

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным работам по курсу

«ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КЕРАМИКИ И ОГНЕУПОРОВ»

2 часть

(для студентов специальности 7.091609 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»)

Донецк, 2002

УДК 666.3(012); 666.76 (658)

Методические указания к лабораторным работам по курсу «Химическая технология керамики и огнеупоров» (для студентов специальности 7.091609 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов») / Сост. Н.И. Беломеря, А.Ю. Шевченко, В.В. Мнускина – Донецк: ДонГТУ, 1997. - Ч.2. - 44 с.; ил. 5

В методических указаниях содержатся лабораторные работы по изучению свойств керамических и огнеупорных материалов и изделий, не вошедшие в 1 часть. Изложены теоретические сведения, методики определения свойств; приведены перечень вопросов для самопроверки и список рекомендуемой литературы.

СОСТАВИТЕЛИ: доцент Н.И. Беломеря
доцент А.Ю. Шевченко
доцент В.В. Мнускина

Ответственный
за выпуск

А.И. Панасенко

СОДЕРЖАНИЕ

	С
1 Цель и задачи методических указаний	3
2 Общие требования к выполнению лабораторных работ	4
3 Исследование свойств глинистых материалов	4
3.1 Определение гранулометрического состава глин	4
3.2 Определение химического состава глин и каолинов	8
3.3 Определение скорости набора массы черепка и водоотдачи керамических шликеров для водного литья	22
4 Изучение свойств керамических и огнеупорных материалов и изделий	24
4.1 Определение соответствия линейного термического коэффициента расширения массы и глазури	24
4.2 Определение химической стойкости глазурного покрытия	27
4.3 Синтез керамических пигментов и получение надглазурных красок	29
4.4 Определение истираемости керамических материалов	40
4.5 Определение водопоглощения шамота	41
4.6 Определение содержания глины и выгорающей добавки при производстве легковесных изделий	43
4.7 Определение щелочности и связности динасовой массы	45
4.8 Определение шлакоустойчивости огнеупорных материалов	47
4.9 Испытание глинистого сырья для производства пористых заполнителей и улучшение свойств керамзита	51
Рекомендованная литература	57

1 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ МЕТОДИЧЕСКИХ УКАЗАНИЙ

Лабораторные работы по курсу «Химическая технология керамики и огнеупоров» проводятся с целью закрепления теоретических знаний по основам технологии изготовления керамических и огнеупорных материалов и изделий, изучения стандартных методик и приобретения навыков контроля и исследования физико-химических свойств сырья, полуфабрикатов и готовых изделий. 2 часть «Методических указаний» содержит теоретические сведения, описание методик выполнения по лабораторным работам, не вошедшим в 1 часть методических указаний по данному курсу.

2 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

При выполнении лабораторных работ каждый студент должен вести лабораторный журнал. По каждой работе составляется отчет. В отчете должны быть указаны: дата выполнения работы; краткие основные теоретические и технологические сведения о материале и процессах; название работы; цель работы; краткое описание методики выполнения работы; условия проведения эксперимента, схемы лабораторных приборов и установок; результаты измерений, оформленные в виде таблиц и графиков; выводы по работе, в которых необходимо отразить качественные и количественные оценки свойств материалов, их соответствие стандарту по нормируемым показателям.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Определение гранулометрического состава глин

По гранулометрическому составу глины относят к полидисперсным материалам. Преобладают в них частицы размером менее 0,01 мм. Фракция мельче 0,001 мм представлена, как правило, глинистыми минералами (каолинитом, монотермитом, монтмориллонитом и другими алюмосиликатами) и называется глинистой субстанцией. Содержание этой фракции в глинах составляет не менее 25%. Глины с содержанием фракции мельче 0,001 мм в количестве 50-60% относят к тонкодисперсным. Фракция глин 0,01...0,005 мм имеет обломочный характер, в ее состав входят кварц, полевые шпаты, слюды, магнетит, пирит, марказит, циркон и др. В среднем ее содержание в глинах составляет примерно 10... 20 %. Фракция размером 0,005...0,001 мм является промежуточной; в ней содержатся обломочный материал и продукты разложения горных пород. Содержание её в глинах обычно составляет 10...15%. Наибольшая крупность частиц 0,2...0,3 мм. Как правило, содержание частиц размером >0,1 мм не превышает 10%. Каолины отличаются от глин более грубой дисперсностью. В первичных каолинах преобладают частицы 0,1... 0,005 мм. Вторичные каолины по гранулометрическому составу приближаются к глинам.

Следовательно, по содержанию тех или иных фракций можно приближенно судить о минералогическом составе глин и, как следствие, о пластичности, связующей способности и других физико-керамических свойствах. Для определения количества крупных фракций используют ситовой метод анализа, а для тонких – седиментационный.

Физической основой седиментационного метода анализа является закон Стокса: скорость падения (осаждения) частиц в неподвижной жидкости пропорциональна квадрату их радиуса:

$$v = \frac{2}{9} r^2 g \frac{\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{жс}}}{\eta},$$

где v - скорость падения частиц в жидкости, см/с,

r - радиус частицы, см;

g - ускорение силы тяжести, см/с²;

$\rho_{\text{ч}}$ - плотность частиц, г/см³;

$\rho_{\text{ж}}$ - плотность жидкости, г/см³;

η - вязкость жидкости, Пз.

Для ориентировочных расчетов формулу можно упростить, приняв $\rho_{\text{ж}}=1\text{г/см}^3$ (для воды), $\eta=0,00114$ Пз (при $t=15$ °С) и $\rho_{\text{ч}}=2,65$ г/см³. Тогда диаметр частиц ($d=2r$) выразится следующим равенством:

$$d = 0,1127\sqrt{v}, \text{ мм}.$$

Экспериментально установлена зависимость между диаметром частиц и скоростью их падения в воде (табл. 3.1).

Для определения количества частиц равных размеров можно использовать методы отмучивания по Рутковскому и Сабанину (с полным выделением фракций), по Робинзону и Фигуровскому (без выделения фракций) и метод с применением торзионных весов, основанный на непрерывном взвешивании осадка , выпадающего из суспензии.

Методом Сабанина пользуются обычно для фракционирования глинистого материала с частицами крупностью от 0,25 до 0,01 мм и выделения фракции < 0,01 мм.

Таблица 3.1 - Зависимость диаметра частиц от скорости их падения в воде

Диаметр частиц, мм	Время прохождения частицей пути в 1 см	Диаметр частиц, мм	Время прохождения частицей пути в 1 см
0,05-0,2	5 с	0,005 – 0,0046	36 мин
0,01-0,02	50 с	0,001 – 0,00012	2ч 24 мин

3.1.1 Методика выполнения работы

Воздушно-сухую пробу материала в количестве 10 г разминают в фарфоровой ступке и просеивают через сито № 05. Остаток на сите вновь разминают и просеивают до тех пор, пока на сите не останутся только отдельные зерна. Их тщательно смешивают с просеянным материалом и затем отвешивают на аналитических весах две навески: одну 4-5 г для анализа, другую - примерно 1 г – для определения влажности. Влагу определяют путем высушивания навески в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С до постоянной массы. В дальнейшем все расчеты ведут на абсолютно сухую навеску.

Навеску для анализа переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, заливают 100 мл дистиллированной воды и добавляют 1 мл аммиака (антикоагулирующую добавку). Колбу закрывают пробкой с обратным холодильником; содержимое колбы кипятят в течение одного часа, при этом следят, чтобы жидкость не разбрызгивалась по стенкам.

В ходе анализа различают 3 стадии.

3.1.1.1 Отделение частиц диаметром более 0,25 мм

Прокипяченную и охлажденную взвесь переносят на сито с отверстиями 0,25 мм, вставленное в большую фарфоровую чашку. Сито поднимают и опускают в жидкости до тех пор, пока на нем не останутся лишь отдельные зерна. После этого сито с остатком переносят в другую чашку с водой и промывают несколько раз. Если на дне чашки собрались частички, их прибавляют к остальной взвеси, а оставшиеся на сите частицы аккуратно переносят в предварительно взвешенную фарфоровую сухую чашечку, высушивают в сушильном шкафу при 110 °С и после охлаждения взвешивают. Содержание частиц размером более 0,25 мм определяют по формуле:

$$x_1 = \frac{g_1}{g} * 100, \%$$

где g_1 – масса сухого остатка на сите, г;

g - масса абсолютно сухой навески материала, г .

3.1.1.2 Отделение частиц диаметром менее 0,01 мм

Эту операцию выполняют на приборе Сабанина (рис. 3.1).

Перед началом работы по уровню проверяют горизонтальность площадки 2. Затем заполняют водой сифон 5 и укрепляют его в муфте так, чтобы всасывающий конец находился в стакане 3 на 2 мм ниже черты «2 см».

Взвесь осторожно декантируют во вторую чашку и дают отстояться в течение 45 с. После этого из второй чашки часть взвеси сливают по

стеклянной палочке в стакан 3 до черты «4 см». Такой порядок перенесения взвеси декантацией из одной чашки в другую и, наконец, в стакан, принимают для облегчения процесса разделения на фракции.

Взвесь в стакане взмучивают стеклянной палочкой и через 100 с сливают сифоном в большой сосуд 4 часть взвеси, которая находится выше уровня всасывающего конца сифона. К моменту сливания в столбе воды между делениями «2 см» и «4 см» во взвешенном состоянии останутся только частицы диаметром меньше 0,01 мм, которые сливают. Таким путем разделяют всю взвесь.

Операцию взмучивания и сливания из стакана продолжают до тех пор, пока через 100 с с момента взмучивания сливаемая часть жидкости станет прозрачной, что служит признаком полного отделения частиц диаметром 0,01 мм и меньше. Так как количество этих частиц определяют расчетом по разности, содержимое нижнего сосуда, если не требуется дальнейшее фракционирование частиц меньше 0,01 мм, выливают.

3.1.1.3 Разделение частиц диаметром больше 0,01 мм

При разделении частиц диаметром больше 0,01 мм на 2 фракции сифон в верхнем стакане устанавливают на 2 мм ниже черты «6 см». Уровень взвеси доводят до черты «12 см». Содержимое стакана взмучивают и через 30 с сливают до черты «6 см» в нижний сосуд 4. За этот срок все частицы крупнее 0,05 мм успевают пройти верхний слой жидкости до черты «6 см» и в нем остаются только частицы меньше 0,05 мм, которые и сливают.

Операцию взмучивания и сливания продолжают до тех пор, пока верхний слой столба жидкости высотой 6 см через 30 с после взмучивания не будет прозрачными. Когда отделение полностью достигнуто, дают возможность частицам осесть, воду сливают, а частицы из верхнего и нижнего сосудов аккуратно переносят в предварительно взвешенные фарфоровые чашечки, высушивают в сушильном шкафу при 105-110 °С, охлаждают и взвешивают.

Содержание в испытуемом материале частиц размером от 0,25 до 0,05 мм и от 0,05 до 0,01 мм определяют по формулам:

$$x_2 = \frac{g_2}{g} * 100, \% \quad \text{и} \quad x_3 = \frac{g_3}{g} * 100, \% ,$$

где g_2 и g_3 – масса сухих остатков частиц размером 0,25- 0,05 и 0,05- 0,01мм, соответственно, г;

g – масса абсолютно сухой навески, г.

Содержание частиц размером менее 0,01 мм (g_4):

$$g_4 = 100 - (g_1 + g_2 + g_3), \%$$

Результаты определений заносят в табл. 3.2, куда также заносят данные для других глин.

Таблица 3.2 - Результаты определения

Наименование глин	Диаметр частиц , мм			
	> 0,25	0,25 – 0,05	0,05-0,01	< 0,01

В выводах необходимо:

- а) сделать предположение о минералогическом составе испытанных глин;
- б) сравнить гранулометрический состав глин разных месторождений;
- в) прогнозировать влияние гранулометрического состава на физико-керамические свойства испытанных глин.

3.1.2 Вопросы для самопроверки

- На каком принципе основан метод Сабанина?
- Как подготовить пробу для анализа ?
- В каком порядке производится разделение частиц по фракциям ?
- Что дает знание гранулометрического состава глин?

3.2 Определение химического состава глин и каолинов

Химический анализ позволяет выяснить химический и приближенный минералогический состав глинистых материалов, высказать предварительное суждение о некоторых технологических свойствах глин и произвести необходимые технологические расчеты при разработке состава масс, глазурей.

По минералогическому составу глины чаще всего являются полиминеральными породами, реже близки к мономинеральным. Во всех случаях в составе глин резко преобладают глинистые минералы (водные алюмосиликаты). Глинистые минералы различаются кристаллической структурой и химическим составом.

Кристаллические глинистые минералы состоят из слоев (или листов) тетраэдрического $[SiO_4]$ и октаэдрического $[AlO_6]$ строения. Сочетания слоев могут быть такими: а) один тетраэдрический и один октаэдрический

(тип диформный 1:1); б) два тетраэдрических и между ними октаэдрический (тип триформный 2:1); в) два тетраэдрических и между ними два октаэдрических (тетраформный 2 : 2 или 2 : 1 : 1). Сочетание слоев образуют элементарный пакет.

Выделяют следующие основные группы глинистых минералов:

- каолиновую – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (минералы каолинит, диксит, накрит; тип 1 : 1) ;

- галлуазитовую – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ (галлуазит, ферригаллуазит; тип 1 :1);

- монтмориллонитовую - $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ (монтмориллонит, нонтронит, бейделлит; тип 2 : 1);

- гидрослюдистую $0,2R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O$ (иллит, глауконит); в гидрослюдах часть ионов алюминия может быть замещена ионами железа , а часть ионов кремния – ионами алюминия , связь пакетов осуществляется через ионы калия; слои расположены беспорядочно, между ними возможно присутствие H_2O .

В природе встречаются метаморфизованные глинистые породы близкого к глинам минерального, химического, гранулометрического состава, но не обладающие пластичностью и не размокающие в воде. Это аргиллиты, глинистые сланцы. Они являются переходной породой между глинами и сланцами, и представляют собой глины, затвердевшие в результате спрессования; от глин они отличаются дегидратацией и перекристаллизацией некоторой части глинистых минералов.

Каолины в отличие от глин почти мономинеральны, состоят главным образом из каолинита , содержат меньше примесей. Неглинистая часть глин и каолинов представлена кварцем SiO_2 , полевыми шпатами ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ - ортоклаз, $Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ -альбит, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ -анортит), слюдами ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ -мусковит), карбонатами ($CaCO_3$ -кальцит, $FeCO_3$ -сидерит, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ - доломит), сульфатами ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ -гипс, $CaSO_4$ -ангидрит), рутилом TiO_2 , цирконом $ZrO_2 \cdot SiO_2$, пиритом FeS_2 и другие.

Органические примеси окрашивают глины в серый цвет. Из органических примесей в глинах присутствуют каменный уголь, торф, гуминовые соединения, повышающие пластичность глин.

Таким образом, главными химическими компонентами глин являются: SiO_2 (30-70 %), Al_2O_3 (10-40 %), H_2O (5- 15 %).

По содержанию глинозема (в прокаленном состоянии) глины подразделяются на высокоосновные (более 40%), основные (28-40%), полукислые (15-28%), кислые (менее 15%).

В качестве примесей в глинах присутствуют TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , MnO_2 , MgO , CaO , K_2O , Na_2O , SO_3 , CO_2 , P_2O_5 , S , C и др.

Значительное содержание кремнезема в глине говорит либо о ее запесоченности, либо о том, что ее главным глинообразующим минералом является не каолинит. Кремнезем, содержащийся в глинах как примесь в виде кварцевого песка, снижает пластичность и огнеупорность глин, повышает температуру спекания.

Глинозем в глинах содержится связанным в каолините, в других гидроалюмосиликатах и иногда в виде гидратов глинозема.

При обжиге (1100-1300 °С) каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (39,5% Al_2O_3 , 46,6% SiO_2 , 13,9% H_2O) переходит в муллит:



Муллит содержит 72% Al_2O_3 и 28% SiO_2 , имеет температуру плавления 1910 °С. С повышением содержания глинозема в системе $Al_2O_3-SiO_2$ количество жидкой фазы при одной и той же температуре уменьшается, а количество муллита увеличивается. Таким образом, увеличение содержания глинозема повышает огнеупорность глин.

Неорганические примеси снижают огнеупорность глин, поэтому их называют плавнями. Количество примесей в огнеупорных глинах не превышает 6-7% , в каолинах 3-3,5%. Плавнями могут быть соединения железа, кальция, магния, натрия, титана и другие, поскольку при нагревании способствуют появлению жидкой фазы вследствие образования низкотемпературных эвтектических расплавов в результате взаимодействия с другими компонентами (SiO_2 , Al_2O_3). Так, в трехкомпонентной системе $Na_2O-CaO-SiO_2$ эвтектический расплав образуется при температуре 725 °С, в системе K_2O-SiO_2 при 770-1045 °С, Na_2O-SiO_2 - при 874-1089 °С, $FeO-CaO-SiO_2$ - при 1070-1117 °С, $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ - при 1100- 1117 °С. Таким образом, глины, содержащие мало глинозема и много щелочных и щелочноземельных оксидов, являются легкоплавкими и пригодны лишь для изготовления изделий строительной керамики.

Значительное содержание щелочных оксидов при повышенном содержании глинозема – признак способности глин рано спекаться, сохраняя огнеупорность (например, Часов-Ярская). Из такого сырья можно изготовить огнеупорные шамотные изделия и кислотоупорные изделия.

3.2.1 Методика выполнения работы

В данной работе используется ускоренный метод химического анализа, позволяющий определять содержание SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , сумму R_2O ($R-Na, K$) в глинах и каолинах, а также в шамотных огнеупорах.

3.2.1.1 Определение потерь при прокаливании

Навеску пробы около 1г сушат в фарфоровом тигле в сушильном шкафу при 105-110 °С до постоянного веса.

Затем высушенные пробы охлаждают перед взвешиванием в эксикаторе. После охлаждения взвешивают.

После взвешивания пробу в том же тигле прокалывают в муфельной печи при $t= 950-1000$ °С не менее 40 минут.

Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают, после чего тигель снова прокаливают по 10 мин. до получения постоянного веса (разница между двумя последовательными взвешиваниями должна быть не более 0,0004 г).

Вычисление п. п. п. производят по формуле

$$\%n.p.n. = \frac{(m_0 - m_1) * 100}{m_0},$$

где m_0 – вес навески после высушивания при 105-110 °С, г;

m_1 – вес навески после прокаливания, г.

3.2.1.2 Определение SiO₂

Сущность метода

Дифференциальный фотоколориметрический метод определения основан на образовании устойчивого комплекса – молибденовой сини при восстановлении кремнемолибденовой гетерополикислоты – H₄(Si(Mo₃O₁₀)₄)H₂O, образующейся при воздействии на SiO₂ (в виде моно- и дикремневых кислот H₂SiO₃, H₄SiO₄, H₆SiO₅) молибдата аммония. В качестве восстановителя используют аскорбиновую кислоту в смеси с лимонной.

Применяемые реактивы:

- смесь для сплавления (2 в. ч. безводной соды и 1 в. ч. обезвоженной буры);
- кислота соляная 1:3;
- молибдат аммония, 3% водный раствор (годен 3-4 дня);
- восстановитель (3 г лимонной и 1 г аскорбиновой растворяют в 100 мл воды, годен 3-4 дня).

Построение градуировочного графика для определения содержания SiO₂ дифференциальным фотоколориметрическим методом

Для построения градуировочного графика используется стандартный образец шамота № 55-а с содержанием SiO₂ – 58,57%. Навеску шамота 0,0427 г, взятую с точностью 0,0002 г, сплавляют в платиновом тигле с 2 г смеси соды и буры в течение 10 минут в муфеле при температуре 900-1000 °С. Сплав равномерно распределяют по стенкам тигля, охлаждают.

Затем тигель со сплавом и крышку опускают в стакан с приготовленной разбавленной соляной кислотой 1:3 в количестве 100 мл и непрерывно осторожно перемешивают до полного растворения сплава. Операцию растворения производят без нагревания. Прозрачный раствор навески

исследуемого образца переносят количественно в мерную колбу емкостью 500 мл, тщательно ополаскивая тигель с крышкой и стакан с водой. Колбу доливают до метки водой и хорошо перемешивают, 500 мл такого раствора содержит 0,00005 г SiO_2 .

Кремневая кислота легко полимеризуется и дает золи, поэтому не участвует в реакции образования окрашенного соединения. Во избежание полимеризации кремневой кислоты сплав не следует оставлять в растворе HCl на длительное время; после растворения сплава в HCl раствор переводят в мерную колбу.

Раствор для определения SiO_2 следует хранить в полиэтиленовых сосудах во избежание загрязнения SiO_2 из стекла при длительном хранении.

Из полученного стандартного раствора отбирают в мерные колбы емкостью 100 мл аликвотные части – 7,8,9,10,11, 12 мл.

В пробы добавляют приблизительно по 50 мл воды, затем 10 мл раствора молибдата аммония. Спустя 15 минут прибавляют 10 мл восстановительной смеси, перемешивают, доливают водой до метки и вновь тщательно перемешивают. Через 15 минут фотоколориметрируют в кюветах с размером ребра 20 мм с красным светофильтром и производят отсчет показаний плотности на левом барабане фотоколориметра.

В данном методе плотность аликвотной части, содержащей 0,0004 г SiO_2 (8 мл раствора), условно принимают равной 0,250.

При фотоколориметрировании вначале на пути света ставят кювету с раствором, приготовленным из 8 мл стандартного раствора, и устанавливают шкалу оптических плотностей на 0,250. Затем относительно этого раствора в другой кювете проверяют последовательно приготовленные растворы, содержащие 7,9,10,11 и 12 мл стандартного раствора.

В координатах оптических плотностей и соответствующих концентраций строят градуировочный график. При таком построении графика (при построении графика на оси абсцисс откладывают оптическую плотность раствора, а по оси ординат концентрацию определяемого элемента – SiO_2 , в г/100 мл) нет необходимости вносить поправку (на реактивы).

Ход анализа

Навеску глины 0,05 г сплавляют в платиновом тигле с 2 г смеси соды с бурой (2:1) при температуре 1000 °С в течение 5-10 минут. Сплав выщелачивают 100 мл HCl 1:3 до полного растворения. Затем крышку и тигель ополаскивают дистиллированной водой. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 500 мл.

В мерную колбу емкостью 100 мл отбирают аликвотную часть 8,10 или 12 мл испытуемого раствора в зависимости от содержания SiO_2 в пробе. Одновременно в другую колбу отбирают 8 мл эталонного раствора. В колбы приливают приблизительно по 50 мл воды, по 10 мл раствора молибдата аммония, дают постоять 15 минут. Затем прибавляют по 10 мл

восстановительной смеси, перемешивают, доливают водой до метки, в мерной колбе вновь хорошо перемешивают и дают постоять 15 минут.

Растворы переносят в кюветы фотоколориметра с размером ребра 20 мм и помещают в левый барабан, причем эталонный раствор ставят на шкалу плотности 0,250 и относительно его при красном светофильтре производят измерение оптической плотности испытуемого раствора (проведение фотоколориметрирования см. инструкцию к фотоколориметру).

По градуировочному графику находят содержание SiO_2 данных плотностей (на каждое определение берется среднее из двух-трех параллельных растворов).

Содержание SiO_2 (в процентах) вычисляют по формуле:

$$X(\text{SiO}_2) = \frac{a * 500 * 100}{V * g}, \%$$

где a – найденное по графику содержание SiO_2 , г/100 мл;

500 – кратность разбавления;

g – навеска пробы, г;

V – аликвотная часть, мл.

3.2.1.3 Определение Al_2O_3 и Fe_2O_3

Трилометрический метод определения оксида железа основан на образовании в кислой среде ($\text{pH}=1, 4-2,0$) растворимого в воде комплекса Fe^* - трилон. Взаимодействие ионов Fe с трилоном происходит при эквимолярном соотношении.

Определение оксида железа производится путем титрования испытуемой пробы раствором 0,05 н. Трилона Б в присутствии индикатора салицилата натрия. Конечная точка титрования распознается по исчезновению лиловой окраски сульфосалицилата железа.

Определение Al_2O_3 основано на образовании прочного растворимого в воде комплекса Al – трилон слабокислой среде ($\text{pH}=4,8$). Количественное образование комплекса происходит при нагревании раствора до кипячения.

Применяемые реактивы:

- трилон Б – 0,1 н. раствор (18,6 г трилона на 1 литр воды дистиллированной, если мутный – профильтровать);
- трилон Б – 0,05 н. раствор (9,3 г трилона на 1 литр воды дистиллированной, если мутный – профильтровать);
- хлорное железо – 0,1 н. раствор (16,2 г FeCl_3 растворяют в 500 мл воды, прибавляют 3 мл крепкой HCl и доводят дистиллированной водой до 1 литра);
- сульфосалициловый натрий – 10% раствор (10 г сульфосалицилата натрия на 100 г дистиллированной воды);

- смесь для сплавления – 2 части соды и 1 часть плавленной буры;
- соляная кислота 2 н. раствор (164 мл соляной кислоты , удельный вес 1,19 до 1 литра дистиллированной воды);
- соляная кислота 1:3 для растворения сплава;
- ацетатный буферный раствор (164 г трехводного ацетата натрия и 30 мл 99% уксусной кислоты на 1 литр буфера);
- раствор едкой щелочи NaOH – 4 н. раствор (160 г NaOH растворяют в одном литре воды);
- азотная кислота концентрированная;
- 5% аммиак (готовится разбавлением 25% аммиака дистиллированной водой 1: 4);
- 0,01 н. раствор $MgSO_4$ для установления фактора нормальности 0,05 н. раствора трилона Б (готовится из фиксаля);
- аммиачный буферный раствор (смешивают 100 мл 20% раствора NH_4Cl 100 мл 20% раствора аммиака, после чего смесь доводят дистиллированной водой до 1 литра);
- индикатор хромтемносиний (0,5 г хромтемносинего растворяют в 10 мл аммиачного буферного раствора и доводят до 100 мл этиловым спиртом);
- плавная бура готовится путем плавления кристаллической буры до удаления гидратной влаги, при этом соль вспучивается; плавление производят в чашке на несильном огне.

Проведение испытания

Навеску материала 0,2 г сплавляют в платиновом тигле с 8-10- кратным количеством смеси для сплавления в муфельной печи при температуре 900—950 °С в течение 5 минут. Затем охлажденный тигель со сплавом помещают в стакан объемом около 150 мл и приливают 50 мл нагретой до 79-80 °С соляной кислоты 1:3. Стакан накрывают крышкой, ставят на электрическую плиту для ускорения растворения сплава. Затем крышку и тигель ополаскивают дистиллированной водой. Раствор количественно переносят в колбу емкостью 300 мл для титрования, прибавляют 1 мл крепкой азотной кислоты для окисления $Fe(2+)$ в $Fe(3+)$ и доводят до кипения, после чего нейтрализуют горячий раствор 4 н. раствором NaOH до появления исчезающей мути. К раствору добавляют 5 мл 2 н. раствора соляной кислоты, 1-2 мл 10% раствора сульфосалицилата натрия при температуре 60-70 °С, титруют трехвалентное железо 0,05 н. раствором трилона Б до исчезновения лиловой окраски сульфосалицилата железа.

ОТМЕЧАЮТ количество мл 0,05 н. трилона Б, пошедшее на титрование.

После титрования железа из бюретки в жидкость вводят точно отмеренный объем 0,1 н. раствора трилона Б в количестве, превышающем эквивалентное по Al_2O_3 , на 2-10 мл. Количество раствора трилона Б, эквивалентное по Al_2O_3 , которое необходимо прилить в пробу, находят из расчета: 1 мл 0,1 н. раствора трилона Б соответствует 1,24% Al_2O_3 .

Жидкость нагревают до кипения и горячую нейтрализуют 5-% раствором аммиака до тех пор, пока индикатор "конго" окрасится в красный цвет. При этом необходимо следить за тем, чтобы не передать избытка аммиака. Добавляют 10 мл буферного (pH=4,8) раствора, охлаждают на водяной бане до комнатной температуры и титруют избыточный трилон Б 0,1 н. раствором соли трехвалентного железа (FeCl_3) до появления желто-кирпичной окраски.

Содержание оксидов железа и алюминия рассчитывают по формулам:

$$X(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{Y * K * A * 100}{g}, \%,$$

$$X(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{(Y_1 - K_1 * Y_2) * A_1 * 100}{g}, \%,$$

где Y_1 – количество мл 0,1 н. раствора трилона Б, введенного в раствор;

Y – количество мл 0,05 н. раствора трилона Б, израсходованного на титрование Fe_2O_3 ;

K – коэффициент нормальности трилона Б;

A – титр 0,05 н. раствора трилона Б по Fe_2O_3 , г/мл;

Y_2 – объем 0,1 н. раствора FeCl_3 , израсходованного для титрования избыточного трилона Б, мл;

K_1 – коэффициент соотношения между трилоном Б и FeCl_3 ;

A_1 – титр 0,1 н. раствора трилона Б по Al_2O_3 , г/мл;

g – навеска материала, г.

Установка титров растворов 0,05 н. и 0,1 н. трилона Б

Сплавляют навеску 0,2 г стандартного образца шамота с точно известным содержанием Al_2O_3 и Fe_2O_3 и производят анализ по вышеописанной инструкции. Расчет титра растворов 0,05 н. трилона Б по Fe_2O_3 и 0,1 н. раствора Al_2O_3 производят по вышеуказанной формуле, только в формулы подставляют известные содержания в стандартном образце (в %) оксидов железа и алюминия, а титры трилона Б по оксиду алюминия и оксиду железа получают расчетным путем.

Пример расчета

На титрование оксида железа стандартного образца (навеска 0,2 г) пошло 1,8 мл 0,05 н. раствора трилона Б, коэффициент нормальности которого равен 1. Рассчитать титр раствора, если железа в стандартном образце, содержится 1,76%:

$$1,76 = \frac{1,8 * T * 100}{0,2}, \text{ откуда } T = 0,00195 \text{ г/мл.}$$

Найти титр раствора 0,1 н. трилона Б, если стандартный образец имеет 34,0% Al_2O_3 , коэффициент соотношения равен 0,9708:

$$34 = \frac{30 * T * 100}{0,2 * 0,97}, \text{ откуда } T = 0,00246 \text{ г/мл.}$$

Для определения титра раствора 0,1 н. трилона Б по Al_2O_3 в пробу стандартного образца было прилито 30 мл 0,1 н. трилона Б на обратное титрование раствора хлорного железа.

Определение коэффициента соотношения между растворами 0,1 н. $FeCl_3$ и трилона Б

Соотношение между растворами $FeCl_3$ и трилоном Б определяют заранее.

Для этого берут параллельно в колбочки для титрования по 10 мл раствора трилона Б и разбавляют до 100 мл дистиллированной водой, затем добавляют по 5 мл ацетатного буферного раствора (pH=4,8), 1-2 мл сульфосалицилата натрия и титруют при комнатной температуре 0,1 н. раствором $FeCl_3$ до появления желто-кирпичной окраски сульфосалицилата железа:

$$K_1 = \frac{Y}{Y_1},$$

где Y – количество мл трилона Б, взятого на титрование 10 мл $FeCl_3$;
 Y_1 – количество мл раствора $FeCl_3$, пошедшее на титрование.

Установка коэффициента нормальности раствора

Для установления коэффициента нормальности 0,05 н. раствора трилона Б берут параллельно в колбочки для титрования на 300 мл по 50 мл 0,01 н. раствора $FeCl_3$ (фиксального), доливают дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, 5-6 капель индикатора хромтемносинего и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до

перехода окраски из вишневой в синевато-сиреневую. При этом титрование, особенно к его концу, необходимо проводить медленно, при энергичном взбалтывании. Коэффициент нормальности рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{50}{5 * V},$$

где V – количество мл трилона Б, пошедшего на титрование;
5 – число, приводящее раствор 0,01 н. FeCl₃ в 0,05 н. раствор трилона Б.

3.2.1.4 Определение содержания оксидов кальция, магния, и титана

Сущность метода

Навеску материала 0,5 г сплавляют в платиновом тигле с 2 г смеси соды с бурой (2:1) при температуре 1000 °С 5-10 мин.

Сплав выщелачивают 100 мл HCl (1:3). Раствор переводят в мерную колбу №1 емкостью 250 мл.

Из аликвотной части осаждают полуторные оксиды уротропином, затем в фильтре определяют оксиды кальция и магния титрованием трилоном Б.

Применяемые реактивы:

- трилон Б, 0,025 н. раствор (4,65 г трилона Б растворяют в 1 литре воды);
- аммиак, 25% водный раствор;
- индикатор хромчерный Т (1% смесь индикатора с твердым NaCl);
- индикатор кислотный хромтемносиний (0,5 г индикатора растворяют в 10 мл аммиака и разбавляют спиртом 100 мл);
- смешанный индикатор (к 100 мл 5% водного раствора тимолфталексона добавляются 0,1 г флуорексона);
- гидроксид калия, 20% водный раствор;
- смешанный индикатор (0,1 г флуорексона и 0,1 г тимолфталексона растирается с 20 г HCl);
- индикатор малахитовый зеленый, 0,2% – спиртовой раствор;
- уротропин фармацевтический, 30% и 1%-водные растворы;
- хлористый аммоний, соль;
- перекись водорода;
- фосфорная кислота концентрированная.

Проведение испытания

Для определения оксидов кальция и магния берут из мерной колбы №1 аликвотную часть 100 мл (что соответствует 0,2 г пробы) в стакан емкостью

300 мл. Вводят около 2 г хлорида аммония, прибавляют по каплям 25% раствор аммиака до выпадения осадка гидроксидов. Образовавшийся осадок гидроксидов Al, Fe, Ti растворяют, прибавляя по каплям HCl 1:1, после чего добавляют 30% раствор уротропина до изменения окраски бумаги «конго» из сине-фиолетовой в красную, а затем в раствор добавляют уротропин в количестве 20-30 мл и нагревают при температуре не выше 80 °С в течение 10 минут.

Осадок полуторных оксидов переносят на фильтр, промывают несколько раз 1 % раствором уротропина, подогретым до 50 °С. Следует отметить, что при осаждении полуторных оксидов уротропином переосаждения не требуется.

Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 200 мл (колба №2).

Определение содержания СаО

Взятую аликвотную часть 100 мл из колбы №2 разбавляют водой до 150 мл, добавляют 20-30 мл 20% раствора КОН, чтобы рН раствора было 12-13, 2-3 капли водного раствора тимолфталексона с флуорексоном и титруют трилоном Б от флуоресцирующей зелено-голубой до чисто фиолетовой окраски (переход четкий).

Можно пользоваться сухим смешанным индикатором и титровать от флуоресцирующей зеленой до ярко-розовой окраски раствора. Также можно вести титрование оксида кальция и оксида магния на одной аликвотной части с индикатором хромтемносиним. Для определения берут аликвотную часть, разбавляют водой, добавляют КОН и несколько капель хромтемносинего и титруют от розовой до сине-фиолетовой окраски. Лучше улавливается переход со смешанным индикатором.

Для более точного установления рН раствора рекомендуется вспомогательный индикатор малахитовый, который при рН=10 начинает обесцвечиваться. После обесцвечивания раствора добавляют еще 5-6 мл щелочи, чтобы рН раствора было 12-13.

Содержание оксида кальция в процентах (X_{CaO}) рассчитывают по формуле

$$X_{CaO} = \frac{V * T_{TP/CaO} * 250 * 100}{V_1 * g},$$

где V – количество трилона Б, мл;

$T_{TP/CaO}$ – титр трилона Б, выраженный в г СаО;

g - навеска, г;

V_1 - аликвотная часть;

250 – разбавление.

Определение содержания MgO

Определяют сумму оксида кальция и оксида магния. К взятой аликвотной части 100 мл (из колбы №2) приливают 10 мл концентрированного аммиака, на кончике шпателя сухого индикатора эриохромчерного Т и титрируют 0,025 н. раствором трилона Б от розово-фиолетовой до чисто-синей окраски.

Содержание MgO в процентах (X_{MgO}) рассчитывают по формуле

$$X_{MgO} = \frac{(V - V_1) * T_{TP/MgO} * 250 * 100}{V_2 * g},$$

где V – количество трилона Б, пошедшее на титрование суммы CaO и MgO, мл;

V_1 – количество трилона Б, пошедшее на титрование CaO, мл;

$T_{TP/MgO}$ – титр трилона Б, выраженный в г MgO;

250 – разбавление;

V_2 – аликвотная часть, мл;

g – навеска, г.

Оксид магния можно определять после определения CaO с хромтемносиним, в этом случае после титрования кальция с хромтемносиним раствор нейтрализуют HCl 1:1 по бумаге «конго» до синей окраски, затем добавляют аммиак до розовой окраски бумаги и после этого добавляют еще 10 или 25% раствора аммиака и титруют трилоном Б до перехода окраски из розовой в сине-фиолетовую.

В этом случае содержание MgO в процентах (X'_{MgO}) рассчитывают по формуле

$$X'_{(MgO)} = \frac{V * T_{TP/MgO} * 250 * 100}{V_1 * g},$$

где V- количество трилона Б, пошедшее на титрование, мл;

$T_{TP/MgO}$ - титр трилона, выраженный в г MgO;

250 – разбавление;

V_1 – аликвотная часть, мл;

g -навеска, г.

Определение содержания TiO₂

Для определения содержания TiO₂ берут из мерной колбы №1 аликвотную часть 25 мл и в мерную колбу емкостью 100 мл добавляют 2-3 капли концентрированной фосфорной кислоты (для устранения окраски солей железа), 1 мл 3% раствора перекиси водорода, доводят до метки и

фотоколориметрическим методом устанавливают содержание TiO_2 (аналогично определению SiO_2).

Допустимые расхождения

Допустимые расхождения не должны превышать указанных в табл. 3.3.

Таблица 3.3. – Допустимые расхождения

Определяемые компоненты пробы	Допустимые расхождения, абс. %	
	При анализе в двух параллельных навесках	Между данными двух лабораторий
Диоксид кремния	0,50	1,00
Оксид железа (3) при содержании		
До 1,5%	0,15	0,30
Более 1,5 %	0,20	0,40
Оксид алюминия при содержании		
До 20%	0,25	0,50
20-40%	0,30	0,60
Более 40%	0,40	0,80
Оксид кальция	0,20	0,30
Оксид магния	0,10	0,20

3.2.1.5 Определение содержания суммы оксидов щелочных металлов ($Na_2O + K_2O$)

Применяемые реактивы:

- кислота фтористоводородная, 40% раствор;
- кислота серная, концентрированная;
- аммиак щавелевокислый, насыщенный раствор (1,5 г растворяют в 3 мл разбавленной 1:1 соляной кислоты и доводят объем раствора до 100 мл).

Проведение испытания

0,5 г пробы в случае анализа глины и шамота и 1 г в случае анализа динаса и кварцита помещают в платиновую чашку, смачивают несколькими каплями воды, приливают 2 мл серной кислоты, 7-8 мл HF и выпаривают, избегая разбрызгивания, на электроплитке или на воздушной бане досуха.

Сухой остаток прокаливают при температуре 600 °С, в течение 10 минут, охлаждают, обрабатывают 30-40 мл горячей воды с 4 мл раствора аммиака, перемешивают, прогревают и фильтруют через фильтр с d=11 см (белая лента).

Фильтрат собирают в стакан емкостью 200-250 мл и промывают осадок в фильтре 8-9 раз небольшими порциями горячей воды. Фильтрат нагревают до кипения, вливают в него 3 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония и выпаривают до объема 10-15 мл.

Для осаждения оставшихся в растворе алюминия и магния приливают 2 мл 25-% раствора аммиака и 6-10 мл 1,5% раствора оксина (оксиортохинолин) до появления желтой окраски жидкости над осадком. Раствор нагревают до 5 минут при температуре 60-70 °С, оставляют на 2 часа при комнатной температуре и фильтруют через фильтр диаметром 7-9 см (белая лента), собирая фильтрат в платиновую чашку. Осадок в фильтре промывают 6-7 раз водой, выпаривают содержимое чашки досуха, осторожным нагреванием удаляют аммонийные соли, затем чашку с остатком прокаливают в течении 10 минут при температуре 650-700 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Полученные сульфаты щелочных металлов растворяют в воде и , если при этом остается нерастворимый осадок, его отфильтровывают, промывают, сжигают фильтр с осадком в платиновой чашке, в которой производилось выпаривание, прокаливают в течение 10 минут, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание суммы оксидов щелочных металлов (X) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(G_1 - G_2) * 0,488 * 100}{G},$$

где G_1 – вес чашки с осадком сульфатов щелочных металлов, г;

G_2 - вес чашки с нерастворимым остатком, г;

0,488 – средний коэффициент пересчета сульфатов щелочных металлов в оксиды, мол. В.;

G - навеска пробы, г.

3.2.2 Вопросы для самопроверки

- На какие группы делят глины по минералогическому составу?
- Какие минеральные примеси присутствуют в глинах?
- Какие химические соединения в составе глин и каким образом влияют на свойства материала?
- Как определить содержание в глинах SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO, MgO, TiO_2 , $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$?

3.3 Определение скорости набора массы черепка и водоотдачи керамических шликеров для водного литья

Концентрированные текучие суспензии, применяемые для различных вариантов технологии литья в производстве керамики, принято называть керамическими шликерами. Основными типами шликеров являются: водные суспензии различных минеральных материалов (как глинистых, так и непластичных), применяемые для литья в водоотсасывающие, преимущественно гипсовые, формы; термопластичные суспензии, состоящие из диспергированных непластичных материалов и расплавленной органической связки, применяемые для горячего литья в охлаждаемые металлические формы.

Скорость водоотдачи литейного шликера в пористую (гипсовую) форму и соответственно скорость нарастания толщины слоя набираемой отливки являются важными характеристиками, существенными для сравнения между собой различных шликеров, для выбора оптимальных физико-химических условий разжижения и параметров технологии литья.

Керамический шликер, будучи залит в сухую и чистую гипсовую форму, отдавая влагу, постепенно становится более вязким, превращаясь в пластическую массу. Процесс влагоотдачи зависит как от свойств поглощающего материала (гипса), так и от свойств шликера. В результате поглощения влаги поверхностью гипсовой формы на ней образуется уплотненный слой массы. Толщина слоя увеличивается до тех пор, пока весь шликер, заполняющий форму, не превратится в пластичную массу такой консистенции, которая позволяет сохранять приданную ей форму и вести дальнейшую обработку. Этот процесс называют процессом набирания черепка.

Скорость водоотдачи и нарастания слоя отливки в ходе процесса не остается постоянной, уменьшаясь со временем из-за уменьшения отсасывающей способности гипсовой формы (вследствие ее постепенного насыщения водой) и увеличения гидравлического сопротивления нарастающего слоя массы. Из сказанного следует, что выражение скорости набирания черепка как отношения его толщины (или массы, приходящихся на единицу площади) ко времени процесса набора является довольно условным, но допустимым при сравнении средних скоростей набирания за определенный одинаковый промежуток времени. Удобно также сравнивать скорости водоотдачи различных шликеров по кривым набирания черепка, построенным в координатах: время-масса (толщина) набранного слоя.

Продолжительность набирания черепка при изготовлении различных керамических изделий колеблется в широких пределах от нескольких минут (чашки, ручки к ним, тигельки и т.д.) до нескольких часов (санитарно-технические изделия, химическая аппаратура, высоковольтные изоляторы и т.д.).

Наиболее простыми и близкими к реальным производственным условиям являются методы определения скорости набирания черепка в гипсовых формах и на гипсовых стерженьках.

3.3.1 Методика выполнения работы

Приготовленный для работы шликер в количестве 500 мл тщательно перемешивают и процеживают через сито 0,5. Из шликера отбирают пробу на часовое стекло для определения влажности. Пробу помещают в сушильный шкаф и высушивают до постоянного веса при температуре 105-110⁰ градусов. Влажность шликера рассчитывают по формуле:

$$W_o = \frac{M_{вл} - M_c}{M_{вл}} * 100, \%$$

где W_o – влажность шликера;

$M_{вл}$ и M_c – массы влажной и высушенной пробы шликера, г.

Гипсовые стерженьки (диаметром 1,25-1,50 см), предварительно высушенные при температуре 60-70⁰С, нумеруют и наносят на них метки по окружности, указывающие на глубину погружения (не менее 3-2 см). Замеряют диаметр каждого стерженька с точностью до 0,1 мм (штангенциркулем) и взвешивают на технических весах.

Для каждого определения укрепляют 2 стерженька в держателе, и, подведя под них сосуд со шликером, опускают в него образцы на 3 минуты, следя за тем, чтобы уровень шликера точно находился на кольцевых метках стерженьков (рис.3.2.). После указанного времени (по секундомеру) консоль поднимают вверх и дают возможность избытку шликера стечь. После стекания остатков шликера стерженьки взвешивают. Аналогичным образом проводят испытания образцов при выдержки их в шликере в течение 5,7, 10 мин.

Результаты опытов вносят в таблицу по приведенной форме (табл. 3.4).

Вычисляют значения скорости набирания черепка и водоотдачи испытуемого шликера.

Таблица 3.4. – Результаты эксперимента

Наименование шликера	W _o %	W %	3 мин						5 мин						7 мин						
			M ₁ г	M ₂ г	M г	F см ²	S _н г/см ²	S _в г/см ²	M ₁ г	M ₂ г	M г	F см ²	S _н г/см ²	S _в г/см ²	M ₁ г	M ₂ г	M г	F см ²	S _н г/см ²	S _в г/см ²	
1																					
2																					
Ср.																					

Массу сухого вещества M набранного слоя находят по формуле:

$$M = \frac{(M_2 - M_1) * (100 - W_o)}{100}, \text{ г};$$

где M_1 – масса сухого стержня перед опытом, г;

M_2 – масса стержня с набранным слоем шликера, г;

W_o – влажность шликера, %.

По тем же данным определяют средние значения скорости набора массы C_n для каждой продолжительности набирания:

$$C_n = \frac{M}{F * t}, \text{ г/см}^2 * \text{ с};$$

где F – поверхность образца, погружаемая в шликер, см^2 ;

t - время набирания, с.

Среднюю скорость водоотдачи в гипсовую форму определяют по формуле:

$$C_e = C_n \left(\frac{W_o}{100 - W_o} - \frac{W}{100 - W} \right), \text{ г/см}^2 * \text{ с};$$

где W – влажность набранной массы, % (определяется высушиванием пробы до постоянного веса, аналогично влажности шликера).

Строят кривые набора массы в координатах: $M/F-t$.

Делают вывод о качестве шликера по результатам проделанной работы.

3.3.2 Вопросы для самопроверки

- Что называется керамическим шликером для водного литья?
- Что такое скорость набирания черепка?
- Что такое скорость водоотдачи литейных керамических масс?
- От каких факторов зависят литейные свойства шликера?

4 ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

4.1 Определение соответствия линейного термического коэффициента расширения массы и глазури

Глазурь – тонкий слой стекловидного покрытия (0,1 – 0,3 мм), образующийся на поверхности керамического изделия в результате нанесения суспензии из легкоплавкой шихты с последующим обжигом (с

целью повышения прочности, придания красивого вида, защиты поверхности изделия от загрязнения, от действия кислот и щелочей).

По своей химической природе глазури представляют собой стекловидный твердый раствор кремнезема и глиноземощелочных силикатов и оксидов металлов. Кремнезем – главный глазуреобразующий оксид. Увеличение содержания глинозема и кремнезема в глазури вызывает повышение температуры ее разлива на черепа. Основные оксиды одно- и двухвалентных металлов (CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Li_2O), оксиды свинца, железа выступают как плавни. Большое влияние на ряд важных свойств глазури оказывают другие оксиды: TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , ZnO , BeO , BaO , SrO , P_2O_5 .

Глазури классифицируют по назначению: для фарфора, фаянса, майолики.

По температуре расплавления (разлива) глазури делят на тугоплавкие (плавкость 1250-1400 °С) и легкоплавкие (плавкость 900 –1250 °С). Тугоплавкими покрывают фарфор и полуфарфор. Сырьем для них служат кварц, полевой шпат (или полевошпатовые породы), карбонаты кальция и магния, каолин, глина, измельченный фарфоровый бой. Основные компоненты глазури для фарфора: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O . Легкоплавкими глазурями покрывают фаянс, майолику и другие изделия. Сырьем для них является кварц, полевой шпат, мрамор, мел, доломит, сода, поташ, бура, соединения бария, свинца, лития, циркония, цинка и др.

По способу приготовления глазури делят на сырые и фриттованные. Сырые готовят путем смешивания и тонкого помола (остаток на сите 006: < 0,02 – 0,01 % для фарфора, < 0,04 – 0,05 % для фаянса) всех компонентов. Фриттованные – плавлением смешанных масс компонентов с дальнейшим размолотом фритты с пластичной глинистой добавкой и водой. Фриттование применяют, когда материалы, используемые для глазурования, в своем природном состоянии растворимы в воде (например, бура, сода, селитра). Фриттованные глазури более легкоплавки. Кроме того, если материалы токсичны (например, свинцовый сурик Pb_3O_4 , глет PbO_2 , оксиды бериллия BeO , бария BaO и др.), то фриттование связывает эти оксиды в стекле и делает глазури менее токсичными, менее растворимыми в слабых органических кислотах.

По микроструктуре глазури делят на матовые и блестящие, глухие и прозрачные.

Непрозрачные (глухие) глазури получают путем введения в прозрачную глазурь нерастворимых (SnO_2) или плохо растворимых (ZrO_2 , SiO_2) соединений, образующих в глазури зерна и кристаллы с более высоким показателем преломления; либо за счет развития в глазури при соответствующем температурном режиме тонкодисперсной кристаллической фазы (например, при введении CaF_2 , ZrO_2). Для получения глухой глазури может быть использовано явление ликвации (расслоение стекла) – образование в нем двухфазности. Образованию ликвации способствуют ионы цинка, титана, циркония, фосфора.

При определении пригодности глазури для покрытия данного вида изделий необходимо учитывать соответствие коэффициентов термического расширения керамики и глазури. Если коэффициент термического расширения глазури меньше коэффициента расширения керамического материала, глазурь при охлаждении испытывает напряжения сжатия и в определенный момент отскакивает. Если же коэффициент расширения глазури больше, то при охлаждении изделия она испытывает напряжения растяжения, а это может вызвать растрескивание («цек» глазури). Расхождение между ТКР черепка и глазури не должно превышать 10%. Поэтому очень важно правильно подобрать состав глазури. Кремнезем, оксид бора, глинозем, оксид циркония, оксид цинка понижают коэффициент термического расширения; оксиды натрия, калия, лития, а так же кальция, магния, бария, свинца – повышают его. Существуют различные методы оценки ТКР массы и глазури: как расчетные (по коэффициентам аддитивности), так и экспериментальные (дилатометрический, метод Штегера). В данной работе определение соответствия ТКР глазури и черепка выполняют на основе метода Штегера, наблюдая за величиной деформации при изгибе глазурованной керамической пластинки.

4.1.1 Методика выполнения работы

Из массы, к которой подбирают глазурь, формуют пластинки шириной 15 и длиной 170-180 мм. Средняя часть пластинки на длине 55 мм имеет толщину 3 мм, крайние участки пластинки – 6-7 мм. Пластинки обжигают при 900-1000 °С. Среднюю часть обожженных пластинок покрывают толстым слоем глазури (3-4 мм). При полнотемпературном обжиге в зависимости от коэффициента расширения черепка и глазури пластинки могут деформироваться (рис. 4.1).

Стрела изгиба пластины пропорциональна величине напряжений, возникающих от разницы ТКР черепка и глазури. Если глазурь при охлаждении сокращается больше, чем черепок, т.е. имеет большее значение ТКР, то глазурованная сторона пластинки становится вогнутой (глазурь склонна к цеку; рис. 4.1, в). При большем значении ТКР черепка он при охлаждении будет сокращаться больше, чем слой глазури, и пластинка изгибается так, что ее глазурованная сторона становится выпуклой (глазурь склона к отслаиванию; рис. 4.1, б). При отсутствии напряжения в образце (ТКР глазури и черепка достаточно близки) он остается прямым (рис. 4.1, а).

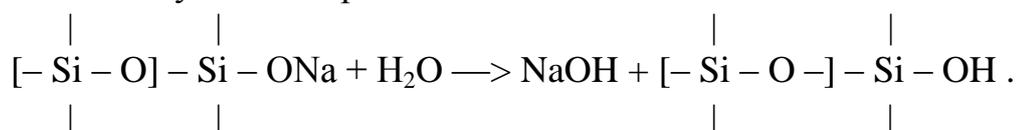
4.1.2 Вопросы для самопроверки

- Что такое керамическая глазурь?
- Как классифицируют глазури (по назначению, температуре разлива, микроструктуре)?
- Чем различаются сырые глазури и фриттованные?
- Какие основные компоненты входят в состав глазурей и какая их роль?
- Какая связь между ТКР керамического черепка и глазури?

4.2 Определение химической стойкости глазурного покрытия

По характеру действия на глазурь (как и на стекло) все реагенты можно разделить на две группы. К первой группе относятся вода, растворы кислот (кроме фосфорной и плавиковой), нейтральные и кислые растворы солей, т.е. реагенты с $pH \leq 7$. Ко второй группе относятся реагенты с $pH > 7$, т.е. растворы щелочей, карбонатов. По механизму воздействия к этой группе относятся также фосфорная и плавиковая кислоты.

Механизм действия реагентов первой (кислой) группы на стекло (глазурь) заключается в том, что они вызывают удаление из поверхностного слоя щелочных компонентов путем гидролиза силикатов и последующего растворения гидроксидов. Схему гидролиза щелочных силикатов можно представить следующим образом:

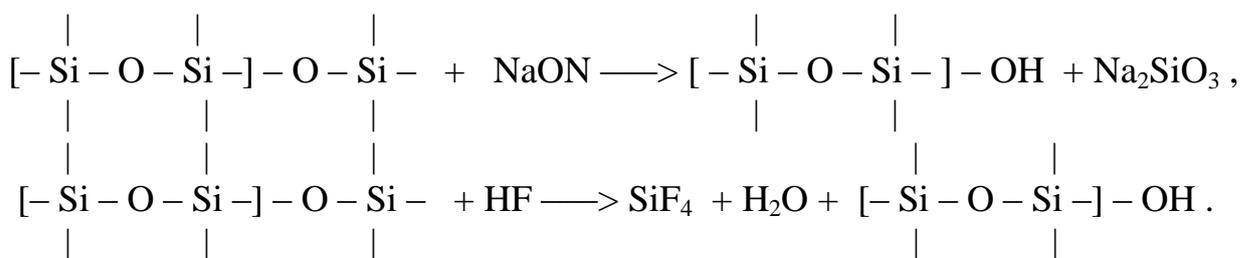


Образовавшийся на поверхности кремнеземистый слой может играть роль защитной пленки. По химическому составу он представляет собой кремнеземистый остов (отличающийся от исходного повышенной концентрацией оксида кремния), пронизанный ультратонкими пораами, заполненными продуктами гидролиза.

Кремнезем – главная составная часть глазури. Чем выше его содержание в глазури, тем лучше ее химические характеристики. Химическая стойкость глазури возрастает при введении в нее оксидов титана, циркония, алюминия, а также оксидов олова, бора и цинка (до определенного их содержания, выше которого действие оксида может быть обратным). При введении в глазурь оксидов щелочных металлов химическая стойкость понижается в направлении $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$; однако при наличии двух щелочных металлов (суммарное содержание не ниже 10 мол. %) химическая устойчивость стекла оказывается на 30-45% выше, чем устойчивость стекол, содержащих эквивалентное количество одного из оксидов щелочных металлов (так называемый полищелочной эффект или эффект нейтрализации, связанный с взаимным тормозящим действием ионов разного радиуса при их диффузии в стекле).

Силикаты щелочноземельных металлов более химически устойчивы, чем силикаты щелочных металлов. Химическая устойчивость понижается в ряду $\text{Be} - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$. Введение свинца уменьшает химическую стойкость глазури.

Реагенты второй (щелочной) группы разрушают непосредственно кремнекислородный каркас стекла (глазури). Разрушение поверхностного слоя можно представить следующим образом:



В результате полностью удаляются поверхностные слои, образуются стабильные анионы типа $(\text{SiO}_3)^{2-}$, $(\text{SiO}_4)^{2-}$, $(\text{SiO}_5)^{2-}$ и соответствующие легкорастворимые силикаты щелочных металлов. Химическая устойчивость глазури (стекло) к реагентам второй группы по порядку величины примерно в 100 раз ниже, чем к реагентам первой группы; мало зависит от состава глазури. Однако в целом, чем выше содержание SiO_2 , тем более устойчива глазурь. Введение ZrO_2 увеличивает химическую стойкость глазури к щелочным агентам.

4.2.1 Методика выполнения работы

Приведенный в данной работе метод определения химической стойкости глазури применяют при испытании керамических глазурованных плиток в соответствии ГОСТ 27180-86.

Для испытания готовят растворы:

№1 – раствор соляной кислоты, приготовленный из 30 см³ соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и 970 см³ дистиллированной воды;

№2 – раствор гидроксида кальция х. ч., приготовленный из 30 г на 1 дм³;

№3 – стандартный раствор, приготовленный из следующих компонентов:

- 33% натрия углекислого безводного;
- 7% тетрабората натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$);
- 7% силиката натрия плотностью 1,33 г/см³;
- 30% мыльных хлопьев из олеата натрия;
- 23% дистиллированной воды;

после перемешивания компонентов раствор высушивают при температуре 105 °С и из 10 г сухого вещества готовят 1 дм³ раствора для испытания.

Для испытания применяют плитки, глазурованная поверхность которых не повреждена. Плитки тщательно очищают метанолом или этанолом. После этого помещают по 1 образцу в 3 стакана из химически стойкого стекла (еще один образец оставляют для сравнения без воздействия реагентов). Каждый стакан наполняют одним из указанных выше растворов и накрывают. Растворы №1 и №2 с образцами выдерживают при комнатной температуре (20 ± 5) °С в течение 7 суток. Раствор №3 – в течение 6 часов. После выдерживания растворы сливают. Глазурованную поверхность образца тщательно очищают метанолом или этанолом, высушивают.

Глазурь считают химически стойкой к действию отдельных растворов, если при осмотре с расстояния 25 см при дневном свете нет явного изменения испытываемой поверхности по сравнению с исходной поверхностью. Особое внимание обращают на изменение блеска глазури и окраски испытываемой поверхности или рисунка. Делают вывод об изменении блеска глазурированной поверхности образцов в результате воздействия реагентов на основании определения блеска глазурированного изделия на блескомере фотоэлектрического типа ФБ-2 (см. лаб. работу 3.4 в методических указаниях к лабораторным работам по курсу «Химическая технология керамики и огнеупоров», ч.1).

4.2.2 Вопросы для самопроверки

- Объясните механизм воздействия разных групп химических реагентов на глазурированную поверхность изделия?
- Какие оксиды в составе глазури и каким образом влияют на химическую стойкость глазури?
- Что является характеристикой (критерием) химической стойкости глазурного покрытия?

4.3 Синтез керамических пигментов и получение надглазурных красок

4.3.1 Теоретические основы синтеза пигментов и получения красок

Керамические краски представляют собой окрашенные минеральные вещества, стойкие не только к световым, атмосферным и химическим воздействиям, но и к высоким температурам (1000 °С и выше).

Различают надглазурные керамические краски, которые обжигают при температуре 760-850 °С, и подглазурные – до 1400 °С. Надглазурные краски – это в основном смесь жаростойких окрашенных пигментов с легкоплавкими стеклами (флюсами). Подглазурные краски можно охарактеризовать как сочетание жаростойких окрашенных пигментов с компонентами керамической массы или глазури.

Древние мастера-керамисты в качестве керамических красок использовали природные окрашенные земли, минералы, руды: кобальтовые, марганцевые, медные и хромовые. Однако этот метод ненадежен вследствие значительных колебаний химического состава компонентов.

В настоящее время основой производства керамических красок служат синтетические жаростойкие пигменты в виде окрашенных оксидов металлов и их сочетаний, алюминатов и силикатов типа шпинелей, виллемитов, гранатов, твердых растворов типа корундов, силлиманитов или прочих фосфатов, молибдатов, вольфраматов и ванадатов. Отдельную группу представляют золотосодержащие пигменты, окраска которых обусловлена частицами золота коллоидной дисперсности.

До настоящего времени не существует совершенной классификации пигментов. За основу каждой классификации принимаются их родственные признаки. Так, по цвету они разделяются на две группы: ахроматические и хроматические. К ахроматическим относятся белые, черные и серые пигменты различной степени светлости. Хроматические – это все цветные пигменты, которые, в свою очередь, делятся на две подгруппы:

- а) пигменты с цветовым тоном, расположенным в длинноволновой части видимого спектра (желтого, оранжевого, красного, коричневого);
- б) пигменты с цветовым тоном в коротковолновой части спектра (зеленого, синего, фиолетового).

Наиболее удачной является классификация С.Г. Туманова, в основу которой положены особенности кристаллической структуры минералов. Использование структурного признака позволило создать множество разнообразных окрашенных пигментов. Однако, в классификацию С.Г. Туманова не вошли такие пигменты, как хромоцинковые, фосфатные, селенокадмиевые и др.

В классификации Марцинской-Жигадло, которая также не является совершенной, все пигменты разделяются на две группы: оксидные и безоксидные. К оксидным относят пигменты на основе оксидов металлов, а к безоксидным – коллоидные растворы металлов, шпинели, гранаты, виллемиты.

Работы по созданию единой классификации пигментов продолжается.

Некоторые факторы, обуславливающие окраску минеральных веществ

Главное свойство красителей – способность интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитных излучений (световую) в определенной части спектра.

Красители преобразуют поглощенную световую энергию в тепловую и в виде теплоты передают в окружающую среду. В результате в спектре отраженного света появляются пробелы, обуславливающие при воздействии отраженных лучей на зрительный аппарат человека ощущение света.

Цветом называется характеристика зрительного восприятия, позволяющая наблюдателю распознать качественное различие излучений, обусловленное различием спектрального состава света.

Визуальное определение цвета окрашенных изделий считается субъективным из-за несовершенства глазного аппарата и воздействия переменных факторов, например освещения, фона и т.д.

Объективный метод определения цвета основан на использовании специальных приборов (спектрофотометров, колориметров).

Окраска керамических пигментов обычно создается благодаря оксидам переходных и редкоземельных элементов и обусловлена поглощением света за счет d-d переходов электронов или за счет переноса заряда.

d-d переходы характерны только для соединений переходных элементов, окраска которых разнообразна по оттенкам и степени интенсивности. Однако среди сине-зеленых цветов, возникающих за счет поглощения света длинноволновой части видимого спектра, преобладают бледные тона, что связано с малой интенсивностью d-d переходов. В соединениях переходных элементов насыщенную окраску имеют только те из них, которые окрашены в красно-желтые цвета. Это связано с тем, что полосы переноса заряда, характерные для ультрафиолетовой области, распространяются лишь на часть видимого спектра.

Соединения обычных элементов также довольно часто окрашены. Спектры этих соединений обусловлены переносом заряда. Из окрашенных соединений обычных элементов многие, например сульфиды и иодиды, содержат отрицательные ионы с высокой поляризуемостью. Окраска таких соединений переходит от желтого к оранжевому, красному и черному цветам.

В соответствии с количеством расщепленных энергетических уровней в тетраэдрическом, октаэдрическом и тригональном поле лигандов находится и число полос поглощения. Для каждого из перечисленных ниже ионов число энергетических уровней будет составлять: 2 (Ti 3+), 3 (V 3+), 3 (Cr 3+ – V 2+), 2 (Cr 2+ – Mn 3+), 1 (Mn 2+ – Fe 2+), 2 (Fe 2+ – Co 3+), 3 (Co 2+), 3 (Ni 2+), 3 (Cr 3+). У комплексов, содержащих лиганды O (2 –), Cl (–), I (–), наблюдается перенос заряда типа L-M. Такие переходы с переносом зарядов характерны для ионов Mg (7+), Cr (6+), V (5+), Ti (4+).

Хромофорные свойства соединений

НИКЕЛЬ. Соединения никеля широко используются в качестве хромофоров при изготовлении керамических пигментов. Степень окисления Ni составляет +2, а координационные числа 4 и 6. В керамических пигментах никель может быть окрашен: в виде [NiO₄] – голубого цвета; [NiO₆] – коричневого, Ni₂SiO₄ – зеленого цвета.

КОБАЛЬТ. Степень окисления +2 и +3, координационное число равно 4 и 6. Соединения, в которых ион кобальта связан с 6 лигандами, окрашены в розовый цвет, с 4 лигандами – в голубой.

ХРОМ. Степень окисления от 0 до +6, причем для низших степеней окисления характерны катионные комплексы, для высших – анионные, к. ч. Cr (3+) = 6, к. ч. Cr (6+) = 4. В зависимости от степени окисления и координационного числа иона-комплексобразователя цвет, вызываемый кислородными соединениями хрома, может быть зеленым, желтым, красным, розовым.

ЖЕЛЕЗО. Является важнейшим хромофором. Палитра его соединений может быть значительно расширена в результате изоморфного замещения железа рядом элементов, в особенности алюминием и магнием. Разнообразие окраски соединений железа зависит не только от

различных типов оптического поглощения комплексов, но также от d-d переходов и $O(2-) \rightarrow Fe(3+)$ переносов заряда. Например, зеленая окраска $Fe(3+)$ соответствует спектральным полосам d-d переходов, которые находятся в фиолетовой, синей, красной областях спектра. Красный, коричневый и бурый цвета в основном определяются интенсивностью переноса заряда. Поскольку железо может одновременно обладать двумя степенями окисления, то оно может вызывать сильное не предполагаемое окрашивание, например, $Fe(2+) - Fe(3+)$ окрашивает минералы в синий или черный цвет. При температуре выше $1385\text{ }^{\circ}C$ Fe_2O_3 преобразуется в Fe_2O_4 , а цвет его из коричневого становится оливково-зеленым, а затем светло-зеленым.

ВАНАДИЙ. Для ванадия характерны степени окисления $+2...+5$, а значение координационного числа равны 6, а также 4 и 5. Соединения $V(2+)$ могут окисляться до $V(3+)$, при этом их окраска изменяется от фиолетовой до зеленой. Окраска оксида VO_2 – коричневая; цвет V_2O_3 может изменяться от зеленого к оранжево-фиолетовому.

МАРГАНЕЦ. Для марганца наиболее характерны степени окисления: 0, $+3$, $+5$, $+6$; координационные числа – 6 и 4. Ион $Mn(2+)$ имеет слабо-розовую окраску. Комплексные соединения $Mn(3+)$ окрашены в пурпурный цвет. $Mn(4+)$ в нейтральной, слабокислой и слабощелочной среде образует неустойчивые комплексы черного цвета.

Основные закономерности синтеза керамических пигментов

В настоящее время синтез керамических пигментов производится на основе кристаллических соединений, обладающих стойкостью к воздействию агрессивных сред и высоких температур, растворяющему действию глазурей и флюсов.

В табл. 4.1 приведены отдельные свойства таких соединений, которые по С.Г. Туманову могут быть использованы для синтеза пигментов.

Если в решетку минералов, перечисленных в таблице, включаются ионы переходных металлов, то кристаллы приобретают характерные окраски. Вхождение указанных ионов обеспечивается твердофазными реакциями, протекающими при высоких температурах.

Окраска кристалла возникает в результате обработки его несколькими способами. Так, кристаллы могут окрашиваться под влиянием соответствующих примесей – элементов переходных металлов. Окраску кристаллов можно изменить также путем введения избыточного, по сравнению со стехиометрическим составом, количества катионов. Например, при нагревании кристаллы $NaCl$ в присутствии паров Na окрашиваются в желтый цвет. Вызвать или усилить окраску кристалла можно облучением гамма- или рентгеновскими лучами, электронами.

Таблица 4.1 – Свойства кристаллических соединений

Кристаллические соединения	Коэффициент преломления кристалла	Температура плавления, °С
Шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$	1,8	1850
Циркон $ZrO_2 \cdot SiO_2$	1,9	1750
Касситерит SnO_2	1,659	–
Корунд Al_2O_3	2,0	2050
Бадделеит ZrO_2	2,2	2700
Гранат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (гроссуляр)	1,745	1220
Виллемит $2ZnO \cdot SiO_2$	–	–
Сфен $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$	1,719	1200...1250
Силлиманит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	1,9	1750
Муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1,68	1800
Рутил TiO_2	2,8	1450

Окрашенный кристалл обладает центрами окраски, т.е. дефектами решетки, которые поглощают свет. Так, при вхождении в решетку основного кристалла посторонних атомов наблюдаются отклонения от его идеальной формы. Это вхождение может осуществляться двумя способами:

- а) атомы внедряются в междоузлия кристаллической решетки и образуют твердые растворы внедрения;
- б) посторонние атомы занимают положения, которые предназначены для основных атомов (образуются твердые растворы замещения). Например, при синтезе розовых пигментов на основе Al_2O_3 ионы Al^{3+} замещаются ионами Cr^{3+} .

Состав образующихся кристаллов соответствует формуле $[Al(1-x)Cr_x]_2O_3$. Замещение в кристаллических решетках синтезируемых пигментов основных ионов ионами переходных металлов чаще всего ограничено, т.к. согласно основным правилам кристаллохимии, размеры ионов, участвующих в образовании твердых растворов замещения, должны отличаться не более, чем на 15%. Важным условием образования твердых растворов служат также степени окисления основного и замещающего его иона, т.к. образующаяся кристаллическая решетка должна сохранять электронейтральность. Итак, для синтеза пигментов главными факторами являются относительные размеры ионов, их степень окисления и тип структур кристаллических решеток (исходной и образующейся).

Особенностью синтеза пигментов на основе твердых растворов внедрения является то, что растворяемые ионы размещаются в междоузлиях кристаллической решетки, образуя прочные связи между атомами растворителя и растворяемого вещества, что приводит к повышению тугоплавкости и прочности материалов.

На основе химических соединений могут образовываться твердые растворы вычитания. Так, наряду с нормальным положением ионов в кристаллической решетке встречаются вакантные узлы, предназначенные для других ионов, например вюстит содержит вакантные узлы, предназначенные для ионов железа.

Процессы, происходящие при высокотемпературном синтезе пигментов, весьма сложны. Они включают следующие стадии:

- возникновение дефектов разрыхления кристаллических решеток;
- образование и расход твердых растворов;
- перестройку вследствие полиморфных превращений;
- диффузию (внешнюю, внутреннюю, поверхностную);
- спекание, рекристаллизацию;
- диссоциацию;
- собственно химическое взаимодействие химических компонентов.

Скорость протекания твердофазных реакций зависит от температуры, продолжительности выдержки при конечной температуре обжига, а также поверхности взаимодействия между составляющими реагентами. При протекании процесса зерна одного из реагентов покрываются слоем продукта реакции, толщина которого с течением времени непрерывно растет. Различают две группы процессов, связанных с образованием промежуточного слоя:

- продукт, образовавшийся в результате реакции, имеет меньший объем, чем исходный прореагировавший реагент, его рыхлый слой не оказывает существенного сопротивления проникновению реагента в зоне реакции;
- объем образовавшегося продукта превышает объем прореагировавшего реагента, его плотный слой замедляет диффузию реагентов.

Скорость процессов во второй группе значительно меньше, чем в первой, хотя в обоих случаях она уменьшается с увеличением продолжительности реакции.

Реакции между твердыми веществами всегда происходят с выделением теплоты (экзотермические процессы).

Температура начала реакции соответствует температуре интенсивного обмена местами элементов кристаллических решеток реагирующих веществ и температуре начала их спекания.

Влияние минерализаторов на процесс спекания пигментов

Вещества, ускоряющие протекание реакций силикатообразования, называют МИНЕРАЛИЗАТОРАМИ. Эффективность действия минерализаторов зависит от их природы, количества и степени диспергирования в активируемом реагенте.

Действие минерализатора сводится к тому, что в процессе плавления он расшатывает кристаллическую структуру, приводя ее в активное

состояние. Присутствие в реакционной смеси вещества, образующего более или менее легкоплавкую смесь с одним или несколькими компонентами шихты, способствует увеличению площади соприкосновения между реагентами, скорости диффузии и всего процесса.

Для интенсификации протекания многих реакций в твердой фазе содержание добавки минерализатора не должно превышать 1 ... 3% от общей массы смеси.

Для производства керамических пигментов в качестве минерализаторов используют соединения бора (буру, борную кислоту), фтора, оксиды и соли щелочных металлов.

Борная кислота H_3BO_3 при нагревании до $100\text{ }^{\circ}C$ обезвоживается с переходом в метаборную кислоту HBO_2 , из которой при дальнейшем нагревании образуется стеклообразный B_2O_3 ; кристаллическая модификация имеет температуру плавления $450\text{ }^{\circ}C$. Энергия одинарной связи $B - O$ равна $514,38\text{ кДж/моль}$, энергия двойной связи $B = O$ составляет $5047,6\text{ кДж/моль}$. Все оксиды, за исключением BeO , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , хорошо растворяются в расплавленном B_2O_3 . Способностью растворять оксиды обладает и бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, которая плавится при $878\text{ }^{\circ}C$, переходя в стекловидное состояние. Энергия связи $Si - O$ равна $451,6\text{ кДж/моль}$. Обладая более прочной связью, $B - O$ способен разрывать мостиковую кислородную связь $-Si-O-Si-$ в кислородсодержащих кремнеземистых соединениях и тем самым снижать температуру спекания.

В связи с поляризующей способностью катиона бора (большой заряд и малый ионный радиус $0,020\text{ нм}$) бор может снижать устойчивость кристаллической решетки и температуру плавления других кристаллических веществ. Так, несмотря на большую прочность связи $Al-O-Al$ и высокую энергию кристаллической решетки $\alpha-Al_2O_3$, ионы B^{3+} способны привести корунд в активное состояние при высоких температурах, тем самым способствуя образованию твердого раствора при взаимодействии Al_2O_3 и Cr_2O_3 .

Минерализующее действие F^- -ионов объясняется тем, что они не могут участвовать в образовании «мостиков» между кремнекислородными тетраэдрами. При введении фтор-ионов в состав исходной смеси изменяется доля атомов кислорода, связанных в пространственной решетке между собой через атомы кремния, т.е. фтор-ион способствует разрыву химических связей кристаллической решетки. Температура синтеза значительно снижается.

Оксиды щелочных металлов выступают в качестве плавней, оказывая разрушающее действие на кристаллическое соединение и увеличивая количество стекловидной фазы.

Минерализаторы оказывают положительное влияние на хромофорные свойства пигментов, усиливая интенсивность окраски (яркость).

Пигменты на основе диопсида

Синтез керамического пигмента в данной лабораторной работе осуществляется на основе минерала диопсида.

Состав диопсида характеризуется формулой $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Существенная особенность структуры диопсида – последовательное соединение между собой тетраэдров SiO_4 , образующих непрерывные цепочки $[\text{SiO}_4]^{2-}$. Это сочленение происходит в боковом направлении за счет катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.), располагающихся в разных положениях в октаэдрах один относительно другого. Такая структура диопсида делает возможным изоморфное замещение (частичное или полное) оксидов кальция и магния красящими оксидами Co , Ni , Mn , V и др.

При замещении MgO на CoO цвет пигментов изменяется от розового до фиолетового. В результате введения в состав пигментов NiO вместо MgO они приобретают салатный и темно-зеленый цвета. При замещении в диопсиде MgO на MnO цвет пигмента изменяется от розовато-серого до коричневатого. Аналогичный эффект достигается при введении в шихту Fe_2O_3 вместо MgO , при этом плотность спеков синтезируемых пигментов увеличивается, что указывает на возможность проведения синтеза при более низких температурах. При введении Cr_2O_3 вместо MgO цветовая гамма пигментов изменяется от серо-голубых до грязно-зеленых тонов. Добавление V_2O_5 вместо MgO изменяет цвет пигментов от табачно-желтого до грязно-зеленого.

Введение добавок BaO , ZnO , V_2O_3 снижает температуру синтеза пигментов. Кроме того, добавки ZnO , V_2O_3 усиливают хромофорные свойства пигмента: делает окраску более темной, яркой.

Пигменты оптимальных составов диопсидового ряда обладают устойчивостью к растворяющему действию глазури и сохраняют свои хромофорные свойства при высоких температурах (1100...1250 °С).

Пигменты на основе диопсида могут быть использованы в составе надглазурных красок при декорировании фарфоровых и фаянсовых изделий, а также в качестве красителей для окрашивания стеклослоя (глазурного или эмалевого).

Флюсы для керамических пигментов

Для производства надглазурных керамических красок используются флюсы. Флюсы – это легкоплавкие стекла, которые вводятся в состав красок для их закрепления на поверхности керамических изделий. При обжиге флюс плавится, обеспечивая прочную связь пигмента с глазурью, придавая необходимый блеск покрытию.

По химическому составу и температуре плавления флюсы делятся на три группы (масс. %; °С):

- а) свинцовые силикаты (SiO_2 – 25.40, PbO – 74.60; $t=700 \dots 825$ °С);
- б) борно-свинцовые силикаты (SiO_2 – 16.83, B_2O_3 – 15.83, PbO – 67.34, SiO_2 – 15.98, B_2O_3 – 36.06, $t = 590 \dots 695$ °С);

в) щелочные борно-свинцовые силикаты (SiO_2 – 22.46, B_2O_3 – 7.74, PbO – 66.40, Na_2O – 3.40; SiO_2 – 33.40, B_2O_3 – 38.40, PbO – 11.04, Na_2O – 17.16; $t=715 \dots 950$ °C).

К важным свойствам флюсов относится их химическая устойчивость к различным реагентам (воде, слабым растворам кислот и щелочей). При низкой химической устойчивости легкоплавких стекол в результате выщелачивания поверхностного слоя керамическая краска блекнет.

По отношению к воде литийсодержащие стекла более устойчивы, чем натриевые; натриевые более устойчивы, чем калиевые. С увеличением содержания PbO в стекле наблюдается большая степень выщелачивания. Химическую устойчивость флюсов можно повысить введением в их состав оксидов двухвалентных металлов, которые по степени увеличения устойчивости к воде располагаются в следующий ряд: $\text{PbO} \rightarrow \text{BaO} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{ZnO}$. Оксиды трех- и четырехвалентных металлов располагаются в таком порядке: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZrO}_2$. Борный ангидрид способствует увеличению водоустойчивости флюсов.

Изготовление керамических красок

Керамические краски состоят из красящих пигментов, флюсов и различных добавок, вводимых для повышения интенсивности тона, лучшего закрепления на черепке изделий, для регулирования реологических свойств красок, а также для повышения термостойкости и химической стойкости красок.

В качестве добавок при изготовлении керамических красок используются материалы: декстрин, глицерин, глюкоза, гуммиарабик, скипидар, скипидарное масло, канифоль, бальзамы и др.

Раствор декстрина (4-6%) в воде повышает адгезионные свойства краски.

Глицерин используется как пластифицирующая добавка.

Глюкозу вводят в краску для улучшения реологических свойств. Гуммиарабик (быстро затвердевающая смола деревьев) используется как клеящее вещество. Скипидар придает надглазурным краскам требуемую текучесть. Скипидарное масло применяют при растирании краски перед нанесением и для придания ей большей вязкости.

При подготовке краски к работе при надглазурном декорировании используют не только скипидар, но и канифольно-скипидарную мастику (50-65% канифоли и 30-36% скипидара). Канифоль является растворимой добавкой к скипидару, повышающей вязкость красок.

Бальзамы придают краскам жирность, вязкость, эластичность.

Применяемые материалы для приготовления мастик, связующих растворов в красках должны выгорать (при 220-240 °C) без остатка и не обугливаясь, так как углерод может вызвать восстановление металла краски и привести к ее разрушению.

Количество специальных добавок, вводимых в керамическую краску, зависит от вида краски, метода ее нанесения и других факторов.

4.3.2 Методика выполнения работы

При выполнении практической части работы возможны варианты заданий:

- а) выбор хромофорного оксида (Cr_2O_3 , Co_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , MnO) для замещения оксида магния (полного или частичного) в составе диопсида $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$;
- б) выбор вида добавки-минерализатора (ZnO , V_2O_5 , BaO) и ее количества (0.1- 0.3 моль);
- в) выбор температуры синтеза пигмента (900.... 1200 °С).

Выполнение работы начинают с выбора состава синтезируемого пигмента (по согласованию с преподавателем): хромофорного оксида, вида добавки-минерализатора и ее количества. Например, 1.0 моль $\text{CaO} \cdot 0.9$ моль $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2.0$ моль $\text{SiO}_2 \cdot 0.1$ моль ZnO . Для удобства дальнейшей работы состав пигмента целесообразно выразить в массовых процентах (пересчет выполняют с учетом молекулярной массы): CaO – 16.8; Co_2O_3 – 44.7; SiO_2 – 36.0; ZnO – 2.5.

Рассчитывают состав шихты для получения пигмента. В качестве исходных компонентов используется минеральное сырье, содержащее оксиды, которые необходимо ввести в состав пигмента. Так, CaO можно ввести мелом CaCO_3 , SiO_2 – кварцевым песком, V_2O_5 – борной кислотой (H_3BO_3).

Расчет ведут на 2 г пигмента.

ПРИМЕР РАСЧЕТА. В 2 г пигмента указанного выше состава содержится оксидов: CaO – 0.336 г; Co_2O_3 – 0.894 г; SiO_2 – 0.720 г; ZnO – 0.05 г.

Для их введения в шихту необходимо использовать следующие количества исходных компонентов:

- | | |
|---|-----------|
| - мел (по уравнению реакции разложения) | 0.60 (г); |
| - оксид кобальта (III) | 0.89 (г); |
| - песок | 0.72(г); |
| - оксид цинка | 0.05(г). |

Для приготовления шихты исходные компоненты измельчают, тщательно растирая в фарфоровой ступке. Просеивают через сито 02. Взвешивают необходимые количества на технических весах с точностью до 0.01, тщательно перемешивают. Переносят в фарфоровый (корундовый) тигель, предварительно прокаленный и взвешенный. Взвешивают тигель вместе с навеской шихты.

Тигель с шихтой помещают в лабораторную электрическую печь и обжигают при выбранной температуре синтеза. При конечной температуре обжига образец выдерживают в течение 30 минут, охлаждают примерно до 600-400 °С, извлекают из печи. После охлаждения в эксикаторе до комнатной

температуры тигель взвешивают вместе с пигментом. Рассчитывают выход продукта как отношение массы пигмента к массе шихты, выраженное в процентах; сравнивают его с теоретическим (с учетом потерь при прокаливании компонентов шихты):

$$B = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} * 100, \%,$$

где m – масса тигля, г;

m_1 – масса тигля с шихтой до обжига, г;

m_2 – масса тигля с пигментом после обжига, г.

Готовят надглазурную керамическую краску (2-3г) на основе полученного пигмента и борно-свинцового флюса следующего состава, масс. %: 16.83 – SiO_2 ; 15.83 – V_2O_3 ; 67.34 – PbO . Флюс измельчают до прохождения через сито 02. Пигмент вводят в количестве 5...10 % мас. Добавляют 5% мас. беложгущейся глины. Все сухие компоненты тщательно перемешивают, растирая в ступке до прохождения через сито 02; добавляют канифольно-скипидарную мастику; длительно растирают на стекле, разводят скипидаром до такой консистенции, чтобы при нанесении на глазурованную поверхность краска не растекалась. Наносят на глазурованный или фаянсовый черепок, дают высохнуть, помещают в электрическую лабораторную печь. Обжиг ведут при температуре 760...830 °С. Скорость подъема температуры должна быть умеренной, особенно при 600 °С и выше (при этом не происходит бурного образования газообразных продуктов при сгорании органических веществ, содержащихся в краске; пигмент равномерно распределяется в слое глазури). Выдержка при максимальной температуре 5 ... 10 минут. Охлаждение также должно происходить постепенно.

По результатам эксперимента делают выводы:

- описывают внешний вид пигмента после синтеза, отмечая цвет, степень спекания, однородность;
- делают вывод о составе пигмента, влиянии отдельных оксидов, температуре синтеза, выходе продукта;
- описывают внешний вид образца после декорирования его надглазурной краской, содержащей синтезируемый пигмент, характеризуя цвет, насыщенность тона, оттенок, а также укрывистость краски (способность к нанесению на поверхность ровным тонким слоем) ;
- проанализируйте причины наблюдаемых явлений.

4.3.3 Вопросы для самопроверки

- Что такое керамический пигмент?
- Чем вызвана окраска неорганических веществ?
- Каковы физико-химические основы синтеза керамических пигментов?

- На основе каких кристаллических соединений может быть синтезирован керамический пигмент?
- В чем заключается роль минерализаторов, применяемых при получении пигментов?
- Что представляют собой флюсы для керамических пигментов?
- Из чего изготавливают надглазурные и подглазурные керамические краски?
- Назовите области их применения.

4.4 Определение истираемости керамических материалов

Истираемость показывает стойкость материала к абразивному износу и оценивается потерей массы материала, отнесенной к единице его площади, или уменьшением толщины материала. Чем выше истираемость, тем менее износостоек материал.

Истираемость является важным рабочим свойством, определяющим долговечность эксплуатируемых изделий. Она зависит от химико-минералогического состава масс и от технологических параметров производства (гранулометрического состава, влажности массы, наличия ПАВ, давления прессования, режима обжига).

Истираемость материалов определяют специальными приборами, конструкция которых зависит от вида материала. Так, полимерные материалы для полов испытывают на машине МИВОВ-2 с помощью шлифовальной шкурки, а каменные материалы (бетон, растворы, природный камень, керамическую плитку) на кругах истирания с использованием абразивных (истирающих) порошков (кварцевый песок, наждак и др.).

4.4.1 Методика выполнения работы

Истираемость бетонов и растворов определяют на кругах истирания ЛКИ-2 или ЛКИ-3, основным элементом которых является диск истирания, изготовленный из серого чугуна. К диску, вращающемуся с частотой (30 ± 1) об/мин, с помощью грузов прижимается образец с усилием 300 Н, что соответствует давлению образца на круг около 60 кПа. Круг, снабженный счетчиком оборотов, автоматически отключается через каждые 28 оборотов.

Для испытания готовят два образца-куба с ребром 70 мм или два цилиндра диаметром и высотой 70 мм. Боковые грани образцов-кубов нумеруют цифрами 1...4 и при проведении испытаний в порядке этой нумерации поворачивают образец. Перед испытанием образцы выдерживают не менее двух суток в помещении лаборатории. Влажные образцы предварительно высушивают. Подготовленные образцы взвешивают на технических весах с погрешностью не более 0.1 г и определяют площадь, которая будет подвергаться истиранию, измеряя для этого образец штангенциркулем или линейкой.

На круг равномерным слоем насыпают 20 г абразивного порошка: шлиф-зерно 16 или нормальный песок (крупность зерен 0.5...0.8 мм).

Образцы помещают в гнезда круга, проверяют, свободно ли они перемещаются в вертикальной плоскости, и пригружают грузом. После этого включают привод круга. Через 30 метров пути истирания образца (28 оборотов диска) прибор останавливают; с поверхности диска удаляют старый абразивный порошок и истертый материал и вновь насыпают 20г абразивного порошка. Указанную операцию повторяют 5 раз, что составляет один цикл испытаний (150 м пути истирания).

После одного цикла испытания образцы вынимают из гнезда и поворачивают на 90° в горизонтальной плоскости. В этом положении цикл испытаний повторяют. После четырех циклов испытания образцы вынимают, обтирают сухой тканью и взвешивают.

Истираемость образца бетона (раствора) I_m (г/см²) вычисляют с погрешностью до 0.1 г/см² по формуле

$$I_m = \frac{(m_1 - m_2)}{F},$$

где m_1 – масса образца до испытания, г;

m_2 - масса образца после испытания, г;

F – площадь граней образца, подвергшихся истиранию, см².

Аналогичным образом определяют истираемость керамических плиток для полов. Образцы для испытаний выпиливают из целых плиток размером 50x50 или 70x70 мм. Общая длина пути, пройденного истирающим диском по поверхности образца, должна быть 150 м. Потери плиток в весе (г/см²) принимают как показатель сопротивления плиток истиранию.

4.4.2 Вопросы для самопроверки

- Что такое истираемость?
- От чего зависит истираемость керамических изделий?
- Как повысить износостойкость?
- Для каких видов керамики и огнеупоров важно определение этих свойств?

4.5 Определение водопоглощения шамота

Шамот готовят путем обжига глины. Критерием качества шамота служит его водопоглощение, величина которого зависит от степени спекания обжигаемого материала. У качественного шамота водопоглощение должно быть менее 5%, у особо качественного менее 2% (в зернах 2-3 мм). Водопоглощение шамота зависит от свойств глины, состава, дисперсности, температуры обжига и способа подготовки глины.

На степень спекания глины при получении из них шамота, следовательно, и на водопоглощение шамота, прежде всего оказывает

влияние химико-минералогический состав глин. Примеси, образующие при обжиге жидкую фазу, в частности оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, способствуют спеканию. Монотермитовые глины спекаются лучше, чем каолинитовые; чистые каолины обычно являются трудноспекающимися. Длительное мокрое измельчение каолина, увеличивающее его дисперсацию, снижает его температуру спекания на 50° . Углистые глины плохо спекаются, так как выгорающий при $800...900^{\circ}\text{C}$ тонкодисперсный уголь образует поры, не закрывающиеся при обжиге.

Обжиг глины при оптимальных температурах имеет большое значение для достижения требуемой величины водопоглощения шамота. При спекании огнеупорных глин при повышении температуры наблюдается сначала уменьшение пористости до некоторого минимального значения (достигаемого при температурах спекания), а затем – увеличение (при температуре пережога).

Установлено, что температура и степень спекания глинистого сырья зависят также от способа предварительной подготовки материала. Некоторые глины лучше обжигать в естественном виде. Однако глины и каолины, рассыпающиеся при обжиге и образующие в печи большое количество пылевидных фракций, для уменьшения пылеуноса целесообразно брикетировать перед обжигом. Брикет может быть изготовлен пластическим способом (на пресс-вальцах, в ленточном прессе) или полусухим прессованием. Брикет полусухого прессования спекается хуже.

4.5.1 Методика выполнения работы

Пробу для определения водопоглощения отбирают от кусков шамота, выходящего из печи, или от порошка (после помола).

В кусках не должно быть видимых трещин. Отобранные куски взвешивают (навеска 100-200 г) и нагревают на электрической плитке (на противне) в течение 5 мин, погружают затем в кипящую воду на 45 мин, после чего охлаждают и взвешивают. Водопоглощение B %, определяют по формуле

$$B = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} * 100,$$

где m_0 и m_1 – масса кусков шамота соответственно до и после насыщения водой, г.

Если водопоглощение шамота определяют после помола, то для испытания отсеивают зерна крупнее 2-3 мм.

Пробу нагревают на металлическом противне и сушат в сушильном шкафу при $105-110^{\circ}\text{C}$ в течении 1ч 20 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают (навеска около 100 г). Навеску помещают в небольшой мешочек из плотной материи, который вместе с пробой постепенно опускают в

горячую воду и кипятят около 1 ч 20 мин. После кипячения зерна шамота из мешочка переносят на глянцевую бумагу или стекло и взвешивают. водопоглощение вычисляют так же, как и в первом случае.

4.5.2 Вопросы для самопроверки

- Каким показателем оценивают качество шамота?
- Какая величина водопоглощения у качественно обожженного шамота?
- Какие факторы влияют на величину водопоглощения шамота?
- Как экспериментально определить водопоглощение шамота?

4.6 Определение содержания глины и выгорающей добавки при производстве легковесных изделий

Одним из способов получения легковесных огнеупоров является производство легковесов с использованием выгорающих добавок. В качестве выгорающих добавок чаще других применяют древесные опилки – отходы деревообрабатывающего производства. Древесные опилки являются дешевым продуктом, легче других добавок выгорают при обжиге изделий. Они сильно отощают массу, уменьшают ее связность и повышают упругость. Эти отрицательные свойства опилок ограничивают содержание их в массе (до 25%). Перед введением в массу опилки измельчают (на молотковой дробилке) до содержания фракции 0...3 мм в количестве 92-97%.

Шамотные легковесы с использованием древесных опилок формируют способом пластического формования. В массу для получения шамотных легковесов вводят шамот (обычный и специальный пористый) в количестве 15-25% с предельной крупностью зерен 2-3 мм. Глину вводят в шихту в количестве 30-40%. Глина имеет то же значение, что и в производстве обычных шамотных изделий. Влажность массы составляет 25-35%.

В качестве выгорающих добавок могут применяться: лигнин (тонкодисперсный порошок, отход бумажного производства), антрацит и коксик (позволяют получить легковесные изделия по схеме полусухого прессования).

Шамотные легковесы, полученные по способу выгорающих добавок из опилок, имеют кажущуюся плотность 1.0-1.3 г/см³; с применением лигнина – 0.8–1.0 г/см³. При применении в качестве выгорающей добавки целлюлозы или специальных высокопористых выгорающих заполнителей (например пенополистирола – сыпучего материала насыпной массой 20-50 г/л, зольностью 0.01%) кажущаяся плотность снижается до 0.4 г/см³.

Способом выгорающих добавок можно, кроме шамотных, получить дианасовые, корундовые и другие легковесы.

4.6.1 Методика выполнения работы

Отбирают 40-50 г массы и высушивают методом ускоренной сушки. Затем от сухой пробы отвешивают на аналитических весах 5 г в тарированный фарфоровый тигель и прокаливают 30 мин при 900 °С в электрической муфельной печи. После охлаждения тигель с прокаленной навеской взвешивают и вычисляют потери при прокаливании ($\Delta M_{\text{прк}}$, %) массы

$$\Delta M_{\text{прк}} = \frac{(m - m_1)}{m} * 100,$$

где m , m_1 – масса пробы соответственно до и после прокаливании, г.

Для определения количества органической добавки (опилок) отвешивают 25 г сухой пробы и промывают на сите № 008 до полного удаления глины и мелкого шамота. Промытый на сите остаток высушивают, переносят в фарфоровый тигель, взвешивают и определяют количество добавки (опилок). Затем этот остаток прокаливают 20 мин в электрической муфельной печи при 900-1000 °С. После охлаждения тигель с прокаленной навеской снова взвешивают на аналитических весах.

Потери при прокаливании промытой и высушенной массы ($\Delta M_{\text{прк1}}$, %) вычисляют по формуле

$$\Delta M_{\text{прк1}} = \frac{(m - m_1)}{m_2} * 100,$$

где m – масса промытого и высушенного остатка до прокаливании, г;

m_1 – масса остатка после прокаливании, г;

m_2 – масса навески высушенной пробы до прокаливании, г.

Содержание глины в пробе (M , %) вычисляют по формуле

$$M = \frac{(\Delta M_{\text{прк}} - \Delta M_{\text{прк1}})}{\Delta M_{\text{прк2}}} * 100,$$

где $\Delta M_{\text{прк2}}$ – потери при прокаливании глины, вводимой в шихту, %.

В тех случаях, когда в качестве выгорающей добавки применяют лигнин, коксик, термоантрацит или другие органические вещества с частицами размером меньше 0.08 мм, описанный выше способ не применяют.

Когда в качестве выгорающей добавки берут коксик или термоантрацит, для ускоренного их выгорания (при определении потерь при прокаливании) через печь пропускают воздух со скоростью 2-3 пузырька в 1 с.

4.6.2 Вопросы для самопроверки

- Какие виды выгорающих добавок применяют в производстве легковесов?
- Какое содержание отдельных компонентов в массе для производства шамотного легковеса?
- Какие потери при прокаливании нужно определить экспериментально, чтобы можно было рассчитать содержание глины и выгорающей добавки в массе?

4.7 Определение щелочности и связности динасовой массы

При изготовлении динасовых огнеупоров в динасовую массу вводят минерализующие и клеящие добавки. Минерализаторы применяют для ускорения перерождения кварца в тридимит и кристобалит, а также для воздействия на процессы минералообразования в желаемом направлении.

Наиболее распространенным минерализатором является известь, вводимая в массу в виде известкового молока. Содержание извести (СаО) в абсолютно сухой динасовой массе называют щелочностью. Щелочность масс для металлургического динаса составляет обычно 1.8 – 2.3 %, для коксового – 2.2–2.6 %. В массу высокоплотного высококремнеземистого динаса вводят 0.2 – 0.3 % СаО.

Особенность извести как добавки заключается в том, что она, являясь в процессе обжига минерализатором, до обжига в сырце служит связующим веществом. Однако связывание зерен кварцита происходит медленно, и достаточное упрочнение сырца происходит уже после сушки. Поэтому с целью повышения прочности свежесформованного сырца в массу вводят дополнительно клеящие органические добавки, выгорающие при обжиге (лигносульфонат технический). Клеящие добавки вводят в массу в количестве 0.5 – 1.0 % (по сухому веществу).

На связность динасовых масс влияет продолжительность обработки масс на бегунах, во время которой происходит максимальная гомогенизация и уплотнение массы. Масса приобретает некоторую пластичность в результате взаимодействия кремнезема с гидроксидом кальция и водой с образованием гидросиликатов кальция, которые находятся в коллоидном и аморфном состоянии и придают массе пластичность.

На прочность свежесформованного сырца влияет также влажность динасовой массы; целесообразно придавать массе максимальную влажность, допустимую по условиям прессования. Обычно она составляет 5.8 +/- 0.5 %. Кроме того, прочность сырца обуславливается величиной прессового давления. Динас прессуют на механических или гидравлических прессах под давлением 25 – 100 МПа. Качество прессования контролируют по кажущейся плотности сырца, которая должна быть не ниже 2.25 г/см³.

4.7.1 Методика выполнения работы

4.7.1.1 Определения щелочности

Для определения щелочности пробы обрабатывают соляной кислотой и оттитровывают избыток кислоты щелочью.

Навеску массы 10 г переносят в коническую колбу, прибавляют 10 мл 1,0 н. HCl, прибавляют горячую воду и подогревают в течение 8-10 мин до 80 °С (не доводя до кипения). После охлаждения отфильтровывают твердый остаток, промывают его водой и фильтраты титруют 1,0 н. NaOH в присутствии метилоранжевого индикатора.

Если обратное титрование (1,0 н. NaOH) проводить, не отфильтровывая остаток, то присутствие твердого остатка скрадывает изменение цвета и поглощает индикатор, вследствие чего при титровании приходится его добавлять. Поэтому отфильтровывание остатка следует считать обязательным. Операция фильтрования и промывания длится не более 1 мин.

В параллельной пробе определяют влажность.

Если титрованные растворы были взяты точно нормальными, то расчет ведут по формуле

$$Щ = \frac{(a - b) * 0,028 * 100}{c * (100 - W_{отн})} * 100,$$

где Щ – щелочность, %

a – количество прибавленной 1,0 н. HCl, мл;

b – количество 1,0 н. NaOH, израсходованного на нейтрализацию, мл;

c – масса влажной навески, г;

$W_{отн}$ – относительная влажность навески, %.

4.7.1.2 Определение связности

Связность динасовых масс оценивают количественно прочностью на изгиб. Вследствие небольших величин сопротивления масс изгибу в качестве разрушающей нагрузки используют вес испытываемого образца.

Из массы на лабораторном копре формируют брусок размером 300x30x30мм, который укладывают на металлический стол с отшлифованной поверхностью. После этого бруску сообщают равномерное поступательное движение по горизонтальной плоскости стола до тех пор, пока свешивающаяся часть бруска, выйдя за края стола, не обломится. По весу обломившейся части определяют предел прочности при изгибе по формуле

$$\sigma_{изг} = \frac{30 * P^2 * l}{a * q * h^2},$$

где $\sigma_{\text{изг}}$ – предел прочности при изгибе, Н/см²;

a – ширина бруска, см;

l – общая длина бруска, см;

h – высота бруска, см;

q – общий вес бруска, Н;

P – вес отломившейся части, Н.

Предел прочности при изгибе динасовых масс колеблется в интервале 1-3 Н/см². Масса хорошего качества должна сжиматься в комок, который при надавливании двумя пальцами не должен рассыпаться на мелочь, а лишь ломаться на 2-3 части. Излом массы должен иметь однородную структуру.

4.7.2 Вопросы для самопроверки

- Что понимают под щелочностью динасовой массы?
- Для чего вводят известь в динасовую массу?
- Как определить щелочность динасовой массы?
- Чем обусловлена связность динасовой массы?
- Как рассчитать предел прочности при изгибе для бруска, сформованного из динасовой массы?

4.8 Определение шлакоустойчивости огнеупорных материалов

Шлакоразъедание является сложным физико-химическим процессом взаимодействия при высоких температурах расплавов шлаков с огнеупорным материалом, в результате которого огнеупор разрушается. Стойкость огнеупора против разрушающего воздействия активных шлаков называется шлакоустойчивостью.

Процесс взаимодействия огнеупоров со шлаками включает в себя смачивание, растекание, пропитку, растворение, химические реакции, эрозию и т.д. Шлакоразъедание является чаще всего результатом химического взаимодействия шлака с огнеупорным материалом (коррозии) и одновременно механического истирания шлаком поверхности огнеупорного материала при его движении (эрозии). Обычно коррозия и эрозия протекают одновременно, но в зависимости от условий того или иного технологического процесса какой-либо вид разрушающего воздействия преобладает. Например, в электросталеплавильных печах доля эрозии в общем износе составляет до 50%. Эрозия интенсифицирует химическое взаимодействие шлака с огнеупором, поскольку происходит обнажение новой поверхности огнеупора при смывании движущимся шлаком образующихся продуктов взаимодействия шлака с огнеупором. Если движение шлака незначительно или отсутствует, то образующаяся на поверхности пленка, насыщенная растворенным в шлаке огнеупором, замедляет весь процесс шлакоразъедания. Таким образом, шлакоразъедание при статическом и динамическом состоянии шлака может существенно различаться.

При растворении огнеупора в расплавленном шлаке скорость его растворения подчиняется закону Нернста:

$$\frac{dC}{dT} = \frac{D}{\sigma} * S * (C_n - C_t).$$

Однако пользоваться этой формулой не всегда возможно, поскольку значение коэффициента диффузии D для конкретных видов огнеупора и шлака не всегда известно.

Для рассмотрения процесса шлакоразъедания более удобна видоизмененная формула, в которой коэффициент диффузии выражен через температуру и вязкость шлака и в которой учитывается большое количество факторов, определяющих процесс

$$\frac{dC}{dT} = \frac{R}{6\pi N} * \frac{S * T}{r * \eta * \sigma} * (C_n - C_t),$$

где dC/dT – скорость изменения концентрации огнеупора в шлаке;

R – газовая постоянная;

N – число Авогадро;

S – поверхность огнеупора, смоченного расплавленным шлаком;

T – абсолютная температура в $^{\circ}K$;

η – вязкость шлака;

r – радиус диффундирующих частиц огнеупора;

C_n – концентрация насыщения шлака растворившимся огнеупором при данной температуре;

C_t – концентрация огнеупора через некоторое время;

σ – толщина диффузного слоя, то есть пленки шлака на огнеупоре, в которой концентрация падает от C_n до $C=0$.

Из формулы следует, что скорость шлакообразования зависит:

а) от поверхности взаимодействия шлака с огнеупором, т.е. от структуры материала и его пористости, причем при пористости 20 +-8 % значительно большее влияние на разъедание огнеупоров шлаками оказывает характеристика пор, их строение и размер, чем величина пористости;

б) от температуры, при которой происходит взаимодействие; причем температура является основным фактором, ускоряющим процесс шлакоразъедания, поскольку одновременно с повышением температуры снижается вязкость (η) и, как правило, увеличивается концентрация насыщения шлака огнеупором (C_n);

в) от химико-минералогического состава огнеупора и шлака, определяющего величину насыщения шлака растворившимся огнеупором (C_n) и вязкость шлака (η);

г) от вязкости шлака;

д) от толщины диффузного слоя.

Качественно шлакоустойчивость огнеупоров описывается следующими правилами. Химический характер огнеупора и особенно его связки должен соответствовать основности шлака.

Динасовые и шамотные изделия образуют с оксидами железа наиболее легкоплавкие смеси. Высокоглиноземистые изделия следуют за динасовыми и шамотными, а периклазовые изделия дают с оксидами железа высокоогнеупорные соединения и обладают минимальной растворимостью в оксидах железа.

Оксид кальция (основной компонент большинства металлургических шлаков) с динасовыми, шамотными и высокоглиноземистыми огнеупорами образует легкоплавкие соединения; смесь оксида кальция с оксидом магния обладает высокой огнеупорностью. Поэтому основные огнеупоры (периклазовые, периклазохромитовые) используют при футеровке мартеновских печей и кислородных конверторов, печей для обжига цементного клинкера.

Щелочи образуют легкоплавкие соединения с динасовыми и алюмосиликатными изделиями. Высокоглиноземистые изделия более стойки к щелочам. Периклазовые огнеупоры обладают высокой устойчивостью к воздействию щелочей.

Приведенные формулы устанавливают влияние отдельных факторов на процесс шлакоразъедания, но не дают практической возможности использовать их для вычисления скорости растворения огнеупора в шлаке вследствие трудности правильной оценки величин S , r , σ . Поэтому для оценки шлакоразъедания (шлакоустойчивости) пользуются непосредственным определением ее величины. Метода определения шлакоустойчивости, который достаточно точно и объективно оценивал бы влияние коррозионного и эрозионного действия, а также структурных особенностей огнеупорного материала не существует.

В практике научно-исследовательской и производственной работы применяют методы определения шлакоустойчивости, позволяющие оценить влияние на шлакоразъедание одного-двух из общего числа важнейших факторов, а именно химико-минералогического состава огнеупора и шлака, структурных особенностей огнеупора, характера взаимодействия шлака с огнеупором (динамического и статического).

В данной лабораторной работе используется тигельный метод определения шлакоустойчивости, основанный на взаимодействии огнеупора со шлаком в его статическом состоянии. Метод оценивает химическое взаимодействие при постепенном насыщении шлака растворяющимся огнеупором, а также влияние структурных особенностей огнеупорного изделия. Сравнение площади разъедания при действии различных шлаков на определенный огнеупор и определенного шлака на разные огнеупоры позволяет судить об относительной степени шлакоустойчивости.

4.8.1 Методика выполнения работы

Для определения шлакоустойчивости изготавливают из соответствующего огнеупорного материала тигли с внутренним диаметром от 25 до 50 мм, глубиной 20-40 мм и толщиной стенок и дна не менее 30 мм. Перед испытанием размер углубления точно измеряют. В тигель помещают порошок шлака, измельченного до размера менее 0,5 мм. Вес порции шлака и размеры отверстия при сравнительных испытаниях в параллельных пробах должны быть одинаковыми.

Тигель нагревают в пламенной или силитовой печи со скоростью 200-250 ° в 1 ч. Окончательная температура нагревания обычно составляет 1450 °С, но в общем случае должна быть несколько выше температуры плавления испытываемого шлака. Выдержка при окончательной температуре 2 ч.

Шлакоразъедание оценивают по измерению площади, разъеденной шлаком в испытываемом тигле, распиленном по вертикали через центр углубления (рис. 4.2). Площадь, разъеденную шлаком, после переноса на бумагу измеряют. Следует измерить и площадь, пропитанную шлаком. Сравнивают размеры (диаметры) в тигле до и после опыта.

Сравнение результатов, полученных при изучении действия различных шлаков на определенный огнеупор и определенного шлака на разные огнеупоры, позволяет оценить относительную шлакоустойчивость.

В некоторых случаях при разрушении огнеупора шлаком или при растворении образца огнеупора в шлаке можно воспользоваться химическим анализом. Количество огнеупора, растворенного в единице массы шлака, рассчитывают по формуле:

$$\frac{G_{огн}}{G_{шл}} = \frac{C_{1шл} - C_{ошл}}{C_{огн} - C_{ошл}}$$

где $C_{ошл}$ - концентрация определенного оксида в исходном шлаке, %;

$C_{1шл}$ - концентрация того же оксида в шлаке после растворения в нем огнеупора, %;

$C_{огн}$ - концентрация того же оксида в огнеупоре, %.

Если какой-либо оксид, входящий в огнеупор, в шлаке отсутствует, то результаты получаются более точные.

Таким образом, при использовании химического анализа задача испытания сводится к определению концентрации выбранного оксида в насыщенном расплаве шлака. Химический состав огнеупора и шлака должны быть установлены заранее.

4.8.2 Вопросы для самопроверки

- Что понимают под шлакоустойчивостью огнеупора?

- В результате каких процессов происходит шлакоразъедание огнеупора?
- От каких факторов зависит скорость шлакоразъедания?
- Как правильно подобрать химический состав огнеупора в зависимости от химического состава шлака?
- Как можно оценить шлакоустойчивость огнеупора?

4.9 Испытание глинистого сырья для производства пористых заполнителей и улучшение свойств керамзита

К искусственным пористым заполнителям относят получаемые скоростной термической обработкой глинистого сырья керамзит и аглопорит. Они имеют ячеистое строение с различным соотношением закрытых и открытых пор.

Согласно ГОСТ 9757-83 пористые заполнители классифицируют на крупные – с зерном размером 5...40 мм и пески – с зерном менее 5 мм. В свою очередь первые подразделяют на фракции 5...10, 10...20, 20...40 мм, а вторые – на рядовые размером 0...5 мм, крупные – 1,25...5 мм и мелкие – менее 1,25 мм. По форме зерен крупные пористые заполнители делят на:

а) гравиеподобные (гравий), имеющие округлую форму и не подвергающиеся дроблению после термической обработки;

б) щебнеподобные (щебень), имеющие угловатую форму и получаемые дроблением исходного сырья или термически обработанного материала. Пористые пески по форме зерен разделяют на окатанные и дробленые. Керамзит выпускают в виде гравия, щебня и песка (окатанного и дробленого), аглопорит – в виде щебня, гравиеподобного заполнителя и дробленого песка. Аглопорит гравиеподобной формы, получаемый из рыхлого глинистого сырья, состоит из смеси окатанных с шероховатой спекшейся поверхностной коркой и щебеночных зерен размером 5...20 мм.

4.9.1 Испытание сырья для производства пористых заполнителей

Керамзит получают из легкоплавких глинистых пород (глин, суглинков, глинистых сланцев, аргиллитов), обладающих способностью вспучиваться при обжиге в естественном составе или с добавками. Процесс вспучивания ведут при быстром подъеме температуры до 1050...1200 °С с выдержкой в зоне максимального нагрева в течении 5...10 мин. Особенностью вспучивания является возможность свободного увеличения частиц сырья в объеме. Вспучивающими агентами являются газы, образующиеся в период пиропластического состояния глинистого сырья, т.е. в период появления жидкой фазы. Газы выделяются органическими веществами, водосодержащими минералами, карбонатами, сернистыми соединениями; большую роль в процессе вспучивания играет закись железа, образующаяся из оксида при обжиге.

Основным критерием при оценке пригодности сырья для производства керамзита является его способность вспучиваться при обжиге, образуя материал со средней плотностью гранул 0,2... 1,3 г/см³. Способность к вспучиванию оценивают по коэффициенту вспучивания:

$$K_{\epsilon} = \frac{V_2}{V_1},$$

где V_1 – объем абсолютно сухой сырьевой гранулы, см³;

V_2 – объем зерна керамзита, см³.

По степени вспучивания различают слабо-, средне- и хорошо вспучивающиеся глинистые породы с коэффициентом вспучивания соответственно менее 2,5, от 2,5 до 4,5 и свыше 4,5. Сырье с коэффициентом вспучивания менее 2 целесообразно использовать для производства аглопорита. Лучшей способностью к вспучиванию обладают глинистые породы с преимущественным содержанием глинистых минералов группы монтмориллонита, гидрослюды и их сочетаний.

В сырье для производства керамзита не должно содержаться включений известняка размером 0,5...1 мм более 3%, 1...5 мм – более 2% и размером более 5 мм – 1%, интервал вспучивания – не менее 30 °С. Последний представляет собой разность между температурой начального слипания гранул при обжиге между собой, когда после остывания они при постукивании начинают отделяться друг от друга с обнажением пористой структуры в местах контакта, и температурой, которой соответствует получение керамзитового гравия со средней плотностью гранул 1 г/см³. Химический и гранулометрический составы сырья регламентируют ГОСТ 25264-82. Желательным компонентом в керамзитовых глинах является тонкодисперсное органическое вещество (гумусовое, микрофлора) в количестве не более 3%, способствующее восстановлению при обжиге оксидов железа с образованием в период пиропластического состояния массы газообразных продуктов. Вредными примесями являются известняковые, доломитовые и гипсовые включения, которые могут привести к разрушению гранул заполнителя, а также кварц в количестве более 30%, снижающий вспучиваемость.

Аглопорит получают из слабовспучивающихся и невспучивающихся глин, суглинков, супесей, лессов, глинистых сланцев, глинистых углесодержащих (пустых шахтных) пород. Сущность процесса агломерации в том, что через слой зажженной топливосодержащей минеральной шихты просасывают сверху вниз воздух в смеси с дымовыми газами. Процесс спекания характеризуется подъемом температуры в слое до 1300-1500 °С за 3...4 мин и кратковременным (1...3 мин) пребыванием материала в зоне максимальных температур. Пористая структура заполнителя образуется в результате выгорания топлива и органических веществ, испарения влаги, контактного спекания отдельных зерен шихты и их частичного вспучивания.

Отличительной особенностью технологии производства гравиеподобного аглопорита из рыхлого глинистого сырья является опудривание сырцовых гранул огнеупорными добавками: тугоплавкой или огнеупорной глиной, низшими сортами асбеста, золой ТЭЦ и т.д. Присутствие на поверхности гранул слоя тугоплавкого материала, не переходящего в расплав, в значительной степени предотвращает спекание гранул.

4.9.1.1 Методика выполнения работы

Подготовку сырья к обжигу осуществляют в зависимости от его структурно-механических свойств. Глинистое сырье высушивают при температуре 105...110 °С. Глину в количестве 4...5 кг измельчают деревянным пестиком и просеивают через сито с размером отверстий 1 мм. Из подготовленной пробы отбирают 300 г глины и готовят тесто нормальной формовочной влажности. Из массы формируют гранулы – цилиндрики с диаметром и высотой 16 мм. Конструкция формы позволяет при вдавливании формирующей детали излишкам глиняного теста выходить через отверстия. Камнеподобное сырье дробят и рассеивают на фракции 5...10 и 10...20 мм.

Подбор оптимального режима термической обработки гранул перед обжигом осуществляют следующим образом. Приготовленные гранулы-цилиндрики (или кусочки камневидного сырья) в количестве 12 шт. после подвялки высушивают до постоянной массы при температуре 105...110 °С. В муфельную печь, разогретую до одной из температур: 200, 300, 400 или 500 °С, на шамотной подставке, посыпанной песком, одновременно помещают по три образца. Продолжительность термоподготовки при указанных температурах – 20 мин. После этого гранулы вместе с подставкой переносят для вспучивания в силитовую печь, разогретую до 1140, 1170 или 1200 °С, и выдерживают по 7 мин. при всех указанных температур термоподготовки и вспучивания. Если в печи термоподготовки или при перенесении из нее в печь обжига гранулы разрушаются, то необходимо пробовать следующие приемы: а) обжигать подвяленные гранулы с влажностью на 2...4 % ниже формовочной без предварительной термоподготовки; б) постепенно нагревать гранулы со скоростью 10...20 °С в мин. до конечной температуры термоподготовки. По окончании обжига шамотную подставку вместе с образцами вынимают из печи, охлаждают до комнатной температуры, визуально определяют степень оплавления поверхности гранул, замеряют их объем, затем взвешивают и рассчитывают среднюю плотность заполнителя и коэффициент вспучивания. Результаты определений записывают по форме табл. 4.2.

4.9.1.2 Определение объема гранул

Оптимальные условия термоподготовки и ориентировочную температуру вспучивания определяют по наименьшей средней плотности

Таблица 4.2 – Определение оптимальных параметров обжига гранул

Наименование сырья	Номер образца	Температура, С		Сухие гранулы		Вспученные образцы				Средняя плотность		Коэффициент вспучивания	
		термоподготовки	обжига	Размеры, См	объем, см ³	макроописание	масса, г	размеры, см	объем, см ³	образца	средний	образца	средний

керамзита и наибольшему коэффициенту вспучивания. При этом гранулы не должны быть деформированы, а их поверхность – оплавлена.

Для расчета средней плотности керамзита необходимо знать объем его гранул. Последний рекомендуется устанавливать в приборе, в основу которого положена конструкция, разработанная сотрудником Сибирского автодорожного института (г. Омск). Прибор (рис. 4.3) состоит из двух стаканов: внешнего 1 и внутреннего 2. Последний легко скользит по стенкам внешнего стакана. На наружной поверхности стакана 2 через 1 мм нанесены деления. Точность отсчетов до 0,1 мм обеспечивается нониусом – добавочной шкалой 3, укрепленной на внешнем стакане. Стакан 1 плотно входит в гнездо 4 на верхней плите 5 основания, соединенной с нижней 6 стержнями 7, на которые одеты пружины-амортизаторы 8. Между верхней и нижней частью основания установлен электромагнитный вибратор 9 с частотой колебаний 50 Гц и регулируемой амплитудой. Внешний стакан примерно на 0,5 объема заполняют прокаленным песком, вставляют в него внутренний стакан и вибрируют 30 с, отмечая глубину погружения внутреннего стакана h_1 . Затем примерно 2/3 объема песка высыпают на лист бумаги, закладывают в стакан образец, засыпают отсыпанным песком, вставляют внутренний стакан, вибрируют 30 с и отмечают глубину погружения внутреннего стакана h_2 . Объем гранулы (см³) равен:

$$V = \frac{3,14 * D^2}{4} * (h_2 - h_1),$$

где D – внутренний диаметр внешнего стакана, см;

h_1 – погружение внутреннего стакана в цилиндр с песком при отсутствии гранулы, см;

h_2 – то же с гранулой керамзита, см.

Для обеспечения достаточной точности измерений объем стакана должен быть в 5 ...6 раз, а диаметр примерно в 2 раза больше измеряемого образца.

При отсутствии указанного прибора объем гранул керамзита допускается определять с помощью простейшего песочного объемомера. Однако ошибка опыта в этом случае возрастает с 0,1...0,5%. Песочный объемомер состоит из штатива, на котором укреплен воронка на высоте 3...5 см от края бюкса вместимостью в 3...4 раза больше возможного объема гранулы керамзита. Предварительно прокаленный кварцевый песок фракции 0,315...0,63 мм через воронку высыпают в бюкс до образования над поверхностью конуса; последний срезают ножом и поверхность песка в бюксе выравнивают. Затем примерно $\frac{3}{4}$ песка из бюкса высыпают в совок, а в

бюкс закладывают заранее взвешенные 1...3 гранулы. Из совка через воронку песок засыпают в бюкс до образования конуса. Излишек последнего срезают. Оставшийся песок помещают в мерную пробирку и измеряют объем, который соответствует объему гранул керамзита. Определение повторяют дважды, вычисляя средний результат. По полученным данным производят расчет средней плотности зерен заполнителя. Результаты испытаний записывают в форме табл. 4.3.

Таблица 4.3 – Определение средней плотности зерен заполнителя в куске в песочном объемном измерении

Наименование сырья и добавки	Масса гранулы, г	Объем оставшегося песка, см ³	Средняя плотность зерен, г/см ³
------------------------------	------------------	--	--

Определение оптимальной температуры и интервала вспучивания производят следующим образом. Четыре гранулы-цилиндрика устанавливают на посыпанную песком шамотную подставку так, чтобы три из них располагались в нижнем слое плотно друг к другу, а одна – сверху. Термоподготовка осуществляется по ранее выбранному режиму, а вспучивание – при температурах от 990 до 1250 °С с интервалом 30 с и выдержкой в обжиге 7 мин. При выборе вариантов температурных режимов учитывают результаты предыдущих испытаний. За оптимальную температуру вспучивания принимают температуру начала слипания гранул, когда после остывания они при постукивании начинают отделяться друг от друга с обнажением пористой структуры в местах контакта. При температурах, близких к температуре начала слипания, ступени конечных температур обжига уменьшают до 10 °С. Результаты записывают в форме табл. 4.2. Полученные данные используют для определения интервала вспучивания. Строят график в координатах «Средняя плотность керамзита – температура вспучивания». За интервал вспучивания принимают разницу между оптимальной температурой вспучивания и температурой, при которой получен керамзитовый гравий со средней плотностью 1г/см³. Если при оптимальном режиме термоподготовки и вспучивания получен керамзит со средней плотностью 0,4 г/см³ и менее, то данное сырье рекомендуется применять в естественном составе. В противном случае следует провести испытания шихт с добавками.

4.9.2 Улучшение свойств керамзита и производственных факторов вспучивания

Сырьем для производства керамзита служат легкоплавкие глинистые породы (глины, суглинки, глинистые сланцы и аргиллиты). Качество сырья можно улучшить подшихтовкой различных добавок, которые вводят с целью улучшения технологических свойств сырца; свойств заполнителя и производственных факторов вспучивания. Добавки первой группы предназначены для улучшения формовочных свойств шихт, повышения

трещиностойкости и прочности полуфабриката при сушке и транспортировании по технологической линии. Добавки второй группы призваны снижать среднюю плотность заполнителя и повышать его прочность, а третьей – расширять интервал и понижать температуру вспучивания. Некоторые добавки обладают комплексным действием, оказывая положительное влияние одновременно на свойства шихт, полуфабриката и готового продукта.

Выбор рациональной добавки осуществляют с учетом химического состава и технологических свойств глинистого сырья, наличия местных материалов и технико-экономической эффективности ее применения. Использование кондиционных топливных материалов всемерно ограничивается, предпочтение отдается отходам различных производств.

Для снижения средней плотности керамзита используют органические и железосодержащие добавки или их смеси (СДБ, пиролизная смола, отходы нефтепереработки, торф, древесные опилки, лигнин, гумбрин, золы ТЭС, пиритные огарки, болотная руда, отходы металлургической и металлообрабатывающей промышленности и др.). При содержании в исходном сырье менее 1% природных органических примесей вводят органическую добавку, при содержании железистых оксидов (в пересчете на Fe_2O_3) менее 4-5% – железистые, при недостатке тех и других применяют комплексную органо-железистую добавку. Органические вещества, выгорающие в сравнительно узком температурном интервале – 300-600 °С (например, соляровое масло), используют в случае содержания в сырье более 0,5% природных органических веществ; органические добавки с широким температурным интервалом выгорания 300-1200 °С (например, мазут) – при содержании менее 0,5% органических примесей.

Твердые добавки размельчают до полного прохождения через сито с диаметром отверстий 0,5 мм. Низковязкие добавки не требуют специальной подготовки. Высоковязкие вещества перед употреблением разогревают до жидкотекучего состояния. Комбинированные добавки вводят в виде органо-минеральных суспензий. Тонкость помола твердого компонента в этом случае не более 0,15 мм. Жидкие органические добавки применяют в количестве 0,5 – 2% (от массы сухой глины) с интервалом 0,5%, а твердые – в пределах 1-3% с тем же интервалом.

Для повышения прочности керамзита используют вводимые в шихту золы ТЭС, тугоплавкие глины с повышенным содержанием Al_2O_3 , богатые Al_2O_3 отходы промышленности, железосодержащие компоненты (пиритные огарки, колошниковая пыль и др.), кремнийсодержащие материалы (опока, трепел, диатомит), катализаторы кристаллизации (рутил, пирит и др.). Содержание добавок подбирают экспериментально, оно колеблется в пределах 3-20% по массе.

Снижение температуры вспучивания достигают введением в шихты органических, железистых, органо-железистых добавок, солей и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Для расширения интервалов

вспучивания используют органические и некоторые минеральные добавки, а также опудриватели.

4.9.2.1 Методика выполнения работы

Снижение средней плотности керамзита осуществляют корректированием шихт добавками. Из подготовленной пробы глины отбирают 4-5 навесок по 50 г каждая. Добавку вводят в установленном количестве в сухую глину и перемешивают, готовят тесто нормальной формовочной влажности и после 5-6 часов вылеживания формируют по 4-6 образцов-цилиндров. Аналогичным образом готовят образцы с другими добавками. Вспучивание осуществляют по установленному при испытании глины без добавок режиму. В случае оплавления поверхности гранул температуру вспучивания несколько понижают. Зерна керамзита не должны быть деформированы под действием собственной массы, а их поверхность оплавленной. Обожженные гранулы взвешивают, измеряют их объем, описывают поверхность, рассчитывают среднюю плотность заполнителя.

4.9.3 Вопросы для самопроверки

- Характеристика и классификация пористых заполнителей.
- Что является критерием оценки пригодности сырья для производства пористых заполнителей?
- Как определить оптимальный режим термической обработки перед обжигом?
- В чем заключается методика определения объема гранул?
- Как можно улучшить качество сырья для производства пористых заполнителей?

Рекомендованная литература

1. Практикум по технологии керамики и огнеупоров/ Под ред. Д.Н. Полубояринова, Р.Я. Попильского. – М.: Стройиздат, 1972. – 351 с.
2. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический контроль и контроль производства керамики. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.
3. Стрелов К.К., Кашеев И.Д. Технический контроль производства огнеупоров. – М.: Металлургия, 1986. – 240 с.
4. Стрелов К.К., Кашеев И.Д., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.
5. Химическая технология керамики и огнеупоров/ Под ред. П.П. Будникова, Д.Н. Полубояринова. – М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.
6. Круппа А.А., Городов В.С. Химическая технология керамических материалов. – К.: Вища школа, 1990. – 399 с.

7. Попов К.Н., Шмуров И.К. Физико-механические испытания строительных материалов. – М.: Высшая школа, 1984. – 208 с.
8. Пищ И.В., Масленникова Г.Н. Керамические пигменты. – Минск: Высшая школа, 1987. – 132 с.
9. Мороз И.И. Фарфор, фаянс, майолика. – К.: Техніка, 1975. – 352 с.
10. Августиник А.И. Керамика. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
11. Штейнберг Ю.Г. Стронциевые глазури. – М.: Стройиздат, 1960. – 150 с.
12. Химическая технология стекла и ситаллов/ Под ред. Н.М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
13. Мороз И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий. – М.: Стройиздат 1984. – 333 с.
14. Справочник по производству строительной керамики/ Под ред. М.О. Юшкевича. – М.: Стройиздат, 1961. – Т.1. – 464 с.
15. Мороз И.И. Технология строительной керамики. – К.: Вища школа, 1985. – 384 с.
16. Книгина В.И., Вершинина З.Н., Тацки Л.Н. Лабораторные работы по технологии строительной керамики и искусственных пористых заполнителей. – М.: Высшая школа, 1985. – 224 с.

Учебное издание

Методические указания
к лабораторным работам
по курсу «Химическая технология
керамики и огнеупоров»

(для студентов специальности 7.091609

«Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных
материалов»)

2 часть

СОСТАВИТЕЛИ:

БЕЛОМЕРЯ	Николай Иосифович
ШЕВЧЕНКО	Алла Юрьевна
МНУСКИНА	Виктория Владимировна