

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ  
к выполнению лабораторных работ по дисциплине  
«Химическая технология керамики»**

Донецк  
2021

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**КАФЕДРА «ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ  
к выполнению лабораторных работ по дисциплине  
«Химическая технология керамики»**

для обучающихся по направлению подготовки  
18.03.01 «Химическая технология»  
профиль «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных  
материалов»  
всех форм обучения

**РАССМОТРЕНО**  
на заседании кафедры  
прикладной экологии и охраны  
окружающей среды  
Протокол № 6 от 21.01.2021 г.

**УТВЕРЖДЕНО**  
на заседании Учебно-издательского  
совета ДОННТУ  
Протокол № 2 от 24.02.2021 г.

Донецк  
2021

УДК 666.96(076)

М54

**Составители:**

Беломеря Николай Иосифович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;

Горбатко Сергей Витальевич – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

**М54      Методические рекомендации к лабораторным работам по дисциплине «Химическая технология керамики» : для обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» профиль «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» всех видов обучения / ГОУВПО «ДОННТУ», каф. прикладной экологии и охраны окружающей среды; сост.: Н.И. Беломеря, С.В. Горбатко. - Электрон. дан. - Донецк: ДОННТУ - 2021. – Систем. требования: Acrobat Reader.**

Методические рекомендации для проведения лабораторного практикума студентов разработаны с целью оказания помощи обучающимся в получении практических навыков по дисциплине «Химическая технология керамики».

УДК 666.96(076)

## Содержание

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ..	5
1.1 Правила техники безопасности при выполнении лабораторных работ...	5
1.2. Оформление отчета .....	5
2. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ (ГОСТ 21216-2014) .....	6
2.1. Определение воды затворения глины.....	7
2.2. Определение числа пластичности глин.....	8
2.3. Определение чувствительности глины к сушке .....	11
2.4. Определение усадки глины и керамических масс при сушке и обжиге	13
2.5. Определение вязкости, загустеваемости и разжижаемости глинистых шликеров.....	16
2.6. Определение температуры и интервала спекания глин.....	18
2.7 Синтез керамических пигментов и получение надглазурных красок....	20
Перечень рекомендованной литературы .....	31

# 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Цель лабораторных работ по курсу "Химическая технология керамики" – закрепление теоретических знаний по основам технологии изготовления керамических и огнеупорных материалов и изделий; приобретение навыков контроля и исследования основных, предусмотренных стандартами, физико-химических свойств сырья, полуфабрикатов, и готовой продукции и умения обрабатывать и анализировать полученные результаты.

## 1.1 Правила техники безопасности при выполнении лабораторных работ

К лабораторным работам студенты допускаются после прохождения первичного инструктажа на рабочем месте. Необходимо соблюдать следующие меры предосторожности:

- подготовку сырьевых материалов (измельчение; рассев; смешение и др.) производить в местах, обеспечивающих пылеулавливание;

- движущиеся части механического и теплового оборудования должны быть надежно защищены сетчатыми или сплошными металлическими ограждениями;

- металлические части механического и теплового оборудования, которые вследствие повреждения изоляции электропроводов могут оказаться под электрическим напряжением опасной величины, следует надежно заземлять;

- с концентрированными растворами кислот и щелочей, с легколетучими веществами работать только в вытяжном шкафу;

- при нагревании растворов пользоваться посудой только из термостойкого стекла и фарфора;

- при извлечении горячих образцов из тепловой установки пользоваться рукавицами и специальными щипцами;

- содержать рабочее место в чистоте и порядке.

## 1.2. Оформление отчета

Отчёт о каждой работе составляется на стандартных листах форматом А4.

В нем должны быть указаны:

- дата выполнения работы;

- название;

- цель;

- краткие основные теоретические и технологические сведения о материале и процессах;

- краткое описание методики выполнения работы;

- условия проведения эксперимента, схемы лабораторных приборов и установок;

результаты измерений и расчетов, оформленные в виде таблиц и графиков;

выводы по работе.

В выводах должны найти отражение качественные и количественные оценки свойств материалов, их соответствие стандарту по нормируемым показателям.

Все отчеты об отдельных лабораторных работах, выполненных в каждом семестре, брошюруются, составляется оглавление и оформляется титульный лист.

## **2. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ (ГОСТ 21216-2014)**

Глинами называют дисперсную осадочную породу землистого вида, моно- или полиминерального состава, образующую с водой: пластическое тесто, способное сохранить приданную ему форму и превращаться после обжига в камень.

В составе глин различают глинистую и неглинистую части, органический материал, обменные воды и соли.

Глинистая часть глин представлена гидросиликатами алюминия слоистой структуры с общей формулой  $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ . Выделяют следующие основные группы глинистых минералов: каолинитовую: (каолинит, диккит, натрит, галлуазит), монтмориллонитовую (монтмориллонит, бейделит, нонтронит и др.), гидросмодистую (иллит, глауконит и др.).

Большинство глин хорошо размокают в воде, но встречаются и неразмокающие глины - аргиллиты и глинистые, сланцы. Аргиллиты являются переходной породой между глинами и сланцами и представляют собой глины, затвердевшие в результате спрессования и дегидратации.

В зависимости от гранулометрического состава глинистые породы делятся на собственно глины, содержащие примерно: 50% частиц размером менее 0,01 мм, в том числе не менее 25% частиц размером менее 0,001 мм суглинки, содержащие 30-40% частиц размером менее 0,01 мм, в том числе 10-25% частиц размером менее 0,001 мм; лессы – рыхлые пористые породы, состоящие в основном из частиц размером 0,05-0,005 м.

По огнеупорности глины делятся на огнеупорные, (огнеупорность выше 1580°C), тугоплавкие (1350 - 1580°C) и легкоплавкие (ниже 1350°C).

По содержанию  $Al_2O_3 + TiO_2$  в прокаленном виде глины делятся на высокоосновные (более 40%), основные (30-40%), полукислые (15-30%) и кислые (менее 15%).

Неглинистая часть глин представлена кварцем, половыми шпатами, слюдами, карбонатами, гипсом, рутилом пиритом и др.

Органические примеси окрашивают глины в серый цвет. Они чаще всего встречаются в виде гуминовых соединений, повышающих пластичность глин.

Глины являются основным сырьем в керамической промышленности. В производстве алюмосиликатных огнеупоров и тонкой керамики применяют каолины и огнеупорные глины содержащие малые количества примеси. В производстве кислотоупоров, плиток, керамических труб применяют тугоплавкие глины - каолиновые или каолинито - гидросмолистые, не содержащие включений гипса, пирита и карбонатов. Для производства строительной керамики (кирпич, камни и блоки) используют легкоплавкие полиминеральные или гидросмолистые глины. Монтмориллонитовые глины вводят в состав фарфоровых и фаянсовых масс для повышения пластичности.

## 2.1. Определение воды затворения глины

Глиняную массу получают путем замачивания глины водой, которая проникает в поры, вытесняет воздух и впитывается частичками глины. Происходит набухание. С увеличением количества воды глина переходит в пластичное состояние и приобретает необходимую для формования рабочую влажность. Состояние глиняной пластичной массы, при котором она под действием давления руки человека (0,1 - 0,2 МПа) способна изменять форму, не приликая к рукам и металлу, называют нормальной формовочной (рабочей) консистенцией.

Количество воды, которое необходимо для придания керамической массе нормальной рабочей консистенции, называют формовочной влажностью. Следует различать абсолютную и относительную формовочную влажность. Абсолютная формовочная влажность, или вода затворения  $V_3$ , показывает, какое количество воды необходимо добавить к абсолютно сухой глине (в процентах по массе) для получения пасты нормальной рабочей консистенции:

$$V_3 = 100 \cdot (m_v - m_c) / m_c,$$

где  $m_v$  – масса влажной навески глины нормальной консистенции, г;  
 $m_c$  – масса абсолютно сухой навески глины, г.

Относительная формовочная влажность, или полное водосодержание  $V_{\Pi}$  – это все количество воды, содержащееся в массе нормальной консистенции, в процентах по массе глиняного теста, т.е.

$$V_{\Pi} = 100 \cdot (m_v - m_c) / m_v$$

Зная формовочную влажность, можно рассчитывать необходимое количество воды, которое нужно добавить к материалу с известной влажностью, чтобы получить нормальную рабочую консистенцию глиняного теста.

Оптимально подобранная формовочная влажность обеспечивает нормальную работу формовочных агрегатов и получение качественно сформованного сырья. Общее количество воды, содержащееся в рабочей

массе, обычно выше для более дисперсных и малозапесоченных глин. Природа глинистых веществ также оказывает существенное влияние на величину формовочной влажности, например, у монтмориллонитовых глин она выше, чем у каолинитовых.

### Методика определения

Для испытания берут около 100 г глины, измельченной и просеянной через сито 05, замачивают водой, добавляя ее небольшими порциями (вначале по 4-5 мл, а затем 1-2мл) при тщательном перемешивании массы до получения пластичного состояния. Из приготовленной массы вырезают 3 кусочка массой 15-20 г каждый, взвешивают на технических весах, высушивают в сушильном шкафу при температуре 105-110°C до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе до комнатной температуры навески вновь взвешивают и рассчитывают абсолютную и относительную влажность глиняной массы. Значения отдельных испытаний не должны отличаться от среднего по абсолютной величине более чем на 1%. В противном случае масса плохо приготовлена и определение следует повторить. Результаты испытаний заносят в таблицу.

Таблица 2.1 – Вода затворения глины

Наименование глины	Номер пробы	Масса пробы, г		Абсолютная влажность $V_z$ , %	Относительная влажность $V_{п}$ , %
		$m_b$	$m_c$		

По результатам испытаний делают выводы: сколько необходимо добавить воды к исследуемой глине для получения теста нормальной рабочей консистенции; сравнить, насколько больше или меньше требуется воды по отношению к другой глине и объяснить, почему.

### Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под водой затворения?
2. Что такое нормальная рабочая влажность глиняного теста?
3. Что характеризует относительная и абсолютная влажность глиняного теста?
4. От каких факторов зависит вода затворения?

### 2.2. Определение числа пластичности глин

Пластичность – свойство твердых тел необратимо, деформироваться под действием механических нагрузок. Происходящая при этом деформация связана с разрывом некоторых межатомных связей и образованием новых. Под пластичностью затворенных водой глин принято понимать их способность



принимать любую форму под действием внешних усилий без разрыва сплошности (образования трещин) и сохранять ее после снятия усилий.

Пластичность глинистых материалов зависит от их минерального состава, дисперсности, формы частиц и некоторых других показателей. Установлено, что с повышением дисперсности глинистых материалов их пластические свойства увеличиваются: особенно сильно при этом влияет на пластичность глины содержание частиц менее 0,5 мкм. Запесоченность глины способствует понижению их пластичности. Чем выше пластичность глинистых материалов, тем больше их водозатворение. При сушке высокопластичные глинистые материалы труднее отдают влагу, что приводит к увеличению сроков сушки. Усадка пластичных керамических масс при сушке выше, чем малопластичных. Связность и связующая способность, а также механическая прочность в высушенном состоянии высокопластичных глины имеют более высокое значение, чем малопластичных.

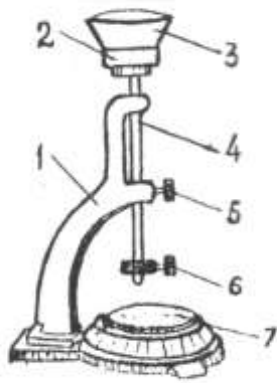
Для оценки пластичных свойств глины и керамических масс предложены различные методы. Наиболее распространена оценка пластичности глины по косвенным признакам, в частности по числу пластичности. По своей физической сущности этот метод основан на определении способности глины связывать воду. Чем пластичнее глина, тем шире интервал влажности, в котором она проявляет пластичность. Верхний предел влажности, при котором глина сохраняет пластические свойства, называют границей текучести  $W_T$ . При больших значениях влажности глиняная масса теряет способность сохранять форму – она течёт. Нижний предел влажности глины, обладающей пластическими свойствами, именуют границей раскатывания  $W_P$ . Ниже этого предела глина приобретает хрупкие свойства. Разность между влажностями «границы текучести» и «границы раскатывания» характеризует пластичность и называется числом пластичности  $P$ . Физическое значение числа пластичности заключается в том, что оно указывает пределы содержания воды, соответствующие пластическому состоянию глиняной массы.

По значению числа пластичности глины классифицируют в соответствии с ГОСТ 9169-2021 на 5 групп (в скобках указано число пластичности):

- высокопластичные (выше 25);
- среднепластичные (15-25);
- умеренно пластичные (7-15);
- малопластичные (3-7);
- непластичные (не образуют пластичной массы).

#### Методика определения

В соответствии со стандартной методикой границу текучести (верхний предел пластичного состояния) определяют на приборе А.М. Васильева (рис. 2.1).



- 1 - станина;
- 2 - деревянный держатель;
- 3 - фарфоровая чаша;
- 4 - стержень;
- 5 - фиксирующий винт;
- 6 - фиксирующее кольцо;
- 7 - резиновая прокладка.

Рисунок 2.1 – Прибор Васильева для определения границы текучести

Для определения нижней границы текучести берут 100 г глины из средней пробы, высушивают до воздушно-сухого состояния, разбивают (но не растирают) в фарфоровой ступке и просеивают до полного прохождения через сито 0,5 мм. Просеянную глину в количестве 50 г помещают в фарфоровую чашку диаметром 95-100 мм, заливают дистиллированной водой, перемешивают шпателем до образования пластичного теста однородной консистенции и распределяют на дне чашки толщиной около 10 мм, а затем разрезают до дна специальным шпателем из нержавеющей стали по диаметру так, что бы между двумя равными ее частями образовалась канавка шириной около 3 мм вверху и 1 мм внизу. Затем, чашку устанавливают на деревянный держатель прибора Васильева и закрепляют. Стержень прибора поднимают на высоту 75 мм и при помощи винта закрепляют в этом положении. Затем стержень освобождают, и он свободно падает на опорную плиту вместе с закрепленной на нем чашкой. Эту операцию повторяют трижды. Если после третьего падения стержня разрезанный пласт не соединится, то в массу вводят дополнительное количество воды (0,5-1,0 мл); пробу снова тщательно перемешивают и вновь разрезают шпателем. Если соединение пласта происходит после первого или второго падения, то в пробу добавляют сухую глину (0,5-1,0 г), массу снова перемешивают и испытание повторяют. Определение считается законченным при условии соединения пласта глиняного теста после третьего падения глиняного стержня.

Далее из чашки отбирают 3 лепешки глиняной массы примерно по 10 г каждая, помещают их в предварительно взвешенные фарфоровые чашки, взвешивают и высушивают при температуре 105-110°C до постоянной массы. Абсолютную влажность  $W_{abc}$  рассчитывают с точностью до 0,1% по формуле:

$$W_{abc} = (m_2 - m_1) / (m_1 - m_0) 100,$$

где  $m_0, m_1, m_2$  – масса соответственно пустой чашки, чашки с высушенной навеской и чашки с влажной навеской, г.

Для определения границы раскатывания (нижнего предела пластинного состояния к массе, оставшейся в чашке, добавляют немного (0,5-1,0 г) сухой глины, смесь тщательно перемешивают, переносят на толстое стекло и раскатывают вручную в жгут диаметром около 3 мм. Раскатывание следует вести, слегка нажимая на жгут, и не допускать его собраний по стеклу, до тех пор, пока тонкий жгут из подсыхающей массы не начнёт рассыпаться на отдельные кусочки длиной 3-10 мм. Эти кусочки собирают в предварительно взвешенную чашку и определяют их абсолютную влажность аналогично определению влажности границы текучести.

Число пластичности П

$$П = W_T - W_p$$

где  $W_T$  и  $W_p$  – абсолютные влажности массы, соответствующие границе текучести и границе раскатывания.

Запись результатов испытания выполняют в виде таблицы.

Таблица 2.2 – Определение числа пластичности

Определение влажности массы на границе	Номер чашки	Масса чашки, г			Абсолютная влажность $W_{абс}, \%$	Число пластичности П	Класс пластичности
		пустой $m_0$	с влажной массой $m_2$	с высушенной массой $m_1$			
Текучности							
Раскатывания							

#### Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под пластичностью глиняного теста?
2. Какие факторы влияют на пластичность глиняной массы?
3. Как определяют верхний и нижний пределы пластичности?
4. Как классифицируются глины по пластичности?
5. О каких свойствах глины можно косвенно судить, зная ее пластичность?

### 2.3. Определение чувствительности глины к сушке

Отношение глин и масс на их основе к процессам сушка имеет первостепенное значение для технологии многих видов керамических изделий. Практически эти свойства необходимо учитывать особенно при пластическом способе формования, при выборе состава масс (комбинирование глин, введение отощителей), условий их подготовки (пароподогрей, вакуумирование) и режимов сушки (температура, влажность, скорость движения теплоносителя, длительность процесса и т.д.).

Выбор и обеспечение рациональных режимов сушки представляют собой серьезную технологическую и теплотехническую задачи. Их приходится решать не только с учетом свойств массы, но также размеров и формы изделий, требований, предъявляемых к высушенному сырцу, и ряда других факторов.

Чувствительность глин к сушке определяется их трещиностойкостью в этом процессе. Появление трещин связано с напряжениями, возникающими в результате неодинаковой величины усадки по сечению и по поверхности изделия. Трещины образуются в тот момент, когда возникающие напряжения превосходят предел прочности материала.

Для определения чувствительности глин к сушке существует большое количество методов. Один из наиболее широко применяемых является способ, предложенный З.А. Носовой, которая установила, что на чувствительность глины к сушке существенно влияет пористость высушенного образца или объемное содержание воды пор в момент окончания усадки. С увеличением указанного объема пор отношение глины к сушке, как правило, улучшается, что по-видимому, связано с облегченным процессом удаления влаги (т.е. повышенной теплопроводностью) на заключительной стадии объемных изменений.

Установлено, что для ориентировочной оценки чувствительности глины к сушке можно принять отношение объемной воздушной усадки к истинной пористости образца в воздушно-сухом состоянии, названное коэффициентом чувствительности глин к сушке.

Коэффициент чувствительности глин к сушке  $K_{\text{ч}}$

$$K_{\text{ч}} = \frac{V}{V_0 ((m_0 - m) / (V_0 - V) - 1)},$$

где  $V_0$  и  $m_0$  – соответственно объем,  $\text{см}^3$ , и масса, г, свежесформованного образца;

$V$  и  $m$  – то же образца в воздушно-сухом состоянии.

В зависимости от значения  $K_{\text{ч}}$  глины можно разделить: на малочувствительные к сушке  $K_{\text{ч}} \leq 1$ ; среднечувствительные  $1 < K_{\text{ч}} < 1,5$ ; высокочувствительные  $K_{\text{ч}} \geq 1,5$ . По другим данным, границей между глинами высокочувствительными и среднечувствительными к сушке следует считать  $K_{\text{ч}}=2$ .

### Методика определения

Значение  $K_{\text{ч}}$  определяют на образцах, сформированных из массы с нормальной влажностью, размером  $60 \times 30 \times 10$  или образцах другой формы, массой 30-40 г. Образец взвешивают на технических весах с точностью 0,01 г непосредственно после формования  $m_0$  и после естественной сушки до постоянной массы  $m$ . Объемы свежесформованного  $V_0$  и воздушно-сухого  $V$  образца определяют на объемнометре любой конструкции, которая обеспечивает точность измерения до  $0,05 \text{ см}^3$ . В данном случае объем образца будет определяться по вытесненному объему керосина в объемнометре. Перед определением объема высушенного образца его необходимо насытить керосином. За истинный показатель коэффициента чувствительности глин к сушке принимают среднее значение трех параллельных определений.

Результаты испытаний записывают в таблицу.

Таблица 2.3 – Определение коэффициента чувствительности глин к сушке по З.А. Носовой

Наименование глины	Масса образца, г		$(m_0 - m)$ , г	Объем образца, см <sup>3</sup>		$V_0 - V$ , см <sup>3</sup>	К <sub>ч</sub>
	влажного, m <sub>0</sub>	сухого, m		влажного, V <sub>0</sub>	сухого, V		

По результатам определения в выводах указывают, к какому классу относится испытанная глина.

#### Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под чувствительностью глин к сушке?
2. От чего зависит чувствительность глин к сушке?
3. Какие методы оценки чувствительности глин к сушке вы знаете?
4. Как классифицируются глины по степени чувствительности к сушке?

#### 2.4. Определение усадки глины и керамических масс при сушке и обжиге

Волной особенностью увлажненных глин, каолинов и керамических масс на их основе является существенное уменьшение объема, происходящее при удалении влаги в результате сушки. Это явление называют воздушной усадкой. Изменение размеров керамических изделий при их высушивании происходит в результате сближения глинистых частиц под действием сил капиллярного давления, осмотического давления и межмолекулярного притяжения, развивающихся по мере испарения расположенных между ними водных пленок. Важную роль в усадке играет также уменьшение собственного объема частиц глинистых материалов, содержащих межплоскостную воду (монтмориллонитовые глины). Усадка изделий происходит до определенного предела, пока глинистые частицы не придут во взаимное соприкосновение. Дальнейшее удаление влаги, обычно начиная с влажности 8 - 13 %, происходит за счет испарения ее из капилляров, пор и других промежутков. Объемное изменение при удалении так называемой «воды пор» отсутствует.

При обжиге керамических изделий происходят более глубокие химико-физические процессы, которые обуславливают образование и соотношение новых фаз, размер, форму и взаимное расположение структурных элементов, изменение массы и объема керамического тела. Изменение размеров изделия, наблюдающееся при обжиге керамики, носит название огневой усадки.

Знание воздушной и огневой усадок позволяет оценить поведение их в процессах сушки и обжига с точки зрения появления трещин, коробления и других дефектов. Определение усадки необходимо также для установления размеров свежесформованного сырца, после сушки и обжига которого получается готовое изделие заданного размера.

## Методика определения воздушной усадки

Линейную воздушную относительную усадку  $U_B$  количественно выражают изменением размеров керамического образца в процентах от его начальной длины.

$$U_B = ((l_0 - l_1)/l_0) \cdot 100 \%,$$

где:  $l_0$  – длина свежеформованного образца;

$l_1$  – длина образца после сушки.

Усадочные явления в глинистых материалах зависят от их состава и свойств, например, монтмориллонитовые глины имеют большую усадку, чем каолинитовые; высоко- и среднепластичные глины имеют линейную усадку более 10 %, умеренно пластичные – от 6 до 10 %, мало- и не пластичные – менее 6 %. Условия сушки также могут оказывать влияние на величину усадки. Так, при медленной сушке в естественных условиях изменение размеров образцов будет больше, чем при искусственной сушке со сравнительно быстрым подъемом температуры.

В интервале, где происходят усадочные явления, длина образца линейно зависит от его влажности. Следовательно, величина усушки для одной и той же глины будет определяться начальной влажностью образца. Поэтому для получения сравнимых результатов важно, чтобы исходная влажность образцов была одинаковой и соответствовала нормальной формовочной.

Воздушную усадку глинистых масс определяет на свежеформованных образцах размером 60x30x10 мм (ГОСТ 21216-2014). На свежеформованных образцах острыми концами штангенциркуля ставят метки (расстояние между метками должно составлять 50 мм), располагаемые по диагоналям. Глубина вдавливания концов штангенциркуля 2-3 мм. После естественной сушки на воздухе их досушивают в сушильном шкафу при температуре 105-110°C не менее 1 ч. На высушенных образцах измеряют штангенциркулем расстояние между каждой парой меток с точностью не менее 0,05 мм. Результаты измерений записывают в таблицу.

Образцы из высокопластичных чувствительных к сушке глин могут деформироваться, в процессе сушки усадка в разных направлениях образца может оказаться и неодинаковой. Поэтому при подсчете средней величины воздушной усадки результаты измерений сильно деформированных образцов следует отбрасывать. Допустимое расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 0,3 %.

## Методика определения огневой и полной усадок

Огневую усадку выражают в процентах от длины свежеформованного образца

$$U_{ог} = ((l_1 - l_2)/l_0) \cdot 100,$$

где:  $l_0$ ,  $l_1$ ,  $l_2$  – длина образца свежеформованного, после сушки, обжига соответственно, мм.

Огневая усадка различных глин при обжиге колеблется от 2 до 8 %, а в отдельных случаях достигает 13-15 %. Примеси песка в глинах сильно снижает огневою усадку, а иногда могут дать рост изделия. Наличие в составе глинистых материалов оксидов щелочных металлов, железа, дающих легкоплавкие эвтектики, способствуют повышению огневой усадки. С ростом температуры обжига усадка обычно возрастает, но до определенного предела, после которого образцы могут увеличиваться в объеме в результате вспучивания, происходящего при обжиге. По характеру изменения огневой усадки в зависимости от температуры обжига можно судить о спекаемости керамического сырья. Поэтому определение огневой усадки можно совмещать с оценкой спекаемости глинистых масс.

Огневою усадку определяют на тех же образцах, которые использовали для определения воздушной усадки. Высушенные образцы обжигают при 5-8 различных температурах с интервалом в 50°C. Образцы легкоплавких глин обжигают в пределах 950-1150°C, образцы тугоплавких и огнеупорных глин – при 1050-1400°C. Верхний предел температуры обжига устанавливают по достижении пережога (вспучивание, деформация образцов, остекловывание их поверхности и т. д.). Образцы обжигают в лабораторной электрической печи в шамотных капсулах или на поду печи, посыпанном глиноземом. Подъем температуры обычно должен составлять 3°C. При конечной температуре образцы выдерживают в течение 30 мин и, не извлекая из печи, охлаждают до комнатной температуры. Дефектные образцы (вспученные, покоробленные) отбрасывают. На годных образцах штангенциркулем определяют расстояние между метками, результаты замеров заносят в таблицу и рассчитывают огневою усадку.

Полная (общая) усадка представляет собой сумму воздушной и огневой усадок

$$U_{\text{общ}} = U_{\text{в}} + U_{\text{ог}}$$

Таблица 2.4 – Результаты определения усадки

Наименование глины	Номер образца	Расстояние между метками мм, после			Усадка, %		
		формования, $l_0$	сушки, $l_1$	обжига, $l_2$	воздушная, $U_{\text{в}}$	огневая, $U_{\text{ог}}$	полная, $U_{\text{общ}}$

По результатам определения усадки делают выводы.

#### Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под воздушной и огневой усадками?
2. Чем обусловлены воздушная и огневая усадки?
3. Для каких целей необходимо знать усадку?
4. Как определить воздушную, огневую и общую усадки?

## 2.5. Определение вязкости, загустеваемости и разжижаемости глинистых шликеров

Многие керамические изделия формуется литьем водных суспензий в пористые гипсовые или полихлорвиниловые формы. Качество таких изделий в значительной мере определяется свойствами литейного шликера, главные из которых – достаточная текучесть при минимальной влажности, малая загустеваемость, хорошие фильтрационные свойства, устойчивость к расслоению.

Текучесть количественно представляет величину, обратную вязкости. Абсолютная величина вязкости для характеристики текучести шликеров не показательна, поэтому обычно на практике ограничиваются определением относительной величины текучести, выражаемой в виде скорости истечения определенного объема шликера. Текучесть шликера зависит от соотношения твердых и жидких компонентов массы, свойств глины, типа и количества введенного электролита и др.

Для шликеров стремятся обеспечить сочетание высокой текучести (т.е. малой вязкости) с возможно низким содержанием жидкой дисперсионной среды, для чего применяют так называемое "разжижение", заключающееся в использовании различных разжиживающих добавок (электролитов или ПАВ), в регулировании значения рН шликера и т.д. Сопоставляя вязкость шликеров с их концентрацией, характеризуемой обычно по влажности, можно оценить эффективность принятых способов подготовки и разжижения. Разжижаемость глин определяется таким же образом, как и текучесть.

Литейные шликеры, подобно некоторым коллоидным системам, обнаруживают тиксотропные свойства, т.е. склонность к загустеванию. На практике это свойство характеризуется числом загустеваемости, представляющим собой отношение скорости истечения шликера после выстаивания в течение определённого времени (30 мин) к скорости истечения его через 30 с.

Известен ряд методов и конструкций приборов для определения вязкости. Наибольшее распространение в практике работы керамических лабораторий нашли следующие способы определения вязкости шликеров: на вискозиметрах истечения (в частности, на вискозиметре Энглера); на ротационных вискозиметрах (в частности, на приборе Воларовича); на шариковых вискозиметрах.

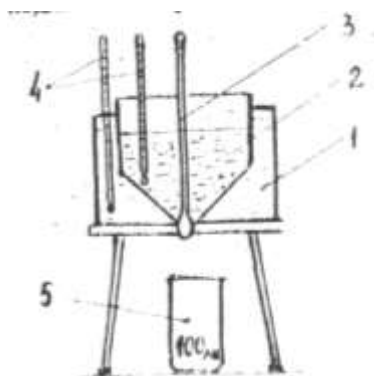
### Методика определения

Определение вязкости на вискозиметре Энглера (ГОСТ 1532-81) сводится к следующему. Из испытуемой глины или керамической массы (масса 500 г) готовят шликер, влажность которого около 35 %. Для этого глину или массу перемешивают с дистиллированной водой и хранят не менее 1 сут (для полного размокания глины). Затем густой шликер процеживают через



сито 05 и переносят в тщательно промытый и насухо вытертый внутренний сосуд Энглера.

Из бюретки, установленной над сосудом, в несколько приемов добавляют дистиллированную воду по 2-4 мл. После добавления очередной порции воды шликер перемешивают стеклянной палочкой с резиновым наконечником в течение 1,5-2,0 мин, выдерживают в спокойном состоянии 30 с и проверяют его способность вытекать через отверстие вискозиметра. Для этого под выпускное отверстие подставляют колбу с меткой на 100 мл и поднимают штырь, закрывающий коническое отверстие вискозиметра (рис. 2.2).



- 1 – наружный сосуд;
- 2 – внутренний сосуд;
- 3 – штырь - пробка;
- 4 – термометры;
- 5 – мерный сосуд – приемник

Рисунок 2.2 – Вискозиметр Энглера

Началом истечения шликера считают выход его в виде отдельных капель. С этого момента разжижение продолжают порциями воды по 2 мл. После каждого добавления воды, тщательного перемешивания и спокойного состояния в течение 30 с определяют и записывают скорость истечения 100 мл шликера (в секундах). Определение разжижаемости шликера водой заканчивается при получении шликера с нормальной текучестью, что соответствует времени истечения 10 мл шликера фарфоровых масс в течение 10 с, полуфарфоровых – 15 с и фаянсовых – 20 с.

Полученные данные заносят в лабораторный журнал и строят кривую разжижения в каждый момент разжижения.

Определение разжижаемости шликера электролитом проводится аналогично определению его вязкости. Шликер с относительной влажностью около 35 % переносят в вискозиметр Энглера. В бюретку, установленную над вискозиметром, заливают электролит (заранее приготовленный 10%-й раствор соды, жидкого стекла или пирофосфата натрия). Методика определения времени истечения такая же, как и для предыдущего случая. Электролит добавляют к массе из бюретки порциями вначале по 0,2 мл, а после начала истечения 0,1 мл. Заканчивают разжижение шликера по достижении им нормальной текучести. Полученные данные используют для построения кривой разжижения.

Определение загустеваемости шликера выполняют на этом же приборе. Для этого залитый в вискозиметр шликер выдерживают в спокойном состоянии в течение 30 мин, после чего определяют время его истечения. Отношение времени истечения шликера после 30 мин покоя ко времени

истечения шликера, выдержанного в течение 30 с, называют коэффициентом загустевания. Коэффициент загустевания применяют для характеристики подвижности шликера, залитого в гипсовые формы. Загустевание происходит вследствие тиксотропного упрочнения глиняной массы в процессе переориентации частиц глины и молекул воды при длительном выстаивании шликера и образовании прочной структуры сетки. Коэффициент загустевания определяют на шликере с нормальной текучестью, полученном при разжижении электролитом. Для высококачественных шликеров, коэффициент загустевания не превышает 2,5-3,5.

По результатам испытаний делают выводы.

#### Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под текучестью, разжижаемостью и загустеваемостью керамических шликеров?
2. Какие факторы оказывают влияние на вышеуказанные свойства?
3. Какую роль и действие играют и оказывают электролиты на керамический шликер?
4. Какими способами определяют вязкость керамических шликеров?

## 2.6. Определение температуры и интервала спекания глин

Обжиг керамических материалов является заключительной и решающей технологической стадией, определяющей весь комплекс физико-химических свойств керамических изделий.

Самый важный процесс при обжиге – спекание материала, в результате которого изделия обычно уплотняются и упрочняются. Чаще всего процесс спекания оценивают по изменению плотности обжигаемого материала. Спекшимися считают материалы, достигшие в процессе обжига определенного минимального водопоглощения (открытой пористости). Значение допускаемого водопоглощения для спекшихся материалов зависит от назначения и требований, предъявляемых к соответствующим изделиям. Так, материалы некоторых видов технической керамики считаются спекшимися при водопоглощении не более 0,02-0,03 %, а огнеупоры и ряд изделий строительной керамики - при открытой пористости до 5 %.

Температура, при которой достигается требуемая открытая пористость керамического черепка, называется температурой спекания.

При дальнейшем повышении температуры обжига в некотором интервале водопоглощение керамического черепка существенно не меняется, но при завышенной температуре оно начинает увеличиваться.

Наблюдается деформация изделия, появление на поверхности пузырей, оплавление углов и заметная потеря формы. Такая температура считается температурой пережога. Разность температур от начала спекания (температуры спекания) до начала вспучивания считают интервалом спекания.

Спекание глинистых материалов может происходить при различных температурах, в зависимости от этого глины классифицируют по ГОСТ 9169-2021 на 3 группы:

- низкотемпературного (с температурой спекания до 1100°C);
- среднетемпературного (от 1100 до 1300°C);
- высокотемпературного спекания (свыше 1300°C).

По степени спекания глины также подразделяют на 3 группы:

- сильноспекающиеся (способные при обжиге давать черепок без признаков пережога с водопоглощением до 2 % не менее чем в двух температурных точках с интервалом 50°C);
- среднеспекающиеся (обеспечивающие возможность получения в этом же температурном интервале черепка без признаков пережога с водопоглощением 2-5 %);
- низкоспекающиеся (не способные давать спекшийся черепок с водопоглощением не более 5 % в указанном выше интервале температур).

Температурный интервал спекания обуславливается в первую очередь химико-минералогическими составами глин. Так, оксид алюминия увеличивает температуру начала и интервал спекания, а оксид кальция, напротив, резко снижает эти показатели. Оксиды щелочных металлов уменьшают температуру начала спекания и способствуют расширению интервала спекшегося состояния. Каолинитовые глины, как правило, имеют более высокий интервал спекания и спекшегося состояния, чем монтмориллонитовые. Запесоченность глин довольно резко снижает, их интервал спекания. Интервал спекания легкоплавких глин 50-100°C, огнеупорных – до 400°C.

### Методика выполнения работы

Измельченную и просеянную через сито 05 глину затворяют водой до получения пластичной массы и тщательно перемешивают. Из полученной массы формируют 25-30 образцов размером 60x30x10(15) мм. Образцы высушивают сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу и обжигают в печи при температурах 900-1150°C для легкоплавких глин и 1050-1400°C и выше с интервалом 50°C. При каждой температуре обжигают по 3 образца. На образцах, обожженных при разных температурах, определяют водопоглощение.

Результаты записывают в табл. 2.5.

Таблица 2.5 – Определение температуры спекания

Глина	Температура обжига, °C	Номер образца	Масса образца, г		Водопоглощение, %		Внешний вид образца
			обожженного	насыщенного водой	каждого образца	среднее для каждой температуры	

По полученным данным строят кривую спекания в координатах «водопоглощение – температура обжига». За температуру спекшегося

состояния принимают температуру, при которой значение водопоглощения становится ниже 5 %. Температурой пережога считают такую, при которой водопоглощение начинает увеличиваться. Разницу между ними принимают за интервал спекаемости.

В выводах отражают температуру спекания, интервал спекания и пригодность глины для производства того или иного вида керамических изделий.

#### Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под температурой и интервалом спекания?
2. Как классифицируются глины по температуре и степени спекания?
3. Какие факторы оказывают влияние на температуру и интервал спекания глин?
4. Как готовят образцы для определения температуры и интервала спекания?

## **2.7 Синтез керамических пигментов и получение надглазурных красок**

### 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, фанатов, 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-Жигадо, 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 каждой 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 [NiO<sub>4</sub>] – голубого цвета; [NiO<sub>6</sub>] – коричневого, Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – 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 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-) → 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 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> преобразуется в Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 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<sub>2</sub> – коричневая; цвет V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. 2.6 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 2.6 – 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 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	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 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	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 внедрения с 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  $Al_2^{3+}$  замещаются ионами  $Cr^{3+}$

Состав образующихся кристаллов соответствует формуле  $[Al(1-x)Cr_x]_2O_3$ . Замещение в кристаллических решетках синтезируемых пигментов основных ионов бонами 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 в 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 температуры обжига, а также поверхности взаимодействия между составляющим 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 заметно 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 происходит 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 активизируемом 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  $100\text{ }^\circ\text{C}$  обезвоживается с переходом в метаборную кислоту  $HBO_2$ , из которой при дальнейшем нагревании образуется стеклообразный  $B_2O_5$ ; кристаллическая модификация имеет температуру плавления  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $878\text{ }^\circ\text{C}$ , 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  $\text{SiO}_4$  образующих непрерывные цепочки  $[\text{SiO}_4]^{2-}$ . Это сочленение происходит в боковом направлении за счет катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  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  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{V}$  и др.

При замещении  $\text{MgO}$  на  $\text{CoO}$  цвет пигментов изменяется от розового до фиолетового. В результате введения в состав пигментов  $\text{NiO}$  вместо  $\text{MgO}$  они приобретают салатовый и темно-зеленый цвета. При замещении в диопсиде  $\text{MgO}$  на  $\text{MnO}$  цвет пигмента изменяется от розовато-серого до, коричневатого. Аналогичный эффект достигается при введении в шихту  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вместо  $\text{MgO}$ , при этом плотность спеков синтезируемых пигментов увеличивается, что указывает на возможность проведения синтеза при более низких температурах. При введении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вместо  $\text{MgO}$  цветовая гамма пигментов изменяется от серо-голубых до грязно-зеленых тонов. Добавление  $\text{V}_2\text{O}_5$  вместо  $\text{MgO}$  изменяет цвет пигментов от табачно-желтого до грязно-зеленого.

Введение добавок  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  снижает температуру синтеза пигментов. Кроме того, добавки  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  усиливают хромофорные свойства пигмента: делает окраску более темной, яркой.

Пигменты оптимальных составов диопсидового ряда обладают устойчивостью к растворяющему действию глазурей 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 ( $\text{SiO}_2$  – 25.40,  $\text{PbO}$  – 74.60;  $t=700\text{...}825$  °С);
- б) борно-свинцовые силикаты ( $\text{SiO}_2$  – 16.83,  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 15.83,  $\text{PbO}$  – 67.34,  $\text{SiO}_2$  – 15.98,  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 36.06,  $t = 590\text{...}695$  °С);
- в) щелочные борно-свинцовые силикаты ( $\text{SiO}_2$  – 22.46,  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 7.74,  $\text{PbO}$  – 11.04,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3.40,  $\text{SiO}_2$  – 33.4,  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 38.40,  $\text{PbO}$  – 11.04,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 17.16;  $t=715\text{...}950$ °С

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 введенным в их состав оксидов двухвалентных металлов, которые по степени увеличения устойчивости к воде располагаются в следующий ряд: PbO → BaO → MgO → CaO → ZnO. Оксиды трех- и четырехвалентных металлов располагаются в таком порядке: TiO<sub>2</sub> → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → ZrO<sub>2</sub>. 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 °С) без остатка и не обугливаясь, так как углерод может вызвать восстановление металла краски привести к ее разрушению.

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

## Методика выполнения работы:

При выполнении практической части работы возможны варианты заданий:

- а) выбор хромофорного оксида ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$ ) для замещения оксида магния (полного или частичного) в составе диоксида  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ;
- б) выбор вида добавки-минерализатора ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ) 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  $\text{ZnO}$ . Для удобства дальнейшей работы состав пигмента целесообразно выразить в массовых процентах (пересчет выполняют с учетом молекулярной массы):  $\text{CaO}$  – 16.8;  $\text{Co}_2\text{O}_3$  – 44.7;  $\text{SiO}_2$  – 36.0;  $\text{ZnO}$  – 2.5.

Рассчитывают состав шихты для получения пигмента. В качестве исходных компонентов используется минеральное сырье, содержащее оксиды, которые необходимо ввести в состав пигмента. Так,  $\text{CaO}$  можно ввести мелом  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  – кварцевым песком,  $\text{B}_2\text{O}_3$  – борной кислотой ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )

Расчет ведут на 2 г пигмента.

**ПРИМЕР РАСЧЕТА.** В 2 г пигмента указанного выше состава содержится оксидов:  $\text{CaO}$  – 0.336 г;  $\text{Co}_2\text{O}_3$  – 0.894 г;  $\text{SiO}_2$  – 0.720 г;  $\text{ZnO}$  – 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 500-400°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):

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

где  $m$  – масса тигля,

$m_1$  – 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 –  $\text{SiO}_2$ ; 15.83 –  $\text{V}_2\text{O}_3$ ; 67.34 –  $\text{PbO}$ . 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, также укрывистость краски (способность к нанесению на поверхность ровным тонким слоем);
- проанализируйте причины наблюдаемых явлений.

#### 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.

### Перечень рекомендованной литературы

1. Волочко, А. Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. – Минск: Белорусская наука, 2013. – 386 с. – ISBN 978-985-08-1640-5. – Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/29487.html>
2. Нифталиев, С. И. Технология керамики. Курс лекций: учебное пособие / С. И. Нифталиев, И. В. Кузнецова. – Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2014. – 52 с. – ISBN 978-5-00032-046-4. – Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/47460.html>
3. Салахов, А. М. Керамика. Исследование сырья, структура, свойства: учебное пособие / А. М. Салахов, Р. А. Салахова. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013. — 316 с. — ISBN 978-5-7882-1480-1. – Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/62179.html>
4. Химическая технология керамики: Учеб. Пособие для вузов / Под ред. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2003. – 496 с.

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ  
к выполнению лабораторных работ по дисциплине  
«Химическая технология керамики»**

**Составители:**

Беломеря Николай Иосифович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;

Горбатко Сергей Витальевич – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

**Ответственный за выпуск:**

Шаповалов Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная экология и охрана окружающей среды» ГОУВПО «ДОННТУ».