливает создание тонких пленок между реагирующими компонентами и способствует созданию более прочных кристаллизационных структур. Адгезионные свойства расплавов минерализаторов, оцененные по краевым углам смачивания, представлены на рисунке 3. Краевые углы смачивания минерализаторов уменьшаются с ростом температуры, причем наиболее резко происходит уменьшение краевых углов смачивания для NaCl, что свидетельствует о том, что данный минерализатор более поверхностно активен к керамической сырцовой подложке, что хорошо согласуется с его поверхностным натяжением и вязкостью в данном температурном интервале.

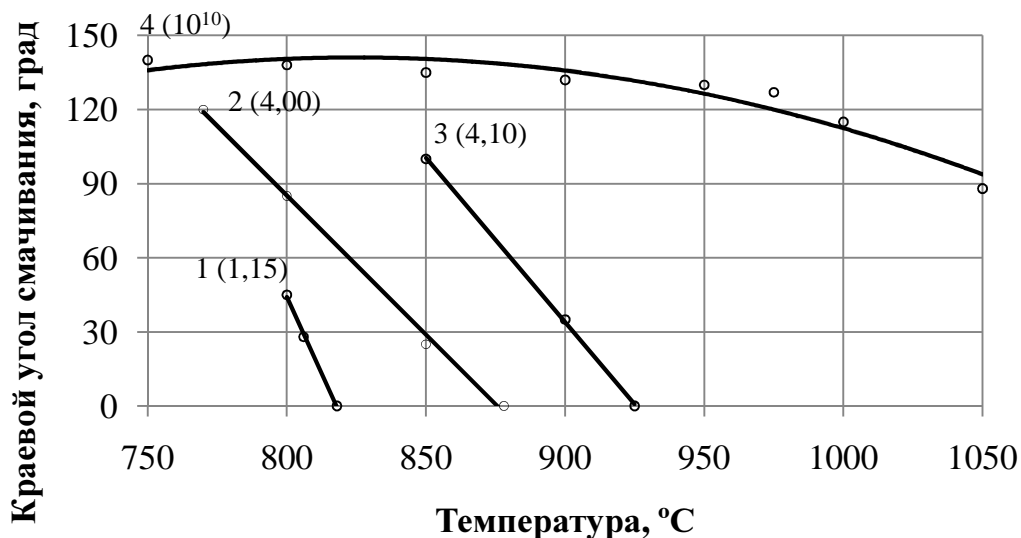


Рисунок 3. Изменение краевых углов смачивания минерализаторов NaCl (1), CaCl₂ (2), Na₂CO₃ (3) и стеклобоя (4) на керамической сырцовой подложке в зависимости от температуры (в скобках – динамическая вязкость минерализатора в Па·с)

Таблица 1. Термореологические характеристики минерализующих добавок

Наименование минерализатора	Температура плавления, °С	Экспериментальная температура растечения, $T_{\text{эксп.р.}}$, °С	Вязкость при $T_{\text{эксп.р.}}$, Па·с	Поверхностное натяжение при $T_{\text{эксп.р.}}$, Н/м·10 ³	Работа когезии расплавов минерализаторов при $T_{\text{пл}}$, Н/м·10 ³
KCl	768	818	0,95	95	200
NaF	997	1047	1,7	133	284
Na ₃ AlF ₆	975	1025	2,75	148	310
CaF ₂	1360	1410	4,5	216	440
Стеклобой	980	1030	10 ⁶	290	580

Таблица 2. Термореологические характеристики минерализующих добавок

Наименование минерализатора	Краевой угол смачивания керамической сырцовой массы θ при $T_{\text{пл}}$, град	Работа адгезии с керамической сырцовой массой W_a при $T_{\text{пл}}$, Н/м · 10 ³	Коэффициент растекания минерализатора S при $T_{\text{пл}}$.	Удельная растекаемость на обожженной керамической подложке ρ_k при $T_{\text{эксп.р.}}$, м ² /г·10 ³	Удельная растекаемость на сырцовой керамической подложке $\rho_{\text{к.с.}}$ при $T_{\text{эксп.р.}}$, м ² /г·10 ³	Удельная растекаемость на металлической подложке ρ_m при $T_{\text{эксп.р.}}$, м ² /г·10 ³
KCl	0	200	0	1,32	3,6	9,6
NaF	75	175	101	1	3	7,2
Na ₃ AlF ₆	81	172	124	0,91	2,8	6,4
CaF ₂	106	155	277	0,55	1,5	4
Стеклобой	130	103,5	477	0,096	0,3	0,11

С увеличением поверхностного натяжения и вязкости минерализатора уменьшение краевых углов в зависимости от температуры выражается более пологими кривыми в следующей последовательности: NaCl (1,15/108) < Na₂CO₃ (4,10/196) < CaCl₂ (4,80/260) < стеклобой (10¹⁰/290) (в числителе – вязкость в Па·с, в знаменателе – поверхностное натяжение в Н/м·10³ минерализаторов при температуре их плавления) [3,4,5]. Для минерализаторов, обладающих низким поверхностным натяжением и вязкостью (NaCl, Na₂CO₃ и др.), характерно снижение краевого угла смачивания до 0 (т.е. до полного растечения) через 50–100 ° от начала их плавления. Для стеклобоя, обладающего поверхностным натяжением, не отличающимся в значительной мере от поверхностного натяжения низковязких добавок (на 30–170 Н/м·10³), характерно снижение краевого угла смачивания от максимальных величин (140 °) при начале размягчения стекла до его минимальных значений в весьма широком интервале температур (>300°), причем при 700–800 °С краевой угол смачивания стеклобоя изменяется незначительно (на 15°), что очевидно связано со значительной в данном температурном интервале вязкостью стеклобоя (10¹⁰–10¹⁵ Па·с). Значительные краевые углы смачивания у низковязких

минерализаторов (таблица 2) объясняются достаточно высоким поверхностным натяжением жидкой фазы минерализатора ($95\text{--}260 \text{ н/м}\cdot 10^{-3}$). Движущая сила процесса растекания минерализатора описывается выражением $\Delta\sigma = \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}} - \sigma_{\text{ж-г}}\cdot\cos\theta$ и определяется соотношением параметров, входящих в эти равенства [2].

На керамической сырцовой подложке, где $\sigma_{\text{т-г}}$ для всех минерализаторов одинаковы, исследованы процессы растекания минерализаторов в зависимости от времени при температуре вблизи начала плавления минерализатора (рис.4), при этом скорость их растекания будет определяться $\sigma_{\text{ж-г}}$ и $\sigma_{\text{т-ж}}$. Как следует из рисунка 4, минерализатор, обладающий наибольшей вязкостью ($\eta = 10^6 \text{ Па}\cdot\text{с}$) – стеклобой, растекается медленнее, чем минерализаторы с низкой вязкостью $\eta = (1,1\text{--}4,8) \text{ Па}\cdot\text{с}$ в виде NaCl , CaCl_2 и CaF_2 . Сравнение скоростей растекания минерализаторов с практически одинаковой вязкостью CaCl_2 ($4,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$) и CaF_2 ($4,5 \text{ Па}\cdot\text{с}$) показывает, что у фтористого кальция наклон кривой более крутой, чем у хлорида кальция. Это, очевидно, объясняется более низким поверхностным натяжением CaF_2 ($\sigma_{\text{ж}} = 0,216 \text{ н/м}\cdot 10^{-3}$) в сравнении с CaCl_2 ($\sigma_{\text{ж}} = 0,280 \text{ н/м}\cdot 10^{-3}$). Скорость смачивания низковязкого минерализатора NaCl , определяемая изменением угла θ во времени τ ($-d\theta/d\tau$) при заданной температуре 800°C , быстро убывала (рисунок 4) и по истечении 30 с приблизилась к нулю.

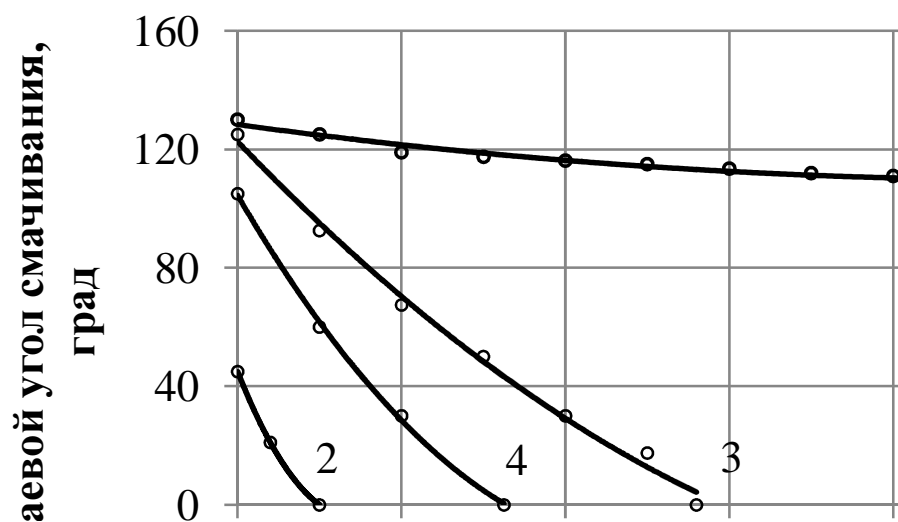


Рисунок 4. Кинетические кривые растекания минерализаторов на керамической сырцовой подложке: 1 – стеклобой при температуре 980°C , 2 – NaCl при 800°C , 3 – CaCl_2 при 770°C , 4 – CaF_2 при 1350°C

Таким образом, подтверждается зависимость [5] скорости растекания тонких пленок от времени и свойств контактирующих фаз, устанавливающая, что при постоянном объеме капель радиус их основания R со временем τ меняется в соответствии с уравнением $R = A(\Delta\sigma/\eta)^m \tau^m$. Это уравнение выведено из предположения, что движение сферического сегмента по поверхности осуществляется под действием результирующей силы поверхностных натяжений, приложенной

к контуру [5]: $F = 2\pi R(\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж} - \sigma_{ж-г} \cdot \cos\theta) = 2\pi R\Delta\sigma$. Сопротивление перемещению жидкости определяет ее вязкость. Изучение кинетических особенностей смачивания минерализаторами керамической подложки показало, что скорость смачивания $d\theta/dt$ больше для расплавов с меньшей вязкостью η и поверхностным натяжением $\sigma_{ж-г}$. В связи с выявленной закономерностью повышения скорости растекания $d\theta/dt$ со снижением вязкости вытекает предположение о взаимосвязи площади контакта минерализатора с подложкой и его терморологическими свойствами – вязкостью η и поверхностным натяжением $\sigma_{ж-г}$.

Исследование удельной растекаемости минерализаторов на различных подложках (керамической сырцовой, керамической обожженной, металлической) свидетельствует, что удельная растекаемость больше для расплава с меньшей вязкостью и поверхностным натяжением и изменяется в зависимости от типа подложки в одних и тех же пределах. Для минерализаторов характерен рост их удельной растекаемости на керамической сырцовой подложке с ростом температуры. Низковязкие минерализаторы характеризуются быстрым появлением эффекта инвариантности удельной растекаемости при дальнейшем увеличении температуры. С увеличением вязкости минерализаторов увеличение удельной растекаемости в зависимости от температуры выражается более пологими кривыми в следующей последовательности: $KCl (0.65) < MgCl_2 (1.30) < KF (0.95) < NaF (1.07) < Na_3AlF_6 (1.65) < \text{стеклобой} (10^4)$. Работа адгезии расплавов минерализаторов (рисунок 5) увеличивается с ростом температуры, причем наиболее резко происходит увеличение работы адгезии для низковязких минерализаторов.

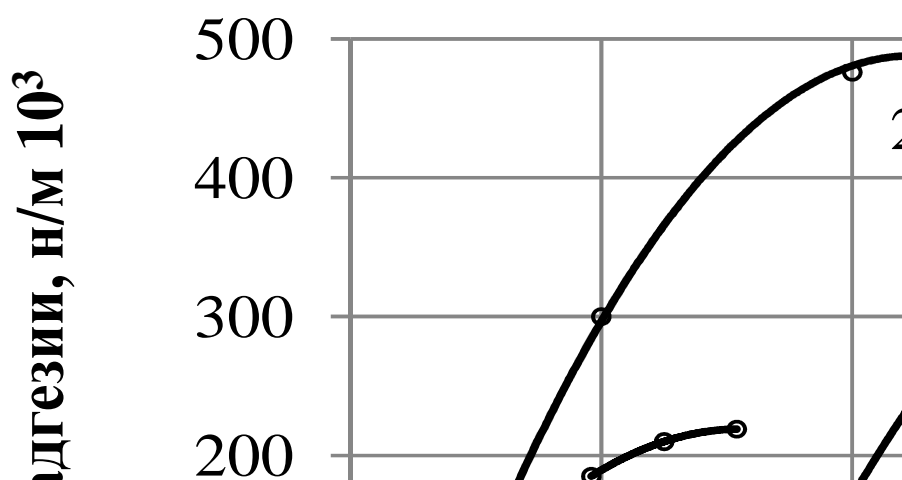


Рисунок 5. Изменение работы адгезии минерализаторов $NaCl$ (1), $CaCl_2$ (2), Na_2CO_3 (3) и стеклобой (4) к керамической сырцовой подложке в зависимости от температуры (в скобках в числителе – динамическая вязкость минерализаторов в Па·с, в знаменателе – поверхностное натяжение минерализаторов в $н/м \cdot 10^3$)

В группе низковязких минерализаторов работа адгезии тем выше, чем больше их поверхностное натяжение в данном интервале температур. Коэффициент растекания (таблица 2), определенный как разность работ адгезии W_a и когезии W_k для всех исследованных минерализаторов, за исключением KCl и $MgCl_2$ в начальный период плавления – величина отрицательная, т.е. минерализаторы полностью не растекаются по поверхности керамической сырьевой подложки. Это обусловлено тем, что силы взаимодействия внутри минерализатора больше сил взаимодействия на границе подложка – минерализатор. При сопоставлении значений коэффициента растекания минерализатора следует полагать, что полученные максимальные абсолютные значения коэффициента растекания ($-S$) для высоковязкого стеклобоя, характеризующие максимальное уменьшение периметра смачивания, площади контакта и минимальной силы прилипания, обеспечивают наименьшее сопротивление взаимному перемещению соприкасающихся тел, т.е. в этом случае трение будет самым слабым [1,5]. Для низковязких минерализаторов характерно, что через весьма незначительный интервал температур (50–100 °) после начала плавления коэффициент растекания становится равным нулю, что означает полное растекание минерализатора по поверхности подложки ($\theta=0$, $W_k=W_a$).

Заключение

По основным терморологическим свойствам в период начала плавления ряд активности минерализаторов располагается в следующем убывающем порядке: $KCl > NaCl > KF > LiCl > NaF > MgCl_2 > Na_3AlF_6 > BaCl_2 > Na_2CO_3 > Na_2SO_4 > CaF_2 > CaCl_2 > \text{стеклобой}$. В данной последовательности происходит снижение удельной растекаемости минерализующих добавок на всех типах исследованных подложек, возрастание вязкости, поверхностного натяжения, когезии расплавов минерализаторов, повышение краевого угла смачивания и падение адгезии расплавов к керамической сырьевой подложке. Выявленный ряд активности минерализаторов позволяет осуществлять направленный подход к оценке эффективности минерализующего компонента в керамических системах.

Список литературы

1. Волконский Б. В. Минерализаторы в цементной промышленности / Б. В. Волконский, Н. Ф. Коновалов, С. Д. Макашов. – М.: Изд. литературы по строительству, 1964. – 199 с.
2. Никифорова Э.М. Минерализаторы в керамической промышленности / Э. М.Никифорова. – Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004. – 108 с.
3. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Никифоров А.И. Способ получения корундовой керамики // Патент России №2405756. 2010. Бюл. №34.

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

5. Попель С. И., Шерстобитов М. А., Дерябин А. А. Влияние поверхностных свойств расплавов на полноту удаления неметаллических включений из стали // Поверхностные явления в расплавах. – К.: Наукова думка, 1968. – С. 364–375.

Рецензенты:

Федоров В.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой неорганической химии, ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет», г. Красноярск.

Прошкин А. В., д.т.н., профессор, начальник лаборатории углеродистых и футеровочных материалов ООО «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», г. Красноярск.