

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭВОЛЮЦИЮ ЦВЕТОВЫХ ПАРАМЕТРОВ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

Савинкова Е.С., Макаров В.Н.
Оренбургский государственный университет

Методом колориметрии оценено влияние микроволновой обработки на значения цветовых параметров образцов алюмосиликатной керамики, полученной на основе природной типичной глины Оренбуржья. Установлен факт влияния микроволнового излучения на фазовые превращения, протекающие при высоких температурах.

Ключевые слова: цветовые параметры, глина, керамика, сушка, обжиги

К алюмосиликатам относят обширный класс кристаллических веществ, типичными и наиболее распространенными представителями которых являются природные минералы. Слоистые минералы – алюмосиликаты, к которым относятся каолинит, монтмориллонит, бентонит и др. являются продуктами разрушения горных пород, и образуют многочисленные виды природных глин, представляющих собой по существу смеси, отличающиеся как соотношением основных компонентов - глинозема и кремнезема, так и содержанием входящих в них различных оксидов. Основой великого множества этих родственных соединений служит алюмосиликатный остов с варьируемым отношением алюминия к кремнию, а в качестве встраиваемых элементов выступают многочисленные оксиды и другие вещества в разнообразных комбинациях.

Оренбургская область обладает огромными запасами глин, полноценному использованию которых мешает недостаточное знание физических процессов синтеза керамики. В современном мире идут исследования по возможности оптимизации структуры и, следовательно, функциональных свойств керамических изделий, варьированием внутренних параметров – состава керамической массы [1,2].

В последнее время возросло число публикаций, посвященных экспериментальным воздействиям микроволнового электромагнитного излучения на порошки природных глин [3], авторами работ [4,5] установлены факты структурных изменений частиц глинистых минералов на мезо- и микроуровнях. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния микроволнового электромагнитного излучения на структурные изменения в керамической массе при высоких температурах. Методами колориметрической градации определено влияние режимов сушки образцов в электромагнитном поле микроволнового диапазона на последующие изменения структурных превращений в керамическом материале во время спекания.

С целью повышения информативности экспериментальных результатов использован режим ступенчатых обжигов – в электропечи типа ПЛ 5/12.5 последовательно при температурах: 300, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100,

1200°C. Выдержка при каждой температуре составляла два часа; скорость нагрева – 30 К/мин. После каждого обжига образцы охлаждали вместе с печью.

Образцы из монтмориллонит содержащей природной глины, химический состав которой представлен в таблице 1, с размерами частиц не более 640 мкм, формовали путем полусухого прессования в форме дисков размерами $d=21$ и $h=10$ мм, сушили на воздухе 72 часа при комнатной температуре.

Таблица 1 – Химический состав глины [2]

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	П.П.П.,%	Σ, %
55,9	9,51	0,86	18,63	0,72	2,05	1,9	3,24	7,08	99,89

Затем первую партию (I) образцов сушили в муфельном шкафу при температуре 160°C 2 часа. Вторую партию (II) образцов обрабатывали в микроволновой камере в течение 40 минут при увеличении мощности от 20 до 100% ($N_{max}=750$ Вт, $f=2,45$ ГГц). Технологические параметры сушки обоих способов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Технологические параметры

Параметры	Муфель	МВ-излучение
Температура, °С	160	120
Время, мин.	120	40
Усадка, %	0,7	1,1
Потеря массы, %	1,74	3,43
Энергозатраты, о.е.	15	1

Существенные различия между технологическими показателями процессов сушки в муфеле и МВ- печи состоят в том, что при близких значениях температуры образцов за время, меньшее в 3 раза, образец теряет в 2 раза больше воды при большей усадке. В микроволновой печи нагрев происходит в объеме образца и для этого активного испарения влаги достаточно 120±10 °С. Различия в макропараметрах, которые «наследуются» и при дальнейшем повышении температуры, подробно описаны в работе авторов [6].

Потеря массы и усадка являются важными макроскопическими параметрами, косвенно подтверждающими изменения в процессах и результатах структурных изменений спекающейся керамики в конкретный момент. Наиболее достоверные результаты можно получить, используя новый, получивший достаточно широкое применение в изучении структуры керамических материалов, метод колориметрической градации [7-10], позволяющий непосредственно наблюдать и измерять значения цифровых параметров. Оптические свойства – значения цветовых параметров красной (R), зеленой (G) и синей (B) компонент, интегральных коэффициентов (КО) отражения оценивали по цифровым изображениям образцов в XYZ - пространстве. Модель XYZ основана на замерах характеристик человеческого глаза (так называемого "Стандартного Колориметрического Наблюдателя"). XYZ – единственная цветовая модель, в которой

любой цвет, ощущаемый человеком, представим только положительными значениями координат. Значения цветовых параметров – коэффициентов отражения КО и цветных компонент R, G, B, измеренные для исследуемых партий образцов, представлены на рисунках 1 – 3. Погрешность измерений составляет $\pm 0,01$.

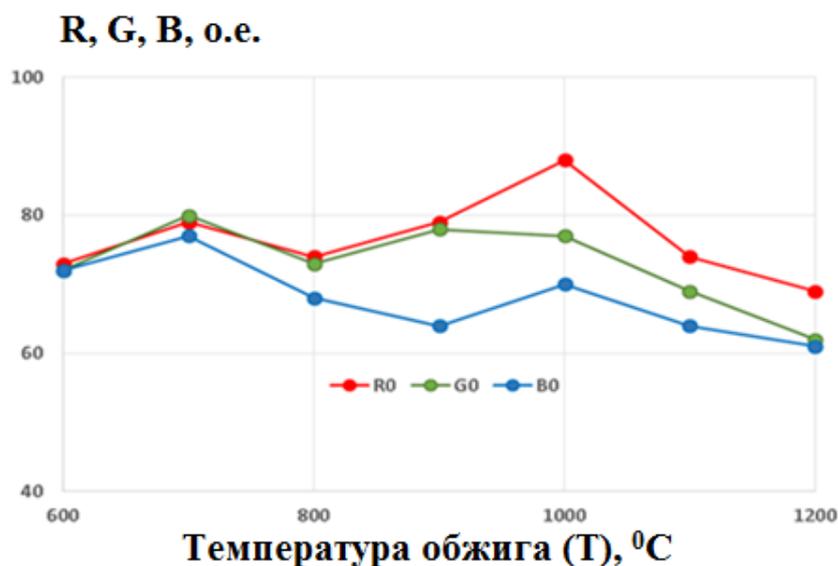


Рисунок 1 - Зависимости R, G, B параметров для образцов, обожженных при разных температурах (традиционная сушка в муфельной печи)

Видно, что во всем температурном интервале обжига доминирует красная компонента, которая достигает максимального значения после обжига при 1000°C , что соответствует процессу активного фазового превращения оксидов железа в гематит Fe_2O_3 . Дальнейшее снижение цветовых параметров с повышением температуры обжига можно объяснить образованием на поверхности образцов полупрозрачной стеклофазы.

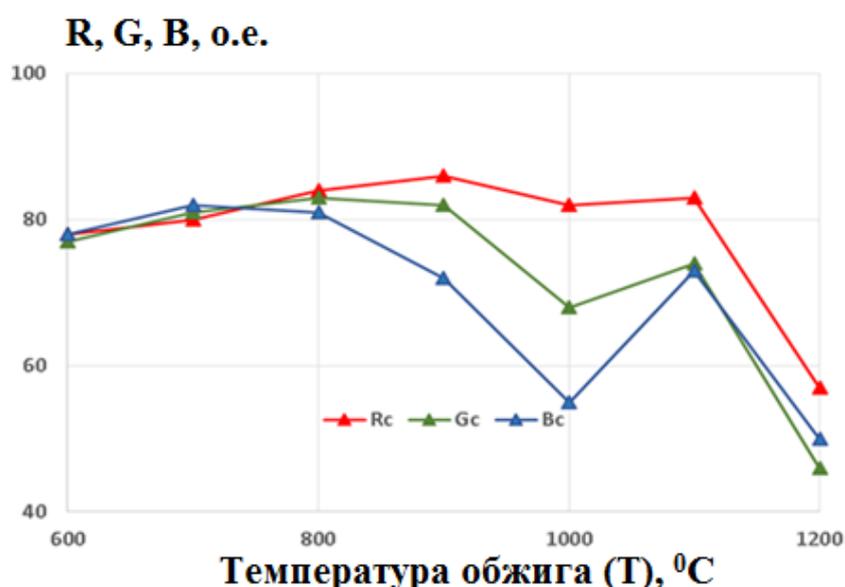


Рисунок 2 - Зависимости цветовых параметров для образцов, высушенных путем микроволновой обработки.

Сравнение графических зависимостей цветовых параметров, изображенных на этих рисунках 1 и 2, показывает, что значения R, G, B после обжига при 900⁰С в пределах погрешности не различаются.

Обжиг при 1000⁰С приводит к резкому снижению синей компоненты (на 20%), что свидетельствует о существенных различиях в образовавшихся фазовых составах. Снижение в 1,5 раза значений цветовых параметров образцов, подвергнутых микроволновому воздействию, обожженных при 1200⁰С.

Результаты эволюции интегральных коэффициентов отражения от поверхностей образцов обеих партий представлены на рисунке 3. На рисунке 3 показаны изображения поверхностей разрушения образцов, обожженных при 1000, 1100 и 1200⁰С. Слева приведены образцы партии I, после сушки в муфельной печи. Справа – образцы партии II, высушенные в электромагнитном микроволновом поле. После обжига при 1000⁰С имеют разные оттенки, после 1100⁰С – разноцветную дисперсность белых частиц кристобалита. Обжиг при 1200⁰С кардинально меняет фазовый состав, характер излома и поровое пространство.

Партия I (сушка в муфелье)

Партия II (сушка в микроволновом поле)



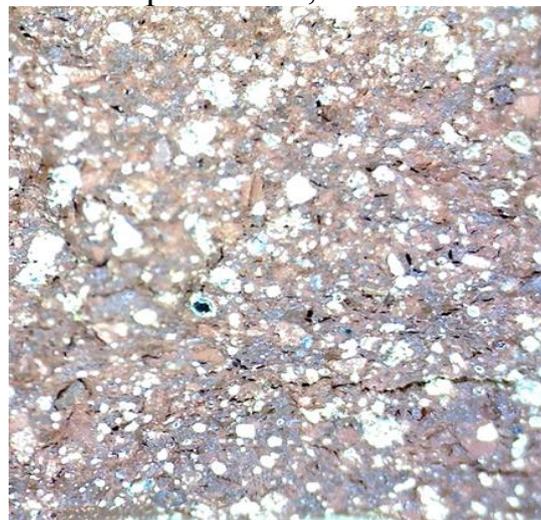
Обжиг при 1000⁰С, X 50



Обжиг при 1000⁰С, X 50



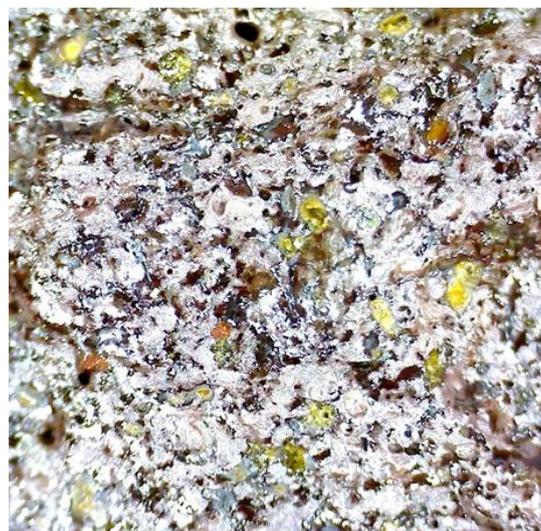
Обжиг при 1100⁰С, X 50



Обжиг при 1100⁰С, X 50



Обжиг при 1200⁰С, X 50



Обжиг при 1200⁰С, X 50

Рисунок 3 - Изображения поверхностей разрушения обожженных образцов партий I и II

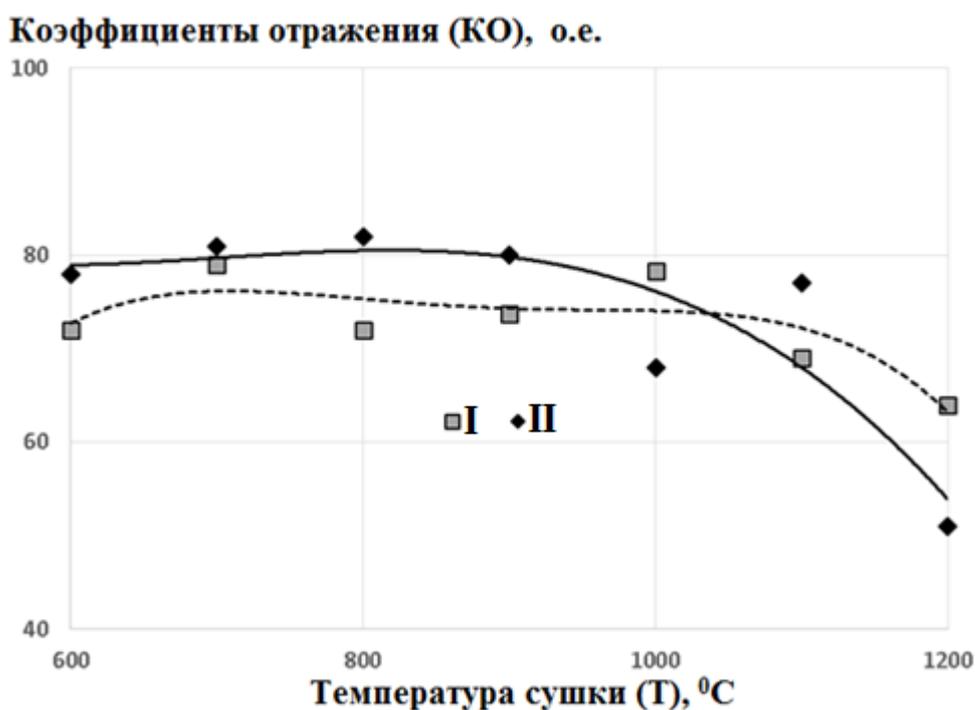


Рисунок 4 – Температурные зависимости коэффициентов отражения для образцов, высушенных в муфеле и в микроволновой камере.

По температурным зависимостям значений цветовых параметров для обеих партий образцов можно определить, что на протяжении значительного температурного диапазона от 600 до 900 °С поверхности образцов, подвергнутых микроволновому воздействию, имеют большие значения коэффициентов отражения после обжига. При 1000 °С ситуация существенно изменяется, и далее значения КО понижаются. Значения КО партии II изменяются скачкообразно.

но и после обжига при 1200 °С становятся в 2 раза меньше, чем для образцов партии I (рисунок 4). Это факт указывает на большее количество стеклофазы в образцах, подвернутых микроволновому облучению. Анализ различий в процессах формирования фазовых составах в двух партиях образцов требует специального комплекса исследований.

Авторы статьи выражают благодарность кандидату физико-математических наук Четвериковой Анне Геннадьевне и доктору физико-математических наук Каныгиной Ольге Николаевне за ценные советы при планировании исследования.

Список литературы

1. Фракционные составы кирпичных глин Оренбуржья/ О.Н. Каныгина, О.С. Кравцова, И.Н. Анисина и др.// Вестник Оренбургского государственного университета. – 2011. – №12 (131). – С. 396-398.

2. Анисина, И.Н. Влияние состава шихты на кинетику спекания монтмориллонитосодержащей глины / И.Н. Анисина, А.Г. Четверикова, О.Н. Каныгина// Материаловедение. – 2012. – №12. – С. 48-52.

3. Прохина, А. В. Модификация поверхности глинистых минералов с высоким содержанием монтмориллонита в электромагнитном поле высокой частоты / А.В. Прохина, Н.А. Шаповалов, М.М. Латыпова // Современные наукоемкие технологии. 2011. № 1. С. 135-136.

4. Знаменский, Л.Г. Низкотемпературный синтез муллита в керамике по золь-гель процессу при электроимпульсном воздействии на коллоиды / Л.Г. Знаменский, А.С. Варламов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – №4-5. – С. 2-5.

5. Женжурист, И.А. Эффективность микроволновой обработки глинистых композиций при подборе шихты в технологии керамики // Строительные материалы. – апрель 2015. – С.60-63.

6. Савинкова, Е.С. Качественная модель структурных превращений в образце из природной глины при температурном воздействии / Е.С. Савинкова, О.Н. Каныгина // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. Материалы Всероссийской научно-методической конференции.: Оренбургский государственный университет. – 2017. – С. 1844-1847.

7. Четверикова, А.Г. Оптико-физические методы регистрации слабых структурных откликов дисперсных глинистых систем на воздействие микроволнового излучения / А.Г. Четверикова, М.М. Филяк, О.Н. Каныгина, Е.С. Савинкова // Измерительная техника. – 2017. – №11. – С. 27-32.

8. Четверикова, А.Г. Метод колориметрической градации в RGB-пространстве как способ регистрации структурных изменений в керамическом материале / А.Г. Четверикова, О.Н. Каныгина // Измерительная техника. № 6. 2016. С. 44–48.

9. ГОСТ 13068-67. Колориметрия. Термины, буквенные обозначения. - Введ. 1968 – 01 – 01. – М. : Изд-во стандартов, 1967. – 15 с.

10. Фершильд М. Д. Модели цветового восприятия, 2-е издание / пер. с англ. А.Е. Шадрин. USA : Rochester Institute of Technology, 2006.