

2001-219

*На правах рукописи*

**СКРИПНИКОВ Александр Александрович**

УДК 621.002.3:669.018.9

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ШИХТЫ  
НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КЕРАМИКИ**

**Специальность 01.04.14. –  
ТЕПЛОФИЗИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА**

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

БИШКЕК 2000

Работа выполнена на кафедре физики Кыргызско-Российского Славянского университета

**Научные руководители:**

доктор физико-математических наук,  
профессор **Лелевкин В.М.**

кандидат физико-математических наук,  
доцент **Каньгина О.Н.**

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук,  
профессор **Терехов В.И.**

кандидат физико-математических наук  
**Урусов Р.М.**

**Ведущая организация:**

Институт физики Национальной Академии  
наук Кыргызской Республики

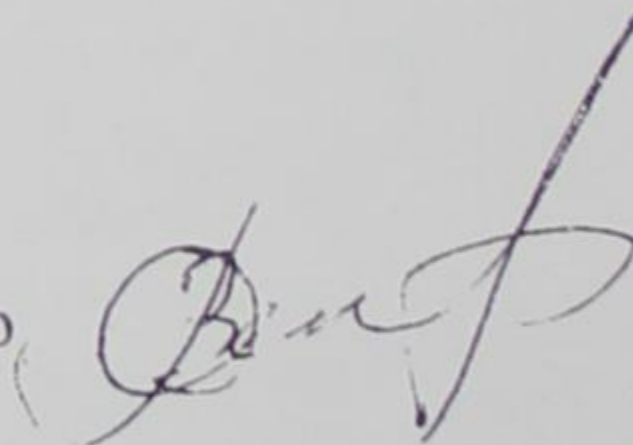
Защита состоится « 21 » декабря 2000 г. В 13.00 часов на заседании специализированного Совета ДО59.04.01 по присуждению учёных степеней доктора и кандидата наук в Кыргызско-Российском Славянском университете:

Кыргызстан, 720000, г.Бишкек, ул. Киевская, 44.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке Кыргызско-Российского Славянского университета, г. Бишкек.

Автореферат разослан « 16 » ноября 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета к. ф.-м. н., доцент



**Семенов В.Ф.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния состава компонентов шихты на механические и теплофизические свойства керамики.

Актуальность темы обусловлена необходимостью комплексного исследования глинистых минералов Кара-Кичинского и Ивановского месторождений Кыргызской Республики с целью разработки новых технологических методов их применения при изготовлении керамических изделий промышленного и бытового назначения. Специфические особенности глинистых минералов позволяют рассматривать их как модельные объекты для разработки на основе глин подобного типа керамических материалов различного назначения.

Предварительные исследования, проведенные С.Ж. Жекишевой и Г.Н. Масленниковой, показали, что минералы этих месторождений являются перспективным сырьём для керамической промышленности. Анализ литературных источников показал заметное влияние степени измельчения глинистых минералов (месторождения Украины и России) на структурно-механические характеристики массы, на дообжиговые и обжиговые свойства изделий. Этот вопрос изучался многими авторами: Лыковым А.В., Белопольским М.С., Гальпериной М.К., Балкевичем В.Л., Полубояриновым Д.Н., Павловым В.Ф., Дульневым Г.Н. и др. Исследование влияния катионного обмена на разжижаемость глин, на структурно-механические характеристики и формуемость керамических масс проводилось Ничипоренко С.П., Гальпериной М.К., Пивинским Ю.Е., Круглицким Н.Н. и др.

Вместе с тем, не разработан комплексный подход в исследовании влияния начальных параметров шихты (ионного состава - на микроуровне, степени измельчения исходного материала - на мезоуровне) на свойства керамической массы на всех стадиях технологического процесса изготовления изделий. Особый интерес представляет изучение эволюции исходной структуры и начальных параметров (дисперсность и ионный состав) на конечные механические и теплофизические свойства изделий.

Получение новых материалов, обладающих большой прочностью, термостойкостью и другими высокими теплофизическими свойствами при относительно дешёвом исходном сырье представляет большой интерес для всех отраслей промышленности.

Для создания стабильной технологии необходима разработка физических моделей учитывающих следующие аспекты:

- поведение керамической массы при различных механических нагрузках в зависимости от дисперсности твёрдой фазы и ионного состава жидкой фазы;

- протекание физических процессов при сушке керамических изделий и влияние на них исходных параметров шихты (дисперсности глинистых частиц и ионного состава воды);

- реакцию структуры керамической массы при обжиге в зависимости от исходного состава шихты;

- определение эксплуатационных и физико-технических показателей керамических изделий.

**Цели и задачи работы:** комплексное исследование влияния степени измельчения (дисперсности) исходного сырья – глины и ионного состава воды затворения на свойства керамической массы на всех технологических этапах для определения возможности прогнозирования конечных свойств керамических материалов.

Развитие керамической промышленности связано с всесторонним анализом потенциала местного сырья. Особую значимость имеет поиск условий подготовки (физических, физико-механических, физико-химических) исходных природных материалов для получения керамики с прогнозируемыми свойствами. Исследование процессов структурообразования на микроуровне даст возможность выявить закономерности получения требуемых свойств изделий, проследить эволюцию первоначальной системы глина-вода, выявить влияние на неё различных внешних воздействий (механических, термических), проанализировать состояние этой системы на микро- и мезоуровнях на всех технологических этапах.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

- определить влияние дисперсного состава исходных материалов на упруго-пластические свойства керамической массы;

- найти оптимальные параметры дисперсности и ионного состава первичных компонентов, определяющих технологические свойства керамической массы;

- оценить влияние тепловых процессов при сушке и обжиге на эволюцию микро- и мезоструктуры керамических материалов;

- выявить механизм влияния характеристик исходного состава шихты на структуру и свойства кремнезёмистой керамики;

- установить возможность прогнозирования механических и теплофизических свойств керамических изделий.

**Научная новизна:**

1. Установлена связь между параметрами структуры шихты на микро- и мезоуровнях с механическими и теплофизическими свойствами кремнезёмистой керамики. Показано, что конечные свойства кремнезёмистой керамики зависят от начальных параметров шихты (дисперсности твёрдой фазы и ионного состава жидкой фазы);

2. Разработан метод, позволяющий экспрессно определять реологические свойства влажной керамической массы. Впервые введён коэффициент структурной чувствительности, определяющий склонность керамической массы к эластической деформации, которая обусловлена растяжением водных прослоек;

3. Найдены оптимальные параметры (степень измельчения и ионный состав воды) первичных компонентов, определяющих формовочные и литейные свойства керамической массы;

4. Развита метод определения капиллярно-неподвижной влаги в керамическом материале при сушке. Определена чувствительность керамических масс к сушке в зависимости от дисперсности твёрдой фазы и ионного состава воды;

5. Предложена математическая модель, описывающая нестационарные поля влагосодержания при сушке керамических изделий.

#### **Практическая значимость:**

1. Впервые проведены комплексные исследования глинистых минералов Кара-Кичинского и Ивановского месторождений, позволяющие рассматривать их в качестве модельных при разработке стабильных керамических технологий для глин подобного типа;

2. Получены данные, характеризующие структурно-механические свойства керамических масс, дающие возможность выбрать начальные параметры шихты и обеспечивающие оптимальные формовочные и литейные свойства;

3. Предложен метод определения капиллярно-неподвижной влаги в материале определяющий чувствительность глинистых минералов к сушке и сокращающий количество брака при производстве керамических изделий за счёт оптимизации режима сушки;

4. Предложена теоретическая модель, позволяющая рассчитывать влагосодержание в керамическом материале при сушке в разные временные интервалы.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась соблюдением требований ГОСТ по испытаниям керамических образцов.

#### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Экспериментальные исследования зависимостей структурно-механических характеристик керамической массы от дисперсности твёрдой фазы и ионного состава воды затворения;

2. Определение оптимального состава исходной шихты на микро- и мезоуровнях для формирования структуры кремнезёмистой керамики с заданными эксплуатационными свойствами;

3. Структурный параметр керамической массы, определяющий её способность к развитию эластической деформации;

4. Метод анализа механизмов пластической деформации по изменению скоростей деформации на последовательных отрезках времени нагружения;

5. Метод определения прямыми измерениями количества неподвижно-капиллярной влаги в образцах, остающейся после окончания усадки при сушке, а также коэффициент чувствительности глин к сушке;

6. Определение оценочных значений коэффициента диффузии влаги из образцов в периоде падающей скорости сушки. Связь между коэффициентами диффузии, релаксации и линейными размерами образцов;

7. Математическая модель (уравнения, начальные и граничные условия, коэффициенты), позволяющая численно определять влагосодержание в материале в различные временные периоды сушки;

8. Совокупное влияние дисперсности и ионного состава керамической массы на теплофизические свойства керамических изделий.

**Апробация работы.** Основные результаты докладывались и обсуждались на Международной научно-теоретической конференции, посвященной 5-летию Кыргызско-Российского Славянского университета (Бишкек 1998), Международном научно-техническом семинаре «Нетрадиционные технологии в строительстве» (Томск 1999), научной конференции «Наука и наукоёмкие горные технологии» (Бишкек 2000), 6-ой Казахстанской конференции по физике твёрдого тела, с международным участием (Актобе 2000).

**Публикации.** Результаты диссертационной работы опубликованы в 12 печатных работах.

#### **Структура и объём диссертации.**

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и библиографического списка литературы.

Работа содержит 149 страниц машинописного текста, 22 таблицы и 32 рисунка. Список цитируемой литературы включает 158 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении дана общая характеристика работы, показана актуальность комплексного исследования влияния степени измельчения (дисперсности) твёрдой фазы и ионного состава воды на свойства кремнезёмистой керамики, сформулированы цели и задачи работы, определены её научная новизна и практическая ценность.

В первой главе приводятся данные об изучаемом материале, химико-минералогический состав глинистых минералов (табл.1) и ионные составы воды (табл.2), применяемой для затворения шихты.

Первый тип минерала – глинистый минерал месторождения Кара-Киче, относится к каолинито-гидрослюдистой группе минералов. Второй тип минерала - глинистый минерал Ивановского месторождения с преобладающим содержанием монтмориллонита.

Таблица 1

Химический состав (масс.%)

Оксиды	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	пшп
Тип минерала									
1. каолинит	62,0	26,1	0,6	0,8	0,3	1,0	1,8	0,4	7,7
2. монтмориллонит	54,1	17,6	1,0	6,0	4,8	3,0	3,9	1,2	8,4

Для определения влияния воды затворения на процессы структурообразования керамических масс и на их свойства при термических воздействиях использовано четыре вида: щелочная (I), вода питьевая (II), в соответствии с ГОСТ 2874-82, дистиллированная (III), кислая (IV).

Таблица 2

Ионный состав воды, мг/л

Вид воды	pH	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup>
I	12,23	345	336	66	4	4	17	756
II	8,10	-	195	13	57	13	43	184
III	5,60	-	12	0,1	-	-	1	12
IV	3,60	-	-	1083	73	13	41	1038

Проведён анализ взаимодействия исследуемых глинистых минералов различной степени измельчения с водой затворения четырёх ионных составов. Методом помола и отсева получено три фракции частиц данных минералов (0,056-0,2; 0,2-0,63 и 0,63-1,0 мм). Определено соотношение толщины водных оболочек твёрдых частиц разных размеров в зависимости от концентрации ионов в воде затворения: 8:4:1:9, соответственно, для I, II, III и IV вида воды.

Величину водной оболочки вокруг твёрдой частицы можно охарактеризовать через электрокинетический потенциал –  $\xi$ , индивидуальный для каждого глинистого минерала и связанный с соотношением в минерале кремнезёма (SiO<sub>2</sub>) и глинозёма (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Чем выше  $\xi$ , тем толще водная оболочка частицы. Для нейтральной дисперсионной среды определены значения  $\xi = -23$  мВ и  $-27$  мВ (соответственно, для глин Кара-Киче и Ивановской), которые показывают, что толщина водной оболочки у монтмориллонитовой глины больше.

Изучены упруго-пластические свойства керамических масс на основе шихты с разными размерами частиц и различным ионным составом

воды затворения на установке с параллельно-смещающейся пластинкой (прибор Д.М. Толстого). Керамические массы готовились при различных сочетаниях размеров глинистых частиц исследуемых минералов и составов воды затворения. Получено семейство реологических кривых, характеризующих упруго-пластические свойства керамических масс.

Типичная зависимость деформации керамической массы от времени нагружения –  $\varepsilon = f(t)$  приведена на рис. 1. По полученным сериям кривых для каждого образца определяли следующие структурно-механические параметры: условно-мгновенный модуль  $E_1$ , эластический модуль  $E_2$  и равновесный модуль  $E$ .

Анализ значений упруго-пластических параметров показал, что упругая и общая деформация растут с увеличением размеров частиц для керамической массы, составленной из глины Кара-Киче и щелочной воды.

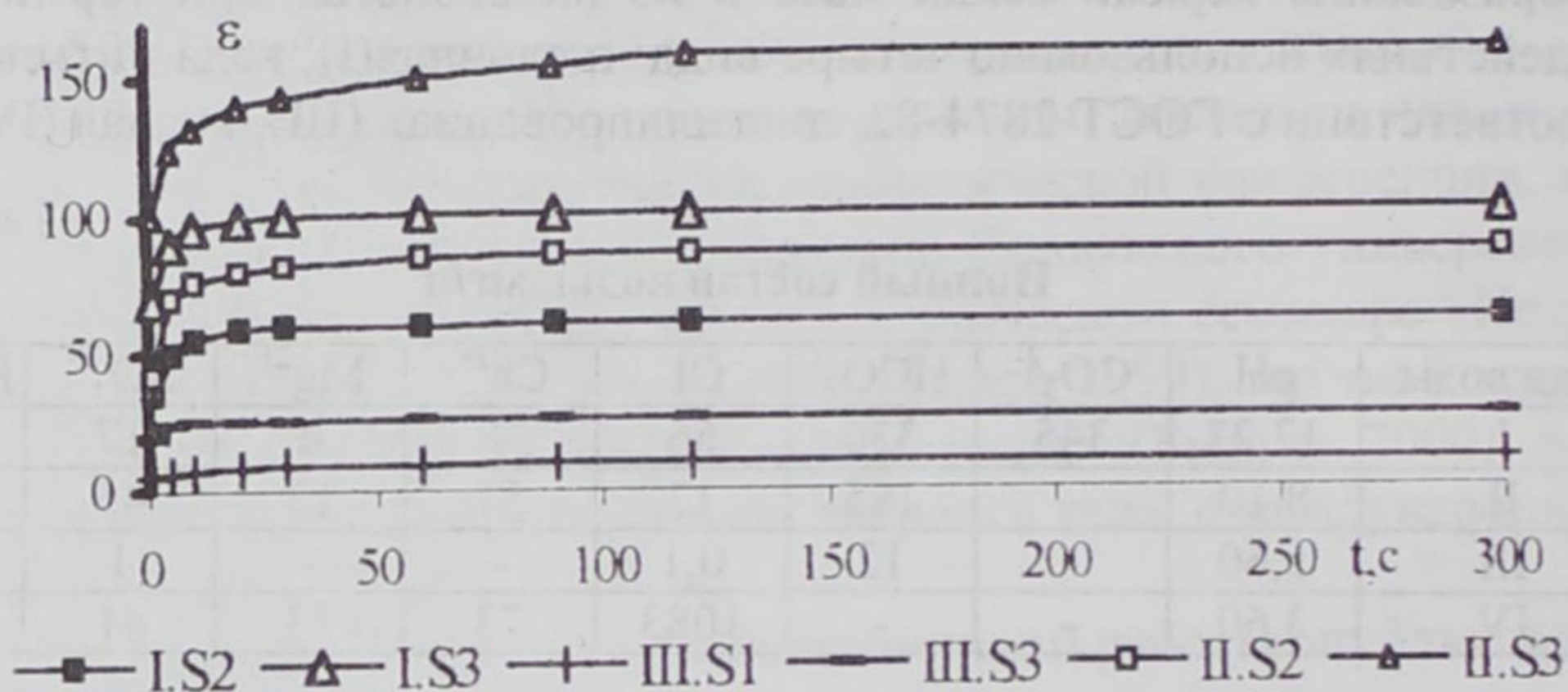


Рис. 1. Зависимость деформации от времени нагружения.

Пластическая деформация и равновесный модуль упругости уменьшаются. Применение дистиллированной и водопроводной воды нарушает линейную зависимость деформации от размеров зёрен и сводит пластическую деформацию к нулю. Прочность быстро падает с ростом зёрен. Образцы с кислой водой имеют минимальную прочность.

Для керамической массы, составленной из минерала-монтмориллонитовой глины и щелочной воды (I), прослеживаются те же закономерности, однако, при одинаковых нагрузках общая деформация в 2.5 раза меньше, а пластическая деформация для крупнозернистых образцов равна нулю. Эластичность увеличивается с ростом нагрузки независимо от размеров зёрен. Замена воды на водопроводную и дистиллированную не приводит к существенным изменениям упруго-пластических характеристик, добавление кислой воды (IV) способствует увеличению пласти-



ческой, максимальной деформации, эластичности и снижению равновесного модуля  $E$ . Второй минерал оказывается более чувствительным к ионному составу воды при всех размерах зёрен.

Установлено (рис. 1), что предел упругой деформации наступает через пять секунд с момента деформации и начальный участок кривых имеет форму параболы:

$$\varepsilon = K_{\text{стр}} \sqrt{t}, \quad (1)$$

где  $K_{\text{стр}}$  – структурный параметр;  $t$  – время деформации.

Деформация связана со скольжением частиц твердой фазы относительно друг друга без разрыва пространственных связей, т.е. без разрушения водных оболочек.  $K_{\text{стр}}$  зависит от характера взаимодействия глинистого минерала с водой затворения, сил сцепления частиц между собой, приложенного внешнего усилия и характеризует чувствительность системы к медленным эластическим деформациям. Значения  $K_{\text{стр}}$  зависят от размеров зёрен, приложенной нагрузки и не зависят от ионного состава воды. Для глины Кара-Киче чувствительность к деформации увеличивается с размером зёрен и  $K_{\text{стр}}$  возрастает в 5 раз при повышении внешней нагрузки от 2 до 4 КПа. Затем наступает разрушение образцов. Значение  $K_{\text{стр}} = 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1/2}$  можно считать предельным для данной глины. Линейный рост значений  $K_{\text{стр}}$  с увеличением размера зёрен вполне укладывается в представления о том, что в крупнозернистых образцах водные прослойки толще и могут больше растягиваться.

Таблица 3

Значения  $K_{\text{стр}}$  при разных нагрузках, размерах и видах вод

Минерал, вода, нагрузка	1. I. 2 КПа			1. I. 4 КПа			1. III. 4 КПа		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
Фракции	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
$K_{\text{стр}} \cdot 10^{-3}$	2,0	3,0	1,5	4,0	11,0	15,0	7,0	9,0	11,0
$K_{\text{стр. ср.}} \cdot 10^{-3}$	2,0			10,0			9,0		
Минерал, вода, нагрузка	2. I. 4 КПа			2. I. 6 КПа			2. II. 6 КПа		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
Фракции	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
$K_{\text{стр}} \cdot 10^{-3}$	2,5	2,5	3,0	4,0	13,5	11,5	12,0	15,0	15,5
$K_{\text{стр. ср.}} \cdot 10^{-3}$	2,5			9,5			11,0		
Минерал, вода, нагрузка	2. IV. 2 КПа			2. IV. 4 КПа			2. IV. 6 КПа		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
Фракции	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
$K_{\text{стр}} \cdot 10^{-3}$	1,5	1,0	5,5	3,5	3,0	2,5	35,0	31,5	12,0
$K_{\text{стр. ср.}} \cdot 10^{-3}$	2,5			3,0			22,0		

Для Ивановской глины установлено, что увеличение нагрузки с 2 до 4 КПа практически не влияет на степень деформации водной оболочки. Взаимодействие водных оболочек с частицами значительно, и механизм межзёрненного скольжения развивается слабо.

В монтмориллоните при взаимодействии с водой «рыхлая» решётка способствует значительному диспергированию исходных частиц, и зависимость  $K_{стр}$  от размера зёрен не наблюдается. На рис.2 и 3 представлена эволюция скорости деформации систем глина-вода на различных временных интервалах.

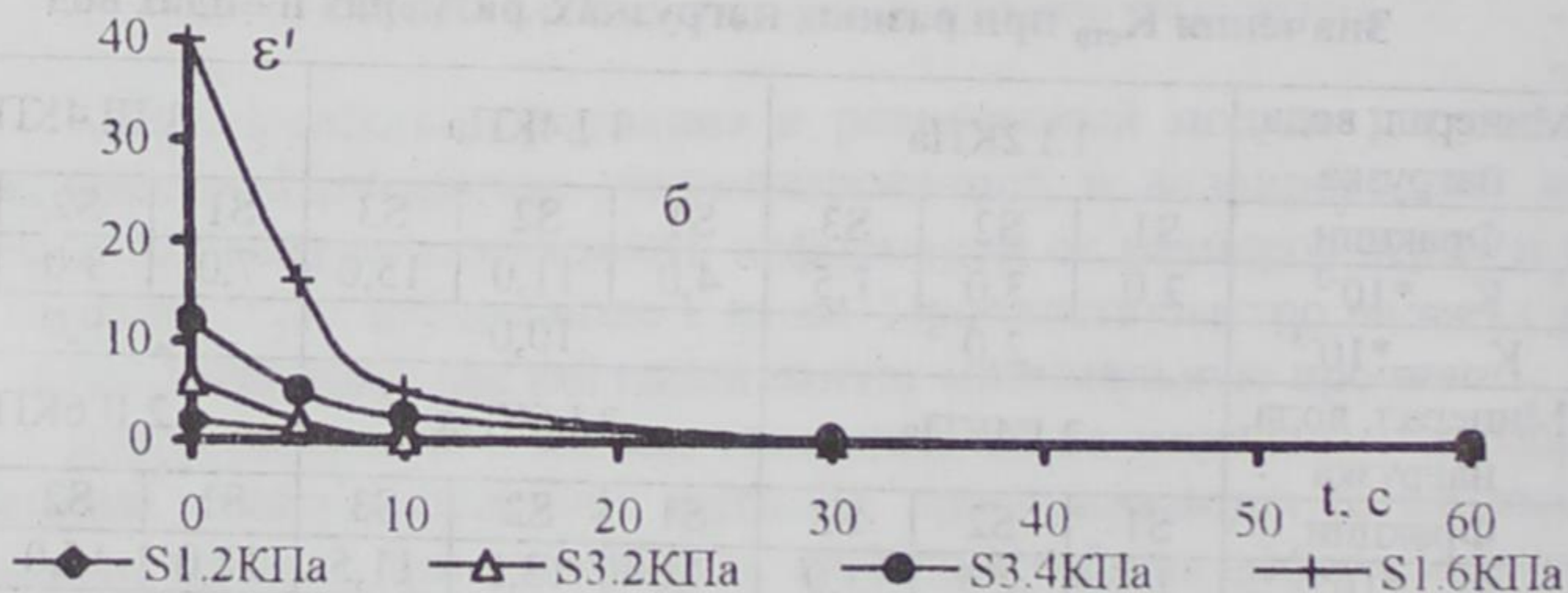
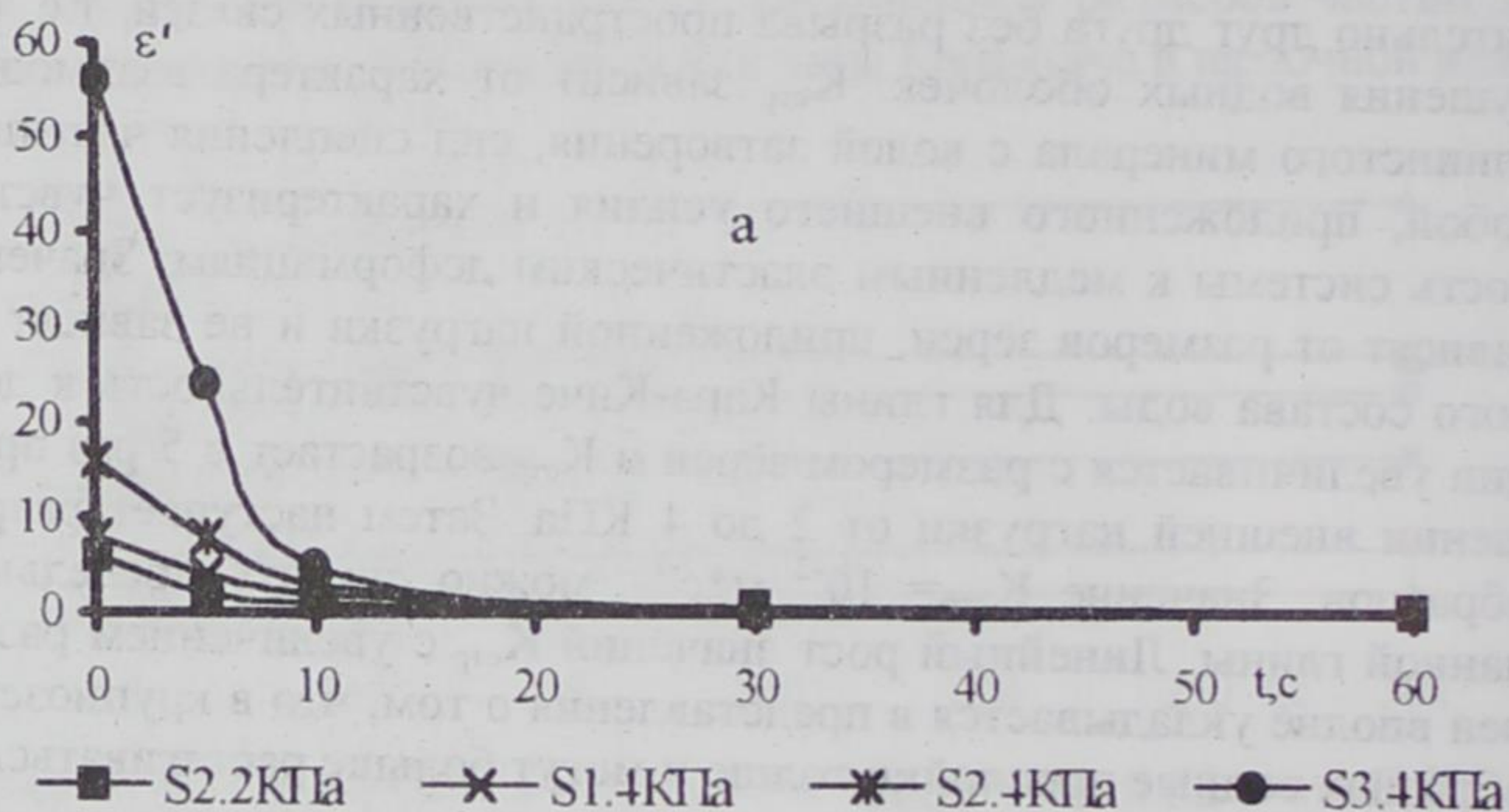


Рис.2. Зависимости скоростей деформации ( $\epsilon' \cdot 10^{-2}, \%/с$ ) от времени нагружения (с) для керамической массы на основе глины Кара-Киче: а) щелочная вода; б) дистиллированная вода.

Для глины Кара-Киче начальная скорость деформации пропорциональна внешней нагрузке и обратно пропорциональна размерам зёрен (рис.2). Это хорошо коррелирует с анализом способности образцов к эластической деформации. Влияние ионного состава проявляется в величинах скорости деформации в первые 10 секунд. Средние значения начальных скоростей деформации при одних и тех же нагрузках в массе с щелочной водой в 20 раз выше, чем с дистиллированной. В обоих случаях за 10 секунд скорость деформации падает на порядок и в массе с дистиллированной водой становится чрезвычайно низкой, по сути дела, начинается «течение» с постоянной скоростью деформации. В массе с щелочной водой подвижность частиц в одно и то же время значительно выше (рис.2). Следовательно, межзёренные прослойки менее вязкие и в то же время достаточно прочно связаны с поверхностью частиц, поскольку структура не разрушается. Из этого можно заключить, что масса из глины Кара-Киче с щелочной водой наиболее перспективна для формовки.

Существенные различия в упруго-пластических свойствах исходного состава шихты могут «наследоваться» при тепловых процессах – сушке и обжиге. Композиция на основе глины Кара-Киче и щелочной воды по реологическим свойствам соответствует жидкости с тиксотропной текучестью, когда скорость сдвига является линейной функцией напряжения сдвига, а для начала деформации необходима определённая нагрузка.

Эффективность использования скоростей деформации для анализа механизма деформации подтверждается результатами исследований керамических масс на основе глины Ивановского месторождения (рис. 3а-в).

Масса со щелочной водой характеризуется тиксотропным течением (рис.3а), а две остальные деформируются по разным механизмам. Масса с водопроводной водой деформируется со скоростью, рост которой описывается степенной функцией от времени  $\dot{\epsilon}' = P^n$ . Показатели степени изменяются от величины размера частиц. Это свидетельствует о бингамовском течении (рис.3в). Зависимость скорости деформации от напряжения для массы с кислой водой свидетельствует о её дилатантном поведении (рис.3б). Причиной дилатансии может быть наличие частиц с выраженным двойным слоем, которые медленно выравнивают соответствующие скорости сдвига и задерживают его, вязкость при этом быстро возрастает. Масса упрочняется, затем становится жидкотекучей. Керамическая масса на основе Ивановской глины с кислой водой показала высокую пластичность (выше 12%) и может быть использована для шликерного литья.

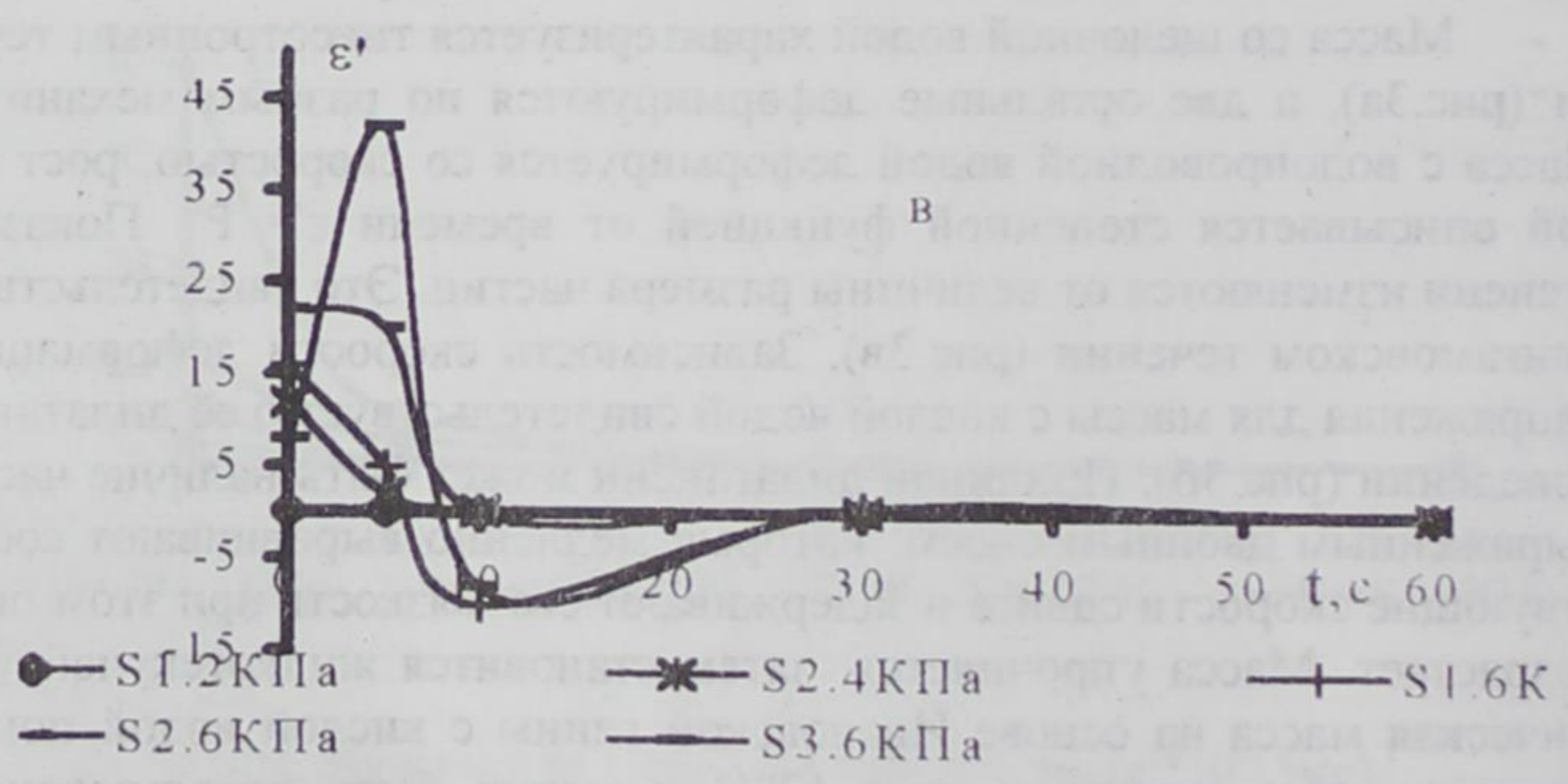
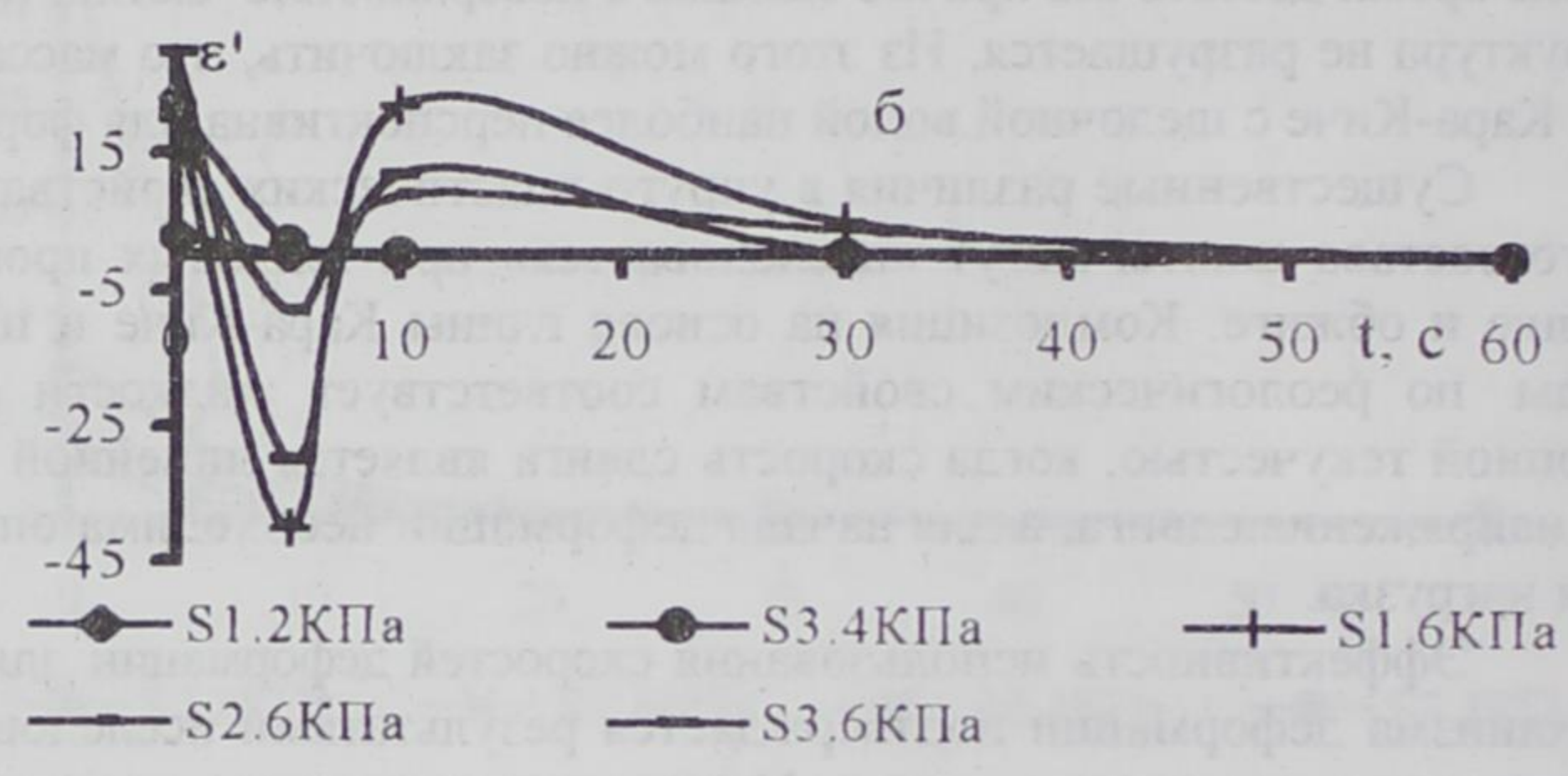
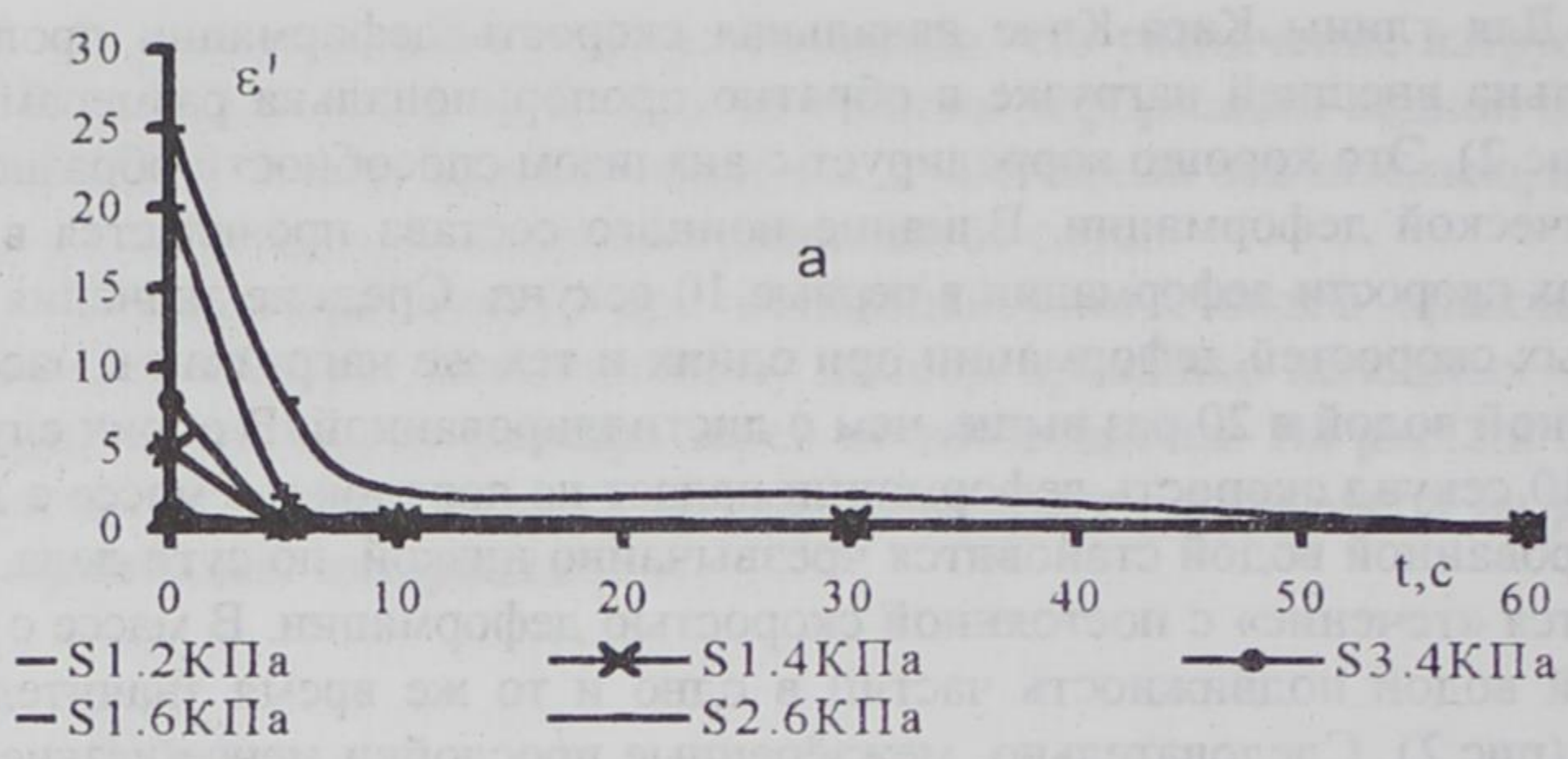


Рис.3. Зависимости скорости деформации ( $\epsilon' \cdot 10^{-2} \%$ /с) от времени нагружения для керамической массы на основе глины Ивановского месторождения: а) 12,23 рН; б) 3,6 рН; в) 8,1 рН.

Во второй главе проанализировано влияние структурных параметров керамической массы на кинетику процесса сушки. Для исследования процесса сушки предложен гравитационно-дилатометрический метод, позволяющий одновременно фиксировать изменение массы и линейных размеров образца. Разработана и изготовлена экспериментальная установка. Процесс удаления жидкости из керамической массы во время сушки обеспечивается разрывом её связей с частицами глинистого минерала, на что затрачивается определённая энергия.

При решении технологических проблем целесообразно разделить физико-химически и физико-механически связанной воды на две основные категории влаги: капиллярно-подвижную и неподвижно-капиллярную. Особенностью подвижной капиллярной влаги является её способность передавать гидростатическое давление и перемещаться в структуре материала в виде жидкой фазы. Неподвижно-капиллярная влага не передает гидростатического давления и может быть удалена из материала только в состоянии пара. Условная граница между этими категориями влаги - наименьшая капиллярная влажность, при которой молекулы прочно и слабо связанной воды удерживаются микрокапиллярами в поровом пространстве максимально уплотнённых частиц твердой фазы.

Скорость сушки керамических изделий обуславливается интенсивностью массопереноса, который зависит от влажностного состояния материала в поверхностном слое и среды, соприкасающейся с ним, а также от плотности теплового потока, подводимого к поверхности тела. В результате эксперимента получена серия кривых зависимостей потери массы и изменения линейных размеров (воздушной усадки) образцов от времени сушки (рис.4). Известно, что частицы глинистых минералов

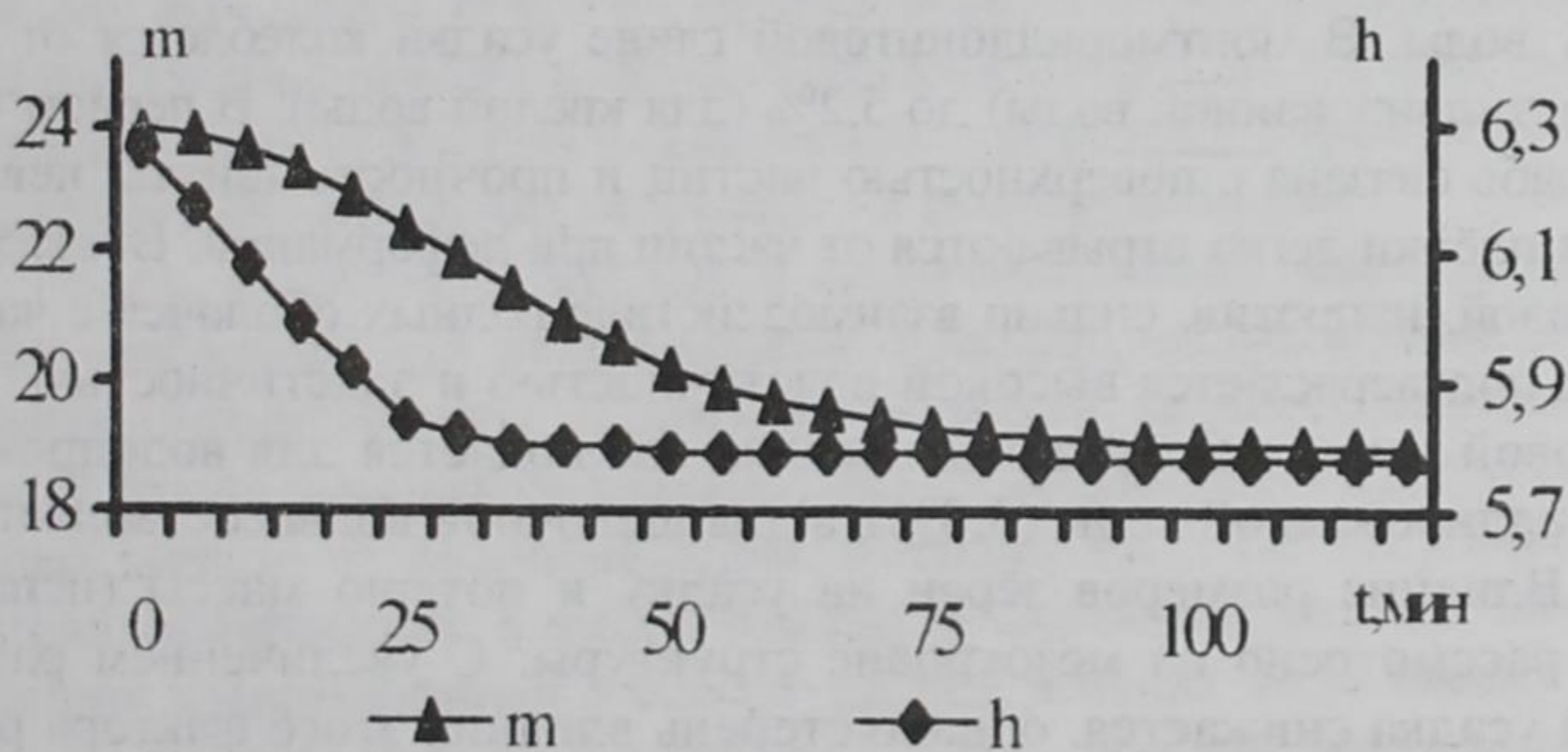


Рис 4. Зависимость потери массы (m, г) и размеров (h, мм) образца от времени сушки.

анизодиаметричны, поэтому, даже при полном их соприкосновении в образующейся системе, всегда существуют поры. Поры могут быть открытыми, тупиковыми и закрытыми. Из открытых и тупиковых пор влага удаляется за счет испарения. Из закрытых пор влага удаляется гораздо медленнее. Усадка заканчивается, как только частицы массы, перемещавшиеся под действием капиллярных сил, затормозятся, войдя в соприкосновение друг с другом.

После прекращения усадки вода в массе ещё остается, она заполняет капилляры и поры, фронт испарения постепенно перемещается вглубь образца (рис.4). При этом вода пор удаляется посредством внутренней диффузии, а сольватные оболочки начинают уменьшаться.

Таблица 4

**Усадка и потеря массы за счёт испарения влаги**

Вода, фракции		12,23 рН			8,1 рН			5,6 рН			3,6 рН		
		S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
Минерал 1-го типа	$\Delta l/l, \%$	5,1	4,6	4,2	5,8	5,3	4,9	5,8	5,3	4,9	4,7	4,5	4,3
	$\Delta m/m, \%$	20,3	19,9	19,6	21,2	21,4	21,6	21,2	20,5	20,5	21,3	18,6	20,1
Минерал 2-го типа	$\Delta l/l, \%$	6,7	3,6	4,0	9,6	4,6	3,6	15,2	10,3	6,0	8,6	3,6	3,6
	$\Delta m/m, \%$	21,8	22,7	22,7	21,2	22,8	21,8	21,7	22,5	22,7	21,8	21,9	22,4

Наибольшее влияние на кинетику сушки оказывает структура кристаллических решёток в минералах: в монтмориллонитовой глине (2-ой тип) значения  $\Delta m/m$  выше на 1,5%, а усадка на 0,5%. Тип кристаллической решётки влияет на чувствительность керамической массы к ионному составу воды. В монтмориллонитовой глине усадка колеблется от 10,5% (для дистиллированной воды) до 5,2% (для кислой воды). В первом случае вода слабо связана с поверхностью частиц и прочность шихты невелика, водные плёнки легко отрываются от частиц при деформации. В массе с кислой водой, напротив, сильно взаимодействие водных оболочек с частицами, что подтверждается высокой пластичностью и эластичностью. В каолинитовой глине максимальная усадка наблюдается для водопроводной и дистиллированной воды (5,8%), а для щелочной воды составляет 4,7%.

Влияние размеров зёрен на усадку и потерю массы (испарение воды) рассмотрено на мезоуровне структуры. С увеличением размеров частиц усадка снижается, однако степень влияния этого фактора различна для глин Кара-Киче и Ивановской. Если в глине Кара-Киче увеличение размера частиц в 10 раз приводит к снижению усадки в среднем с

5,4 до 4,5 на (17%), то в Ивановской эта разница составляет 57% (от 10 до 4,3), т.е. растёт более чем в 3 раза. Следовательно, Ивановская глина имеет значительно большую чувствительность к дисперсности. Аналогичная картина получается при оценке совместного влияния ионного состава воды и размеров зёрен на усадку: в каолинитовой глине максимальное различие в значениях воздушной усадки ( $\Delta l/l$ ) составляет 1,6%, а в монтмориллонитовой – 11,6% (в 7 раз выше). Особенно структурно-чувствительны массы, приготовленные из мелкодисперсных частиц Ивановской глины. Усадка высока для всех размеров зёрен только в шихте с дистиллированной водой.

Интенсивность сушки зависит от ионного состава воды и может различаться на 15% (от 5,4 для кислой воды до 6,3 для дистиллированной). Размеры частиц незначительно влияют на скорость сушки, однако в крупнозернистых образцах процесс идет несколько быстрее. Самая интенсивная сушка на 1-й стадии наблюдается для образцов, полученных на дистиллированной воде. На этой стадии удаляется слабо связанная вода с поверхности образца. Затем начинается период сушки с уменьшающейся скоростью. Скорость сушки в мелкозернистых образцах выше. Значения скоростей и разница между скоростями для мелких и крупных фракций определяется ионным составом воды.

Наиболее структурно-чувствительными оказываются массы с щелочной водой, при этом скорость их сушки минимальна. На линейном участке уменьшения скорости сушки более заметны различия в протекании процесса в зависимости от зёренного и ионного составов образцов. Нарастающая дифференциация масс в соответствии с их исходной структурой приводит к тому, что после сушки в них остаётся различное количество воды. Оно определяется относительными размерами частиц и свидетельствует о том, что при одном и том же ионном составе образуются плёнки разной толщины. Водные плёнки в крупнозернистых образцах гораздо толще. Самые тонкие водные плёнки оказываются у образцов с дистиллированной и кислой водой, а самыми толстыми - с щелочной водой.

Вода в массах с кислой и щелочной водой оказывается более прочно связанной для всех фракций, а размер частиц в этом случае не является определяющим. Главным фактором является ионный состав воды. В шихте с водопроводной и дистиллированной водой  $W_{\text{НКВ}}$  существенно зависит от размеров зерна. Катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , внесенные в больших количествах в массу кислой и щелочной водами, полностью занимают адсорбционные участки частиц. Кислая вода вносит в массу (табл. 2.) в 2 раза больше катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , чем щелочная вода, в 7 раз больше, чем водопроводная и в 86 раз больше дистиллированной. В кислой воде содержится значительно больше ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

чем в других водах. Это и определяет более сильную связь этой воды с минеральными частицам, как в порах, так и в сольватных оболочках. Часть ионов удерживается поверхностью на сравнительно близком расстоянии (около нанометра), образуя плотный слой, остальные ионы составляют внешний диффузионный слой.

Совместный анализ кривых изменения линейных размеров и массы образцов в процессе сушки позволяет определить параметр  $W_{HKВ}$ . По величине влажности оценивается чувствительность материала к сушке – коэффициент  $\Phi_c$ .

$$\Phi_c = (W_i - W_{HKВ}) / W_i, \quad (2)$$

где  $W_i$  - формовочная влажность. Масса с дистиллированной водой самая чувствительная к сушке ( $\Phi_c = 1,52$ ).

В ней быстрее всего разрушаются водные оболочки. Следующей по чувствительности к сушке можно считать массу с водопроводной водой затворения. ( $\Phi_c = 1,45$ ). Это подтверждается минимальными значениями плотности: она равна  $1,83 \text{ г/см}^3$  для обеих масс. Максимальная плотность у образцов, приготовленных с кислой водой –  $1,86 \text{ г/см}^3$ . Плотность образцов из шихты со щелочной водой –  $1,84 \text{ г/см}^3$ .

Из экспериментально полученных зависимостей определено количество влаги, оставшейся в образце после прекращения усадочных явлений (рис.5).

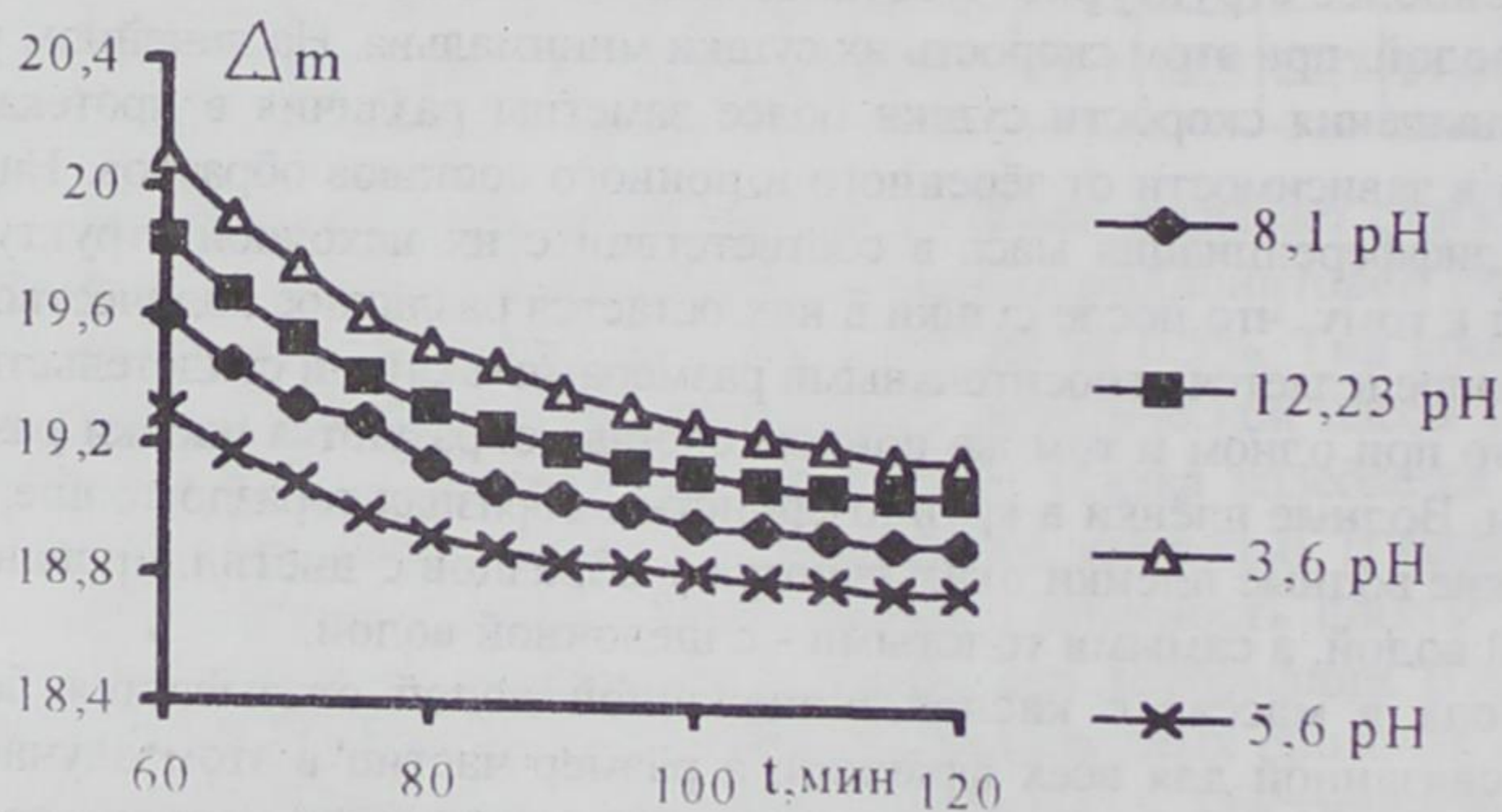


Рис. 5. Потеря массы ( $\Delta m$ , г) образцами в периоде падающей скорости сушки.

Изменение массы образцов при уменьшающейся скорости сушки (с 60 мин) аппроксимируется экспоненциальной зависимостью:

$$m = (m_0 - m_c) \exp(-kt) + m_c, \quad (3)$$

где  $m$  – масса влажного образца;  $m_0$  - начальная масса влаги в материале;  $k$  – коэффициент релаксации;  $m_c$  – масса абсолютно сухого образца.



Основанием к такому выбору аппроксимации служит решение уравнения диффузии:

$$\gamma \frac{\partial m}{\partial t} = D \frac{\partial^2 m}{\partial x^2}, \quad (4)$$

здесь  $D$  – коэффициент диффузии;  $x$  – пространственная координата вдоль оси образца,  $m_0$  выбрано на его середине;  $\gamma$  – относительный объём.

Допуская, что в рассматриваемом временном интервале пространственное распределение влаги в материале описывается только главным членом тригонометрического ряда, можно записать:

$$m = A \cos\left(\frac{\pi x}{H}\right) \exp(-kt), \quad (5)$$

Подставляя решение (5) в уравнение (4), находим связь между коэффициентом диффузии ( $D$ ), коэффициентом релаксации ( $k$ ), удельным объёмом ( $\gamma$ ) и высотой образца ( $H$ )

$$D = \frac{\gamma k H^2}{\pi^2} \quad (6)$$

Предлагается математическая модель и результаты расчёта нестационарных полей температуры и влагосодержания в материале в процессе сушки, полученные из решения системы для одномерных дифференциальных уравнений:

$$\rho_0 c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \varepsilon \rho_0 \frac{\partial u}{\partial t}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( D \delta \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (8)$$

где  $T$  – температура;  $U$  – влагосодержание;  $\rho_0$  – плотность сухого материала;  $c$  и  $\lambda$  – удельная теплоемкость и теплопроводность влажного материала;  $\varepsilon$  – безразмерная величина, характеризующая испарение влаги в данной точке ( $0 \leq \varepsilon \leq 1$ );  $r$  – удельная теплота испарения влаги;  $\delta$  – термоградиентный коэффициент.

Предполагается, что в начальный момент времени влагосодержание и температура распределены равномерно по образцу:

$$t = 0, \quad 0 \leq x \leq h: \quad T(x) = T_n, \quad U(x) = U_n$$

На границах расчетной области  $0 \leq x \leq h$  поставлены следующие условия:

$$x = 0: \quad (\text{симметрии}) \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial x} = 0; \quad (9)$$

$$x = h: \quad q_h^T = -\alpha(T_c - T_h), \quad q_h^U = -\frac{1}{S_n} \frac{dm_\vartheta}{dt} \cdot 100\%, \quad (10)$$

здесь  $q_h^T$  и  $q_h^U$  - поток тепла и влаги, уходящие с поверхности,  $\alpha$  - коэффициент теплоотдачи,  $T_c$  и  $T_h$  - температура воздуха в камере и на поверхности образца,  $m_s$  - масса воды в образце, значение которой взято из экспериментальных данных,  $S_n$  - площадь поверхности образца.

Решение системы уравнений (7)-(8) проведено численным методом конечных разностей. Контроль счета в каждый момент времени осуществлялся путём сопоставления расчетного значения массы воды в образце с экспериментальным значением (рис.6). Как показали результаты расчёта, нагрев образца происходит равномерно по всему объёму. В начальные моменты времени испарение влаги с поверхности образца со скоростью  $\sim 2\%/с$  приводит к быстрому уменьшению  $U_h$ , а изменение влагосодержания во внутренних областях за счет диффузии влаги не за-

метно ( $\tau_D = \frac{4h^2}{\pi^2} \cdot \frac{1}{D} \sim 10^4$  с). В образце наблюдается перемещение влаги из внутренних областей к поверхности. Уменьшение влагосодержания на поверхности происходит в течение 20 мин. и достигает минимума (порядка 10%). Увеличение  $U_h$  в интервале от 20 до 30 мин. связано с тем, что поток влаги из внутренних слоёв образца становится больше, чем влага, уходящая с поверхности путём испарения в окружающую среду. В конце процесса сушки образец нагревается до  $100^\circ\text{C}$ , а влагосодержание уменьшается до 3% и становится одинаковым по всему объёму образца. Поток влаги с поверхности образца можно выразить в виде:

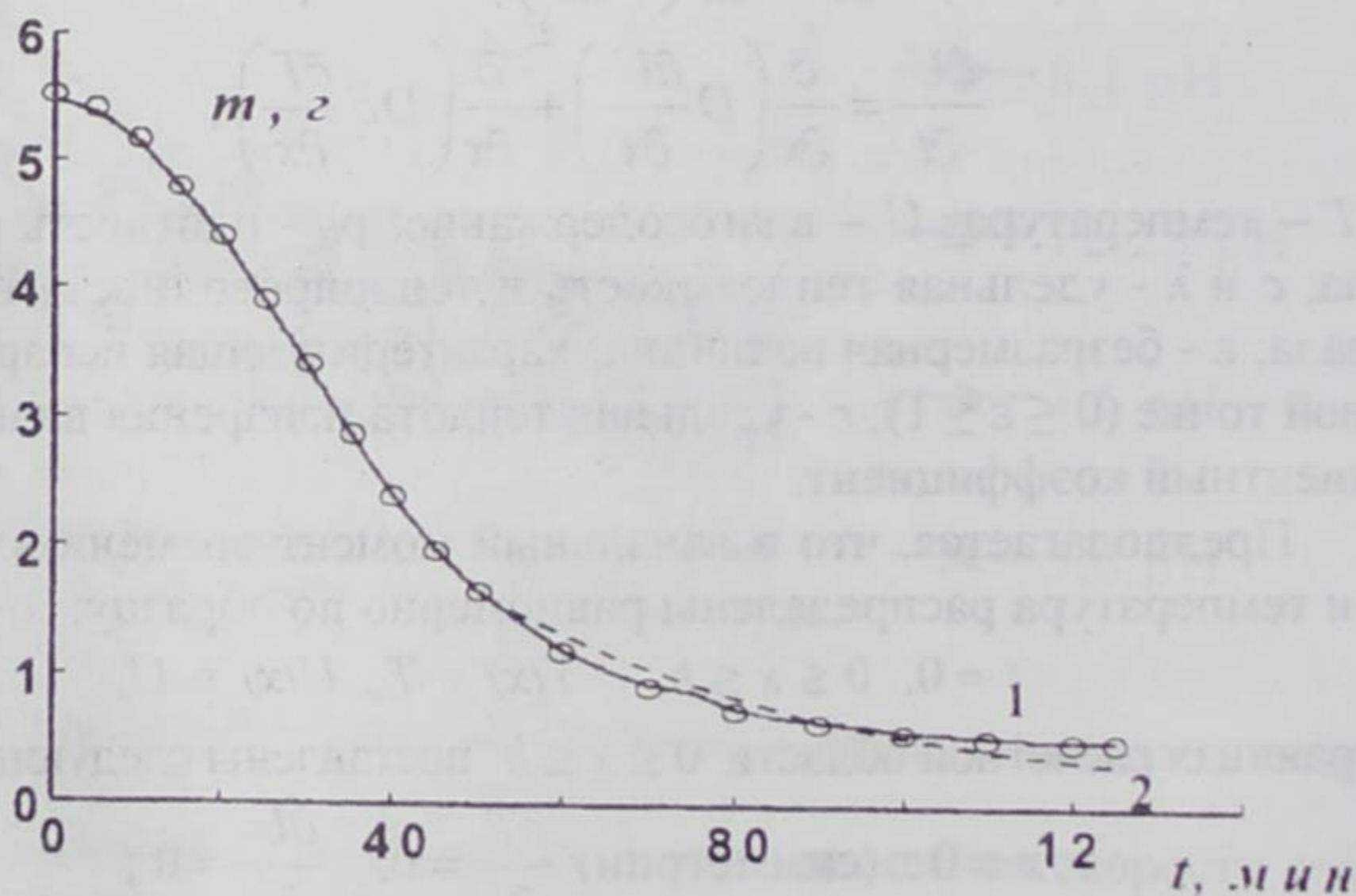


Рис.6. Зависимость массы воды в образце от времени сушки:  
 1 - расчёт по модели с граничным условием (10); 2 - расчёт с использованием условия (11); кружки - экспериментальные данные.

$$q_h^U = -\rho_0 \chi (U_p - U_h), \quad (11)$$

где  $\chi$  - коэффициент влагообмена,  $U_p$  - равновесное влагосодержание образца при данной влажности воздуха в камере.

Использование выражения (11) вместо условия (10) позволяет качественно объяснить зависимость  $m_3(t)$  с момента времени  $\sim 40$  мин, где выпуклость зависимости  $m_3(t)$  направлена вниз. Удовлетворительное согласие результатов наблюдается при  $\chi = 1,5 \cdot 10^{-6}$  м/с (рис.6).

В третьей главе рассмотрено влияние элементов структуры керамики на её теплофизические свойства. В керамических материалах при спекании формируется структура, содержащая микротрещины и концентраторы напряжений, которые очень быстро генерируют трещины даже в процессе охлаждения. Для оценки способности материала противостоять термическому удару используется критерий:

$$R = \Delta T / (\sigma \alpha),$$

где  $\Delta T$  - величина термоудара (перепад температур при быстром охлаждении или нагреве),  $\sigma$  - предел прочности на изгиб,  $\alpha$  - коэффициент температурного линейного расширения.

Существует два подхода к повышению этого параметра – снижение механической прочности или уменьшение значения коэффициента температурного линейного расширения. Для каждого конкретного материала выбирается индивидуальное решение. Для кремнеземистой керамики, имеющей и так невысокую прочность, представляется целесообразным снижать значения  $\alpha$ . В работе исследована температурная зависимость коэффициентов термического расширения для образцов из глины Кара-Киче. Использован дилатометрический метод, позволяющий получить сведения о природе ряда скрытокристаллических процессов, не поддающихся изучению обычными методами физико-химического анализа.

Анализ, полученных дилатометрических кривых, показал, что с увеличением температуры в печи (дилатометре) линейные размеры образца растут вплоть до  $850^\circ\text{C}$ , а затем начинается интенсивная усадка за счет уплотнения. Усадка растёт как с повышением температуры до  $1100^\circ\text{C}$ , так и при выдержке 1 час при этой же температуре. Однако, скорости и величина уплотнения образцов, а также кривые охлаждения спеченных материалов различаются в зависимости от мезо- и микроструктуры шихты. Это обусловлено смещением фазовых превращений по температурной ординате, изменением кинетики этих превращений, а также вариациями в диффузионных процессах.

Дисперсность частиц и ионный состав воды оказывают влияние непосредственно на спекание. Уплотнение образцов при спекании делится на 2 стадии: первая – нагрев образца в интервале температур  $(850-1100)^\circ\text{C}$ ,

вторая – выдержка 1 ч при конечной температуре. Определены скорости усадки на первой и второй стадиях  $V_1$  и  $V_2$ . Скорость уплотнения на первой стадии больше в среднем в 2 раза. Соотношение скоростей уплотнения изменяется в зависимости от размеров зерен, а также ионного состава шихты. Для мелкодисперсных образцов скорости на первой стадии (нагреве до  $1100^\circ\text{C}$ ) выше, чем на второй (при выдержке) в 2,5 раза, а для крупнозернистых – в 2 раза. Вариация ионного состава оказывает более существенное влияние на кинетику спекания. Для кислой воды отношение  $V_1/V_2$  составляет от 3,8 до 2,5 в мелко- и крупнозернистых образцах соответственно; для дистиллированной – от 2,5 до 2,1; для водопроводной – от 2,0 до 1,9. Для щелочной  $V_1/V_2=1,8$  независимо от размера зерен, следовательно, в этом случае первостепенное значение имеет ионный состав воды. Скорость уплотнения шихты с щелочной водой самая большая на обеих стадиях спекания. В этой воде затворения создается максимальная концентрация одноатомных ионов, выполняющих роль катализаторов уплотнения или активаторов спекания.

С увеличением значений рН скорости уплотнения на обеих стадиях спекания начинают выравниваться, при этом наблюдается ускорение консолидации частиц на второй стадии. Совместное варьирование размеров частиц и ионного состава воды приводит к существенным изменениям в развитии диффузионных процессов. Первая стадия представляет собой перераспределение зёрен, главным образом, за счет межзёренного проскальзывания. Осуществление этого процесса начинается при начальном образовании жидкой фазы с небольшой вязкостью, его скорость обусловлена количеством и свойствами жидкой фазы: толщиной межчастичных прослоек, вязкостью, способностью смачивать твердые частицы, т.е. интенсивностью межзёренного проскальзывания. Формируя различные межзёренные границы, можно регулировать теплофизические и механические свойства спечённых материалов.

Первая стадия основана на механизмах поверхностной диффузии. Отношение радиуса контакта  $X$ , образующегося во время спекания, к радиусу частицы  $R$  определяется соотношением:

$$X^6/R^3=dW_{st},$$

где  $W_s$  - коэффициент поверхностной диффузии;  $t$  – время спекания;  $d$  - **размер фракции (S1-S3)**.

При одинаковых условиях спекания (скорости нагрева, температуре и времени выдержки) скорость образования контактов в образцах с мелкими частицами первой фракции должна быть на три порядка выше, чем в крупнозернистых (S3). На второй стадии плотность материала увеличивается за счет процессов растворения и вторичной кристаллизации, фазовых и полиморфных превращений. После первой стадии зерна оказываются

разделенными прослойками жидкости, имеющей небольшие отрицательные радиусы кривизны, находящиеся под действием давления Лапласа, величина которого обратно пропорциональна радиусам. Доминирующим механизмом, обеспечивающим перемещение атомов на второй стадии спекания, является объемная диффузия. Плотность образцов повышается за счет заплывания пор и увеличения площади контактов в соответствии с формулой  $X^5/R^2 = dW_u$ , где  $W_u$  – коэффициент объемной диффузии.

Расчет показал, что с уменьшением частиц в 10 раз (S3–S1) скорость роста площадей контактов увеличивается на два порядка. Различие в дисперсности твердых частиц, составляющих керамическую массу, вносит свой вклад в формирование процессов спекания, образования структуры и, как следствие, в свойства спеченных образцов. Влияние дисперсности должно в большей степени проявляться на первой стадии спекания, что и наблюдается на самом деле. В спеченных образцах значения  $\alpha$  различаются (в 5-10 раз) в зависимости, в первую очередь, от размеров зёрен. Установлено, что при охлаждении спечённых образцов коэффициенты линейного расширения уменьшаются. Существуют определенные температурные точки, в которых значения  $\alpha$  изменяются скачком. Такие скачки объясняются изменениями в структуре – полиморфными превращениями. Это ещё раз доказывает влияние параметров мезоструктуры на кинетику фазовых превращений. С уменьшением размера зёрен значения коэффициентов линейного расширения растут в среднем в 2 раза. Мелкозёренная структура керамики не способствует повышению термостойкости. Эффект влияния размеров зёрен на  $\alpha$  зависит и от ионного состава воды (рис. 7) для каолиновой глины Кара-Киче.

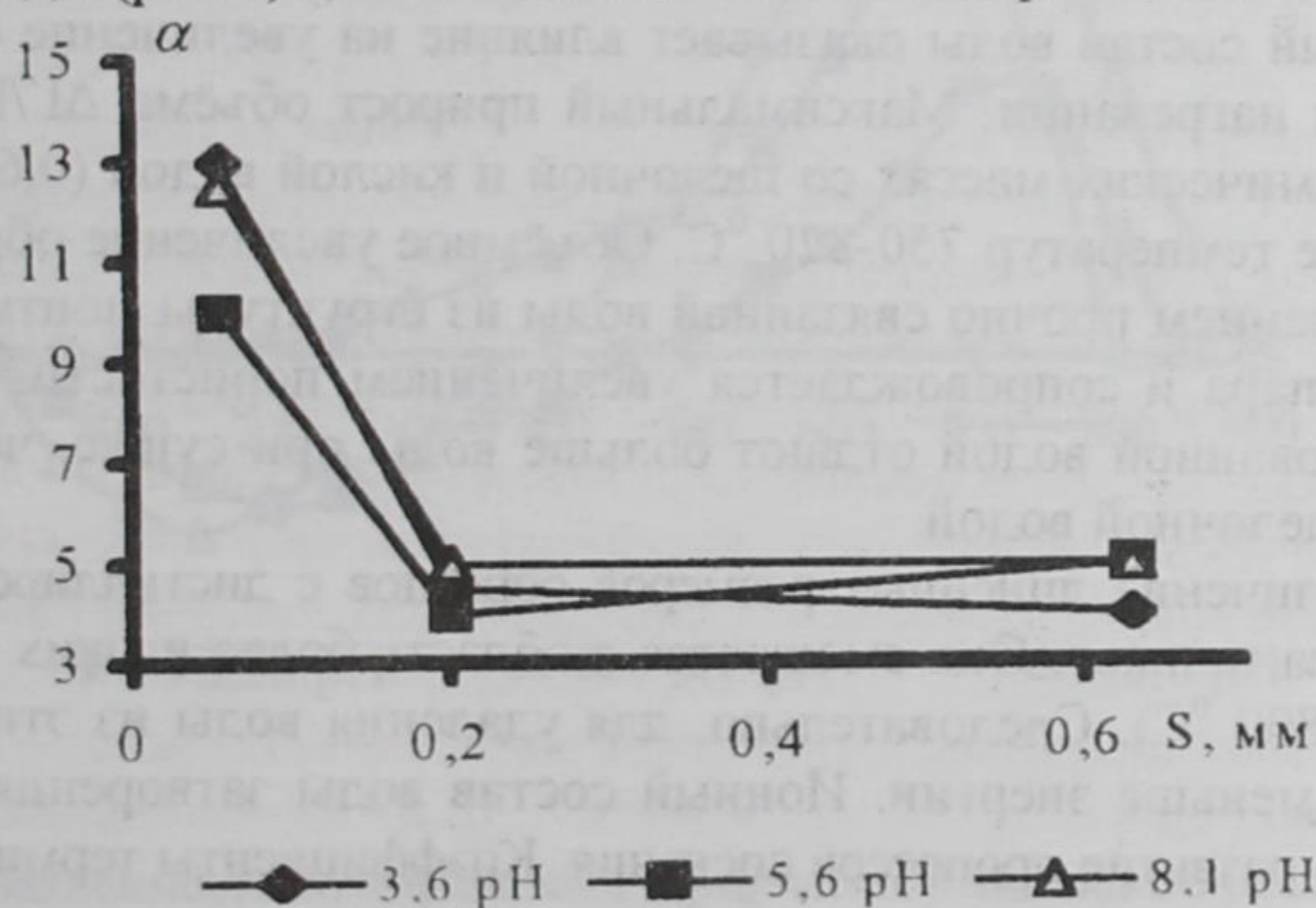


Рис. 7. Зависимость коэффициента термического линейного расширения ( $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) от размера фракций для вод с разными ионными составами.

Самые низкие значения коэффициента термического линейного расширения наблюдаются для образцов, спеченных из шихты, приготовленной из крупнозернистых фракций на дистиллированной воде:  $(2-10)10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Однако, для этой партии образцов отмечен самый маленький температурный интервал, в котором коэффициент линейного расширения не изменяется скачком: максимальная температура составляет всего  $460 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Наиболее термостойкие образцы, полученные из шихты с водопроводной водой и крупными размерами зерен. Значительные различия в коэффициентах термического расширения, а также изменение температуры, при которых эти значения изменяются скачком, свидетельствуют о том, что можно целенаправленно влиять на указанные характеристики, добиваясь вариации прочности или термостойкости. Изменения  $\alpha$  связаны с влиянием дисперсности частиц и ионного состава воды на кинетику полиморфных превращений. В мелкодисперсных массах при  $1000-1100 \text{ } ^\circ\text{C}$  образуются фазы, характерные для легкоплавких систем, способствующие снижению температуры образования жидкой фазы. Максимальную прочность можно получить либо уменьшая размеры частиц, либо используя воду с большим содержанием катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  (щелочную) для затворения шихты. Коэффициент линейного расширения зависит в первую очередь от размеров частиц, а затем уже от ионного состава воды затворения. Наибольшая термостойкость достигается замешиванием массы из частиц фракции S2 и водопроводной воды.

Для керамических масс на основе монтмориллонитовой глины рассмотрено влияние только ионного состава воды на процессы спекания. Ионный состав воды оказывает влияние на увеличение объёма образцов при нагревании. Максимальный прирост объёма  $\Delta V/V_1$  наблюдается в керамических массах со щелочной и кислой водой ( $0,6\%$  и  $0,5\%$ ), в интервале температур  $750-820 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Объёмное увеличение образцов связано с удалением прочно связанной воды из структуры монтмориллонита в виде пара и сопровождается увеличением пористости. Образцы с дистиллированной водой отдают больше воды при сушке, чем массы с кислой и щелочной водой.

Увеличение линейных размеров образцов с дистиллированной водой в 2 раза меньше. Оно смещается в область более низких температур (с  $750$  до  $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Следовательно, для удаления воды из этих образцов требуется меньше энергии. Ионный состав воды затворения оказывает влияние на развитие процессов спекания. Коэффициенты термического линейного расширения  $\alpha$  практически одинаковы для масс с кислой и щелочной водой. Для образцов с дистиллированной водой  $\alpha$  в 2 раза больше, возможно, за счёт образования большого объёма жидкой фазы. Поскольку коэффициент  $\alpha$  характеризует прочность межатомных связей, су-

существенное увеличение его значений свидетельствуют о высокой дефектности структуры или аморфизации части кристаллитов. Это проявляется в изменении прочности. После 2-х часов выдержки при максимальной температуре обжига образцы с кислой водой в 1,5 раза прочнее (за счёт процесса уплотнения), чем с щелочной (8,6 и 4,6 МПа). В образцах с щелочной водой картина обратная: прочность образцов, спечённых без выдержки, при  $1000^{\circ}\text{C}$  выше, несмотря на последующее уплотнение.

Оптимальные параметры спекания должны определяться с учётом исходной структуры керамической массы на микроуровне, в частности, ионного состава воды затворения. Анализ влияния времени выдержки при высоких температурах на  $\alpha$  показал, что в образцах со щелочной водой значения  $\alpha$  не зависят от неё, а в образцах с кислой водой затворения его значения увеличиваются в 1,5 раза. Это свидетельствует о значительном ослаблении межатомных связей, которые происходят за счёт фазовых превращений, протекающих во время высокотемпературной выдержки.

Эволюция значений  $\alpha$  для исследуемых образцов представлена на рис.8. Обжиг при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  проводился в течение 2-х часов. Образцы из шихты, полученные с щелочной водой, с начала нагрева увеличиваются в объёме. Образцы с кислой и дистиллированной водой существенно уменьшаются в размерах в области  $100-300^{\circ}\text{C}$ .

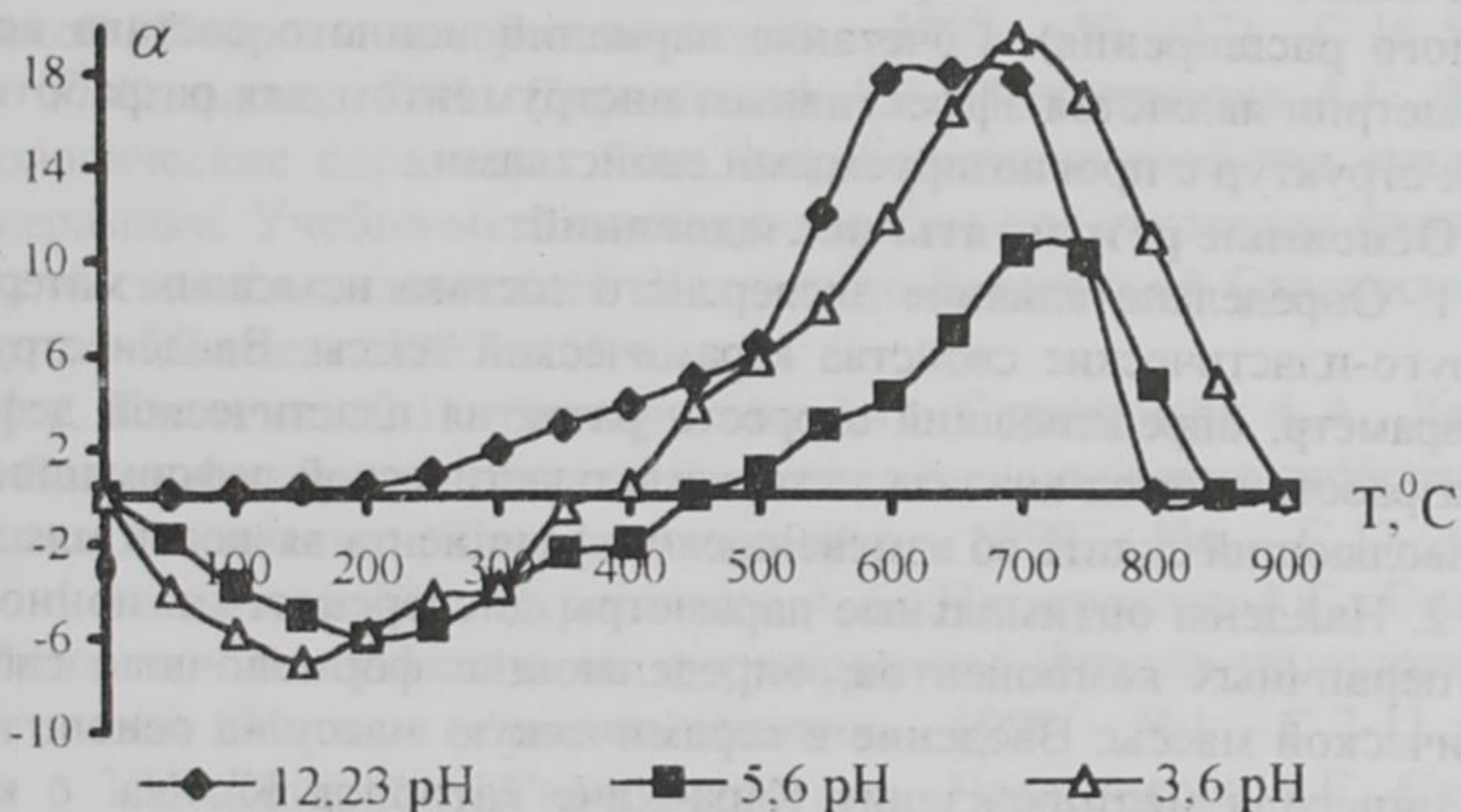


Рис.8. Зависимость коэффициента термического линейного расширения ( $\alpha \cdot 10^{-6}, ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) от температуры для разных ионных составов воды.

Эта усадка обусловлена удалением адсорбционной и осмотической воды из гидратных оболочек, т.е. разрушением физико-химической

связи воды с твёрдой фазой, и изменяет мезоструктуру - поровое пространство. Большая часть воды, находящаяся в этих образцах, слабее связана с частицами твёрдой фазы, чем в образцах, приготовленных на щелочной воде, но начиная с 500 °С для образцов со щелочной и кислой водой ход кривых подобен.

К наиболее термостойким относятся образцы, полученные из керамической массы с щелочной водой затворения. Увеличение коэффициента  $\alpha$  и нелинейное расширение обусловлено эффективным процессом выхода прочно связанной кристаллизационной воды из образцов и образованием новой фазовой структуры на микроуровне. Образцы с дистиллированной водой расширяются по линейному закону слабее, суммарное увеличение объёма у них в 2-2,5 раза меньше. Следовательно, количество воды, прочно связанной с кристаллической структурой частиц, в них существенно меньше.

Таким образом, можно формировать структуру на мезо- и микроуровне путём вариации ионного состава воды. Изменение относительного количества прочно и слабо связанной воды оказывает влияние, как на процесс образования пор, так и на дегидратацию кристаллической структуры монтмориллонита. Структурные изменения на стадии предварительных обжигов оказывают влияние на конечную структуру и теплофизические свойства (термостойкость, коэффициент термического линейного расширения). Сочетание вариаций ионного состава воды и дилатометрии являются эффективным инструментом для разработки заданных структур с прогнозируемыми свойствами.

#### **Основные результаты исследований:**

1. Определено влияние дисперсного состава исходных материалов на упруго-пластические свойства керамической массы. Введён структурный параметр, определяющий скорость развития пластической деформации. Разработан метод анализа механизма пластической деформации шихты, позволяющий судить об изменениях коэффициента вязкости массы;

2. Найдены оптимальные параметры дисперсности и ионного состава первичных компонентов, определяющие формовочные свойства керамической массы. Введение в керамическую массу на основе глинистого минерала месторождения Кара-Киче катионов  $K^+$ ,  $Na^+$  с кислой водой улучшает её формовочные свойства;

3. Предложен метод экспрессного определения капиллярно-неподвижной влаги в керамической массе, позволяющий вычислять коэффициент чувствительности керамической массы к сушке, устанавливать допустимую скорость сушки материала;

4. Выявлено генетическое влияние дисперсности ионного состава воды на теплофизические свойства керамики. Установлено, что измене-



нием размеров частиц в шихте можно сформировать различную по фазовому составу структуру с разными коэффициентами термического расширения. Для получения прочной керамики необходимо применять тонко измельченный исходный материал и щелочную воду. Для получения термостойкой керамики нужно использовать крупнозернистый исходный материал и водопроводную воду;

5. Установлено, что упруго–прочностные свойства кремнезёмистой керамики характеризуются низкими значениями прочности на изгиб, предельной деформацией и высоким модулем упругости;

6. Решена система дифференциальных уравнений влаго- и теплопереноса (одномерная задача), которая позволяет определять влагосодержание в материале в различные временные интервалы при сушке керамических изделий.

Основные результаты исследований изложены в следующих публикациях:

1. Каныгина О.Н., Каныгина А.Г., Скрипников А.А., Скрынников А.М., Чашников Д.И. Кинетика фазовых превращений в кремнезёмистой керамике при обжиге //Вопросы материаловедения. – 1998. – № 4(17). – С.14-19.

2. Каныгина О.Н., Каныгина А.Г., Скрипников А.А., Чашников Д.И. Ионный состав воды и кинетика предварительных обжигов электротехнической //Вопросы материаловедения. – 1998. – № 4(17).– С.46-55.

3. Каныгина О.Н., Скрипников А.А., Четверикова А.Г. Физико-технологические параметры глин, определяющие свойства традиционной керамики. Учебно-методическое пособие для студентов физических и химических специальностей /Кыргызско-Российский Славянский университет. – Бишкек, 1999. – 60 с.

4. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Скрипников А.А., Лелёвкин В.М. Влияние скорости нагрева на физико-механические свойства кремнезёмистой керамики //Стекло и керамика. – 1999. – №6. – С.17-20.

5. Каныгина О.Н., Скрипников А.А., Четверикова А.Г., Солтонова М. Влияние дисперсности на формирование физико-технологических свойств глин //Наука и новые технологии. – 1999. – №4. – С.7-11.

6. Каныгина О.Н., Скрипников А.А., Четверикова А.Г., Скрынников А.М. Взаимосвязь физических свойств и коэффициентов отражения кремнезёмистой керамики // Материалы научной конференции, посвящённой 200-летию юбилею А.С. Пушкина в Кыргызстане /Кыргызско-Российский Славянский университет. – Бишкек, 2000. – С.12.-4.

7. Четверикова А.Г., Каныгина О.Н., Скрипников А.А., Мироненко С. Термостойкость кремнезёмистой керамики. Сборник научных тру-

дов. Выпуск 2 /Кыргызско-Российский Славянский университет. – Бишкек, 2000. – С.32-36.

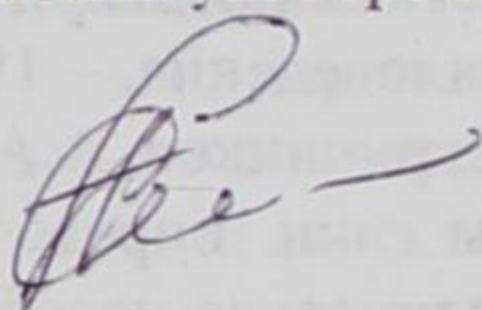
8. Четверикова А.Г., Каныгина О.Н., Лелёвкин В.М., Скрипников А.А. Теплопроводность кремнезёмистой керамики. Сборник научных трудов. Выпуск 2 /Кыргызско-Российский Славянский университет. – Бишкек, 2000. – С.36-41.

9. Каныгина О.Н., Скрипников А.А. Механизм деформации керамических масс. Сборник научных трудов. Выпуск 3 /Кыргызско-Российский Славянский университет. – Бишкек, 2000. – С. 14-20.

10. Скрипников А.А., Каныгина О.Н., Козлов П.В., Осмонов Р.А. Определение капиллярно-неподвижной влаги и оценка значений коэффициентов диффузии в процессе сушки керамических масс. Сборник научных трудов. Выпуск 3 /Кыргызско-Российский Славянский университет. – Бишкек, 2000. – С. 20-25.

11. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Скрипников А.А. Влияние параметров микро- и мезоструктуры на термостойкость кремнезёмистой керамики. Сборник научных трудов. Выпуск 3 /Кыргызско-Российский Славянский университет. – Бишкек, 2000. – С. 25-29.

12. Кайрыев Н.Ж., Скрипников А.А. Моделирование процесса сушки влажных керамических масс. Сборник научных трудов. Выпуск 3 /Кыргызско-Российский Славянский университет. – Бишкек, 2000. – С.9-14.



Подписано к печати 10.11.00. Формат 60×84<sup>1/16</sup>.

Печать офсетная. Объем 1,75 п.л.

Тираж 100 экз. Заказ 196.

Издательство Славянского университета

---

Отпечатано в типографии КРСУ, г. Бишкек, ул. Шопокова, 68.